



**HAL**  
open science

**POLYCRISTAUX A GRAINS ULTRAFINS  
ELABORES PAR METALLURGIE DES POUDRES :  
MICROSTRUCTURE, PROPRIETES MECANIQUES  
ET MODELISATION MICROMECHANIQUE**

Quang-Hien Bui

► **To cite this version:**

Quang-Hien Bui. POLYCRISTAUX A GRAINS ULTRAFINS ELABORES PAR METALLURGIE DES POUDRES : MICROSTRUCTURE, PROPRIETES MECANIQUES ET MODELISATION MICROMECHANIQUE. Mécanique [physics.med-ph]. Université Paris-Nord - Paris XIII, 2008. Français. NNT : . tel-00439533

**HAL Id: tel-00439533**

**<https://theses.hal.science/tel-00439533>**

Submitted on 7 Dec 2009

**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.



## **Polycristaux à Grains Ultrafins élaborés par Métallurgie des Poudres: microstructures, propriétés mécaniques et modélisation micromécanique**

### **Résumé**

Les principes de base de l'élaboration des matériaux présentant de bonnes propriétés mécaniques sont connus depuis que la théorie des dislocations fut développée. Si la ductilité nécessite une mobilité raisonnable des dislocations, la résistance mécanique est, elle, liée à la présence des obstacles qui limitent le mouvement des dislocations. Parmi les différentes méthodes pour introduire ces obstacles l'affinage de la taille des grains a une contribution importante. Cependant, les propriétés mécaniques d'un agrégat polycristallin ne dépendent pas uniquement de la taille moyenne des grains mais aussi de la dispersion des tailles de grains dans le matériau. La métallurgie des poudres est une technologie versatile pour élaborer des microstructures "à la demande". Dans ce cadre, nous avons utilisé la compaction isostatique à chaud (CIC) et le frittage flash (SPS) pour générer à partir de (nano)poudres de nickel pur, différents microstructures afin d'en étudier les influences sur le comportement mécanique macroscopique. En parallèle, nous avons, dans le cadre d'une modélisation micromécanique selon un schéma auto cohérent généralisé, modélisé le comportement macroscopique tenant compte des fraction volumiques des phases constituantes (grains, joints de grains) ainsi que leurs dispersions statistiques.

**Mots clés:** Nickel; grains fins; métallurgie des poudres; propriétés mécaniques; Hall-Petch; modélisation micromécanique; schéma auto cohérent généralisé.

### **Ultrafine-Grained Metallic Polycrystals processed from Powder Metallurgy Routes: microstructures, mechanical properties and micromechanical modeling**

#### **Abstract**

The general principles underlying the processing of high strength, and ductile, metallic materials have been understood since the beginning of the development of dislocation theory. If ductility necessitates a reasonable mobility of dislocations, strengthening is related to the building of obstacles restricting their propagation. Within this framework the present work focuses on the effect of grain size. To this end, due to their versatility, powder metallurgy routes such as HIP and SPS have been used to process a wide range of Nickel based microstructures, whose effects on the macroscopic behavior has been studied by quasi static compression tests at room temperature. In parallel, since the grain size alone neither defines the microstructure nor characterizes the mechanical behavior of metallic polycrystals, we have developed a micromechanical model that is based on a generalized self-consistent approach to shed light on the effect of microstructural parameters such as the grain size and its statistical distribution on the macroscopic behavior.

**Keywords:** Nickel; fine grains; powder metallurgy; mechanical properties; Hall-Petch; micromechanical modelling; generalized self consistent scheme.

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux (LPMTM) de l'institut Galilée – Université Paris 13, sous la direction de Messieurs Guy DIRRAS et Salah RAMTANI, avec le soutien financier d'une allocation de recherche.

Je tiens à remercier très sincèrement les personnes suivantes pour leur aide, leurs conseils et leurs encouragements pendant ma thèse au LPMTM. Sans leur participation, mon travail de thèse n'aurait pu accomplir.

Tout d'abord, je tiens à remercier Guy DIRRAS et Salah RAMTANI pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe, pour m'avoir encadré et soutenu pendant ces trois années. Je remercie Guy pour sa disponibilité tout au long de ce travail doctoral, pour ses précieux conseils et pour avoir partagé ses connaissances dans le domaine des nanomatériaux. Je remercie Salah pour ses contributions sur la partie numérique, ainsi que ses discussions qui m'ont permis de développer de nouvelles idées.

Je souhaiterais exprimer mes remerciements à Monsieur Yves BERTHAUD pour avoir accepté la présidence du jury de thèse. Je remercie également Messieurs Frédéric BERNARD et Djimédo KONDO pour avoir accepté la fonction de rapporteur et leurs remarques très pertinentes sur mon rapport de thèse. Un merci également à Akrum ABDUL-LATIF, Hervé COUQUE et Jia LI pour avoir fait partie de mon jury.

Je remercie particulièrement Akrum ABDUL-LATIF pour sa coopération dans le développement de la méthode d'élaboration des nanomatériaux par la « Déformation plastique sévère en régime dynamique » (DPSD) et pour avoir réalisé des essais mécaniques à l'IUT de Tremblay en France. Je serai infiniment gré à Jeno Gubicza pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pendant mes séjours à Budapest, pour sa coopération et pour les expériences de caractérisations des nanomatériaux par la diffraction des rayons X qu'il a réalisées.

Un grand merci à Farid FELLAH pour m'avoir aidé tout au long de mon travail de préparation des échantillons, manipulation du MET, MEB, EBSD... merci encore pour ta sympathie et ta disponibilité.

J'exprime ma reconnaissance à tous les professeurs, chercheurs, techniciens et ingénieurs du laboratoire pour m'avoir aidé et surtout pour leurs encouragements, leurs

conseils scientifiques. Merci à Monique MOREL pour sa formation au MEB, merci à Rémi CHIRON pour celle de l'EBSD, merci à Thierry CHAUVEAU pour sa participation dans la caractérisation par rayons X, merci Jean Pierre MICHEL pour sa disponibilité dans le cadre de la mise en forme des matériaux par compaction, merci à Salima BOUVIER pour sa participation dans les programmes de filtrage, merci à Rénald BRENNER et Olivier CASTELNAU pour m'avoir aidé à maîtriser PIKACHOU, merci à Nathalie DUROS, Ludovic PARI et Mikael GUIHARD pour les services administratifs. J'adresse mes remerciements à Yann CHARLES, David TINGAUD, Azziz HOCINI pour leurs conseils et leur aide dans la correction de mon rapport de thèse.

Je tiens enfin à remercier tous les thésards et mes amis avec qui j'ai passée trois années dans une ambiance sympathique, et particulièrement Eric TINET (Laboratoire de physique des laser), Marie LUONG, DO Quoc Bao (Laboratoire L2TI), PHAM Thi Thanh Thao, Yacine SIKKADOUR, Mehdi CHOUMAN, Caroline LUIS, Anis AOUAFI, TRAN Hoang Son, Fatih ZIGHEM, Yacine TALBI...

Je remercie sincèrement mes parents, les membres de ma famille et surtout Phuong pour m'avoir toujours soutenu tout au long de mes études en France.

# Table des matières

Chapitre I. Introduction.....	1
Chapitre II. Etude bibliographique.....	9
Chapitre III. Technique expérimentale.....	43
Chapitre IV. Nickel élaboré par métallurgie des poudres : microstructures et propriétés mécaniques.....	58
Chapitre V. Formulation incrémentale d'un modèle autocohérent généralisé.....	114
Chapitre VI. Perspectives.....	197
Annexe.....	202

# Liste des acronymes

<i>mgf</i>	matériaux à grains ultrafins
<i>mnc</i>	matériaux nanocristallins
<i>mgc</i>	matériaux à grains conventionnels
LHP	Loi de Hall et Petch
CFC	cubique à faces centrées
CIC/HIP	compaction isostatique à chaud/hot isostatic pressing
SPS	Spark Plasma Sintering <i>ou</i> frittage flash
ED	électrodéposition
MP	Métallurgie des poudres
SPD	Severe Plastic Deformation <i>ou</i> hyperdéformation
IGC	Inert Gas Condensation <i>ou</i> condensation en gaz inerte
AFC	Aerosol flow condenser
ECAE	Extrusion coulée à aires égales
ECAP	Equal Channel Angular Pressing
HPT	High Pressure Torsion <i>ou</i> torsion haute pression
MEB	microscopie électronique à balayage
EBSD	Electron Back Scattering Diffraction
MET	Microscopie Electronique à Transmission
NP	nanopoudre
PC	poudre conventionnelle
EEW	Electro explosion of wires <i>ou</i> électroexplosion de fibres
NP50	nanopoudre avec une taille moyenne des particules de 50 nm
NP100	nanopoudre avec une taille moyenne des particules de 100 nm

PC5	poudre conventionnelle avec une taille moyenne des particules de 5 $\mu\text{m}$
CMWP	Convolutional Multiple Whole Profile
gb	grain boundary <i>ou</i> joint de grain
g	grain
MD	Molecular Dynamics / Dynamique Moléculaire
GC/GM	Grain à taille conventionnelle / Micrométrie
DRX	Diffraction des Rayons X



# **Chapitre I. Introduction**

Chapitre I. Introduction .....	1
I.1. Motivations .....	4
I.2. Objectifs .....	5
I.3. Plan d'étude .....	6

Depuis le travail pionnier de Gleiter [Gleiter,1989] ces dernières années, de nombreuses études et projets de recherche, tant du point de vue expérimentale que de la modélisation ont été consacrés aux matériaux à grain ultrafins (*mgf*) et nanocristallin (*mnc*). Cet engouement est lié à la manifestation de comportements physiques, chimiques et mécaniques nouveaux lorsque la taille des cristallites diminue. En effet, d'une façon générale il a été observé que les matériaux *mgf/mnc* présentent des meilleures propriétés mécaniques, magnétiques et thermodynamiques par rapport aux matériaux ayant des tailles de grains conventionnelles (*mgc*). En ce qui concerne les propriétés mécaniques qui font l'objet de ce mémoire, on peut citer par exemple : une augmentation de la résistance à l'usure [Kumar *et al.*,2003], une augmentation de la limite d'élasticité accompagnée dans certains cas d'une bonne ductilité [Gu *et al.*,2006], [Shen *et al.*,2008], ou de la manifestation d'une super plasticité à « basse température » [McFadden *et al.*,2000]. Grâce à leurs excellentes performances, les *mgf/mnc* sont déjà utilisés dans certaines technologies, comme par exemple celle des microsystèmes (MEMS), des applications à basse température, ou magnétiques...[McCrea *et al.*,2003].

De fait, il existe une variabilité des propriétés mentionnées ci-dessus. Celle-ci dépend essentiellement de la méthode utilisée pour élaborer une microstructure *mgf/mnc*. La fabrication d'un matériau *mgf/mnc* peut être réalisée à partir de nombreuses techniques (en une seule ou plusieurs étapes) parmi lesquelles: (i) la consolidation du matériau massif à partir de nanopoudres, (ii) l'hyperdéformation, (iii) les dépôts par approche chimique ou physique, etc. Il est ainsi clair que du fait de la multitude de procédés d'élaboration, différentes microstructures (au sens général et non pas seulement en terme de taille moyenne des grains nous y reviendrons tout au long de ce mémoire) sont introduites conduisant ainsi à tout une gamme de comportements mécaniques et physiques, non seulement entre matériaux *mgf/mnc* mais aussi en comparaison aux matériaux *mgc*. De ce point de vue, il est ainsi impératif de connaître le détail de cette microstructure afin de donner une interprétation la plus fine possible du comportement macroscopique observé.

Cependant, quelles soient les méthodes utilisées, une caractérisation fine de la microstructure n'est souvent pas toujours accessible. Dans ce cas le recours à la modélisation ou à la simulation numérique permet alors une analyse multi-échelles du comportement à étudier.

D'une manière générale, l'étude du comportement mécanique des matériaux polycristallins *mgf/mnc* s'est toujours focalisée sur un paramètre microstructural unique : la

taille des grains, ou mieux la taille moyenne des grains. En effet, comme dit plus haut, la diminution de cette taille s'accompagne d'une augmentation de la contrainte d'écoulement. c'est la loi de Hall et Petch (LHP) qui dit que la contrainte d'écoulement « macroplastique » (ici le terme macroplastique signifie que l'on considère que chaque grain a été cisailé au moins par une dislocation) varie comme l'inverse de la racine carrée de la taille des grains, Hall [Hall,1951], Petch [Petch,1953]. Elle est donnée par la relation ci-dessous:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_0}{\sqrt{d}} \quad \text{I-1}$$

où  $\sigma_0$  représente la contrainte de friction,  $k_0$  est une constante du matériau qui caractérise la résistance des joints de grains à la déformation plastique et  $\sigma_y$  est la contrainte d'écoulement macroplastique du matériau. Cette contrainte d'écoulement correspond pour les matériaux *mgc* à une déformation de 0.2% (Figure I-1).

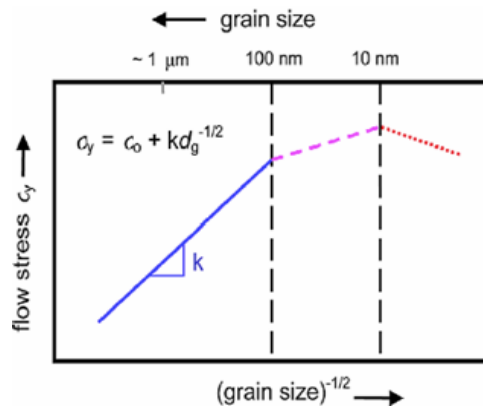


Figure I-1. Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille moyenne des grains [Kumar et al.,2003].

La figure I-1 montre que, en fonction de la taille moyenne  $d$  des grains, on distingue 3 domaines : le premier domaine est celui des matériaux *mgc* ( $d > 100\text{nm}$ ) dans lequel la loi LHP est respectée. Dans le deuxième domaine ( $10\text{nm} \leq d \leq 100 \text{ nm}$ ), la contrainte d'écoulement continue d'augmenter quand la taille des grains diminue, mais avec une pente beaucoup plus faible que dans le premier domaine. Ce domaine est celui des matériaux *mgf*. Enfin dans le dernier domaine, celui attribué aux matériaux *mnc* ( $d \leq 10\text{nm}$ ), on observerait (car le sujet est encore matière à débats) une diminution de la contrainte d'écoulement,

correspondant à ce que l'on a appelé dans la littérature, inversion de la LHP [Kumar *et al.*,2003].

Le moins que l'on puisse dire, même schématique, cette évolution témoigne certainement d'un changement de mécanisme(s) de déformation. Dans le domaine *mnc*, il a été proposé que la LHP dont un des fondements repose sur le modèle d'empilement des dislocations aux joints de grains, ne peut plus s'appliquer car la taille des grains devient trop petite pour supporter cette activité. Un autre mode de déformation doit alors intervenir, comme par exemple les glissements aux joints de grains, le maclage ou la rotation des grains, etc. Cependant, la relation entre taille de grain et mécanisme de déformation dominant dans les matériaux *mnc* est toujours actuellement discutée. Des efforts expérimentaux et théoriques continuent d'alimenter ces débats scientifiques.

Ainsi donc, l'étude des matériaux *mgf/mnc* implique la prise en compte d'une fraction volumique considérable des joints de grains. Ce volume est de plus en plus important quand la taille des grains est réduite, ce qui est le cas dans le domaine *mnc*. La présence des joints de grains implique la prise en compte dans toute analyse du comportement de ces matériaux, la structure du joint et les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques associées.

Dans la présente étude dont les motivations et les objectifs sont développés ci-dessous, une approche expérimentale des mécanismes de déformation et de rupture des matériaux *mgf* élaborés suivant différentes voies de synthèse, à partir de la métallurgie des poudres est présentée. En parallèle le comportement mécanique macroscopique est étudié dans la cadre d'une modélisation micromécanique suivant une approche autocohérente généralisée. Cette dernière permet également de rendre compte du comportement mécanique des matériaux *mnc* dont l'accès est limité du point de vue expérimental du fait des méthodes d'élaboration utilisées qui ne permettent pas de descendre en dessous de la centaine de nanomètres.

## I.1. Motivations

Comme nous l'avons dit plus haut, la plupart si ce n'est l'ensemble des travaux sur les matériaux *mgf/mnc* a été longtemps consacrée à l'effet de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement. Cependant, nous avons aussi noté que dans la majorité des cas, cette

augmentation de la contrainte s'accompagne fatalement (à quelques exception près comme c'est par exemple le cas de microstructures dominées par des macles d'élaboration dans les matériaux cubiques à faces centrées (CFC)) d'une baisse dramatique de la ductilité, comme l'illustre la Figure I-2, dans le cas du nickel avec différentes microstructures élaborées par compaction isostatique à chaud (CIC) ou frittage flash (SPS).

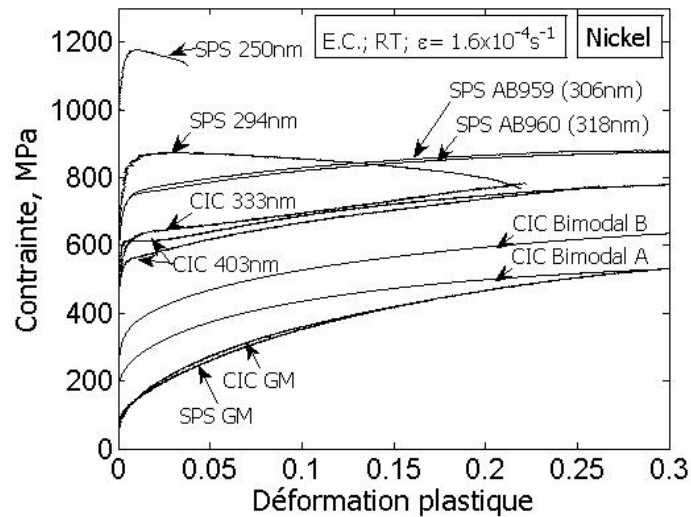


Figure I-2. L'effet de la taille moyenne des grains sur le comportement mécanique [Ce travail].

En outre, il est bien évident que la seule taille moyenne de grains ne peut pas à elle toute seule expliquer les comportements macroscopiques observés. Il y a lieu de prendre en compte de façon explicite la distribution de cette taille de grains (sa dispersion) ainsi que les évolutions des autres paramètres microstructuraux (impuretés s'il y a lieu, fraction des joints de grains dans le cas des *mnc*...). Une question ultime est alors celle de savoir comment obtenir un matériau pouvant présenter à la fois une bonne résistance mécanique et une ductilité acceptable, dans des conditions de sollicitations données.

## I.2. Objectifs

L'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés mécaniques sous sollicitations quasi statiques à température ambiante des matériaux *mgf* élaborés par métallurgie de poudre (CIC,

SPS). Cette étude est d'abord menée d'un point de vue expérimental, par investigation de l'effet de la microstructure au sens large et de ses évolutions, sur le comportement mécanique. Ensuite, nous proposons un modèle micromécanique permettant de prédire le comportement du matériau à l'échelle mésoscopique à partir des propriétés locales du matériau (comme la taille du grain, la dispersion de la taille, les orientations des grains). Ce type de modélisation permet en retour de contrôler et d'optimiser la procédure d'élaboration des matériaux.

### **I.3. Plan d'étude**

Ce travail de thèse est développé en six chapitres et se termine avec une annexe. Le premier chapitre introduit le sujet et décrit les objectifs de cette présente étude. Il est suivi par le chapitre II qui présente une synthèse bibliographique limitée aux modes d'élaboration et aux propriétés mécaniques des matériaux *mgf*. Le chapitre III est consacré aux différentes techniques expérimentales qui ont été mises en œuvre dans cette étude. Nous y décrivons les méthodes d'élaboration des échantillons massifs *mgf*, la caractérisation microstructurale au sens large et les essais mécaniques associés. Les principaux résultats expérimentaux concernant les microstructures obtenues, leurs évolutions suites aux sollicitations mécaniques sont décrits et commentés dans le chapitre IV. La partie modélisation menée en parallèle est présentée dans le chapitre V. Plus précisément, nous proposons dans cette partie une nouvelle formulation incrémentale d'un modèle micromécanique, basé sur l'approche auto cohérente généralisée. Ses applications pour les matériaux *mgf* et *mcn* élaborés ou non dans le cadre du présent travail sont présentées en détail. Enfin dans la dernière partie de ce travail (chapitre VI) nous concluons sur des voies à explorer pour la suite de ce travail.

## Références

Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science* (1989) **33**: pp. 223-315.

Kumar KS, Suresh S, Chisholm MF, Horton JA & Wang P. Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Acta Materialia* (2003) **51**: pp. 387-405.

Gu C, Lian J, Jiang Z & Jiang Q. Enhanced tensile ductility in an electrodeposited nanocrystalline ni. *Scripta Materialia* (2006) **54**: pp. 579-584.

Shen X, Lian J, Jiang Z & Jiang Q. High strength and high ductility of electrodeposited nanocrystalline ni with a broad grain size distribution. *Materials Science and Engineering: A* (2008) **487**: pp. 410-416.

McFadden SX, Zhilyaev AP, Mishra RS & Mukherjee AK. Observations of low-temperature superplasticity in electrodeposited ultrafine grained nickel. *Materials Letters* (2000) **45**: pp. 345-349.

McCrea JL, Palumbo G, Hibbard G D & Erb U. Properties and applications for electrodeposited nanocrystalline fe-ni alloys. *Rev. Adv. Mater. sci.* (2003) **5**: pp. 252-258.

Hall EO. The deformation and ageing of mild steel: iii discussion of results. *Proc. Phys. Soc. London* (1951) **B 64**: pp. 747-753.

Petch NJ. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* (1953) **174**: pp. 25-28.

## **Liste des figures**

Figure I-1. Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille moyenne des grains [Kumar et al.,2003].....	3
Figure I-2. L'effet de la taille moyenne des grains sur le comportement mécanique [Ce travail]. .....	5



## Chapitre II. Etude bibliographique

Chapitre II. Etude bibliographique.....	9
II.1. Elaboration de matériaux <i>mgf/mnc</i> .....	10
II.1.a. Electrodeposition .....	11
II.1.b. Métallurgie des poudres.....	12
a. Condensation en gaz inerte.....	12
b. Compaction isostatique à chaud.....	13
c. Mécanosynthèse .....	14
II.1.c. Hyperdéformation.....	15
a. L'extrusion coudée à aires égales.....	15
b. La torsion sous haute pression (HPT) .....	16
c. Déformation plastique sévère en régime dynamique (DPSD) .....	17
II.2. Caractéristiques microstructurales.....	18
II.2.a. Impuretés, porosités .....	18
II.2.b. Dislocations, macles .....	18
II.2.c. Texture cristallographique et stabilité thermique .....	19
II.3. Propriétés mécaniques .....	21
II.3.a. Elasticité.....	21
II.3.b. Résistance mécanique et dureté.....	22
II.3.c. Ductilité .....	26
II.3.d. Superplasticité .....	29
II.4. Mécanismes de déformation.....	32

## II.1. Elaboration de matériaux *mgf/mnc*

Les succès dans l'élaboration des matériaux avec des tailles de grain dans la gamme nanométrique représentent un accomplissement important dans le contexte des nanotechnologies. Les matériaux *mnc* peuvent être produit sous plusieurs formes: films minces, couches, poudres ou sous formes massifs. Cependant, la microstructure du matériau initial (la distribution de la taille des grains, texture cristallographique, structure des joints, maclage, porosité...) dépend forcément du procédé d'élaboration et de ses paramètres. Par exemple, l'étude menée par [Ebrahimi *et al.*,2006] sur un nickel élaboré par électrodéposition (ED), montre que la distribution de la taille des grains du matériau ED est généralement plus grande que celle du matériau obtenu par condensation en gaz inerte (IGC). Par ailleurs, il est bien connu que la microstructure des matériaux *mgf* élaborés par hyperdéformation est caractérisée par une stabilité moindre et une texture beaucoup plus marquée que dans le cas des matériaux élaborés par métallurgie des poudres. De ces différentes microstructures, il en résulte bien évidemment un comportement mécanique différent. Il est donc nécessaire de bien analyser chaque procédé d'élaboration avant de faire des comparaisons systématiques entre procédés. Ceci n'est malheureusement pas le cas dans la littérature actuelle, où des compilations de données comme celles représentées dans les Figures II-9 à II-11 (pages 23-25) sont légions. Dans ces figures on remarque que des données issues d'essais de natures différentes sur des matériaux eux mêmes élaborés par des techniques différentes sont rassemblées pour illustrer l'effet de la taille moyenne des grains sur le contrainte d'écoulement à 0.2%. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point particulier. Dans ce qui suit, nous nous contentons de donner une description des différents procédés d'élaboration, des avantages et des inconvénients qu'ils présentent les uns par rapport aux autres.

Les matériaux *mgf/mnc* peuvent être synthétisés suivant 2 approches principales : l'approche dite «bottom-up » et l'approche « top-down ». Dans l'approche «bottom-up » le matériau est élaboré atome par atome ou couche par couche pour former la microstructure finale. L'approche « top-down » est la voie inverse dans laquelle le matériau de départ, sous forme massive ayant une taille de grains conventionnelle subit un traitement thermomécanique qui conduit à une réduction de la taille des grains par désintégration de la structure initiale. L'inspection de la littérature permet de recenser une multitude de méthodes. Nous nous contentons de décrire un petit nombre d'entre eux que sont :

- l'électrodéposition [Ebrahimi *et al.*,1999],
- les techniques basées sur la métallurgie des poudres (MP) [Billard *et al.*,2006],
- les techniques s'appuyant sur les déformations plastiques sévères ou hyperdéformations (SPD : Severe Plastic Deformation en anglais) [Valiev *et al.*,2000],

Plus de détails sur les procédés d'élaboration de matériaux *mgf/mnc*, peuvent être obtenus en parcourant des revues récentes traitant de cette question comme par exemple [Meyers *et al.*,2006], [Tjong,2006].

### **II.1.a. Electrodeposition**

L'électrodéposition permet l'élaboration des matériaux *mgf/mnc* à grains très petits. Le principe de cette technique est d'appliquer un courant électrique entre deux électrodes baignées dans une solution aqueuse contenant des ions du métal à déposer afin d'obtenir un matériau dense, souvent sous forme de films pouvant atteindre plusieurs centaines de microns d'épaisseur (Figure II-1). Sous l'effet du courant électrique, il existe deux réactions sur deux électrodes (anode et cathode). L'anode est l'électrode où a lieu une réaction électrochimique d'oxydation (menant à la production d'électrons) par opposition à la cathode où se produit une réaction électrochimique de réduction (menant à la consommation d'électrons). Le matériau dense se forme par le dépôt qui s'effectue sur la cathode. De nombreux paramètres permettent de contrôler le dépôt, comme le pH de la solution aqueuse, la température, la densité de courant imposée. On peut utiliser un courant alternatif ou pulsé pour élaborer des microstructures fines en évitant la croissance colonnaire des grains sur l'électrode.

La méthode d'électrodéposition permet d'obtention de plusieurs matériaux denses comme le cuivre [Lu *et al.*,2005], le nickel [Ebrahimi *et al.*,1999], le palladium, le fer [Cheung *et al.*,1995]..., avec moins de porosité et la microstructure est généralement homogène et moins de contamination (grains équiaxes, faible quantité d'oxygène). De plus, l'obtention de toute une gamme de microstructures peut être contrôlée en ajustant des paramètres comme le temps ou l'intensité du courant.

Cette méthode possède certes des avantages (simplicité, faible coût, porosité faible...), mais aussi quelques inconvénients comme la présence d'impuretés liées aux agents chimiques

présents dans la solution électrolytique. En outre, comme dit plus haut, la taille du matériau obtenu ne peut aller au-delà de 2mm d'épaisseur.

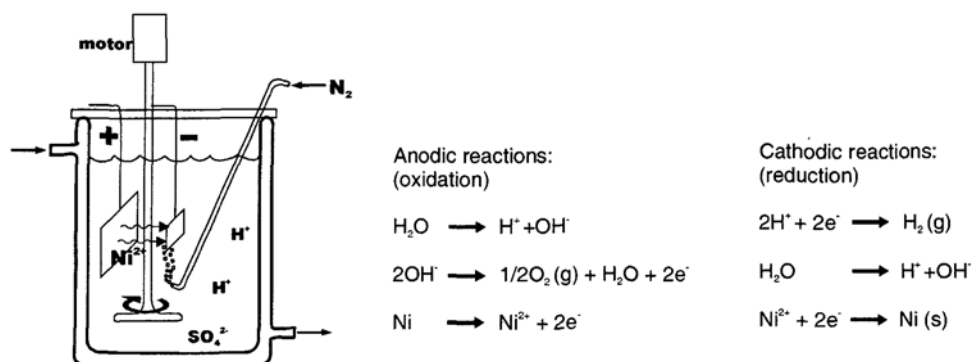


Figure II-1. Dispositif et principe de l'électrodéposition [Dalla Torre F.,2002].

### II.1.b. Métallurgie des poudres

Dans cette section, nous allons préciser les méthodes d'élaboration par métallurgie des poudres dans la mesure où les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail ont été pour tout ou partie élaborés de cette façon. Le principe de base est d'élaborer un matériau massif, le plus dense possible à partir des poudres, dans le cas de nanomatériaux *mgf/mnc* les poudres de départ ont généralement une taille nanométrique. Nous décrivons ci-dessous quelques unes des méthodes basées sur cette technique, exceptée la compaction isostatique à chaud et le frittage flash que nous détaillerons dans le chapitre III.

#### a. Condensation en gaz inerte

La technique de condensation en gaz inerte ou IGC (en anglais pour Inert Gas Condensation), basée sur l'évaporation - consolidation de vapeurs métalliques, est étudiée initialement par [Gleiter,1989]. Ce procédé d'évaporation- consolidation est réalisé dans une enceinte dans laquelle se trouve un gaz inerte. Le principe de ce procédé est présenté Figure II-2. D'abord, cette enceinte est mise sous vide à  $10^{-7}$  Torr, et ensuite pompée avec le gaz inerte sous pression réduite comme par exemple l'argon. Ensuite, le métal est évaporé par chauffage (pulvérisation cathodique, faisceau électronique, chauffage laser, pulvérisation ionique...). Les atomes du matériau évaporé perdent rapidement leur énergie cinétique et se refroidissent par les multiples collisions avec les atomes de gaz. Ainsi, une vapeur sursaturée en atomes du matériau évaporé se forme et entraîne une nucléation homogène et une

croissance de particules par condensation et coalescence. Les particules ainsi formées sont collectées rapidement sur une paroi froide située dans l'enceinte. Le dépôt est ensuite collecté par grattage dans un dispositif de compactage. Le grattage est effectué sous vide poussé pour éviter toute contamination. La taille des cristaux de la poudre est typiquement de quelques nanomètres et la distribution de taille est étroite.

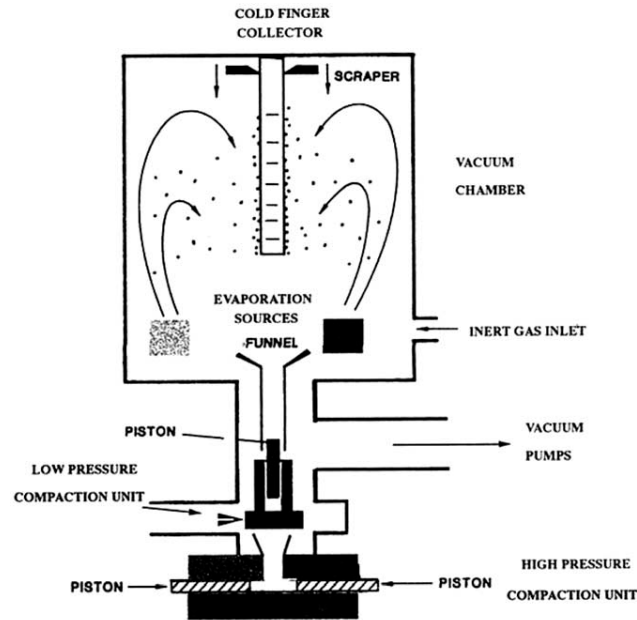


Figure II-2. Schéma d'un dispositif d'IGC [Morris,1998].

Le procédé IGC présente l'avantage d'être simple et flexible. Par contre, il existe quelques limitations : les particules qui se fixent sur les parois de la chambre d'élaboration ; taille de particules difficile à contrôler et la production de nanopoudre est discontinue. C'est pour cette raison que ce procédé a été amélioré au cours du temps comme le développement du procédé de condensation par flux d'aérosol ou AFC (Aerosol flow condenser) [Haas *et al.*,1993], [Haas *et al.*,1998]. Les poudres obtenues avec le dispositif d'AFC ont une taille plus faible et une distribution en taille plus étroite que celles obtenues par la technique d'IGC.

### b. Compaction isostatique à chaud

La compaction isostatique à chaud (CIC) est une méthode métallurgique des poudres afin d'élaborer les matériaux *mnc/mgf* à partir des poudres initiales. Le principe de la méthode CIC est l'utilisation de la compression et de la température pour densifier une poudre. Les valeurs de la pression, de la température sont optimisées expérimentalement pour

chaque matériau en limitant le risque de grossissement de grain. Nous reviendrons plus en détail sur ce procédé dans le chapitre III.

### c. Mécanosynthèse

La mécanosynthèse est l'ensemble des techniques pour fabriquer le matériau nanocristallin par la désintégration de la structure à gros grains. Ce procédé a été développé par J. Benjamin (de l'international Nickel Compagny INCO) dans les années 60 pour obtenir des alliages de nickel. Son principe consiste à broyer une poudre, en lui appliquant de grandes déformations à grandes vitesses ( $10^3$  à  $10^4$  s<sup>-1</sup>) [Fecht,1995]. La Figure II-3 schématise au niveau microscopique les différentes étapes de la transformation de la microstructure amenant à la réduction de la taille des grains : déformation, fragmentation et soudure des fragments [Xun *et al.*,2004]. Pour ce faire, il existe différentes sortes de broyeurs utilisés pour la mécanosynthèse : broyeur à boulet, broyeur attriteur ou celui à mouvement planétaire. Ils sont présentés dans la Figure II-4 [Suryanarayana,2001].

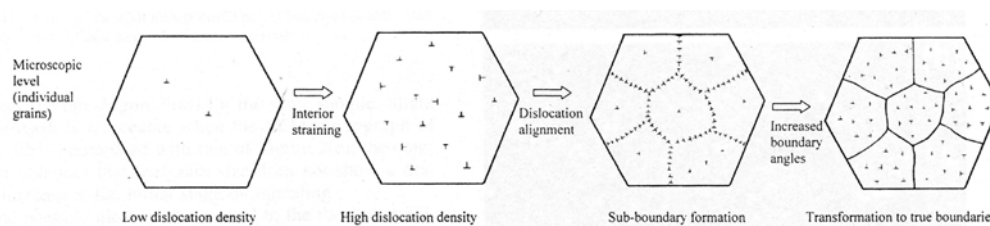


Figure II-3. Schéma représente la formation de nanostructuration par mécanosynthèse [Xun *et al.*,2004].

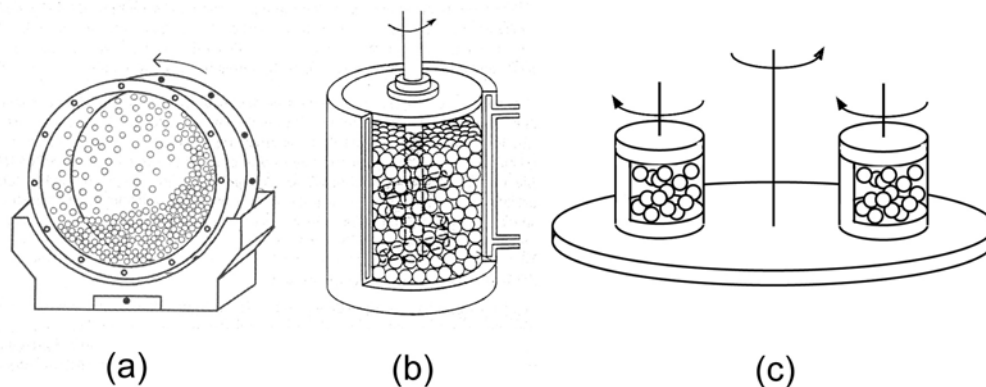


Figure II-4. Broyeur à boulets (a), broyeur attriteur (b), broyeur à mouvement planétaire [Suryanarayana,2001]

### II.1.c. Hyperdéformation

L'hyperdéformation (SPD) est une méthode d'élaboration de matériaux *mgf/mnc* de type « top-down ». Il existe plusieurs méthodes relevant du SPD, parmi lesquelles l'ECAE/ECAP (Extrusion coudée à aires égales, Equal Channel Angular Pressing) [Segal V.M.,1999], la déformation par torsion haute pression (HPT pour High Pressure Torsion) [Valiev *et al.*,2000] et la déformation plastique en régime dynamique sont souvent reportées. Un bref résumé de ces méthodes est présenté ci-dessous.

#### a. L'extrusion coudée à aires égales

Un schéma d'un dispositif d'ECAE est présenté dans la Figure II-5. La technique d'ECAE consiste à extruder un lingot métallique à travers une filière coudée à angles égaux et à section carrée ou ronde. L'angle d'extrusion est variable et il prend généralement des valeurs comprises entre 90 à 120°. Le passage du lingot dans la filière est forcé par la pression exercée par un piston. Le lingot est extrudé par différentes routes possibles comme A, B+, B- et C (Figure II-6). Le matériau se déforme de façon homogène par cisaillement. La microstructure des matériaux obtenus dépend du nombre des passes dans la filière (4 à 20) en fonction du matériau. En fait, plusieurs passes sont nécessaires pour obtenir un matériau à grains ultrafins (de l'ordre de la centaine de nanomètres dans le meilleur des cas). La meilleure solution pour obtenir une microstructure homogène est la route B. Il s'agit de tourner l'échantillon de 90° entre chaque extrusion par rapport à son axe, sans inverser l'avant et l'arrière du lingot. Le lingot qui sort de la filière a les mêmes dimensions que la filière à son entrée. Il peut donc être réintroduit pour augmenter son taux de déformation, et ainsi affiner sa microstructure.

Cette technique permet l'élaboration d'une large gamme de matériaux *mgf* comme l'aluminium [Sun *et al.*,2007] et ses alliages [Furukawa *et al.*,2002], le cuivre [Dalla Torre *et al.*,2004], [Li *et al.*,2004], [Toth *et al.*,2004], [Huang *et al.*,2004], [Mishin *et al.*,2003], [Shih *et al.*,2001], [Huang *et al.*,2001], [Cornwall *et al.*,1996], [Li *et al.*,2005], [Li *et al.*,2005] et le nickel [Hollang *et al.*,2006], [Krasilnikov *et al.*,2005].

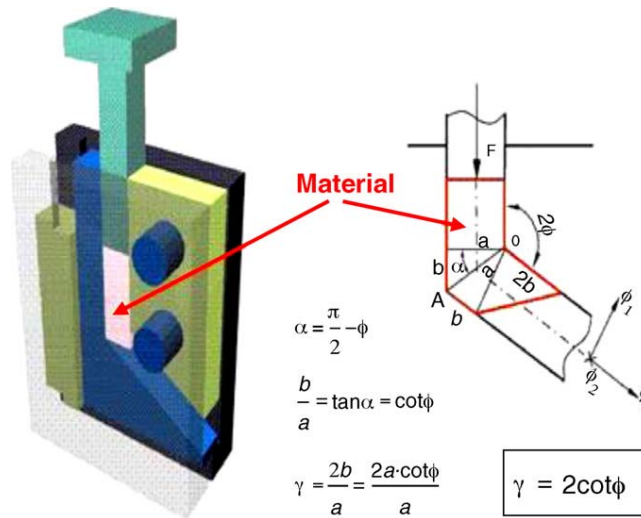


Figure II-5. Représentation schématique d'un dispositif d'ECAE [Lugo et al.,2008]

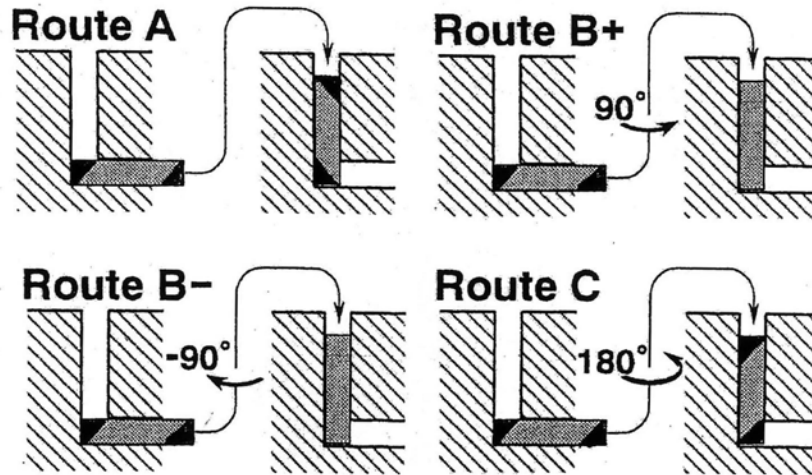


Figure II-6. Les différentes routes possibles d'ECAE [Iwahashi et al.,1996].

### b. La torsion sous haute pression (HPT)

L'idée principale est d'appliquer à un matériau massif une forte pression et en même temps une torsion afin d'obtenir une microstructure *mgf/mnc*. La pression appliquée est généralement de l'ordre de 5 GPa. L'opération de torsion est exercée par un nombre de rotations soit du piston appliquant la pression, soit du support dans lequel l'échantillon est placé. Le matériau se déforme en régime cisaillement par l'action des forces de frottement. Un dispositif HPT est présenté dans la Figure II-7. Ce procédé est plus efficace que l'ECAE pour obtenir une taille de grains très fine. Par contre, cette méthode présente quelques limitations : la taille des échantillons et sa forme sont limitées. En effet, l'échantillon HPT est



généralement un disque de diamètre de 10 à 20 mm et d'épaisseur inférieure à 1 mm. De plus, à faible taux de déformation, la microstructure générée n'est pas homogène car la déformation n'est pas la même au centre et à la périphérie de l'échantillon. Cependant la microstructure s'homogénéise après un grand nombre de tours [Valiev *et al.*,2000].

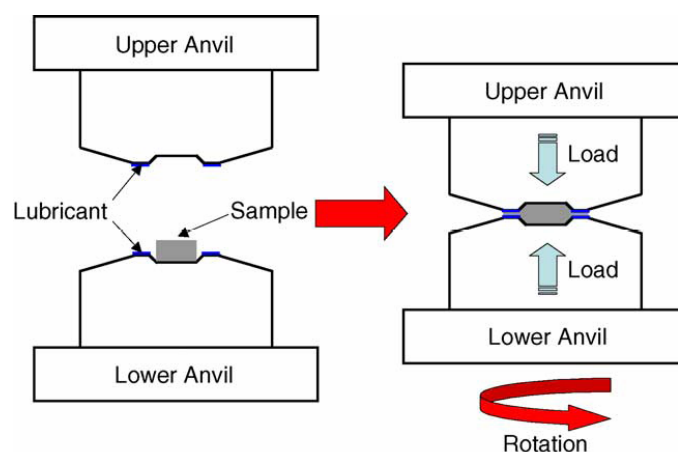


Figure II-7. Représentation schématique d'un dispositif de HPT [Sakai *et al.*,2005], [Lugo *et al.*,2008]

### c. Déformation plastique sévère en régime dynamique (DPSD)

Il y a quelques années, une nouvelle méthode a été développée afin d'élaborer des matériaux *mgf/mnc*. Une étude sur la méthode DPSD a été conduite par W.S. Zhao *et al.* [Zhao *et al.*,2005]. Les auteurs ont utilisé un dispositif de compression pour déformer du cuivre à grande vitesse de déformation (de 100 à 1000  $s^{-1}$ ) à la température de l'azote liquide (environ  $-196^{\circ}C$ ). Le matériau final obtenu présente une taille des grains très fine. La taille initiale de 200-300 $\mu m$  est réduite à 121nm, en plus d'un fort pourcentage des nano macles (la taille moyenne des nano macles est de 40 nm) de l'ordre de 33%.

Signalons que les méthodes décrites ci-dessous peuvent également être combinées, comme par exemple ECAE+HPT [Zhilyaev *et al.*,2005] ou MP+DPSD [Dirras *et al.*,2007], [Bui *et al.*,2008]. Nous reviendrons plus en détail sur cette dernière combinaison dans la suite de ce mémoire.

## II.2. Caractéristiques microstructurales

Sans parler des alliages, la microstructure des matériaux *mgf/mnc* purs, est caractérisée par différents éléments dont : le degré de pureté, la taille des grains, la distribution de taille des grains, la morphologie des grains, la texture, la nature des joints de grains et le type de défauts cristallins induits par l'élaboration etc.

### II.2.a. Impuretés, porosités

La présence d'impuretés venant du bain électrolytique est inhérente à l'ED. Les impuretés sont typiquement de types interstitiels, en particulier l'hydrogène, en solution solide ou sous forme de bulles dans les grains ou au niveau des interfaces entre grains.

Les matériaux élaborés par les différentes techniques de MP sont susceptibles de présenter un fort taux de porosité. Celle-ci résulte en générale d'une consolidation insuffisante, ou de liaisons incomplètes entre les particules. Même si des améliorations ont été constatées ici et là [Billard *et al.*,2006], [Youssef *et al.*,2004], dans le meilleur des cas la densité relative finale dépasse les 98% [Meyers *et al.*,2006].

Les défauts, associés aux techniques basées sur la MP (comme la présence de porosité ou d'impuretés) peuvent être évités par l'approche SPD. Cependant, la stabilité des microstructures ainsi produites sont un soucis permanent [Wang *et al.*,2004], [Bowen *et al.*,2000].

### II.2.b. Dislocations, macles

Dans les matériaux de structure CFC comme le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le cobalt élaborés par ED présentent une forte densité de nanomacles [Lu *et al.*,2005], [Lu *et al.*,2004],[Wu *et al.*,2005]. Ces nanomacles dits d'élaboration ont un impact important sur les propriétés mécaniques car les parois de macles sont cohérentes et constituent des obstacles au mouvement des dislocations. Nous montrerons qu'il en va autrement dans le cas de nos matériaux.

Dans le cas de l'aluminium (Al) élaboré par mécanosynthèse [Liao *et al.*,2003], [Ahmad *et al.*,2003], [Natter &Hempelmann,2005] à température cryogénique, on a observé la

présence de fautes d'empilement. Ce qui n'est pas le cas lorsque le matériau est élaboré à partir de techniques d'élaboration douces qui n'introduisent pas de fortes déformations.

Une observation générale est que les grains des matériaux *mgf/mcn* bruts d'élaboration sont exempts de dislocations. Une des raisons est que pour observer une dislocation dans un grain de diamètre  $d$ , la densité de dislocation doit être de l'ordre de  $d^{-2}$ . Dans un grain de 100 nm par exemple, cette densité devrait être de l'ordre de  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ .

### II.2.c. Texture cristallographique et stabilité thermique

Les matériaux élaborés par déformations plastiques sévères (ECAE, DPSD, HPT...) présentent en générale une texture cristallographique plus ou moins marquée. Celle-ci peut être adoucie par des traitements thermiques ce qui fatalement conduit à un grossissement des grains. D'autre part, puisque ces microstructures sont hors équilibre, il se pose alors le problème de leur stabilité thermique. Ceci n'est pas le cas de microstructures issues de techniques basées sur la métallurgie des poudres. Dans ce cas, la température élevée à laquelle s'effectue l'élaboration et la présence inévitable d'impuretés (qui peuvent bloquer le mouvement des joints de grains) font que qu'en général la microstructure possède une stabilité thermique lors d'études réalisées à des températures inférieures à la température d'élaboration [Billard,2004]. En outre W. Cao et al [Cao *et al.*,2007] ont montré que dans le cas du fer élaboré par CIC non seulement le matériau présente une texture aléatoire, mais qu'en plus la microstructure est stable thermiquement jusqu'à 650°C.

Tout en gardant en mémoire ce qui vient d'être dit on peut considérer que les matériaux *mgf/mnc* présentent les spécificités suivantes:

- une petite taille des grains avec une distribution qui suit une loi lognormale. Il importe alors de traiter le problème en terme de fraction volumique et pas seulement en terme de taille moyenne des grains. En outre la notion de taille de grains est ici difficile à cerner dans la mesure où les valeurs données par exemple par microscopie électronique en transmission (MET) et par diffraction des rayons X (domaines cohérents de diffraction) peuvent varier d'un rapport allant jusqu'à 6 [Zhilyaev *et al.*,2008]. Enfin les notions de parois à faible désorientation et à forte désorientation pour différencier les sous joints de grains des joints de grains sont elles aussi difficiles à cerner car dépendant de la tolérance de l'outil de mesure.

## Chapitre II. Etude bibliographique

- une forte densité de joints de grains dont la structure est peu connue bien et le peu d'indications disponibles sont parfois contradictoires. En effet, quelques études sur des structures de joints de grains dans des matériaux *mnc* ont montré que les atomes dans des joints de grains sont dans un état totalement désordonné [Zhu,1987], tandis que d'autres études [Fitzsimmons,1991] ont révélé que la structure des joints de grain dans ces matériaux est identique à celle des polycristaux conventionnels.
- Dans le cas des matériaux *mnc*, le fort rapport interface/volume en raison du fort pourcentage d'atomes dans les joints de grains, fait que le matériau peut être considéré comme un composite avec deux phases : le grain et le joint de grains.
- un certain nombre de facteurs contribuent à la résistance du joint de grain : (i) les joints de grain agissent comme des barrières à la déformation plastique du grain; (ii) les joints de grain agissent comme des sources de dislocations; (iii) l'élasticité anisotrope cause des contraintes complémentaires au niveau de joint de grains; (iv) Glissement multiple, les régions proches des joints de grains [Fu *et al.*,2001].

## II.3. Propriétés mécaniques

### II.3.a. Elasticité

D'une façon générale, la réponse élastique du matériau est représentée par la valeur du module élastique (module d'Young). Celui-ci dépend non seulement de l'arrangement des atomes dans le matériau mais également (et surtout) de l'intensité des liaisons atomiques. Le fait que la disposition des atomes dans les joints de grains soit différente de celle dans le grain, ajouter à cela l'existence d'une fraction volumique considérable des joints de grains des matériaux *mnc* induit en premier lieu un module élastique différent entre ces deux phases. Par conséquent, on s'attend à ce que le module élastique des matériaux *mnc* soit différent de ceux des matériaux conventionnels. De fait, la diminution du module d'élasticité et du module de cisaillement quand la taille de grain diminue a été rapportée par Lapatie et al. [Lapatie & Farkas,2003] dans le cas du Fe. De plus, la porosité a une influence sur le module élastique du matériau comme le montrent des résultats de P.G. Sanders et ses collaborateurs [Sanders *et al.*,1997]. En prenant en considération l'effet de la porosité, ils ont obtenu une valeur de E de  $130\pm 1$  GPa pour le palladium alors que la valeur théorique est de 133 GPa.

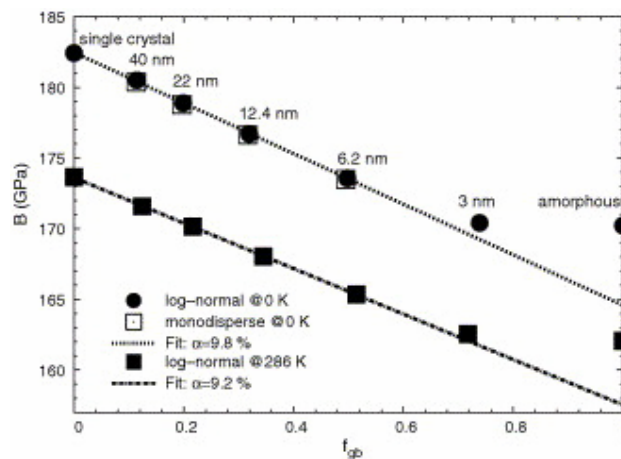


Figure II-8. La dépendance du module d'élasticité (B) en fonction de la fraction volumique de la phase des joints de grain ( $f_{gb}$ ). [Zhao *et al.*,2006].

Les simulations numériques jouent un rôle important pour prédire l'effet de la taille des grains et de la porosité sur le module élastique. Une analyse par dynamique moléculaire sur le Ni nanocristallin, S. Zhao et al. [Zhao *et al.*,2006] ont montré l'influence de la taille des grains sur le module Young du matériau: plus la taille de grain est petite, plus la fraction

volumique de la phase joint du grain est grande et plus le module Young du matériau est faible (Figure II-8). Dans leur étude, le module d'élasticité est calculé par l'intermédiaire d'une loi de mélange  $E(f_{gb}) = (1 - f_{gb})E_g + f_{gb}E_{gb}$  avec  $E_g, E_{gb}, f_{gb}$  qui sont respectivement le module d'élasticité de la phase des grains, des joints de grains et la fraction volumique des joints de grains. Cette étude a aussi montré que le calcul du module d'élasticité est presque le même pour le cas d'une dispersion lognormale de la taille des grains.

Quoi qu'il en soit et malgré les résultats ci-dessous, il est permis de penser que la baisse reportée du module d'élasticité lorsque la taille des grains diminue soit plutôt un artefact de la microstructure comme la présence de la porosité, qu'un effet intrinsèque de la nanostructuration. De fait, les observations de la structure fine des joints de grains réalisées par K.S. Kumar et al [Kumar *et al.*,2003] ont montré que l'arrangement des atomes reste parfait jusqu'au joint de grain.

### II.3.b. Résistance mécanique et dureté

La plupart des résultats de la littérature montrent d'une façon unanime une augmentation de la contrainte d'écoulement lorsque la taille des grains diminue telle que prévue par la LHP. Dans le cas des matériaux *mgc*, cette augmentation de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains est généralement expliquée par le concept d'empilement des dislocations aux joints de grains. Signalons que d'autres théories plus élaborées [Saada,2005], [Yang & Vehoff,2005] permettent d'arriver aux mêmes conclusions. Par contre les raisons pour lesquelles ce durcissement continue au delà du régime des matériaux *mgc* sont encore assez mal comprises puisque les sources de dislocations classiques ne peuvent fonctionner dans des espaces aussi réduites que sont les grains *mnc* et qu'il n'y a pas encore d'évidences expérimentales d'empilement de dislocations dans de telles structures.

Même si on peut émettre des réserves sur l'opportunité d'une telle représentation du fait de la nature hétéroclite des données recueillies (différentes routes pour l'élaboration, différents modes de sollicitations), les figures ci-dessous illustrent les cas du Ni (Figure II-9) et du Cu (Figure II-10). Dans le cas du Ni, on peut remarquer que l'ensemble des données suit globalement une droite (trait pointillé) dont la pente est supérieure à celle prédite par la LHP des matériaux *mgc* (trait épais). Au delà de la dizaine de nanomètres environ, les données semblent suggérer une décroissance de cette pente qui progressivement tend vers des valeurs négatives conduisant ce que l'on a appelé la loi de Hall-Petch inverse. Les observations sont

identiques dans le cas du Cu. En outre dans ce cas les données se regroupent autour d'une droite correspondant au comportement des matériaux *mgc*. On peut noter toutefois par exemple le comportement des données « G » [Schwaiger *et al.*,2003] qui montrent à la fois une contrainte d'écoulement beaucoup plus faible par rapport aux matériaux *mgc*, et un maximum autour de 25 nm. Ceci est dû essentiellement à un fort taux de porosité dans le matériau.

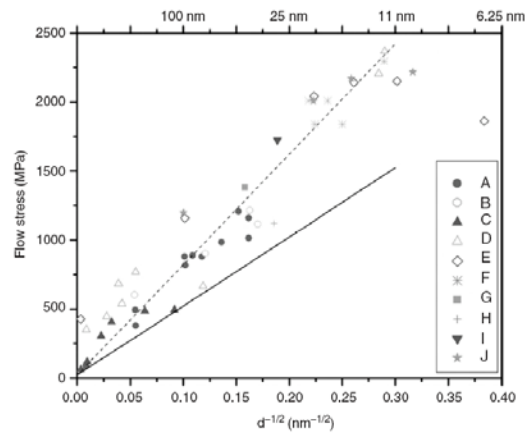


Figure II-9. Compilation de données expérimentales sur la loi de Hall-Petch pour le nickel, montrant l'influence de la réduction de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement à 1% de la déformation plastique ou du tiers de la dureté. A – essai de traction; B – dureté divisée par 3; C – essai de traction; D – dureté divisée par 3; E – dureté divisée par 3; F – traction et dureté; G – traction; H – traction; I – traction; J – dureté divisée par 3. La ligne en trait épais représente la loi de Hall-Petch pour Ni ayant des grains dont la taille moyenne est comprise entre 0.12 to 130µm. Données compilées par M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker [Chen *et al.*,2005].

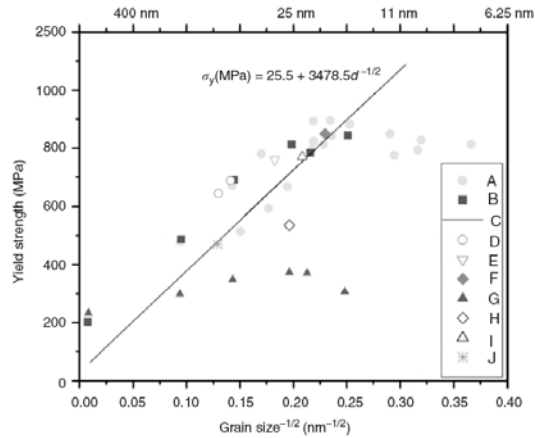


Figure II-10. Compilation de données expérimentales sur la loi de Hall–Petch pour le cuivre, montrant l’influence de la réduction de la taille des grains sur la contrainte d’écoulement. Noter que les tailles de grains considérés ici sont inférieures à 100 nm. A – dureté divisée par 3; B – dureté divisée par 3; C – extrapolation aux faibles tailles de grains de la relation de Hall–Petch; D – essai de traction; E – essai de traction; F – essai de compression; G – traction (influence de la porosité); H – traction; I – flexion sur échantillons miniaturisés; J – compression. Données compilées par M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker [Chen *et al.*,2005].

Cette dernière observation pose un problème essentiel dans la compréhension des mécanismes de déformation et de rupture des matériaux *mgc/mnc* : des microstructures complètement denses et sans porosité ni contamination pour des matériaux plutôt sous une forme massive (c’est à dire aisément manipulables pour des essais conventionnels) sont nécessaires. Avant d’en arriver là et pour palier à cette rareté d’échantillons de bonne qualité, d’autres techniques de caractérisation comme par exemple l’indentation (micro ou nano indentation) sont couramment utilisées dans certains groupes [Sanders *et al.*,1997], [Youssef *et al.*,2004]. La Figure II-11 en donne un exemple. On peut remarquer que même si globalement on peut faire passer une droite par les différents points expérimentaux, dans le régime *mgf* (jusqu’à la centaine de nanomètres environ) les valeurs de la dureté (ou de la contrainte d’écoulement d’une façon générale) sont bien plus élevées.



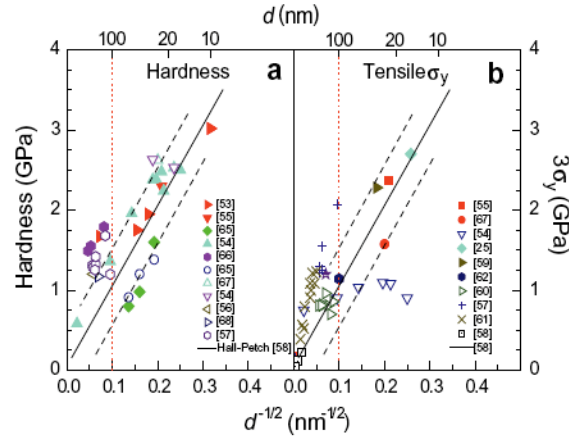


Figure II-11. Compilation de données expérimentales illustrant l'évolution de la dureté en fonction de la taille de grain dans le Cu. La droite en trait épais représente une extrapolation de la LHP [Dao *et al.*,2007].

En résumé, l'ensemble des résultats expérimentaux collectés à ce jour indique une augmentation de la limite élastique lorsque la taille des grains diminue comme le prévoit la LHP. Au delà d'une certaine taille des grains (10 nm), on observe une stagnation puis une chute de la contrainte d'écoulement. Les raisons de cette chute ne sont pas claires. Au regard de ces observations, on peut faire les observations suivantes :

- La plupart si ce n'est l'ensemble des données représentent l'évolution de la contrainte d'écoulement à 0,2%. Or si dans les matériaux *mgc* on peut légitimement supposer que pour une déformation de l'ordre de  $2 \times 10^{-3}$  chaque grain a été cisailé par au moins une dislocation (ce qui définit la transition élastoplastique), il n'en est pas de même pour les matériaux *mcn*. Des résultats récents [Saada *et al.*,2007], [Brandstetter *et al.*,2006] montrent que pour les matériaux *mcn*, la transition élastoplastique se situe autour d'une déformation de 0,7 à 1% (Figure II-12). On est donc en droit de se poser des questions sur la pertinence des résultats montrés dans les courbes présentées Figure II-12.
- La relation de Tabor qui consiste à identifier la contrainte d'écoulement au 1/3 de la dureté (voir figure II-11) n'est applicable que dans la mesure où le matériau présente une plasticité parfaite. Son application systématique aux matériaux *mgf/mcn* n'est pas pleinement justifiée.

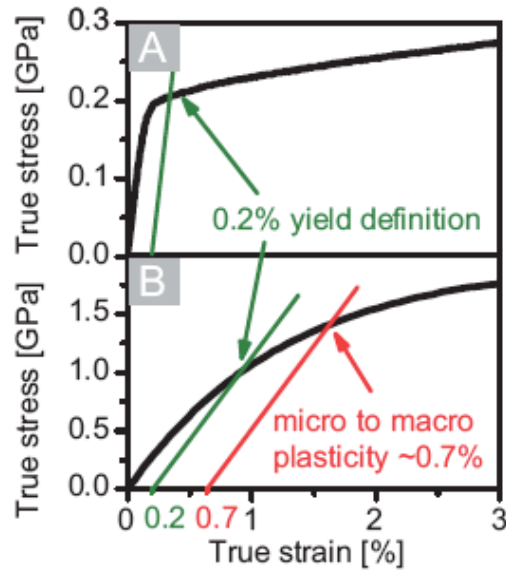


Figure II-12. Définition de la transition élastoplastique dans le nickel. (A) dans le matériau *mgc* la transition correspond à une déformation plastique de 0.2% ; (B) dans le cas des matériaux *mnc* la phase micro plastique est beaucoup plus étendue. [Brandstetter *et al.*,2006].

### II.3.c. Ductilité

A quelques exceptions près [Champion *et al.*,2003], [Zhao *et al.*,2005], le gain conséquent en terme de résistance mécanique observé pendant les essais quasi statiques à température ambiante réalisés sur les matériaux *mgf/mnc* lorsque la taille des grains diminue s'accompagnent presque toujours d'une baisse dramatique de la ductilité. La Figure II-13 illustre clairement ce comportement dans le cas du fer [Jia *et al.*,2003] qui montre que le même type de comportement est observé lorsque le matériau es soumis à une sollicitation en régime dynamique.

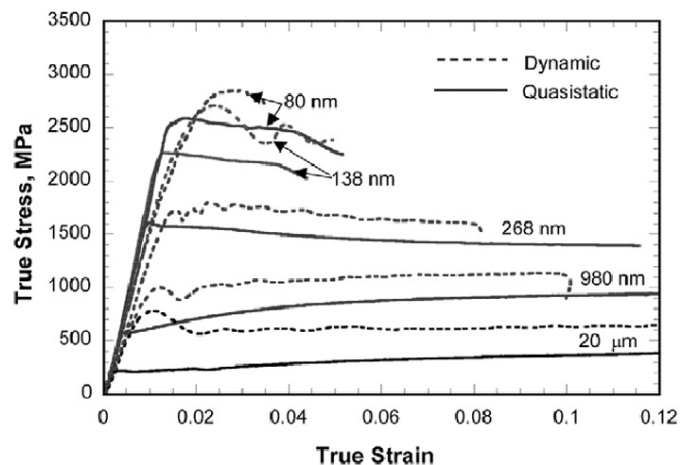


Figure II-13. Courbe contrainte/ déformation obtenues sur le fer en compression [Jia et al.,2003]

En toute généralité, on observe que dans les matériaux *mnc*, la ductilité mesurée après un essai de traction est au mieux de l'ordre de 10% lorsque la taille des grains devient plus petite que 100 nm. La Figure II-14 montre une compilation de données sur la ductilité dans cette gamme de taille de grains (données indiquées par *nc*) en comparaison des matériaux *mgc* (données indiquées par *CG*).

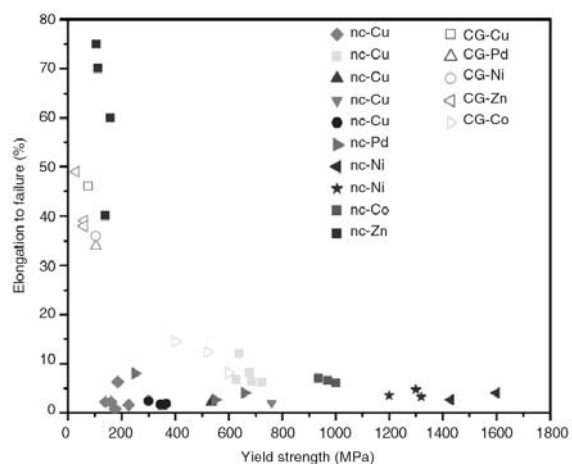


Figure II-14. Compilation des données de la littérature sur l'élongation à la rupture dans divers matériaux nanocristallins et microcristallins en fonction de la contrainte. Données compilées par M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker [Chen et al.,2005].

On peut clairement observer que les matériaux *m<sub>c</sub>g* occupent l'extrême gauche du graphique avec une ductilité pouvant atteindre les 50% et bien entendu avec une faible limite élastique. À l'inverse, les matériaux *m<sub>n</sub>c* qui eux possèdent une limite élastique beaucoup plus élevée (1600 MPa pour nc-Ni par exemple) ont une faible capacité à se déformer plastiquement, avec des valeurs souvent bien inférieures à 10%. Il faut cependant noter le cas exceptionnel de nc-Zn et nc-Co. Dans le cas de Zn, la température ambiante est déjà une forte température homologue ( $T/T_f = 0,43$ ).

Une des hypothèses pour expliquer la faible ductilité du matériau *m<sub>c</sub>n* peut être liée à la présence d'artéfacts d'élaboration comme par exemple la présence de porosités. En effet, la présence des porosités est susceptible de provoquer une concentration de contraintes qui entraîne une rupture prématurée. L'étude de G. Nieman et al. [Nieman *et al.*,1990] a montré que la densité du matériau élaboré par compaction des poudres a une influence sur sa ductilité. Dans une étude menée par J.E. Carsley et al. [Carsley *et al.*,1997], les auteurs montrent que la réduction de la ductilité de l'alliage Fe-10Cu est due à la formation des bandes de cisaillement suite à des essais de traction ou de compression. Des bandes de cisaillement ont aussi été observées dans le cas du fer pour expliquer la ductilité réduite de ces matériaux.

Toutefois, pour rendre encore plus attractif les matériaux *m<sub>g</sub>f/m<sub>c</sub>n*, des stratégies ont été imaginées et mises en place afin d'améliorer leur ductilité. C'est ainsi que dans ce cadre, trois stratégies ont été proposées par Y.M. Wang et E. Ma [Wang *et al.*,2004]. La première consiste à introduire dans le matériau à grain *m<sub>g</sub>f/m<sub>n</sub>c* des grains de tailles micrométriques afin d'obtenir un matériau bimodal ou multimodal. Comme les plus gros grains se déforment par des mécanismes classiques d'émission et de stockage des dislocations, on peut ainsi s'attendre globalement à une amélioration de la ductilité. Cependant, un fort pourcentage de gros grains induit fatalement une diminution de la résistance des matériaux ainsi élaborés. Il faut donc trouver le bon compromis. La seconde stratégie consiste à limiter les phénomènes de restauration dynamique, qui sont à l'origine du faible durcissement observé dans les matériaux *m<sub>g</sub>f/m<sub>n</sub>c* par déformation à basse température et à des vitesses élevées. Enfin, la dernière stratégie consiste à choisir une vitesse de déformation à laquelle le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation est le plus grand. Récemment, une nouvelle stratégie a été proposée qui consiste en l'introduction d'une forte fraction volumique de nanomacles dans les matériaux *m<sub>g</sub>f/m<sub>n</sub>c*. C'est par exemple le cas du travail mené par Lu et al. [Lei Lu,2004] qui ont fabriqué par ED des échantillons de Cu nanomacclés. Il en résulte au final un matériau

avec une contrainte d'écoulement de l'ordre de 1000MPa et un allongement à la rupture de 15%. Cette ductilité dépend par ailleurs de la densité de macles [Dao *et al.*,2007] (Figure II-15). De la même manière, Zhao et al [Zhao *et al.*,2005] ont obtenu par déformation plastique en régime dynamique des échantillons de Cu nanomaclés et présentant après sollicitation mécanique une résistance à la traction de l'ordre de 600 MPa et un allongement à rupture de 11%.

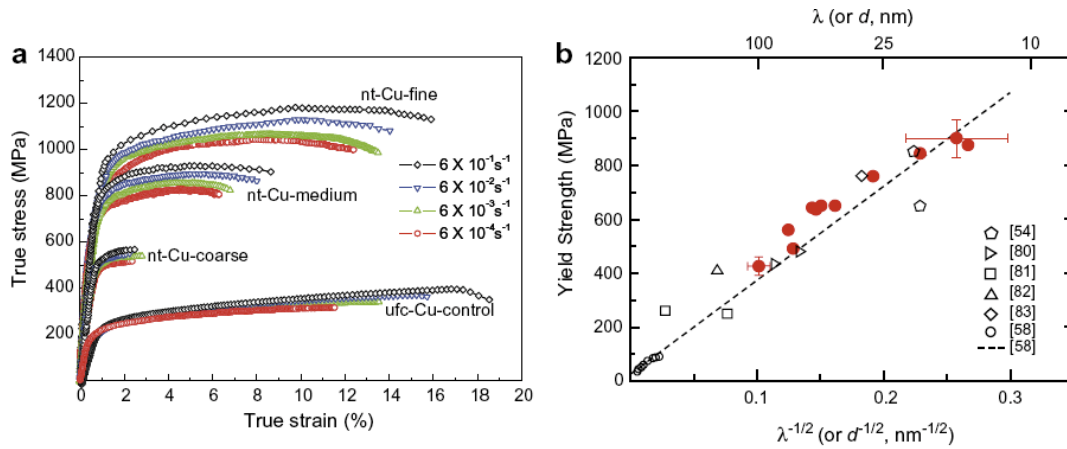


Figure II-15. (a) Courbe contrainte déformation des essais de traction du cuivre nanomaclés pour différentes tailles des macles, en comparaison avec le cuivre non-maclé (ufc-Cu-control) (b) l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de l'épaisseur des maclages  $\lambda^{-1/2}$  [Dao *et al.*,2007].

### II.3.d. Superplasticité

La superplasticité est la capacité d'un matériau polycristallin à subir une très grande déformation plastique avec un très grand allongement en traction dans des conditions de température et de vitesse de déformation données. Ainsi un matériau polycristallin exhibant un allongement à la rupture supérieure ou égale à 100%, est considérée comme superplastique. Ce phénomène est généralement observé lorsque la taille des grains est inférieure à  $10\mu\text{m}$ , la température de déformation comprise entre  $0,5 - 0,6 T_f$  (température de fusion) et la vitesse de déformation comprise entre  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ce comportement est illustré par exemple dans la Figure II-16.

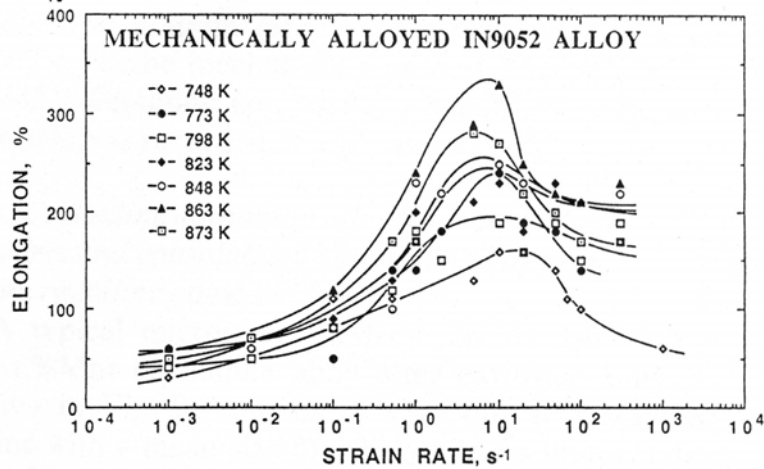


Figure II-16. L'allongement à rupture en fonction de la vitesse de déformation et de la température d'essai pour un alliage d'aluminium IN9052 obtenu par mécanosynthèse [Higashi,1993].

Dans le cas des matériaux *mgf/mnc*, du fait de la réduction de la taille des grains et de la proportion élevée de joints de grains, la superplasticité est attendue à basse température et pour des vitesses de déformation élevées. Dans une étude réalisée par Lu et al. [L. Lu *et al.*,2000], la déformation superplastique du Cu (la taille moyenne des grains, mesurée par diffraction des rayons X (DRX), est de 28nm) élaboré par ED et laminé à température ambiante, atteint une valeur de 5100%. Cependant, la superplasticité à basse température dans les matériaux *mgf/mcn* n'est pas réservée aux matériaux élaborés par ED. McFadden et al. [McFadden *et al.*,1999] ont également mis en évidence la déformation superplastique dans Ni, Ni<sub>3</sub>Al et un alliage d'Al lors d'essais de traction entre 250°C et 650°C (Figure II-18). Les auteurs montrent que dans le cas de l'alliage d'aluminium (la taille moyenne des grains, mesurée par MET, est de 100nm), les conditions de superplasticité sont atteintes à 250°C pour une vitesse de déformation de 10<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> et permettent d'atteindre une déformation de l'ordre de 350%, alors que classiquement, pour des tailles de grains micrométriques, la superplasticité se manifeste aux environs de 500°C, pour une vitesse de déformation de 10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>.

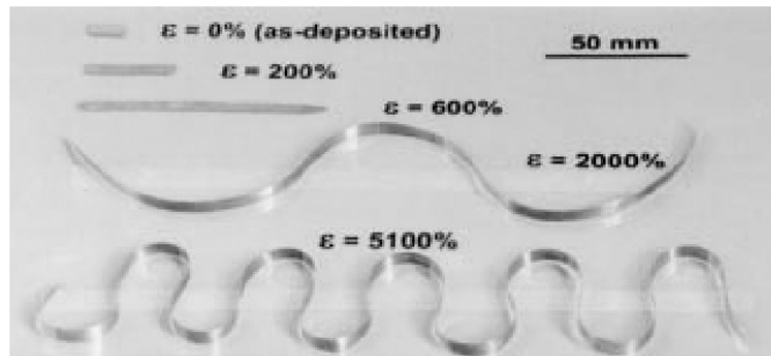


Figure II-17. La superplasticité du cuivre NC élaboré par électrodéposition et laminé à la température ambiante [L. Lu et al.,2000]

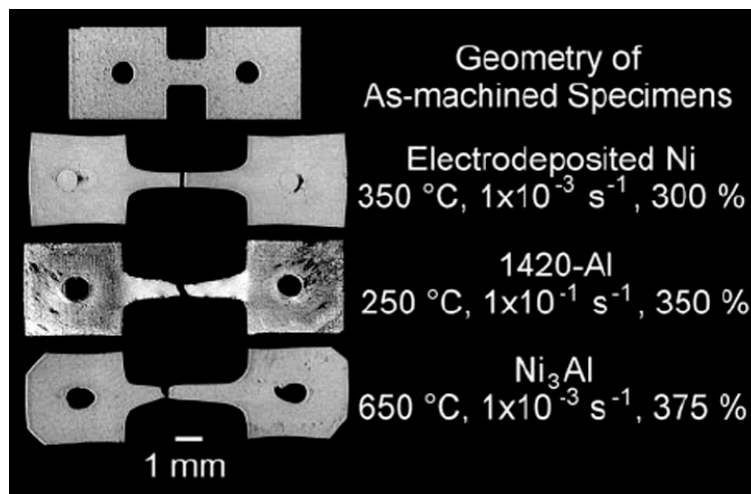


Figure II-18. La superplasticité des différents matériaux après déformation dans des conditions [McFadden et al.,1999]

## II.4. Mécanismes de déformation

Il est difficile d'établir de façon définitive un état des lieux sur les mécanismes de déformation et de rupture des matériaux *mgf/mnc*. Ceci pour plusieurs raisons. En effet notre compréhension de la plasticité des matériaux *mgc* repose sur:

- Une maîtrise quasi parfaite des méthodes d'élaboration et des microstructures associées
- Une caractérisation des propriétés mécaniques par une large palettes d'essais mécaniques, dans des conditions diverses de températures et de vitesses de sollicitations
- l'observation intime des évolutions microstructurales accompagnant la déformation
- De corrélations fiables entre la microstructure et les propriétés mécaniques macroscopiques au travers de modèles théoriques pertinents.

Le moins que l'on puisse dire, c'est que la situation en ce qui concerne les matériaux *mgf/mnc* est loin d'être aussi claire. Comme l'ont récemment noté Saada et Dirras [Saada & Dirras,2009], dans ce cas, la situation est caractérisée par :

- Une microstructure initiale moyennement connue et pas toujours contrôlable (la microstructure peut par exemple varier au sein d'un même compact dans le cas de matériaux élaborés par consolidation)
- Informations pas toujours complètes sur les évolutions microstructurales
- La faible quantité des matériaux généralement produits et l'instabilité dans certains cas des microstructures posent des questions sur la signification des données mesurées.
- La contrainte d'écoulement mesurée à 0,2% et l'identification de la dureté à 3 fois la contrainte d'écoulement n'est pas toujours justifiée.



Tout en gardant en mémoire ce qui vient d'être dit, la Figure II-19 [Cheng *et al.*,2003] donne un aperçu de nos connaissances actuelles sur les mécanismes de déformation des matériaux métalliques polycristallins, sur une échelle allant des matériaux *mgc* jusqu'aux *mnc*.

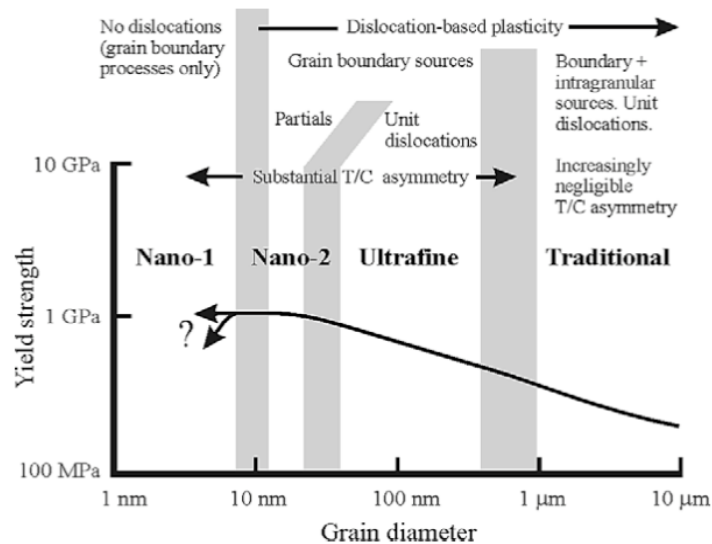


Figure II-19. Représentation schématique des mécanismes de déformation dans les matériaux polycristallins en fonction de la taille des grains [Cheng *et al.*,2003]

Les principales observations sont les suivantes :

- Jusqu'à 10 nm environ (les frontières qui séparent les différents domaines sont bien entendues pas absolues) la déformation est dominée par la plasticité intracristalline dans toute sa diversité : dislocations entières ou partielles, sources intra grains ou au niveau des joints de grains. D'une façon générale, il y a un stockage des dislocations puisqu'il y a durcissement.
- Autour de 10 nm et en dessous, la situation est loin d'être claire puisque aucune activité de dislocations n'est observée dans les grains. Mieux, il est suggéré que l'essentiel de la déformation implique des mécanismes liés aux joints de grains comme le glissement des joints de grains, la migration. D'autres mécanismes comme la cavitation et la rotation des grains ont été également suggérés. La Figure II-20 schématise les principaux mécanismes observés à l'échelle des matériaux *mnc* [Gianola *et al.*,2007].

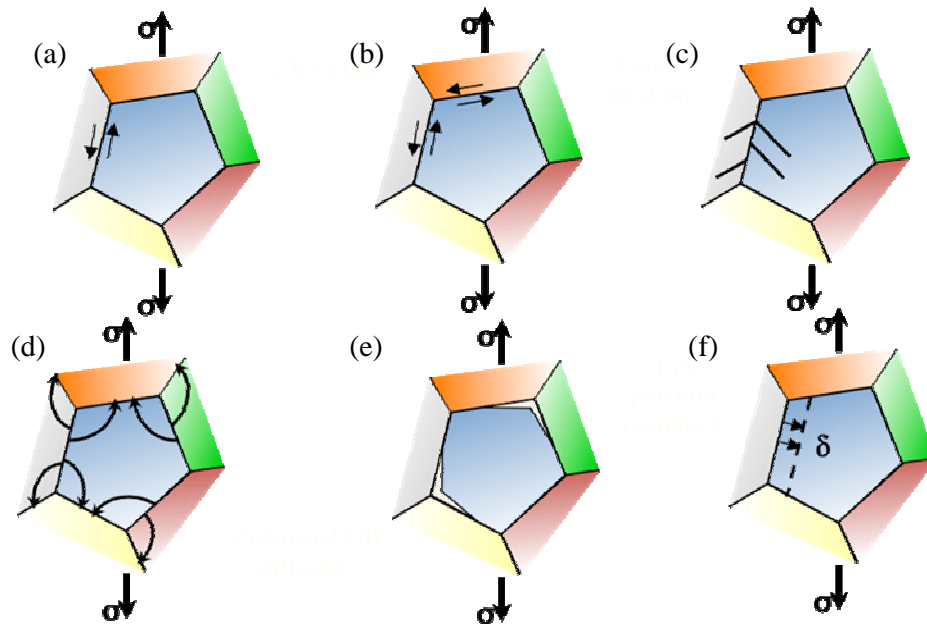


Figure II-20. Mécanismes de déformation possibles (hors maclage) dans les matériaux mnc. (a) : glissement des joints de grains ; (b) : rotation des grains ; (c) : émission des dislocations ; (d) : diffusion ; (e) : cavitation ; (f) : migration des joints. Reproduit avec autorisation [Gianola *et al.*,2007]

Notons que la non observation de dislocations dans les grains ne signifie pas nécessairement l'absence d'une plasticité liée au mouvement des dislocations. En effet, les résultats de simulations par dynamique moléculaire indiquent que une fois émis par les joints de grains, les dislocations traversent rapidement le grain et sont absorbées dans le joint opposé, en laissant, suivant le cas, une faute d'empilement [Van Swygenhoven *et al.*,2001].

Enfin, dû au caractère lognormal de la distribution de la taille des grains, il y a certainement une compétition entre les différents mécanismes décrits plus haut.

## Références

- Ebrahimi F, Ahmed Z & Li HQ. Tensile properties of electrodeposited nanocrystalline fcc metals. *Materials and Manufacturing Processes* (2006) **21**: pp. 687-693.
- Ebrahimi F, Bourne GR, Kelly MS & Matthews TE. Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition. *Nanostructured Materials* (1999) **11**: pp. 343-350.
- Billard S, Fondere J, Bacroix B & Dirras G. Macroscopic and microscopic aspects of the deformation and fracture mechanisms of ultrafine-grained aluminum processed by hot isostatic pressing. *Acta Materialia* (2006) **54**: pp. 411-421.
- Valiev RZ, Islamgaliev RK & Alexandrov IV. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science* (2000) **45**: pp. 103-189.
- Meyers M, Mishra A & Benson D. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science* (2006) **51**: pp. 427-556.
- Tjong S. Deformation characteristics of nanocrystalline metals. In *Nanocrystalline materials*. . 2006. pp. 241-274.
- Lu L, Schwaiger R, Shan Z, Dao M, Lu K & Suresh S. Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper. *Acta Materialia* (2005) **53**: pp. 2169-2179.
- Cheung C, Djuanda F, Erb U & Palumbo G. Electrodeposition of nanocrystalline ni-fe alloys. *Nanostructured Materials* (1995) **5**: pp. 513-523.
- Dalla Torre F.. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline ni produced by three different synthesis techniques. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. 2002.
- Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science* (1989) **33**: pp. 223-315.
- Morris DG. Mechanical behavior of nanostructured materials. *Trans Tech Publication Ltd* (1998).
- Haas V, Gleiter H & Birringer R. Synthesis of nanostructured materials by the use of a thermophoretic forced flux system. *Scripta Metallurgica et Materialia* (1993) **28**: pp. 721-724.
- Haas V, Birringer R & Gleiter H. Preparation and characterisation of compacts from nanostructured powder produced in an aerosol flow condenser. *Materials Science and Engineering A* (1998) **246**: pp. 86-92.
- Fecht H-. Nanostructure formation by mechanical attrition. *Nanostructured Materials* (1995) **6**: pp. 33-42.

## Chapitre II. Etude bibliographique

- Xun Y, Lavernia EJ & Mohamed FA. Synthesis of nanocrystalline Zn-22 pct Al using cryomilling. *Metall. Mater. Trans. A* (2004) **35A**: pp. 573-581.
- Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* (2001) **46**: pp. 1-184.
- Segal V.M.. Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation.. *Mater. Sci. Eng. A* (1999) **271**: pp. 322-333.
- Sun P, Cerreta E, Bingert J, Gray III G & Hundley M. Enhanced tensile ductility through boundary structure engineering in ultrafine-grained aluminum. *Materials Science and Engineering: A* (2007) **464**: pp. 343-350.
- Furukawa M, Horita Z, Nemoto M & Langdon TG. The use of severe plastic deformation for microstructural control. *Materials Science and Engineering A* (2002) **324**: pp. 82-89.
- Dalla Torre F, Lapovok R, Sandlin J, Thomson P, Davies C & Pereloma E. Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1-16 passes. *Acta Materialia* (2004) **52**: pp. 4819-4832.
- Li S, Beyerlein IJ, Necker CT, Alexander DJ & Bourke M. Heterogeneity of deformation texture in equal channel angular extrusion of copper. *Acta Materialia* (2004) **52**: pp. 4859-4875.
- Toth LS, Arruffat Massion R, Germain L, Baik SC & Suwas S. Analysis of texture evolution in equal channel angular extrusion of copper using a new flow field. *Acta Materialia* (2004) **52**: pp. 1885-1898.
- Huang WH, Yu CY, Kao PW & Chang CP. The effect of strain path and temperature on the microstructure developed in copper processed by ECAP. *Materials Science and Engineering A* (2004) **366**: pp. 221-228.
- Mishin OV, Juul Jensen D & Hansen N. Microstructures and boundary populations in materials produced by equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* (2003) **342**: pp. 320-328.
- Shih MH, Yu CY, Kao PW & Chang CP. Microstructure and flow stress of copper deformed to large plastic strains. *Scripta Materialia* (2001) **45**: pp. 793-799.
- Huang WH, Chang L, Kao PW & Chang CP. Effect of die angle on the deformation texture of copper processed by equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* (2001) **307**: pp. 113-118.
- Cornwall LR, Hartwig KT, Goforth RE & Semiatin SL. The equal channel angular extrusion process for materials processing. *Materials Characterization* (1996) **37**: pp. 295-300.
- Li S, Beyerlein IJ, Alexander DJ & Vogel SC. Texture evolution during multi-pass equal channel angular extrusion of copper: neutron diffraction characterization and polycrystal modeling. *Acta Materialia* (2005) **53**: pp. 2111-2125.

## Chapitre II. Etude bibliographique

Li S, Beyerlein IJ & Bourke MA. Texture formation during equal channel angular extrusion of fcc and bcc materials: comparison with simple shear. *Materials Science and Engineering A* (2005) **394**: pp. 66-77.

Hollang L, Hieckmann E, Brunner D, Holste C & Skrotzki W. Scaling effects in the plasticity of nickel. *Materials Science and Engineering: A* (2006) **424**: pp. 138-153.

Krasilnikov N, Lojkowski W, Pakiela Z & Valiev R. Tensile strength and ductility of ultra-fine-grained nickel processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering A* (2005) **397**: pp. 330-337.

Lugo N, Llorca N, Cabrera J & Horita Z. Microstructures and mechanical properties of pure copper deformed severely by equal-channel angular pressing and high pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A* (2008) **477**: pp. 366-371.

Iwahashi Y, Wang J, Horita Z, Nemoto M & Langdon TG. Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. *Scripta Materialia* (1996) **35**: pp. 143-146.

Sakai G, Horita Z & Langdon TG. Grain refinement and superplasticity in an aluminum alloy processed by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering A* (2005) **393**: pp. 344-351.

Zhao W, Tao N, Guo J, Lu Q & Lu K. High density nano-scale twins in cu induced by dynamic plastic deformation. *Scripta Materialia* (2005) **53**: pp. 745-749.

Zhilyaev A, Kim B, Szpunar J, Baro M & Langdon T. The microstructural characteristics of ultrafine-grained nickel. *Materials Science and Engineering A* (2005) **391**: pp. 377-389.

Dirras G, Hocini A, Chauveau T, Bui QH, Ramtani S & Abdul-Latif A. Comportement mécanique de nanopoudres métalliques consolidées et impactées à vitesse intermédiaire. *18ème Congrès Française de Mécanique, Grenoble, France* (2007) : p. 27-31 Août .

Bui QH, Dirras GF, Hocini A, Ramtani S, Abdul-latif A, Gubicza J, Chauveau T & Fogarassy Z. Microstructure and mechanical properties of commercial purity hiped and crushed aluminum. *Materials Science Forum* (2008) **584-586**: pp. 579-584.

Youssef KM, Scattergood RO, Murty KL & Koch CC. Ultratough nanocrystalline copper with a narrow grain size distribution. *Appl. Phys. Lett* (2004) **85**: pp. 929-931.

Wang YY, Sun PL, Kao PW & Chang CP. Effect of deformation temperature on the microstructure developed in commercial purity aluminum processed by equal channel angular extrusion. *Scripta Materialia* (2004) **50**: pp. 613-617.

Bowen JR, Gholinia A, Roberts SM & Prangnell PB. Analysis of the billet deformation behaviour in equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* (2000) **287**: pp. 87-99.

Lu L, Shen Y, Chen X, Qian L & Lu K. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *science* (2004) **304**: pp. 422-426.

Wu BYC, Schuh CA & Ferreira PJ. Nanostructured ni-co alloys with tailorable grain size and twin density. *Metallurgical and Materials Transactions A* (2005) **36**: pp. 1927-1936.

Liao XZ, Zhou F, Lavernia EJ, Srinivasan SG, Baskes MI, He DW & Zhu YT. Deformation mechanism in nanocrystalline al: partial dislocation slip. *Appl. Phys. Lett* (2003) **83**: p. 632.

Ahmad J, Asami K, Takeuchi A, Louzguine DV & Inoue A. High strength ni-fe-w and ni-fe-w-p alloys produced by electrodeposition : nano-hetero structures in advanced metallic materials. *Materials transactions - JIM* (2003) **44**: pp. 1942-1947.

Natter H & Hempelmann R. Nanocrystalline copper by pulsed electrodeposition: the effects of organic additives, bath temperature, and ph. *J. Phys. Chem* (2005) **100**: pp. 19525-19532.

Billard S. Elaboration et caractérisation de matériaux nanocristallins obtenus par compaction isostatique à chaud. Université de Paris XIII. 2004.

Cao W, Dirras G, Benyoucef M & Bacroix B. Room temperature deformation mechanisms in ultrafine-grained materials processed by hot isostatic pressing. *Materials Science and Engineering: A* (2007) **462**: pp. 100-105.

Zhilyaev A, Gimazov A, Soshnikova E, Révész Á & Langdon T. Microstructural characteristics of nickel processed to ultrahigh strains by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A* (2008) **489**: pp. 207-212.

Zhu X. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. *Physical Review B* (1987) **35**: p. 9085.

Fitzsimmons MR. Structural characterization of nanometer-sized crystalline pd by x-ray-diffraction techniques. *Physical Review B* (1991) **44**: p. 2452.

Fu H-, Benson DJ & Meyers MA. Analytical and computational description of effect of grain size on yield stress of metals. *Acta Materialia* (2001) **49**: pp. 2567-2582.

Lapatie A & Farkas D. Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline alpha-iron. *Scripta Mater.* (2003) **48**: p. 611.

Sanders PG, Eastman JA & Weertman JR. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Materialia* (1997) **45**: pp. 4019-4025.

Zhao S, Albe K & Hahn H. Grain size dependence of the bulk modulus of nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia* (2006) **55**: pp. 473-476.

Kumar KS, Van Swygenhoven H & Suresh S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. *Acta Materialia* (2003) **51**: pp. 5743-5774.

Saada G. Hall-petch revisited. *Materials Science and Engineering A* (2005) **400-401**: pp. 146-149.

## Chapitre II. Etude bibliographique

Yang B & Vehoff H. Grain size effects on the mechanical properties of nanonickel examined by nanoindentation. *Materials Science and Engineering A* (2005) **400-401**: pp. 467-470.

Schwaiger R, Moser B, Dao M, Chollacoop N & Suresh S. Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline nickel. *Acta Materialia* (2003) **51**: pp. 5159-5172.

Chen M, Ma E & Hemker KJ. Mechanical behavior of nanocrystalline metals. In . CRC Handbook of Nanomaterials (Ed.). 2005. pp. 497-529.

Dao M, Lu L, Asaro R, De Hosson J & Ma E. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Acta Materialia* (2007) **55**: pp. 4041-4065.

Saada G, Verdier M & Dirras GF. Elasto-plastic behavior of thin metal films. *Philosophical Magazine* (2007) **87**: pp. 4875-4892.

Brandstetter S, Van Swygenhoven H, Van Petegem S, Schmitt B, Maass R & Derlet PM. From micro- to macroplasticity. *Adv. Mater* (2006) **18**: pp. 1545-1548.

Champion Y, Langlois C, Guerlin-Mailly S, Langlois P, Bonnentien JL & Hytch MJ. Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper. *Science* (2003) **300**: pp. 310-311.

Jia D, Ramesh KT & Ma E. Effects of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on constitutive behavior and shear bands in iron. *Acta Materialia* (2003) **51**: pp. 3495-3509.

Nieman G, Weertman J & Siegel R. Tensile strength and creep properties of nanocrystalline palladium. *Scripta Metallurgica et Materialia* (1990) **24**: pp. 145-150.

Carsley JE, Milligan WW, Zhu XH & Aifantis EC. On the failure of pressure-sensitive plastic materials part ii: comparisons with experiments on ultra fine grained fe-10% cu alloys. *Scripta Materialia* (1997) **36**: pp. 727-732.

Wang Y, Cheng S, Wei Q, Ma E, Nieh T & Hamza A. Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline ni. *Scripta Materialia* (2004) **51**: pp. 1023-1028.

Lei Lu, Yongfeng Shen, Xianhua Chen, Lihua Qian, K. Lu. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science* (2004) **Vol. 304. no. 5669**: p. pp. 422 - 426.

Higashi K. Positive exponent superplasticity in advanced aluminum alloys with nano or near-nano scale grained structures. *Materials science & engineering. A* (1993) **A166:109**: p. 118.

Lu L., M.L. Sui & et K. Lu.. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature.. *Science* (2000) **287**: p. 463-1465.

McFadden SX, Mishra RS, Valiev RZ, Zhilyaev AP & Mukherjee AK. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys. *Nature* (1999) **398**: pp. 684-686.

Saada G & Dirras G. Mechanical properties of nanograined polycrystals. *Dislocations In Solids* (2009) **15 (in press)**.

*Chapitre II. Etude bibliographique*

Cheng S, Spencer JA & Milligan WW. Strength and tension/compression asymmetry in nanostructured and ultrafine-grain metals. *Acta Materialia* (2003) **51**: pp. 4505-4518.

Gianola D, Rupert T & Hemker K. Experiments in grain boundary dominated materials. *Braunwald, Switzerland* (2007).

Van Swygenhoven H, Caro A & Farkas D. A molecular dynamics study of polycrystalline fcc metals at the nanoscale: grain boundary structure and its influence on plastic deformation. *Materials Science and Engineering A* (2001) **309-310**: pp. 440-444.



## Liste des figures

Figure II-1. Dispositif et principe de l'électrodéposition [Dalla Torre F.,2002].	12
Figure II-2. Schéma d'un dispositif d'IGC [Morris,1998].	13
Figure II-3. Schéma représente la formation de nanostructuration par mécanosynthèse [Xun et al.,2004].	14
Figure II-4. Broyeur à boulets (a), broyeur attriteur (b), broyeur à mouvement planétaire [Suryanarayana,2001]	14
Figure II-5. Représentation schématique d'un dispositif d'ECAE [Lugo et al.,2008].	16
Figure II-6. Les différentes routes possibles d'ECAE [Iwahashi et al.,1996].	16
Figure II-7. Représentation schématique d'un dispositif de HPT [Sakai et al.,2005], [Lugo et al.,2008].	17
Figure II-8. La dépendance du module d'élasticité (B) en fonction de la fraction volumique de la phase des joints du grain ( $f_{gb}$ ). [Zhao et al.,2006].	21
Figure II-9. Compilation de données expérimentales sur la loi de Hall–Petch pour le nickel, montrant l'influence de la réduction de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement à 1% de la déformation plastique ou du tiers de la dureté. A – essai de traction; B – dureté divisée par 3; C – essai de traction; D – dureté divisée par 3; E – dureté divisée par 3; F – traction et dureté; G – traction; H – traction; I – traction; J – dureté divisée par 3. La ligne en trait épais représente la loi de Hall–Petch pour Ni ayant des grains dont la taille moyenne est comprise entre 0.12 to 130 $\mu$ m. Données compilées par M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker [Chen et al.,2005].	23
Figure II-10. Compilation de données expérimentales sur la loi de Hall–Petch pour le cuivre, montrant l'influence de la réduction de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement. Noter que les tailles de grains considérés ici sont inférieures à 100 nm. A – dureté divisée par 3; B – dureté divisée par 3; C – extrapolation aux faibles tailles de grains de la relation de Hall–Petch; D – essai de traction; E – essai de traction; F – essai de compression; G – traction (influence de la porosité); H –traction; I – flexion sur échantillons miniaturisés; J – compression. Données compilées par M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker [Chen et al.,2005].	24
Figure II-11. Compilation de données expérimentales illustrant l'évolution de la dureté en fonction de la taille de grain dans le Cu. La droite en trait épais représente une extrapolation de la LHP [Dao et al.,2007].	25

Figure II-12. Définition de la transition élastoplastique dans le nickel. (A) dans le matériau mnc la transition correspond à une déformation plastique de 0.2% ; (B) dans le cas des matériaux mnc la phase micro plastique est beaucoup plus étendue. [Brandstetter et al.,2006].  
 ..... 26

Figure II-13. Courbe contrainte/ déformation obtenues sur le fer en compression [Jia et al.,2003]..... 27

Figure II-14. Compilation des données de la littérature sur l'élongation à la rupture dans divers matériaux nanocristallins et microcristallins en fonction de la contrainte. Données compilées par M. Chen, E. Ma, K.J. Hemker [Chen et al.,2005]..... 27

Figure II-15. (a) Courbe contrainte déformation des essais de traction du cuivre nanomaclés pour différentes tailles des macles, en comparaison avec le cuivre non-maqué (ufc-Cu-control) (b) l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de l'épaisseur des maclages  $\lambda^{-1/2}$  [Dao et al.,2007]..... 29

Figure II-16. L'allongement à rupture en fonction de la vitesse de déformation et de la température d'essai pour un alliage d'aluminium IN9052 obtenu par mécanosynthèse [Higashi,1993]..... 30

Figure II-17. La superplasticité du cuivre NC élaboré par électrodéposition et laminé à la température ambiante [L. Lu et al.,2000]..... 31

Figure II-18. La superplasticité des différents matériaux après déformation dans des conditions [McFadden et al.,1999]..... 31

Figure II-19. Représentation schématique des mécanismes de déformation dans les matériaux polycristallins en fonction de la taille des grains [Cheng et al.,2003] ..... 33

Figure II-20. Mécanismes de déformation possibles (hors maclage) dans les matériaux mnc. (a) :glissement des joints de grains ; (b) :rotation des grains; (c) : émission des dislocations ; (d) : diffusion ; (e) : cavitation ; (f) : migration des joints. Reproduit avec autorisation [Gianola et al.,2007]..... 34

## Chapitre III. Technique expérimentale

Chapitre III. Technique expérimentale.....	43
III.1. Technique d'élaboration.....	44
III.1.a. Compaction isostatique à chaud des poudres .....	44
III.1.b. Frittage flash.....	47
a. Introduction .....	47
b. Principe.....	48
III.2. Préparation des échantillons pour l'observation de la microstructure .....	50
III.2.a. Préparation de la dimension des échantillons.....	50
III.2.b. Préparation de la surface .....	50
III.2.c. Préparation spécifique pour le MET.....	51
III.2.d. Le cas des poudres.....	52
III.3. Technique de caractérisation .....	53
III.3.a. Mesure de la densité .....	53
III.3.b. Microscopes .....	53
III.3.c. Caractérisation mécanique.....	54
a. Nanoindentation .....	54
b. Dispositif de compression quasi statique .....	55

## III.1. Technique d'élaboration

Cette partie abordant les techniques de métallurgie des poudres a pour but de préciser le principe et les démarches qui mènent à la l'élaboration de matériaux à grains ultrafins. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé trois méthodes d'élaboration: la compaction isostatique à chaud (CIC), le frittage flash (SPS : Spark Plasma Sintering) et une méthode mixte combinant la CIC et la déformation plastique sévère en régime dynamique (DPSD).

### III.1.a. Compaction isostatique à chaud des poudres

La CIC ou HIP (pour Hot Isostatic Pressing) est utilisée pour élaborer les matériaux massifs à partir de poudres. La CIC, comme la condensation en gaz inerte et le SPS, permettent d'obtenir des pièces métalliques ayant une microstructure uniforme et dense. Le principe est détaillé dans la thèse de S. Billard [Billard,2004].

La procédure de compaction des poudres par le CIC est décrite par les quelques étapes suivantes:

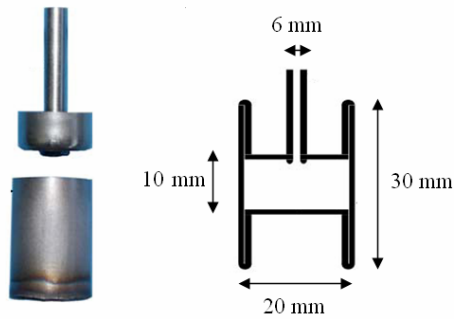
(1) *Préparation de la capsule*: Pour obtenir une densification uniforme, une déformation homothétique de la capsule au cours d'un cycle CIC est nécessaire. La dimension de la capsule a donc été étudiée pour avoir température uniforme à l'intérieur de celle-ci. L'épaisseur de la paroi est suffisamment faible pour permettre une contraction isotrope et donc une transmission plus facile de la pression sur la poudre. Les capsules utilisées ont les dimensions suivantes : 30 mm de hauteur dont 10mm de hauteur utile, 20 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur (Figure III-1). Ces dimensions permettent d'obtenir une quantité de matériau suffisante pour les caractérisations microstructurales et les études des propriétés mécaniques. Dans l'industrie la forme des enveloppes est complexe pour fabriquer les outils envisagés.

(2) *Remplissage*: Cette étape consiste à remplir la capsule à l'aide d'une presse hydraulique de manière à densifier au maximum la poudre à l'intérieur avant la CIC. Afin d'éviter au maximum toute contamination (oxydation des poudres), le remplissage est effectué dans une boîte à gants renfermant un gaz inerte (dans notre cas de l'argon). A la fin de cette étape, les deux parties (corps plus bouchon) de la capsule sont soudées.

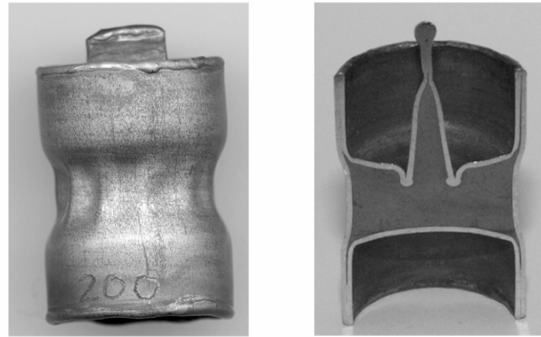
(3) *Pompage*: Une fois la capsule remplie, celle-ci est connectée avec un dispositif de pompage par un tube de remplissage de 6 mm de diamètre. Les gaz sont ainsi éliminés. Le temps de pompage est basé sur la taille de la capsule, la taille des poudres et la qualité de remplissage. Cette étape est indispensable dans un cycle de CIC car un mauvais pompage entraîne la formation de porosités dans les matériaux massifs et donc à une densification non uniforme du matériau.

(4) *La mise en œuvre d'un cycle de CIC* est l'étape principale dans la consolidation par CIC. La pression est appliquée par l'intermédiaire d'un gaz interne comme l'argon. Pour réaliser un cycle de CIC, la capsule est installée dans une enceinte (Figure III-2) qui peut supporter une pression de 3000 bars. Ses éléments internes sont constitués d'un four (A), d'un support pour le four (B) et d'une chandelle équipée d'un dilatomètre (C). Le four permet de chauffer jusqu'à une température de 1250°C. Celui-ci est entouré par des écrans métalliques permettant l'isolation thermique. Le support du four est constitué d'éléments métalliques qui conservent une température faible et homogène afin de protéger les dispositifs des mesures et toutes autres connections électriques. La chandelle est constituée de matériaux thermiquement isolants. Le dilatomètre *in situ* (Figure III-3) est un dispositif particulier, présenté dans le travail de [Rizkallah,1999], pour une conduite avancée des essais de CIC. Ce dilatomètre nous permet de suivre au cours de l'essai les variations des dimensions externes de la capsule. Avant de commencer un cycle CIC, il faut d'abord contrôler les paramètres physiques comme la vitesse de montée en température, la température de palier, le temps de palier et la pression de palier : c'est l'étape d'optimisation. Ces paramètres sont initialement optimisés par des essais de CIC pour suivre la bonne densité du matériau. Pour l'élaboration du nickel, les conditions suivantes sont appliquées: 375°C/heure pour la vitesse de montée en température, 700°C pour la température de palier, 150 minutes pour le temps de palier et 1600 bars pour la pression de palier. Dans la Figure III-4, un cycle CIC pour du nickel bimodal (deux tailles de grains mélangées) est présenté. Les évolutions de la pression mécanique lors du palier, de la température de palier et du déplacement de la tête de la capsule sont présentées en fonction du temps. Le cycle opératoire de compaction est constitué de 4 phases : la compression à froid, la montée en température, le palier et le refroidissement.

A la fin du cycle CIC, la capsule est retirée pour en extraire le matériau massif. La caractérisation de la microstructure et des propriétés mécaniques sont nécessaires pour contrôler et valider le cycle CIC. Sinon il faut itérer jusqu'à optimisation.



A : Avant CIC



B : Après CIC

Figure III-1. Capsule (et sa coupe) utilisée au laboratoire LPMTM: état avant (A) et après (B) CIC [Billard,2004]

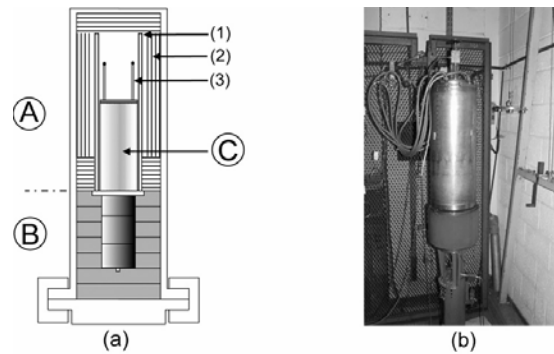


Figure III-2. Schéma de l'équipement interne

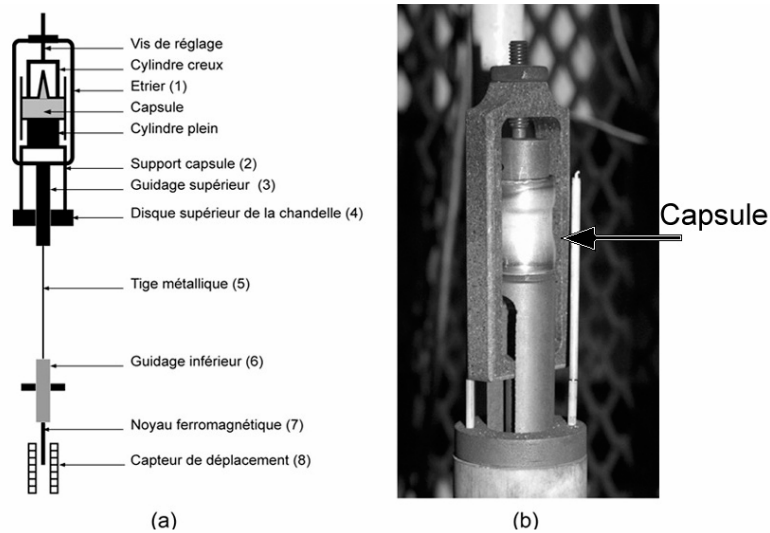


Figure III-3. Schéma du dilatomètre

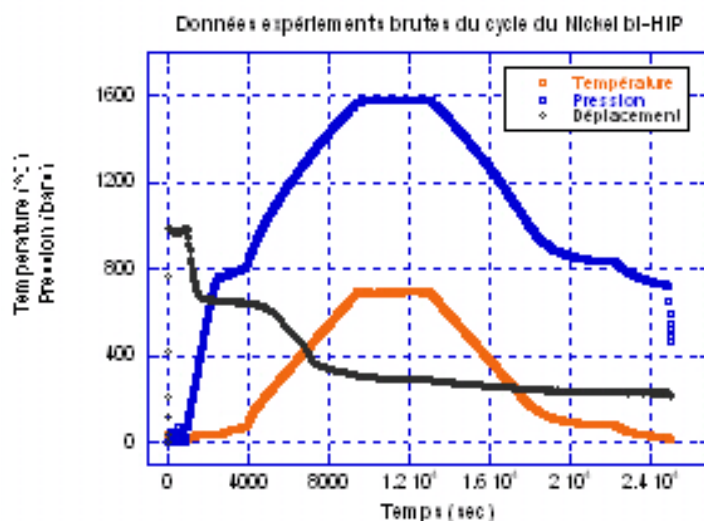


Figure III-4. Cycle de CIC

### III.1.b. Frittage flash

#### a. Introduction

Ces dernières années, les nouvelles méthodes de consolidation des poudres nanocristallines ont abouti à de gros progrès. Outre les techniques traditionnelles comme la CIC ou la condensation en gaz inerte, des nouvelles techniques non conventionnelles de frittage ont été développées [Yamazaki K.,1996]. Parmi celles-ci, le frittage flash, ou SPS, semble le plus prometteur [Tokita M. ,1993].

Les conditions de frittage ont une influence considérable sur la taille des grains du matériau obtenu. Avant une procédure de consolidation, les conditions sont généralement optimisées pour obtenir la microstructure souhaitée. Outre la température et la pression, le temps est aussi un facteur important qui joue grandement sur la microstructure finale du matériau. Dans le domaine des nanomatériaux, le but est d'élaborer un matériau dense ayant une taille de grains aussi petite que possible pour en étudier l'influence sur les propriétés (mécaniques par exemple). Il est donc nécessaire de minimiser le temps de frittage et donc de se tourner vers des techniques de consolidation qui le permettent. Le SPS est l'une des techniques de consolidation rapide car elle permet d'augmenter la cinétique de frittage et donc de réduire le temps de cycle [Khor K. A. *et al.*,2003].

Dans le cas du frittage conventionnel, l'énergie nécessaire au frittage est apportée thermiquement par un chauffage du substrat. La conductivité thermique est généralement provoquée par le mécanisme de convection puis rayonnement. Dans le cas du frittage flash, les poudres sont frittées directement par effet joule en utilisant un courant électrique pulsé. L'idée initiale de l'utilisation du courant électrique pour fritter les poudres est proposée par Taylor en 1933 [Taylor,1933]. En 1960, la technique SPS est brevetée par K. Inoue [Inoue,1966] avec le développement d'une machine capable de créer un plasma via un courant pulsé lors du frittage sous pression.

L'avantage de la méthode SPS est : la possibilité de réduire la température de frittage de 150°C-200°C. Elle permet donc d'élaborer des polymères ou des systèmes composites fragiles. Grâce aux courtes durées de frittage qui limitent la diffusion entre les couches, les interfaces sont bien définies. Cette technique est donc convenable pour l'élaboration des matériaux à gradients consolidés.



Figure III-5. Vue d'ensemble du dispositif SPS à la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) au CIRIMAT-Toulouse (à gauche), chambre de traitement (à droite) et enceinte (en bas)

### **b. Principe**

Dans la méthode SPS, les poudres sont introduites dans une matrice en graphite puis soumises à une pression uni-axiale au travers d'un piston Figure III-6. Les matrices en graphite peuvent supporter une température de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200MPa. La matrice peut également être en acier ou en carbure ultra dur (de type WC-Co), mais la température utilisée est inférieure à 700°C. La consolidation est généralement effectuée sous vide secondaire, mais il peut également



l'être sous atmosphère. Pour cette technologie, le chauffage est obtenu par le passage d'un courant continu pulsé (dans certain cas le courant est alternatif ou continu) d'intensité pouvant aller jusqu'à 8000 A à travers deux électrodes. Les vitesses de montée en température peuvent atteindre 600°C/min. Par rapport à la méthode CIC (où la vitesse de montée en température est de 375°C/ heure), la méthode SPS permet un frittage exceptionnellement court. C'est la raison pour laquelle cette nouvelle technique limite le grossissement des grains.

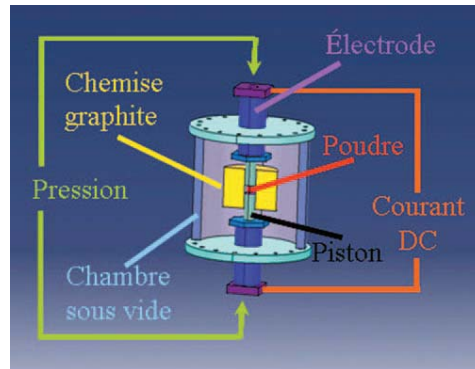


Figure III-6. Principe du SPS (Site internet de PNF2 : <http://pnf2.dr14.cnrs.fr/PNF2>)

Dans notre étude, le SPS a été réalisé à la plateforme Nationale de frittage flash (PN2F) du CNRS à Toulouse (Figure III-5). La troisième génération de machine de frittage flash Sumitomo S2080 fournie par la société japonaise Sumitomo Corporation a été installée.

## **III.2. Préparation des échantillons pour l'observation de la microstructure**

La préparation de l'échantillon, pour les caractérisations de la microstructure et l'étude des propriétés mécaniques, est une démarche importante car les résultats obtenus dépendent fortement de la qualité de l'échantillon. Dans cette section, sont présentés les appareils et les démarches à suivre pour la préparation des échantillons.

### **III.2.a. Préparation de la dimension des échantillons**

Une fois que le matériau massif est obtenu, il faut découper les échantillons avec les dimensions souhaitées pour les essais mécaniques ou pour les observations. Pendant la découpe, les demandes suivantes sont nécessaires : une surface bien plane sans perturbation, aucun échauffement ni aucune modification de la microstructure. Une scie à fil diamanté de diamètre 0.3mm de marque ESCIL, modèle W3000, permet une découpe précise de l'échantillon sans introduire d'écrouissage dans le matériau. Cette méthode de découpe est par exemple utilisée dans le cadre des essais de compression lorsqu'il s'agit d'obtenir un échantillon parallélépipédique de dimension  $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ .

Dans quelque cas de découpes très précises de l'échantillon une épaisseur très mince est nécessaire, la découpe par électroérosion est préconisée. Par exemple, les éprouvettes utilisées pour les essais de cisaillement sont découpées de manière à avoir les dimensions suivantes : 30mm de longueur, 18 mm de largeur et l'ordre de 1 mm d'épaisseur. Pour des essais dynamiques, des cylindres de 21 mm de longueur sont aussi découpés à l'aide de cette méthode.

### **III.2.b. Préparation de la surface**

L'état de surface est très important quand on fait des observations. Les moyens utilisés pour l'observation sont la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'EBSD (Electron Back Scattering Diffraction). Le faciès de rupture peut-être observé directement au MEB sans préparation particulière.

Dans le cas d'observations au MEB, la surface nécessite un polissage mécanique avec des papiers abrasifs en SiC, de granularité décroissante (du grade 1200 au grade 2400) pour obtenir la surface la plus fine. On observe ainsi les échantillons avant et après déformation.

Certaines observations (comme celles réalisées en EBSD) nécessitent un polissage électrolytique faisant ressortir les grains. Un équipement de type LectroPol-5 chez Struers est utilisé. A chaque matériau est associé un type de polissage électrolytique. Dans les cas du Nickel et de l'aluminium, une solution A2 (solution acide) est utilisée. Les paramètres à appliquer se trouvent dans la base de données pour les différents matériaux.

### **III.2.c. Préparation spécifique pour le MET**

Les échantillons pour le MET (microscopie électronique à transmission) nécessitent une démarche de préparation spécifique car son épaisseur doit être très mince pour être transparent aux électrons. L'épaisseur de la zone observable ne doit pas dépasser la centaine de nanomètres. Pour aboutir à cela, plusieurs étapes avec des techniques particulières sont détaillées ici pour préparer l'échantillon MET:

Des lames minces de 1 mm d'épaisseur, obtenues par découpage du matériau au fil diamant, sont amincies jusqu'à une épaisseur d'environ 80 $\mu$ m par polissage mécanique. Pour cela, une polisseuse Struers (Modèle LaboPol 21) est utilisée. Après cela, ces lames des pastilles de 3 mm de diamètre à l'aide d'un «disk punch» sont récupérées. Un «dimple grinder», de marque GATAN (modèle 656), est utilisé pour creuser une cuvette et ainsi atteindre une épaisseur de 20  $\mu$ m. La dernière étape consiste à obtenir une épaisseur de l'ordre de 100 nm pour que le faisceau d'électrons du MET puisse traverser la pastille. Pour cela l'amincisseur ionique PIPS (Precision Ion Polishing System) de marque GATAN (modèle 691) est utilisé. Le principe de ce dernier est le suivant : les ions obtenus par l'interaction entre des électrons et un gaz (Argon) sont accélérés et condensés. Ceux-ci viennent bombarder, avec un certain angle d'incidence, la surface de la pastille jusqu'à creuser un trou. On arrête la procédure lorsque l'on observe un petit trou grâce à une caméra numérique connectée à un écran. L'observation se fait donc au bord de ce trou où l'épaisseur est assez faible pour permettre au faisceau d'électrons du MET de traverser l'échantillon. Le choix de l'angle entre la direction des ions et la pastille se fait de manière à obtenir la plus grande zone d'observation. Dans le cas de notre étude, un angle de 7° a été choisi ainsi qu'une tension de 5keV.

La méthode de polissage par l'amincisseur ionique convient aux matériaux à grains ultrafins. Pour les matériaux à grains conventionnels, on applique un polissage électrochimique pour obtenir le trou. Ce dernier ne convient pas aux grains ultrafins car ceux-ci sont très réactifs et les joints sont attaqués préférentiellement.

### **III.2.d. Le cas des poudres**

Pour des observations en MET de nanopoudres, la préparation consiste à diluer celles-ci dans de l'éthanol sous ultrasons. On prélève ensuite à l'aide d'une pipette pasteur une goutte que l'on dépose sur une grille de carbone cuivrée de 3mm de diamètre. C'est sur cette dernière que l'on observe les poudres au MET. Pour les observations au MEB (pour les poudres de taille supérieure à 200nm), un simple dépôt sur une pastille adhésive est suffisant.

### III.3. Technique de caractérisation

Cette partie sur les techniques de caractérisation a pour but de décrire tous les outils et les méthodes permettant de déterminer les microstructures (à l'échelle locale) ainsi que les propriétés mécaniques (l'échelle macroscopique) des matériaux. La compréhension de la microstructure permet l'interprétation du comportement mécanique des matériaux.

#### III.3.a. Mesure de la densité

Le principe de mesure de la densité se base sur le Principe d'Archimède : « Quand un corps qui est immergé dans un liquide, il subit une poussée verticale. Cette dernière est juste égale à la force pondérale du liquide déplacé. Cette force ascensionnelle agit verticalement vers le haut ».

La densité de l'échantillon est calculée par la formule  $\rho = \frac{A}{A-B} \rho_0$ . Avec A, B,  $\rho_0$  étant respectivement le poids de l'échantillon dans l'air, le poids de l'échantillon dans le liquide de mesure, la densité du liquide de mesure. La détermination des deux premières grandeurs se fait à l'aide d'un système de balance KERN ALS/PLS-A01. La troisième valeur dépendante de la température est répertoriée dans le fascicule fourni avec l'appareil.

#### III.3.b. Microscopes

Pour caractériser nos matériaux, différents moyens étaient à notre disposition. Pour mettre en évidence les microstructures, avant et après déformation, nous avons observé nos échantillons à l'aide de différents microscopes électroniques (MEB, EBSD, MET) et nous les avons également passé en DRX. En effet la microstructure joue un rôle important dans le comportement mécanique, notamment la taille des grains et sa distribution. Dans les paragraphes suivants, sont détaillées les informations que l'on a pu tirer des différents appareils utilisés.

Le MEB nous a permis d'observer les états de surface des échantillons. Le MEB utilisé au sein du LPMTM est un MEB LEO S360, équipé d'un système EBSD qui nous a permis de déterminer la structure cristallographique, les orientations des différents grains, les désorientations aux joints de grains ou encore d'obtenir une estimation de la taille moyenne

des grains. Pour cette dernière information, on parle d'estimation car la résolution de l'appareil ne permet pas de compter les grains de taille inférieure à 150 nm environ. Quant à la désorientation de joints de grains, elle nous permet de savoir s'il y a prédominance de grains ou de sous grains dans le matériau, par exemple. Enfin le MET permet d'observer la microstructure interne du matériau. On peut mettre en évidence la présence de dislocations ou de macles. Il permet également lorsque les grains sont très petits et donc difficilement observables au MEB de déterminer la taille des grains et déterminer une distribution plus précise que celle obtenue avec l'EBSD. Pour cela on réalise un traitement de l'image qui nous permet de mesurer l'aire de chaque grain. On en déduit donc le diamètre du grain par la formule  $d = \sqrt{(4.A)/\pi}$ . Le MET utilisé au LPMTM est un Jeol 2010 sur lequel on peut atteindre un grossissement de 1 500 000.

La DRX permet quant à elle de déterminer la structure cristallographique, de mettre en évidence une texture (si elle est présente), de calculer la taille des cristallites par la formule de Debye - Scherrer ou encore de déterminer la densité de dislocations ( $\rho$ ) ou de défauts plans comme les macles ( $\beta$ ) dans le matériau. On peut également en déduire la distribution de la taille des grains par l'analyse de l'élargissement des pics de diffraction. Cette analyse est basée sur la méthode CMWP (pour Convolutional Multiple Whole Profile en anglais) [Ribarik *et al.*,2004]. Dans cette méthode, la taille moyenne du cristallin est calculée par  $\langle d \rangle = m \exp(2.5\sigma^2)$ . Où  $m$  et  $\sigma$  représentent respectivement la valeur moyenne et la variance de la distribution de la taille du cristallin. Nous avons pu réaliser les mesures dans le cadre d'une collaboration avec des collègues Hongrois à Budapest (Dr J. Gubicza) à l'aide d'un diffractomètre  $\theta - 2\theta$  haute résolution avec le générateur Nonius, FR591 en utilisant le rayonnement Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ).

### III.3.c. Caractérisation mécanique

Le but de cette section est de citer les techniques pour déterminer le comportement mécanique local et global du matériau.

#### a. Nanoindentation

La nanoindentation est une technique permettant la détermination de la dureté et du module d'élasticité d'un matériau par l'enfoncement d'une pointe en diamant. Celle-ci

s'enfonce dans le matériau par une force appliquée (F), et crée une surface de contact sur le matériau (S).

La force et la surface de contact permettent de calculer la dureté par la formule:  $H = \frac{F}{S}$ .

Dans le cadre de cette thèse, la nanoindentation est effectuée au moyen d'un nanoindenteur UMIS équipé d'une pointe Berkovich en diamant de forme pyramidale à base triangulaire (à Budapest, Hongrie). La force maximale est de 2mN. La vitesse de l'indentation est de 0,15 mN/s. On peut choisir le nombre de points à examiner par une matrice de points sur la surface de l'échantillon.

L'avantage de la nanoindentation est de pouvoir évaluer les propriétés mécaniques des films minces car la profondeur de pénétration est de l'ordre de quelques micromètres.

#### **b. Dispositif de compression quasi statique**

La machine de compression/traction utilisée pour nos études est de marque Instron (modèle 1195) (Figure III-7). Grâce à cette machine, nous avons pu réaliser différents essais de compression (pour des raisons de tailles des échantillons) à différentes vitesses de déformation. Le déplacement est mesuré par un palpeur fixé au bâti de la machine. La force appliquée est mesurée à l'aide d'un capteur de force. L'acquisition des données est réalisée par un programme développé sous Labview permettant de suivre en temps réel l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation. Les trois données comprenant le temps, la force et le déplacement sont sauvegardées pour un post-traitement.



*Figure III-7. Appareil de compression*

## Références

Billard S. Elaboration et caractérisation de matériaux nanocristallins obtenus par compaction isostatique à chaud. Université de Paris XIII. 2004.

Rizkallah C. Développement and mise en oeuvre d'un système de conduite avancée pour le procédé de compaction isostatique à chaud. Université Paris XIII. 1999.

Yamazaki K., Risbud S.H., Aoyama. H., Shoda K.. Pas (plasma activated sintering): transient sintering process control for rapid consolidation of powders. *Journal of Materials Processing Technology* (1996) **56**: pp. 955-965.

Tokita M.. Trends in advanced sps spark plasma sintering systems and technology. *J. Soc. Powder Technol. Jpn.* (1993) **30**: pp. 790-804.

Khor K. A., Yu L. G., Andersen O. & Stephani G.. Effect of spark plasma sintering (sps) on the microstructure and mechanical properties of randomly packed hollow sphere (rhs) cell wall. *Materials science & engineering. A* (2003) **356**: pp. 130-135.

Taylor GF. Us patent, n° 1 896 854. (1933) : .

Inoue K. Us patent, n° 3 241 956. (1966) : .

Ribarik G, Gubicza J & Ungar T. Correlation between strength and microstructure of ball-milled al-mg alloys determined by x-ray diffraction. *Materials Science and Engineering A* (2004) **387-389**: pp. 343-347.



## Liste des figures

Figure III-1. Capsule (et sa coupe) utilisée au laboratoire LPMTM: état avant (A) et après (B) CIC [Billard,2004] .....	46
Figure III-2. Schéma de l'équipement interne .....	46
Figure III-3. Schéma du dilatomètre .....	46
Figure III-4. Cycle de CIC .....	47
Figure III-5. Vue d'ensemble du dispositif SPS à la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) au CIRIMAT-Toulouse (à gauche), chambre de traitement (à droite) et enceinte (en bas) .....	48
Figure III-6. Principe du SPS (Site internet de PNF2 : <a href="http://pnf2.dr14.cnrs.fr/PNF2">http://pnf2.dr14.cnrs.fr/PNF2</a> ).....	49
Figure III-7. Appareil de compression .....	55

## Chapitre IV. Nickel élaboré par métallurgie des poudres : microstructures et propriétés mécaniques.

Chapitre IV. Nickel élaboré par métallurgie des poudres : microstructures et propriétés mécaniques.....	58
IV.1. Elaboration des matériaux <i>mgf</i> .....	60
IV.1.a. Les poudres de nickel initiales.....	60
IV.1.b. Composition de la poudre.....	62
IV.2. Matériaux consolidés – Nickel unimodal.....	64
IV.2.a. Etat initial.....	64
a. Description du matériau.....	64
b. Composition chimique et caractérisation de la couche oxyde.....	66
c. Microstructures.....	68
d. Texture cristallographique.....	73
IV.2.b. Propriétés mécaniques et mécanismes de déformation en compression.....	74
a. Essai de compression sur les échantillons élaborés par CIC.....	74
b. Essai de compression sur les échantillons élaborés par SPS.....	75
c. Evolution de la microstructure suite aux essais de compression.....	76
Aspects Macroscopiques.....	76
Aspect microscopique de la déformation.....	80
IV.2.c. Sensibilité à la vitesse de déformation.....	84
IV.2.d. Loi de Hall-Petch.....	85
IV.2.e. Conclusions.....	86
IV.3. Nickel bimodal.....	87
IV.3.a. Microstructure initiale.....	87
a. Description du matériau.....	87
b. Caractéristiques microstructurales.....	88
Caractérisation par DRX.....	88
Observation en MET.....	89

Observation en EBSD .....	89
IV.3.b. Propriétés mécaniques.....	95
a. Essais de compression .....	95
b. Propriétés mécaniques locales par nanoindentation.....	95
IV.3.c. Microstructure à l'état déformé.....	97
IV.3.d. Mécanismes de déformation .....	98
IV.3.e. Conclusions .....	101
IV.4. Discussion de la partie expérimentale.....	102
IV.5. Conclusions générale de la partie expérimentale.....	107

## **IV.1. Elaboration des matériaux *mgf***

### **IV.1.a. Les poudres de nickel initiales**

Les matériaux étudiés dans la présente étude l'ont été essentiellement par métallurgie des poudres (CIC et SPS) à partir de poudres commerciales de Ni (nanopoudre pour les matériaux *mgf* et mélange de nanopoudre-NP et de poudre conventionnelle-PC pour les matériaux à microstructure bimodale)

Les NP sont synthétisées par la méthode dite d'électroexplosion de fibres (EEW pour Electro-explosion of Wire en anglais) et fournies par la société Argonide [Kwon *et al.*,2001], [Tepper,1998]. La méthode permet d'obtenir des particules ayant une forme sphérique et dont la structure peut être mono ou polycristalline [Billard,2004]. En outre, les particules de poudre contiennent des macles dont le pourcentage déterminé par DRX est de l'ordre de 2-3%. Différentes tailles de particules peuvent être obtenues par cette méthode. Dans le cadre de notre travail deux tailles moyennes de nanopoudres de 50 et 100 nm ont été utilisées. La Figure IV-1 montre les caractéristiques de la poudre NP de 100 nm. Il faut cependant noter qu'en réalité il existe une hétérogénéité de microstructure de la poudre qui se traduit par la présence de particules micrométriques pouvant atteindre la dizaine de microns. Ces particules micrométriques jouent un rôle important dans les mécanismes de déformation du matériau massif comme nous le verrons un peu plus tard.

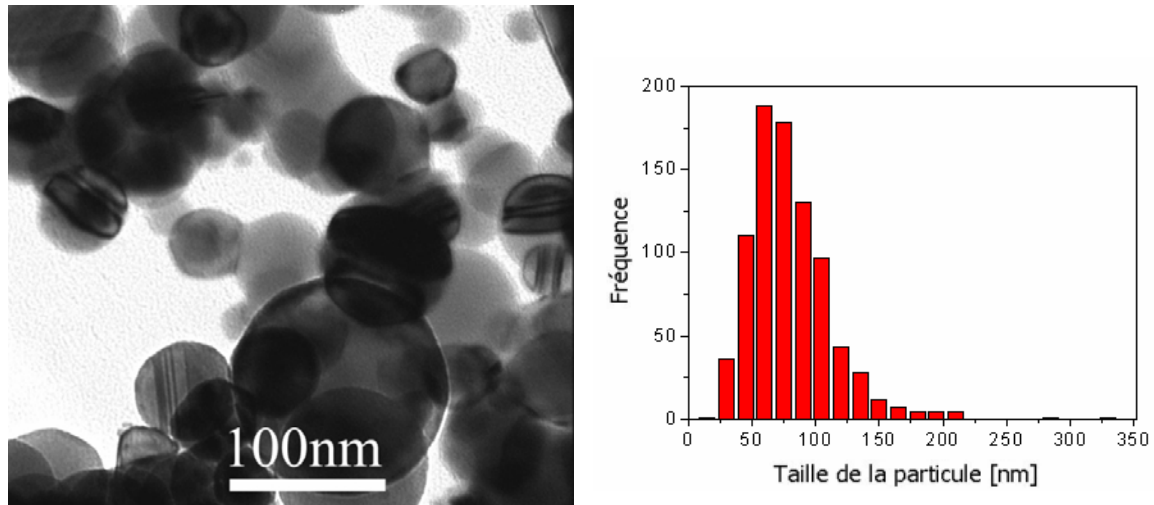


Figure IV-1. Image MET de la poudre 100nm (a) et sa distribution de taille des particules (b).

Les poudres PC produites de manière plus conventionnelle sont agglomérées en amas de taille moyenne de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ , la taille moyenne des particules dans l'amas étant de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ . Les caractéristiques microstructurales de cette dernière sont illustrées par la Figure IV-2.

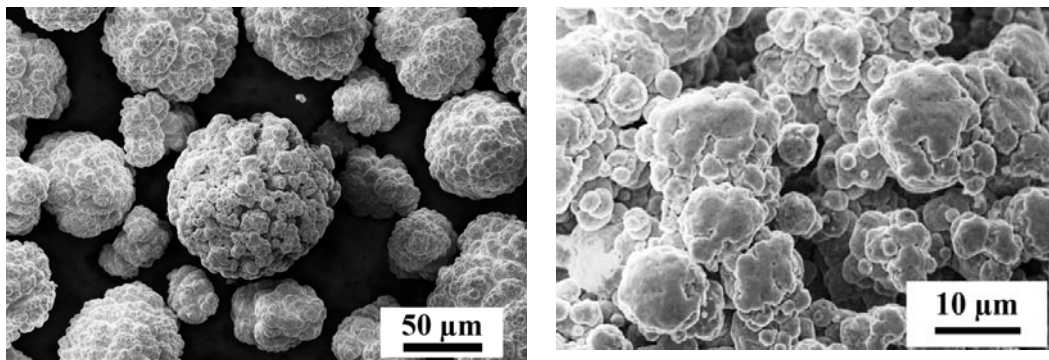


Figure IV-2. Deux vues différentes de la poudre PC de Nickel. Voir détails dans le texte.

Comme dit plus haut, des matériaux massifs possédant une microstructure bimodale en terme de taille des grains ont été également élaborés par incorporation d'une fraction contrôlée de la poudre PC dans les poudres NP. Les résultats seront présentés dans la section consacrée.

### IV.1.b. Composition de la poudre

Afin de déterminer la composition chimique de la poudre de Ni, nous avons réalisé une analyse semi quantitative par la spectrométrie d'émission au plasma (ICP/OES) au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique (CECM) de Vitry-sur-seine. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV-1.

Elements	Ni	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Si	Totale impuretés
NP-50 nm	base	824±15	485±10	434±8	926±10	93±3	<10	<10	2762
PC	base	115±3	93±3	20,9±0,5	199±3	32±2	<6	<10	460

Tableau IV-1. Composition chimique obtenue par ICP, résultats en µg/g.

En comparant le pourcentage d'impuretés de la poudre NP avec celle de la poudre PC, on constate que dans le cas présent, la poudre PC a une pureté plus élevée que la poudre NP. De fait, à cause de la réactivité très importante de la poudre NP, celle-ci se couvre d'une couche d'oxyde au contact de l'air comme le montre la Figure IV-3. Ce qui va avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques comme nous le verrons par la suite.

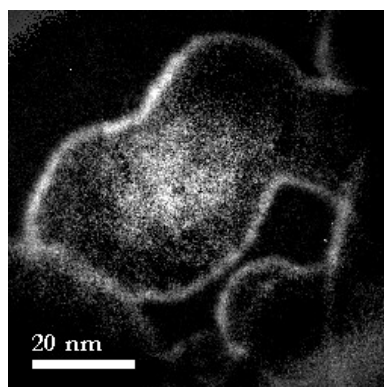


Figure IV-3. Observation en imagerie filtrée (EFTEM) de la présence de la couche d'oxyde formant un squelette autour des particules de Ni.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) présentés dans les Figure IV-4 et Figure IV-5 ont été réalisés sur des poudres NP respectivement de 50 et 100 nm exposées à l'air pendant un temps relativement court (inférieur à 5 minutes). On observe la présence de pics supplémentaires à ceux du nickel et qui correspondent à la phase oxyde NiO. Le rapport

entre les intensité des pics  $I_{NiO}/I_{Ni}$  aux angles  $2\theta = 37,4^\circ$  et  $44,6^\circ$  respectivement est de l'ordre de 0,5% pour la poudre 100 nm et 1,2% pour la poudre 50 nm.

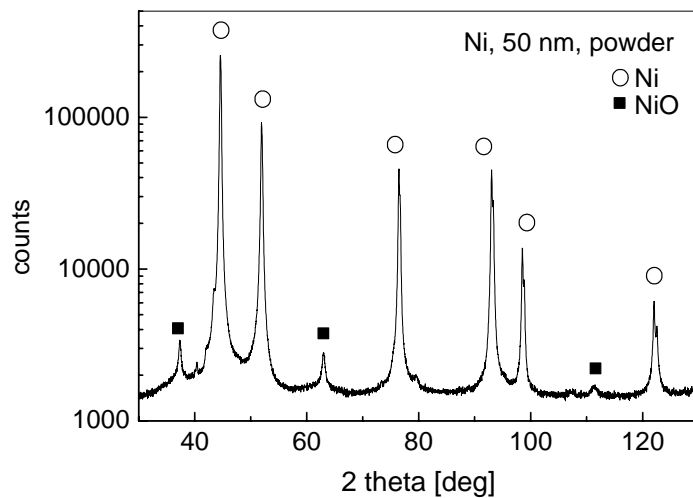


Figure IV-4. Diagramme de DRX de la poudre 50 nm

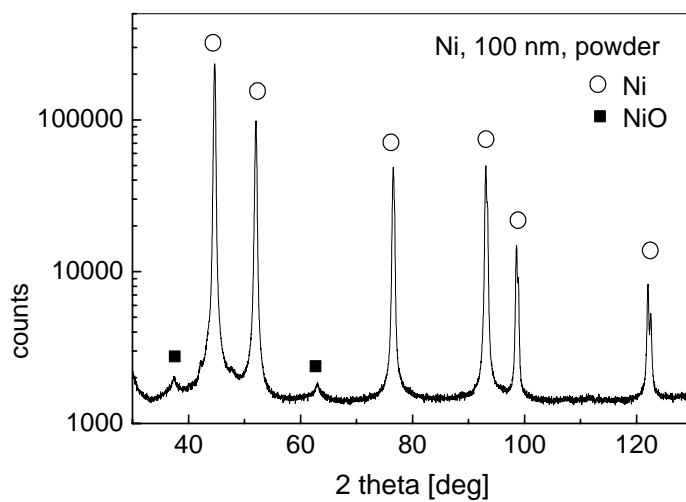


Figure IV-5. Diagramme de DRX de la poudre 100 nm

## **IV.2. Matériaux consolidés – Nickel unimodal**

Rappelons que les matériaux sont obtenus par consolidation sous CIC et SPS. Ces procédés sont décrits dans le chapitre III. Dans cette section, nous détaillons les caractéristiques microstructurales des matériaux ainsi élaborés, nous décrivons leur comportement suites aux sollicitations mécaniques auxquelles ils ont été soumis ainsi que les évolutions microstructurales associées. Par soucis de clarté, nous avons choisi de présenter d'un seul tenant, le comportement de chaque matériau.

### **IV.2.a. Etat initial**

#### **a. Description du matériau**

Les matériaux Ni a microstructures unimodales, ils ont été élaborés à partir de trois types de poudres. La première ayant une taille moyenne des particules de 50 nm (NP50), la seconde de 100 nm (NP100) et la troisième représente une poudre contenant des particules de tailles micrométriques (PC5). Dans la notation entre parenthèses ci-dessus, les lettres indiquent la nature de la poudre (NP ou PC) et la suite de chiffres (ou le chiffre qui suit) indique la taille moyenne des particules de la poudre exprimée en nanomètres pour les poudres NP et en  $\mu\text{m}$  pour la poudre PC. Le dispositif de CIC décrit dans le chapitre III, est utilisé pour densifier la poudre de nickel. La vitesse de montée et de descente en température est de  $375^\circ\text{C}/\text{heure}$ . Cette valeur est proposée initialement dans le travail de [Billard,2004]. Les autres conditions comme la température ( $T_p$ ), la pression ( $P_p$ ) et le temps ( $t_p$ ) de palier au cours du cycle de CIC sont données dans le Tableau IV-2. La densité du matériau massif déterminée par la méthode d'Archimède (Cf chapitre III) permet d'estimer la porosité et la quantité d'oxyde résiduelle. La présence de la porosité et de la phase d'oxyde tend à diminuer la densité du matériau. Pour le nickel la valeur théorique de la densité est de  $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ . La densité relative correspond au rapport entre la densité du matériau obtenue et sa densité théorique. On constate que la densité relative des matériaux CIC élaborés à partir des poudres NP est inférieure à celle du matériau élaboré à partir de la poudre PC. D'une façon générale, pour ce procédé et pour les conditions expérimentales appliquées ici, plus la taille des particules est faible, moins la densité est élevée.



	Méthode	Poudre initiale [nm]	Conditions			$\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	Densité relative [%]
			T <sub>p</sub> [°C]	P <sub>p</sub> [MPa]	t <sub>p</sub> [min]		
<i>mgf50CIC</i>	CIC	NP50	650	216	90	7,97	90,00
<i>mgf100CIC</i>	CIC	NP100	700	140	150	8,51	95,64
<i>mgc5CIC</i>	CIC	PC5	700	160	150	8,73	98,09

Tableau IV-2. Les conditions d'élaboration et densité après CIC.

	Méthode	Poudre initiale [nm]	Conditions			$\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	Densité relative [%]
			T <sub>p</sub> [°C]	P <sub>p</sub> [MPa]	t <sub>p</sub> [min]		
<i>mgf50SPS</i>	SPS	NP50	500	150	1	8,40	94,47
<i>mgf100SPS</i>	SPS	NP100	500	150	1	8,50	95,53
<i>mgfAB959</i>	SPS	NP100	500	100	4	8,37	94,00
<i>mgfAB960</i>	SPS	NP100	500	100	2	8,61	96,75
<i>mgc5SPS</i>	SPS	PC5	550	150	1.5	-	-

Tableau IV-3. Les conditions d'élaboration et densité après SPS.

Le Tableau IV-3 résume les conditions d'élaboration et la densité des matériaux massifs obtenus par SPS. Ici, on constate que la densité relative varie entre 94 et 96% pour les poudres NP. Les matériaux *mgfAB959* et *mgfAB960* diffèrent de *mgf100SPS* que par le temps de palier et la pression de palier lors de l'élaboration. Enfin, les matériaux SPS sont des disques de 3 mm d'épaisseur et 50 mm de diamètre (Figure IV-6).

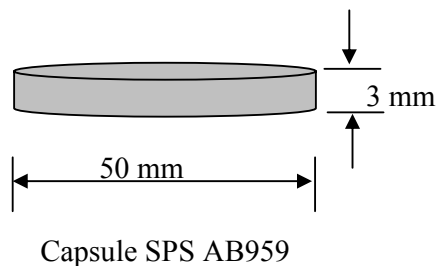


Figure IV-6. Géométrie des échantillons massifs obtenus par SPS.

### b. Composition chimique et caractérisation de la couche oxyde

Le Tableau IV-4 donne la composition chimique de certains des matériaux massifs élaborés par les deux procédés CIC et SPS à partir des poudres NP.

Eléments	Ni	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	S	Si	Total impuretés
mgf50SPS	base	193±4	174±4	140±4	273±4	8,5±3	<5	<5	789
mgf100SPS	base	564±10	96±3	79 ±3	366±4	24±1	<8	<10	1129
mgf100CIC	base	4687±52	103±2	618±5	524±9	15±1	<6	<6	5947

Tableau IV-4. Composition chimique obtenue par ICP, résultats en µg/g

Par ailleurs, des analyses DRX, effectuées sur les matériaux massifs indiquent, comme dans le cas de la poudre initiale exposée à l'air, la présence de pics de la phase oxyde, NiO. Les diagrammes de DRX correspondant sont présentés dans les Figure IV-7 à 9 respectivement pour les matériaux *mgf100CIC* et *mgf100SPS* et *mgf50SPS*. On constate que l'intensité des pics correspondant à la phase NiO est plus forte pour le matériau *mgf50SPS*.

Les rapports entre les intensités des pics NiO et Ni aux angles  $2\Theta=37,4^\circ$  et  $44,6^\circ$  ont été calculés et sont donnés dans le Tableau IV-6. Il faut noter que ce rapport ne donne pas directement le pourcentage de la phase NiO dans l'échantillon. Il est simplement proportionnel à la fraction volumique de phase NiO dans le matériau. Selon l'analyse, on trouve le rapport  $I_{NiO}/I_{Ni}$  égal à 0,5% pour le matériau *mgf100CIC* et égal à 0,9% pour par le matériau *mgf100SPS*. Dans le cas du matériau *mgf50SPS* élaboré à partir de la poudre 50 nm, ce rapport est de 1,5%.

Si on compare avec les poudres initiales, on constate que les proportions d'oxyde dans le matériau massif sont identiques à celles de la poudre initiale dans le cas de la CIC alors que cette proportion augmente considérablement dans le cas des matériaux SPS, avec toutefois une différence en fonction de la taille initiale des particules. Cette évolution est due essentiellement à la manipulation de la poudre tout au long du procédé de compactage. En effet, dans le cas de la CIC, les poudres sont manipulées dans une boîte à gants pendant l'étape de remplissage de la capsule. Ce qui n'a pas été le cas pour SPS. En effet, au moment où les capsules ont été réalisées le site de Toulouse (Plate forme National de Frittage flash) ne disposait pas de boîte à gants. Les ampoules contenant la poudre sont donc brisées à l'air, ce

qui met la poudre au contact de l'air, même si le remplissage des capsules qui suit se fait dans un laps de temps relativement court.

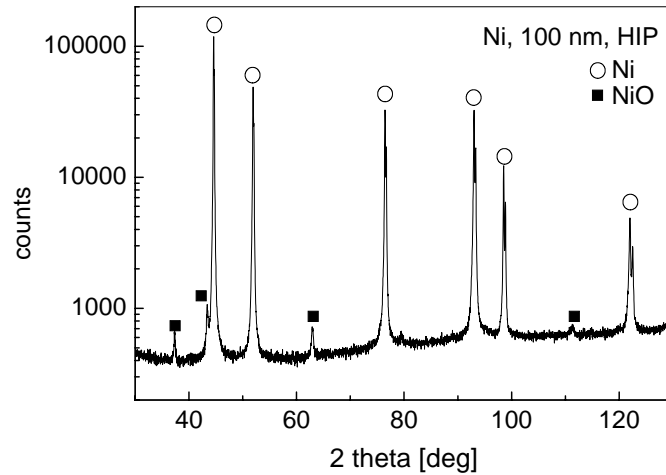


Figure IV-7. Diagramme de DRX du matériau mgf100CIC

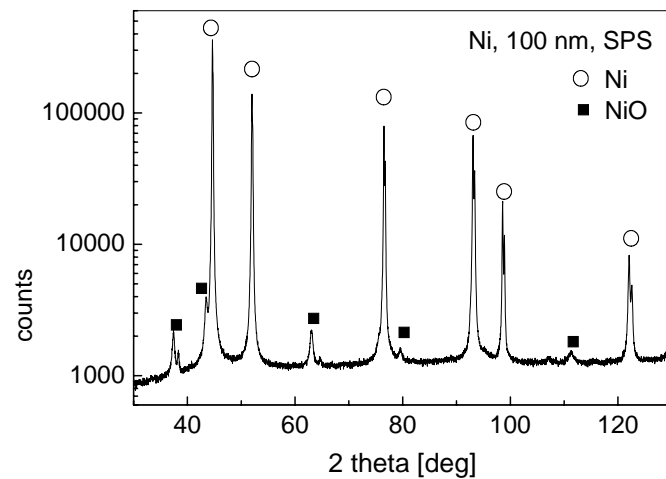


Figure IV-8. Diagramme de DRX du matériau mgf100SPS

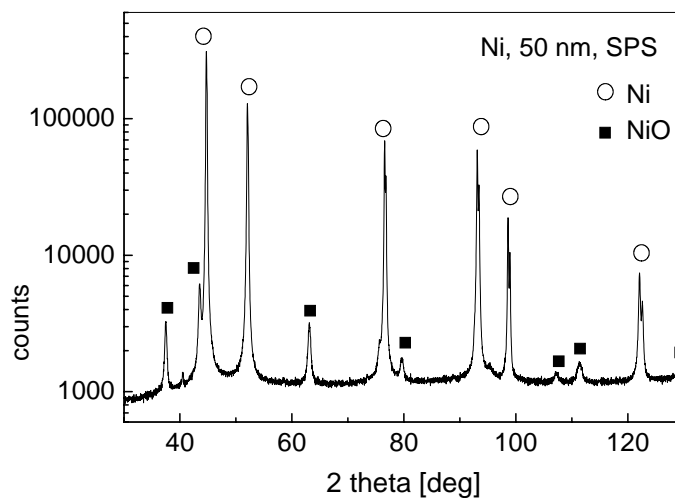


Figure IV-9. Diagramme de DRX du matériau *mgf50SPS*

### c. Microstructures

Les Figure IV-10 et Figure IV-12 montrent respectivement des observations en MET des échantillons consolidés à partir des poudres NP par CIC et SPS. Les principales caractéristiques de la microstructure des matériaux obtenus sont: (i) des grains équiaxes, (ii) une faible densité de dislocations (iii) la présence de nombreuses macles.

Des études statistiques sur environ 300 grains ont été réalisées à partir des images MET pour déterminer la distribution et la taille moyenne des grains.

Le matériau *mgf50CIC* présente une taille moyenne des grains de 333 nm. Cette taille est environ 7 fois supérieure à celle de la poudre initiale. Cependant, avec une taille moyenne des grains de 250 nm, le matériau *mgf50SPS* présente une augmentation de la taille des grains de l'ordre de 5 par rapport à la poudre initiale. Les matériaux *mgf100CIC* et *mgf100SPS* ont respectivement les tailles moyennes des grains de l'ordre de 400 et 300 nm. Elles sont de 4 et 3 fois supérieures à celles de la poudre initiale.

D'une façon générale, les tailles moyennes de grains obtenues après consolidation par SPS sont plus faibles que celles des matériaux issus de la CIC. La différence de la taille moyenne des grains peut être expliquée par les paramètres de consolidation (pression, temps et températures) différentes dans les deux méthodes de consolidation, mais aussi, certainement, par la phase oxyde dont la présence pourrait bloquer le mouvement des joints de

grains, limitant ainsi la croissance. Les observations sont résumées dans le Tableau IV-5 ci-dessous.

échantillons	Taille moyenne des grains (MET)	Facteur multiplicatif
<i>mgf50SPS</i>	250	5
<i>mgf100SPS</i>	294	3
<i>mgfABSPS959*</i>	306	3
<i>mgfABSPS960*</i>	318	3
<i>mgf50CIC</i>	333	7
<i>mgf100CIC</i>	403	4

Tableau IV-5. Grossissement de la taille moyenne des grains après CIC et SPS. Les matériaux avec (\*) ont été élaborés par SPS à partir de la poudre NP100 dans des conditions (stockage, tps de palier et pression de palier) différentes du matériau *mgf100SPS*.

Les distributions de la taille des grains des matériaux CIC et SPS sont présentées dans les Figure IV-11 et Figure IV-13 respectivement. D'une façon générale, on observe une hétérogénéité de taille des grains dans tous les matériaux quelque soit leur mode d'élaboration, conduisant à des distributions de type lognormal.

La valeur moyenne ( $\bar{x}$ ), la variance ( $\sigma$ ) de la distribution de la taille des cristallites, la densité des dislocations ( $\rho$ ) et la probabilité des macles ( $\beta$ ), déterminées par l'analyse de l'élargissement des pics de diffraction selon la méthode CMWP décrite au chapitre III, sont données dans le Tableau IV-6. On constate notamment que la taille moyenne des grains déterminées par MET est beaucoup plus grande que celle donnée par la DRX qui elle mesure en fait la taille des domaines cohérents de diffraction. Un rapport de l'ordre de 6 entre les deux types de mesures a été également rapporté par Zhilyaev et al. [Zhilyaev *et al.*,2008]. En outre la densité de dislocations est de l'ordre de  $10^{14} \text{ m}^{-2}$ . Ce qui est en accord avec la quasi absence de dislocations dans les grains observées au MET.

échantillons	$D_{MET}$ [nm]	$x$ [nm]	$\sigma$	$\rho$ [ $10^{14} \text{ m}^{-2}$ ]	$I_{NiO}/I_{Ni}$ [%]	$\beta$ [%]
mgf50SPS	250	105	0,34	3,7	1,5	0,25
mgf100SPS	294	94	0,44	$5,1 \pm 0,5$	$0,9 \pm 0,1$	$0,29 \pm 0,03$
mgf50CIC	333	-	-	-	-	-
mgf100CIC	403	116	0,27	$5,6 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	$0,32 \pm 0,03$

Tableau IV-6. Les paramètres de la microstructure obtenue par l'analyse de l'élargissement des pics de DRX.

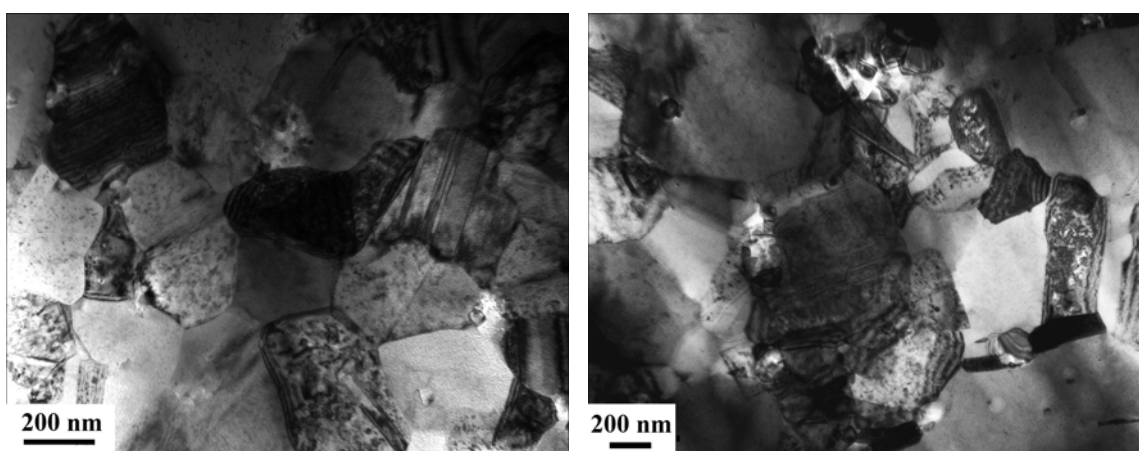


Figure IV-10. Images MET des matériaux mgf50CIC (à gauche) et mgf100CIC (à droite).

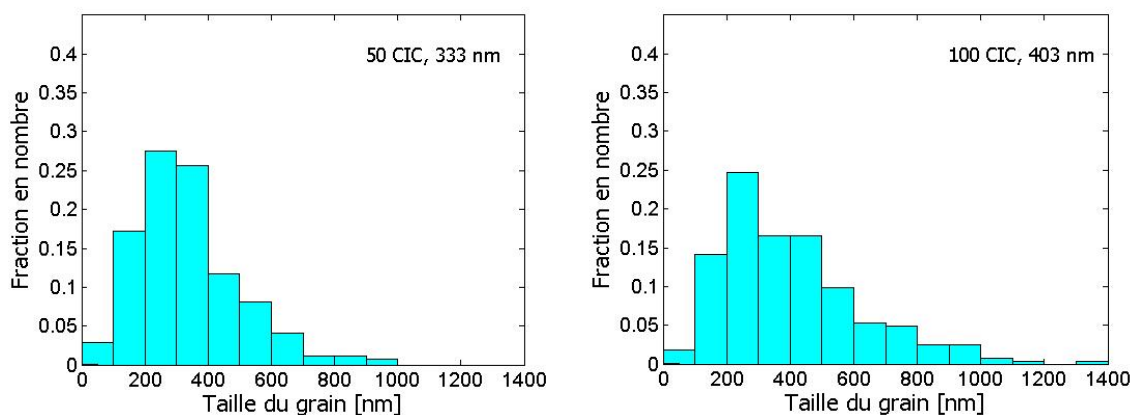


Figure IV-11. Distributions en nombre de la taille des grains des matériaux mgf50CIC (à gauche) et mgf100CIC (à droite).

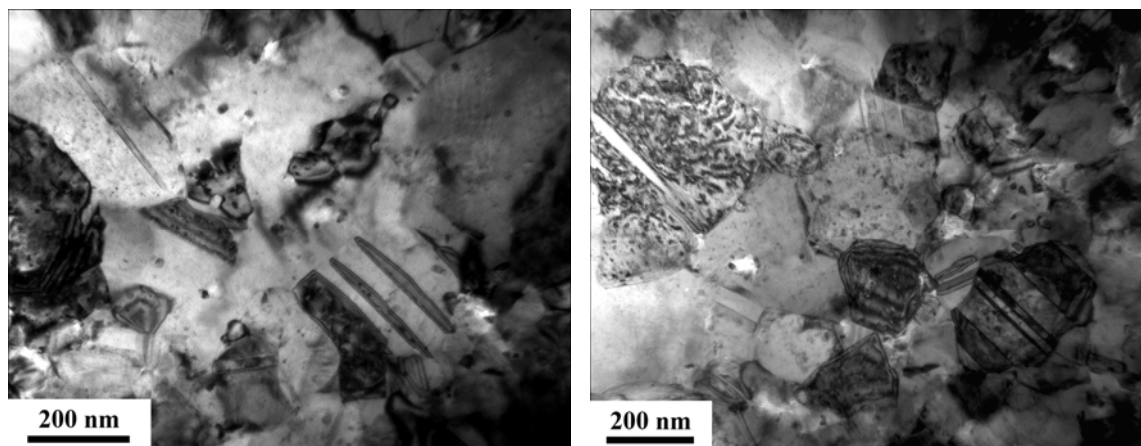


Figure IV-12. Images MET des matériaux mgf50SPS (à gauche) et mgf100SPS (à droite)

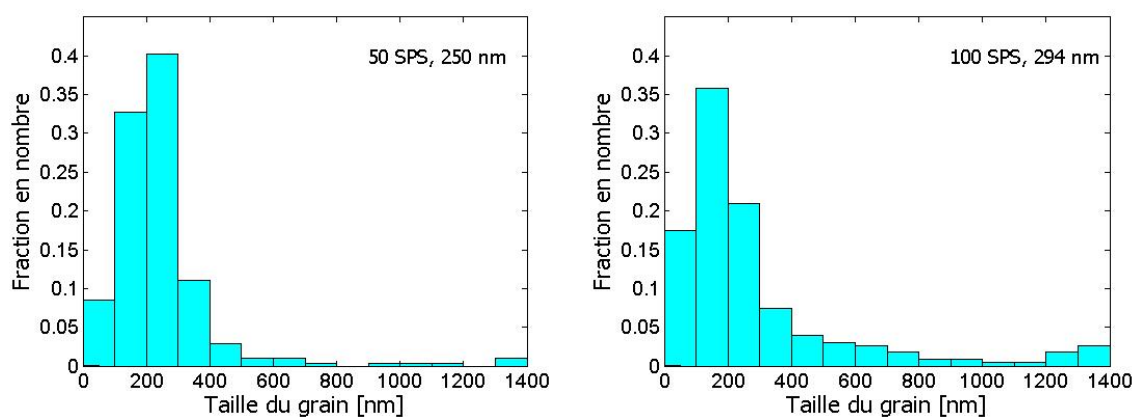


Figure IV-13. Distributions en nombre de la taille des grains des matériaux mgf50SPS (à gauche) et mgf100SPS (à droite)

Nous avons également cherché à caractériser les macles de croissances présentes dans la microstructure. Pour cela, nous avons réalisé une étude statistique pour en déterminer les caractéristiques comme par exemple les distributions de leur longueur ( $l$ ), de leur largeur ( $t$ ). La surface des macles, considérée comme ayant une forme rectangulaire, peut être calculée par le produit  $t \times l$ . Nous déduisons alors la densité des macles (en surface)  $\beta^*$  calculée comme le rapport entre la somme des surfaces des macles trouvées et la surface totale examinée. Figure IV-14 présente la distribution des largeurs et longueurs des macles des matériaux SPS. Les résultats de l'analyse sont résumés dans le Tableau IV-7.

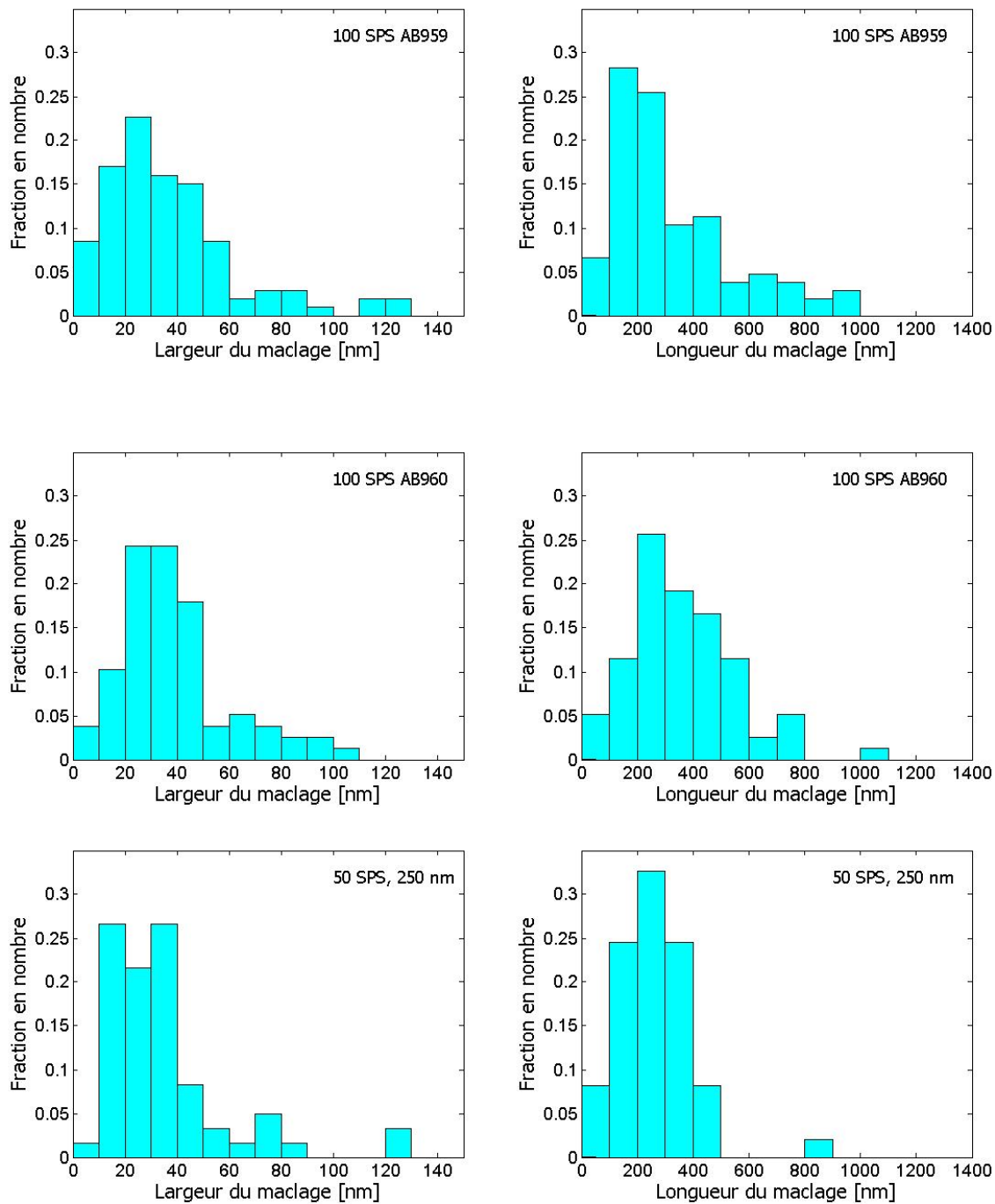


Figure IV-14. Caractéristiques des macles des matériaux SPS (*mgfABSPS959*, *mgfABSPS960*, *mgf50SPS*). Distributions de la largeur et de la longueur des macles déterminées par MET.



	$\beta^*$ [%]	$t_{moy}$ [nm]	$l_{moy}$ [nm]
<i>mgf50SPS</i>	1,18	35	278
<i>mgf100SPS</i>	1,54	30	426
<i>mgfABSPS959</i>	1,32	38	377
<i>mgfABSPS960</i>	0,89	39	387

Tableau IV-7. Données caractéristiques des macles dans les matériaux SPS: la densité du maillage par MET ( $\beta^*$ ), la largeur moyenne du maillage ( $t_{moy}$ ), la longueur moyenne du maillage ( $l_{moy}$ ).

#### d. Texture cristallographique

Comme attendu, les analyses EBSD montrent que les échantillons massifs élaborés par CIC et SPS présentent une texture aléatoire. Le même résultat est obtenu dans le cas de l'aluminium élaboré par CIC [Billard,2004].

**En résumé** l'analyse microstructurale des matériaux *mgf* élaborés par CIC et SPS montre les caractéristiques suivantes :

- Densité relative supérieure à 90%
- Présence d'une phase NiO (proportion élevée pour le SPS et aux faibles tailles de grains)
- Grains équiaxes, tailles moyennes dans le domaine submicronique
- Distribution lognormale de la taille des grains
- Faible densité de dislocations intragranulaires,
- présence de nombreuses nanomacles d'élaboration (20 – 40 nm)
- Texture cristallographique aléatoire

Dans le paragraphe qui suit, nous allons examiner l'influence de cette microstructure sur le comportement mécanique macroscopique.

## **IV.2.b. Propriétés mécaniques et mécanismes de déformation en compression**

### **a. Essai de compression sur les échantillons élaborés par CIC**

La Figure IV-15 montre des courbes contrainte vraie/déformation plastique vraie à la température ambiante et une vitesse de déformation de  $1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour trois types d'échantillons: *mgf50CIC* (taille moyenne de grains = 333 nm), *mgf100CIC* (taille moyenne des grains = 403 nm) et *mgc5CIC* (taille moyenne de grains = 50  $\mu\text{m}$ ). Toutes les courbes montrent un taux de durcissement initial élevé, suivi d'un régime permanent, à durcissement linéaire. On remarque également que les deux échantillons *mgf100CIC* (taille de grains de 403 nm) ont des comportements légèrement différents (les courbes ne se superposent pas). Ce comportement pourrait être lié à une hétérogénéité de la microstructure (par exemple distribution de la taille des grains) pouvant avoir lieu au sein du même compact. L'échantillon *mgc5CIC* quant à lui a un comportement classique avec un fort durcissement parabolique. D'une manière générale, le taux de déformation en compression est supérieur à 20%.

L'évolution de la limite d'élasticité ou de la contrainte d'écoulement dépend clairement la taille de grains. L'échantillon *mgf50CIC* qui a la taille moyenne de grains la plus petite possède également la limite élastique la plus haute égale à 570 MPa. Lorsque cette taille moyenne de grain diminue, ce qui est le cas des matériaux *mgf100CIC*, la limite d'élasticité est égale à 542 MPa soit 6 fois plus élevée que celle de l'échantillon *mgc5CIC* dont la taille des grains est de 50  $\mu\text{m}$ .

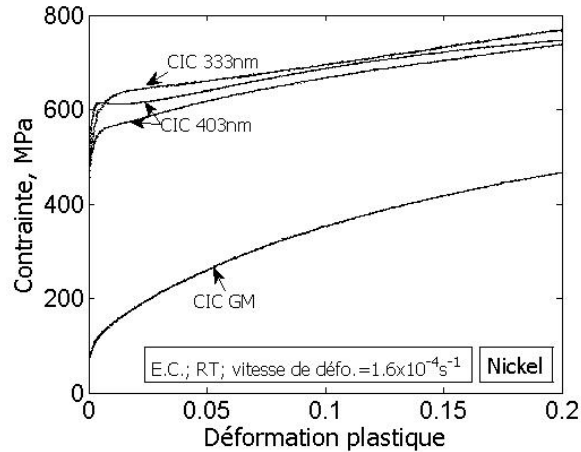


Figure IV-15. Courbes contrainte déformation de l'essai de compression des échantillons de nickel élaborés par CIC (température ambiante ; la vitesse de déformation de  $1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .)

### b. Essai de compression sur les échantillons élaborés par SPS

Dans le cas du matériau SPS, des échantillons ayant différentes tailles moyennes de grains compris entre 300 et 250 nm ont été déformés jusqu'à la rupture. Les courbes contrainte vraie/déformation plastique vraie sont présentées dans la Figure IV-16. Contrairement aux matériaux CIC, on observe clairement une transition du comportement mécanique pour des tailles en dessous de 300 nm. En effet les matériaux *mgf50SPS* (250 nm) et *mgf100SPS* (294 nm) présentent après une phase initiale d'écrouissage fort mais très bref, une stagnation de la contrainte suivie d'un adoucissement progressif conduisant à la rupture. Cet effet est encore plus marqué pour le matériau *mgf50SPS* pour lequel l'adoucissement commence tout juste après que le maximum de la contrainte ait été atteint. En outre la déformation à la rupture n'est que de 5% pour ce matériau, alors qu'elle est de plus de 22% pour le matériau *mgf100SPS*.

Il est particulièrement intéressant ici de noter le comportement des matériaux *mgfABSPS959* et *mgfABSPS960*. Rappelons qu'au cours de l'élaboration des matériaux par SPS, les poudres initialement sous ampoules scellées sont mises à l'air pour remplir les moules SPS. Nous avons, pour limiter au maximum cette contamination, brisé les ampoules en verres sous boîte à gants (au laboratoire), préparés les quantités adéquates toujours sous atmosphère contrôlée, avant de remplir les moules (à Toulouse). Nous avons ainsi obtenu les matériaux *mgfABSPS959* et *mgfABSPS960* qui ont des caractéristiques microstructurales identiques malgré le temps de palier de 4mn pour *mgfABSPS960* et 2mn pour *mgfABSPS959*.

On remarque une quasi superposition des courbes contrainte vraie/déformation vraie (la différence en termes de taille de grains est de l'ordre de 10 nm entre ces deux matériaux). Dans le même temps, le comportement est complètement différent de celui du matériau *mgf100SPS* élaboré avec la même poudre NP100, qui comme on peut le remarquer et comme décrit plus haut possède une limite élastique plus élevée mais s'adoucit très rapidement. On peut donc suggérer une forte influence de la présence de la phase oxyde introduite pendant l'élaboration. Le matériau *mgc5SPS* quant à lui a un comportement identique à celui du matériau *mgc5CIC*.

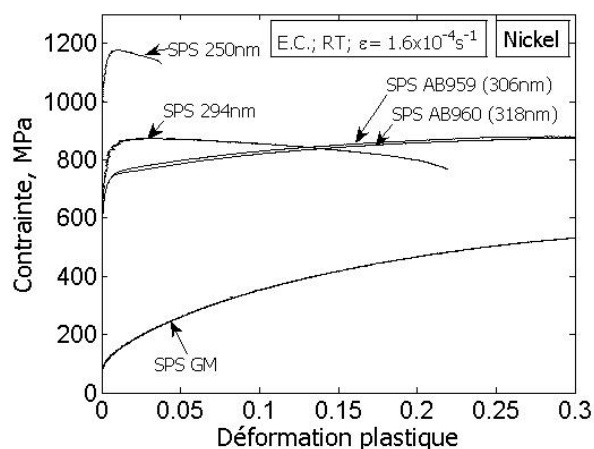


Figure IV-16. Courbe contrainte vraie - déformation plastique vraie en compression à la température ambiante des matériaux élaborés par SPS.

### c. Evolution de la microstructure suite aux essais de compression.

Dans ce chapitre il ne s'agit pas de d'évolution de la microstructure au sens stricte dans la mesure où les observations sont réalisées *post-mortem*. L'évolution consiste donc en la comparaison entre un état initial et un état final, souvent correspondant à la rupture.

#### Aspects Macroscopiques

Les Figure IV-17 à IV-20 montrent les observations au MEB d'une des surfaces latérales d'un échantillon *mgf100SPS* à 7, 18, 22% de déformation totale et d'un échantillon *mgf100CIC* déformé à 25%. La direction de compression est la direction verticale sur les images.

Dans le cas des échantillons *mgf100SPS*, on constate la présence de nombreuses fissures (indiquées par les flèches) sur la surface de l'échantillon dès 7% de déformation (Figure IV-17). Ces fissures se développent aux interfaces entre les quelques grains micrométriques (grains mc) et la matrice ultrafine certainement à cause des incompatibilités de déformation entre ces deux phases (voir le déplacement des traces de polissage) ou encore aux endroits où il y a manifestement de la porosité résiduelle (Figure IV-18). Le nombre et la longueur des fissures augmentent avec la déformation ; celles-ci se localisent dans des bandes de glissement/cisaillement inclinées à environ 45° de l'axe de compression. La fissuration se produit parallèlement à ces bandes (Figure IV-17, Figure IV-18).

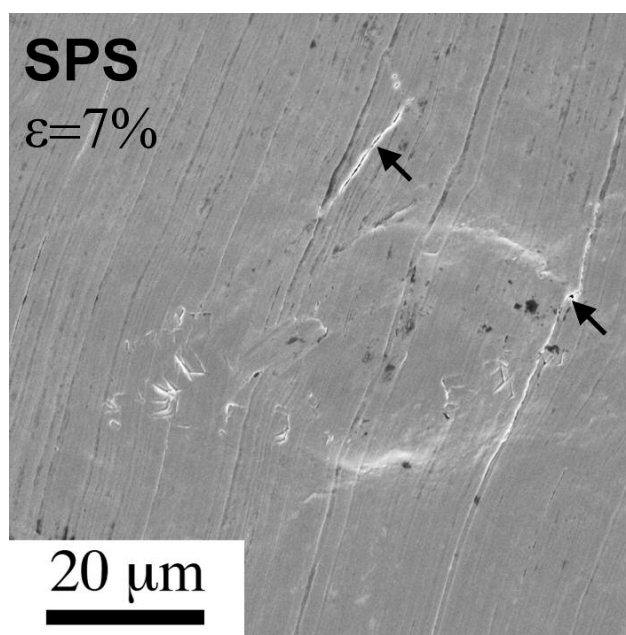


Figure IV-17. Observation en MEB de la surface de l'échantillon *mgf100 SPS* déformé à 7%

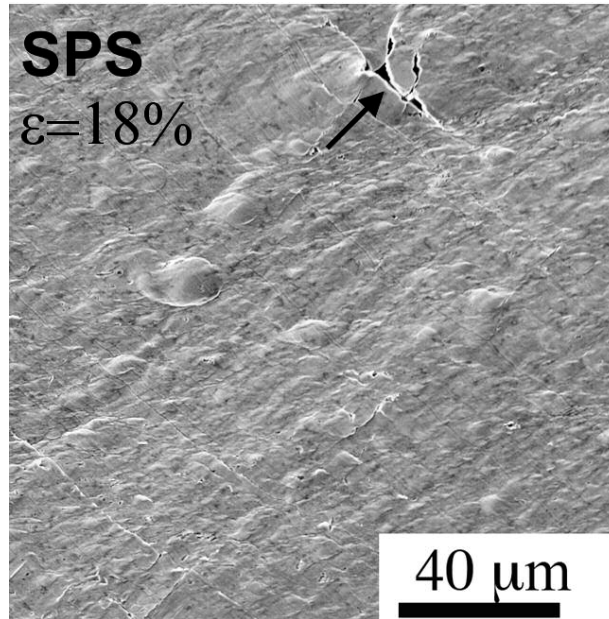


Figure IV-18. Observation en MEB sur la surface de l'échantillon mgf100SPS déformé à 18%

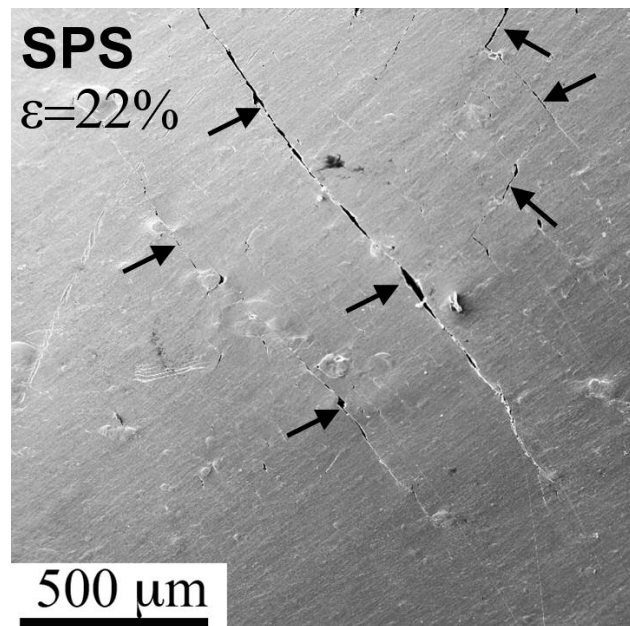


Figure IV-19. Observation en MEB sur la surface de l'échantillon mgf100 SPS déformé à 22%

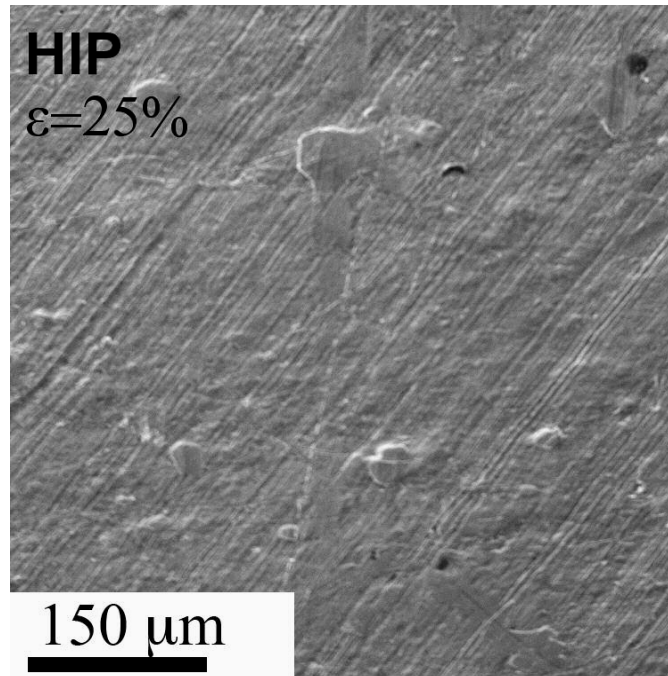


Figure IV-20. Observation en MEB sur la surface de l'échantillon Ni CIC 403nm déformé à 25%

Par contre on n'observe aucun endommagement de l'échantillon *mgf100CIC*, même après 25% de déformation. Ceci est en accord avec l'absence d'adoucissement macroscopique sur les courbes contrainte - déformation.

Un exemple de faciès de rupture du matériau SPS est montré dans la Figure IV-21. On remarque clairement la présence de zones lisses ayant subi le cisaillement et de zones moins densifiées (en haut à droite et en bas à gauche).

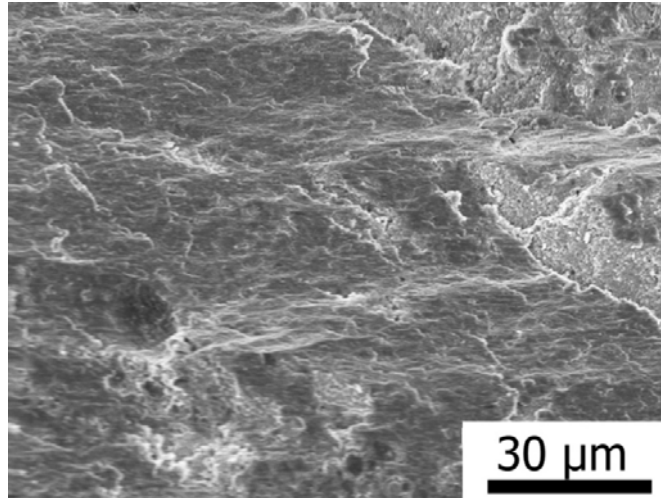


Figure IV-21. Faciès de rupture de l'échantillon SPS déformé à température ambiante.

*Aspect microscopique de la déformation.*

A l'état initial, les matériaux possèdent une densité de dislocations de l'ordre de  $10^{14} \text{m}^{-2}$  ainsi qu'une proportion non négligeable de grains maclés dont la taille moyenne est de l'ordre de la trentaine de nanomètre. Il est donc clair qu'en plus des mécanismes classiques de la plasticité, la présence de ces macles doit jouer un rôle dans le comportement global du matériau. Nous nous proposons donc de suivre l'évolution de ces défauts de structures au cours de la déformation en fonction du procédé d'élaboration, pour les deux matériaux *mgf100CIC* et *mgf100SPS*.

La Figure IV-22 montre la distribution des désorientations des deux types de matériaux avant et après déformation. D'après ces distributions, on constate la présence d'un pic de fréquence plus élevée à  $60^\circ$ . Ce pic correspond à la présence de joints cohérents de type  $\Sigma 3$  que sont les parois de macles. On remarque ainsi que la fréquence de ces joints cohérents diminue au cours de la déformation. Cette diminution est beaucoup plus importante dans le cas du matériau *mgf100CIC*. En parallèle, on remarque aussi que la fréquence des parois à faible désorientation (inférieure à  $15^\circ$ ) augmente avec la déformation, signe que les dislocations sont injectées et stockées dans le matériau avec une certaine organisation (parois, cellules). Ici encore, cette évolution est beaucoup plus nette dans le matériau *mgf100CIC* comparé au *mgf100SPS*. Ces résultats ont été corroborés par une analyse DRX [Gubicza *et al.*, 2008].



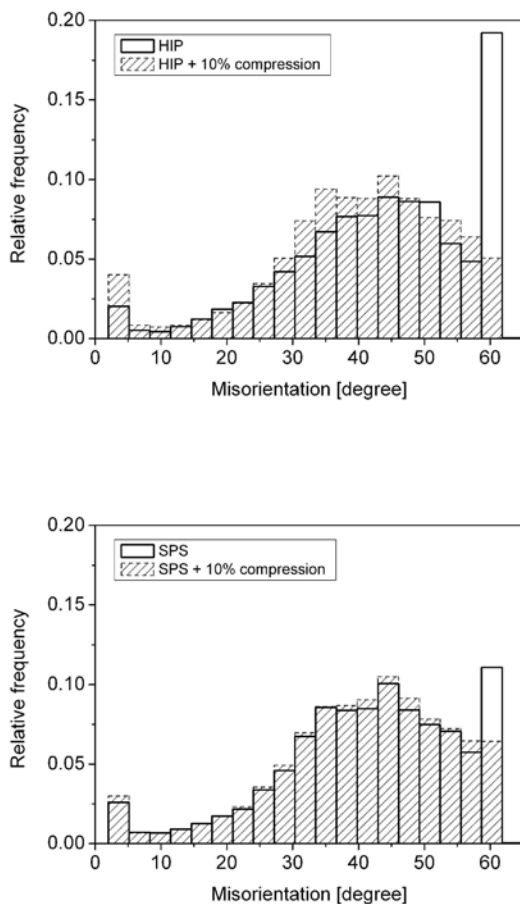


Figure IV-22. Analyse EBSD de l'évolution de la désorientation des joints de grains des matériaux mgf100CIC (a) et mgf100SPS (b) à l'état initial et après déformation à 10%.

L'effet de diminution de la fréquence relative des parois des macles durant la déformation en compression indique des possibilités d'interactions entre les parois de macles et des dislocations du réseau cristallin. Nous avons donc poursuivi cette étude en analysant la microstructure par MET. Les observations sont présentées ci-dessous.

La Figure IV-23 montre des observations en MET de l'échantillon mgf100CIC après la déformation à la rupture. On constate la présence d'une forte densité de dislocations dans les grains, contrairement à l'état initial, mais aussi des joints  $\Sigma 3$  moins bien définis ou incomplets par rapport à l'état initial.

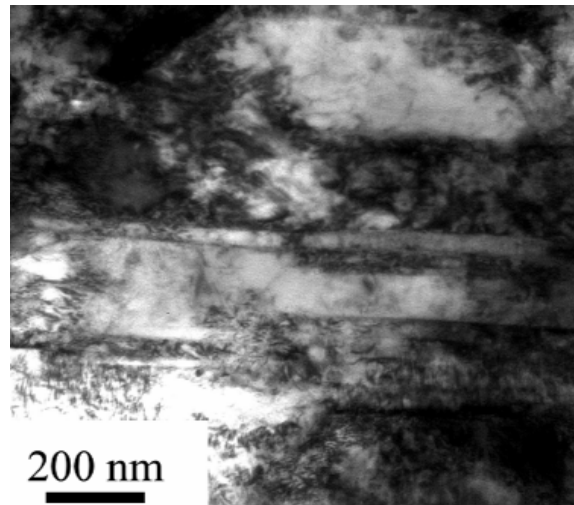


Figure IV-23. Observation en MET de la microstructure du matériau mfg100CIC après la déformation à la rupture

La Figure IV-24 montre un gros grain observé en MET du matériau 100 SPS après 3% de déformation plastique. La position des flèches montre la disparition de parois de macles sur une partie de leur longueur, mais aussi une accumulation de dislocations au niveau des parois. Un autre effet intéressant signalant la forte interaction entre les macles et les dislocations du réseau est la présence de nombreuses marches qui sont parfois observées le long des macles (Figure IV-25), résultats d'un cisaillement par les dislocations du réseau. Cette dernière observation a été également reportée récemment par Lu et al. [Lu *et al.*,2005].

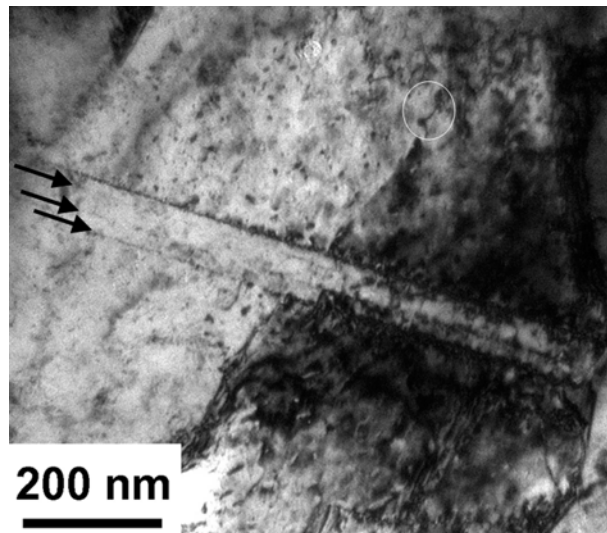


Figure IV-24. Observation en MET du matériau mfg100SPS déformé à jusqu'à 3% en déformation plastique

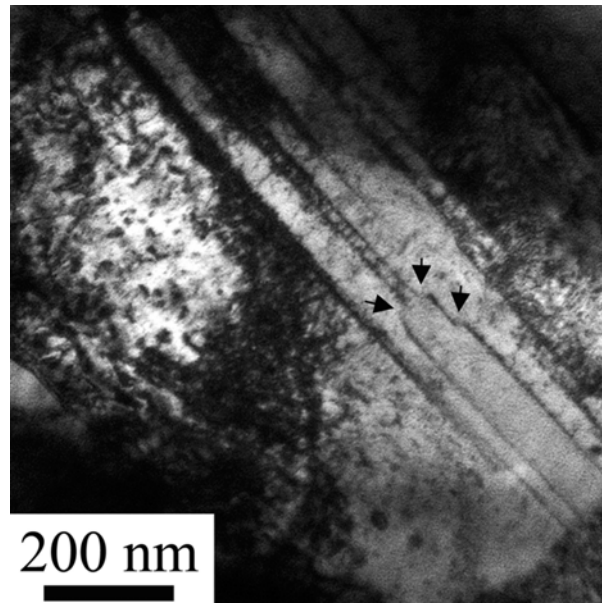


Figure IV-25. Observation en MET du matériau mfg100SPS déformé à la rupture et montrant des marches le long des macles

Enfin, la Figure IV-26 montre une observation en MET de l'échantillon SPS déformé jusqu'à rupture. On constate que la fissuration a lieu au niveau des joints de grains probablement fragilisée par la présence de phase oxyde ou autres impuretés.

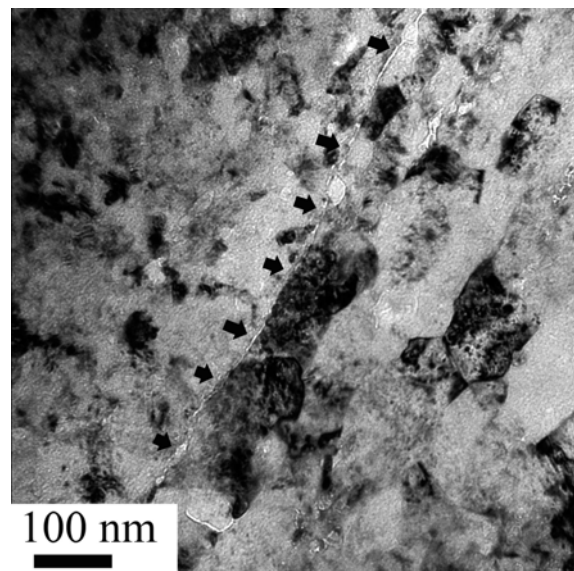


Figure IV-26. Observation en MET de l'échantillon SPS déformé à la rupture.

### IV.2.c. Sensibilité à la vitesse de déformation

La mesure des paramètres de l'activation thermique (sensibilité à la vitesse et volume d'activation) permet de rendre compte de manière qualitative des mécanismes de déformation (interactions dislocations avec les obstacles, mécanismes liés aux joints de grains...). Cette démarche est rendue nécessaire du fait de la distribution de la taille des grains et donc de la compétition possible entre les différents mécanismes, inter ou intragranulaires. Pour mesurer ces deux quantités, des essais de compression avec saut de vitesse ou à différentes vitesses de déformation ont été réalisés à la température ambiante. La valeur déduite du coefficient de sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation est donnée par la formule suivante  $m = \partial \ln(\sigma) / \partial \ln(\dot{\epsilon})$ . Le volume d'activation est calculé par la formule:  $v = \sqrt{3} k_b T (\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \sigma)$  où  $k_b$  est le constante de Boltzmann égale à  $1,38 \times 10^{-23}$  J/K, T est la température. Cette quantité est exprimée en termes de vecteur de Burgers au cube ( $b^3$ ), avec  $b = a / \sqrt{2}$  pour un matériau CFC, a est le paramètre de maille. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-8.

Taille du grain	250nm	294nm	318nm	50µm
m	0,0086±0,006 <sup>a</sup>	0,0077±0,00053 <sup>a,b</sup>	0,0069±0,00047 <sup>b</sup>	0,005±0,0008 <sup>b</sup>
v ( $b^3$ )	61,35±33	61,83±6,9	78,49±9,1	212,86±66,9
<sup>a</sup> : valeur mesurée par l'essai de compression à différentes vitesses de déformation. <sup>b</sup> : valeur mesurée par l'essai de compression avec sauts de vitesses de déformation.				

Tableau IV-8. Le paramètre de la sensibilité à la vitesse de déformation pour les différentes tailles de grains.

Les résultats présentés dans le Tableau IV-8 montrent que : (i) la sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation augmente avec la diminution de la taille des grains, ce qui logiquement ne devrait pas conduire à une localisation de la déformation comme observé ici ; (ii) en conséquence, le volume d'activation diminue mais reste à des niveaux bien supérieurs à ceux des matériaux *mnc* dominés par une plasticité intergranulaire (de l'ordre de la dizaine de  $b^3$ ). Dans la Figure IV-27, ces résultats sont comparés à ceux de la littérature.

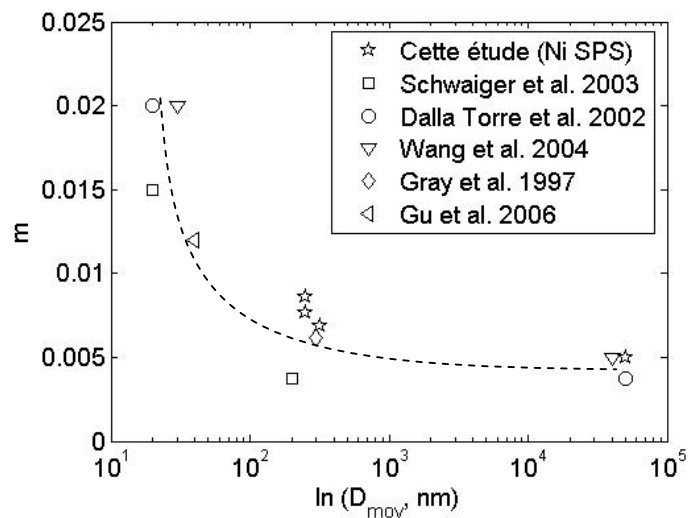


Figure IV-27. Evolution de la sensibilité à la vitesse de déformation en fonction de la taille du grain, la figure extraite de [Wei et al.,2004].

#### IV.2.d. Loi de Hall-Petch

La Figure IV-28 situe les résultats de la présente étude par rapport à la littérature et montre l'évolution de la contrainte d'écoulement à 0,2% en fonction de la taille des grains (taille moyenne). On observe une différence assez nette entre les matériaux *mgf* élaborés par SPS et par CIC. En particulier, on ne peut pas extrapoler les résultats obtenus par CIC (tailles moyennes de grains plus élevées) vers les données SPS (tailles moyennes des grains plus faibles), la pente  $k$  de la relation de Hall Petch étant beaucoup plus élevée pour les matériaux SPS. Il est donc permis de penser, encore une fois, que la structure des joints de grains dépend fortement du procédé d'élaboration ( $k$  représente la « résistance » des joints de grains). Le Tableau IV-9 donne les valeurs de  $k$  pour les références citées dans la Figure IV-28.

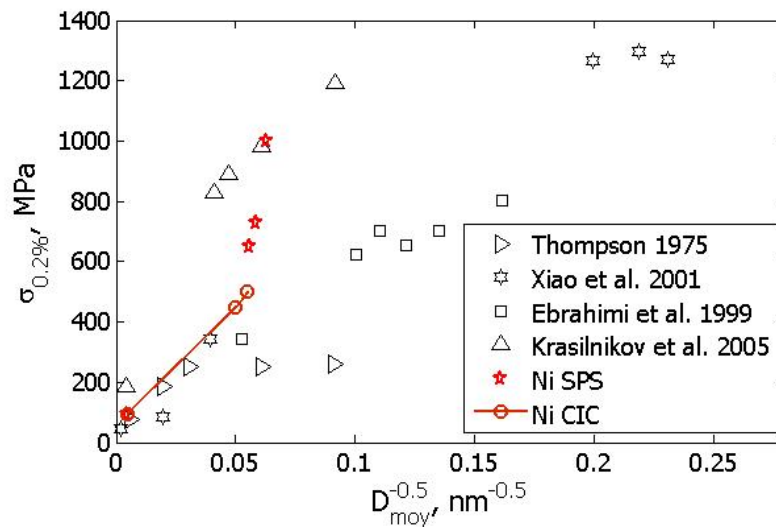


Figure IV-28. Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains. Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.

		Méthode d'élaboration	$\sigma_0$ [MPa]	k [MPa $\sqrt{nm}$ ]
1	Thompson 1975		133	1729
2	Xiao et al. 2001	ED	7	5665
3	Ebrahimi et al. 1999	ED	173	4100
4	Krasilnikov et al. 2005	PSD	261	11359
5	Cette étude	SPS	18	13195
6	Cette étude	CIC	57	7982

Tableau IV-9. Les paramètres de la loi Hall Petch du nickel.

#### IV.2.e. Conclusions

Dans cette partie, nous avons exposé les résultats obtenus sur des matériaux *mgf* monolithiques, élaborés par métallurgie des poudres, suivant 2 méthodes : la CIC et le SPS.

Une différence de comportement des matériaux résultant a été observée. Cette différence est due pour l'essentiel à la présence dans la microstructure de départ d'une phase oxyde qui a tendance à fragiliser les joints de grains dans le cas des matériaux élaborés par SPS. Plus la taille des grains est petite, plus la fraction volumique de la phase oxyde sera importante et moins bonnes seront les propriétés mécaniques.

### IV.3. Nickel bimodal

La plupart des données de la littérature concernant les matériaux *mgf/mnc* reposent pour l'essentiel sur l'étude de l'influence de la taille moyenne des grains sur les propriétés, en particulier les propriétés mécaniques. Or comme cela a été discuté plus haut, les observations expérimentales montrent que la distribution de la taille des grains est lognormale. Mieux encore, si on fait une analyse en terme de fraction volumique, on peut montrer que malgré leur fraction volumique faible, les grains micrométriques présents dans une distribution lognormale occupent un volume important, ce qui peut avoir des conséquences non négligeables sur les mécanismes de déformation.

Dans cette section, deux matériaux bimodaux préparés à partir de fractions volumiques parfaitement contrôlées de différentes poudres de Ni ont été consolidés sous CIC. La microstructure de chaque matériau a été caractérisée en combinant EBSD et MET avant et après sollicitations mécaniques en compression quasi statique, à la température ambiante. L'influence de la fraction volumique de la phase *mgc* sur les propriétés mécaniques est présentée.

#### IV.3.a. Microstructure initiale

##### a. Description du matériau

Comme dit plus haut, deux types de matériaux ont été obtenus par CIC: (i) matériau A élaboré à partir de 67% en volume de poudre NP100 et 33% de poudre PC5 ; (ii) matériau B élaboré à partir d'un mélange contenant 84% en volume de poudre NP100 et 16% de poudre PC5. Au final nous avons obtenu des matériaux massifs contenant respectivement 61% et 39% de grains micrométriques. Les conditions d'élaboration ainsi que les densités finales obtenues sont résumées dans le Tableau IV-10.

	Mélange de poudres (% en volume)	Conditions CIC			$\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	Densité relative [%]
		T <sub>p</sub> [°C]	P <sub>p</sub> [MPa]	t <sub>p</sub> [min]		
Bimodal A	67%NP+33%PC	694	156	155	8,60	96,6
Bimodal B	84%NP+16%PC	640	145	60	8,30	93,3

Tableau IV-10. Les conditions d'élaboration et la densité du matériau bimodal A et B.

### b. Caractéristiques microstructurales

#### Caractérisation par DRX

Comme pour les matériaux unimodaux, nous avons utilisé la DRX pour caractériser les matériaux massifs bimodaux obtenus. La Figure IV-29 montre le diagramme de DRX obtenu pour l'échantillon bimodal B. On remarque des pics correspondant à la phase oxyde NiO. Le rapport entre les intensités des pics  $I_{NiO}$  et  $I_{Ni}$  à  $2\theta=43,3^\circ$  et  $44,5^\circ$  permettent d'avoir une idée sur la proportion de NiO. Celle-ci est égale à 0,29% et 0,45% (il ne s'agit pas bien entendu d'une mesure de la concentration au sens stricte) respectivement dans les matériaux A et B. Le fait que la « proportion » d'oxyde soit plus importante dans le bimodal B que dans le bimodal A peut être expliqué par la plus grande fraction volumique de la phase *mgf* dans le matériau bimodal B.

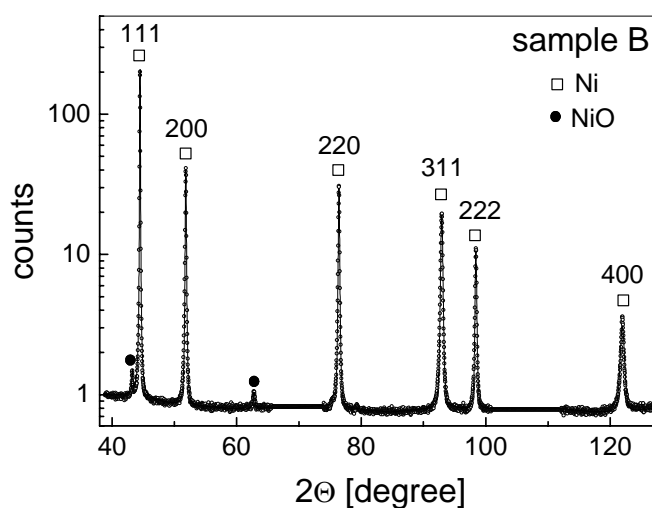


Figure IV-29. Diagramme de DRX de l'échantillon B



*Observation en MET*

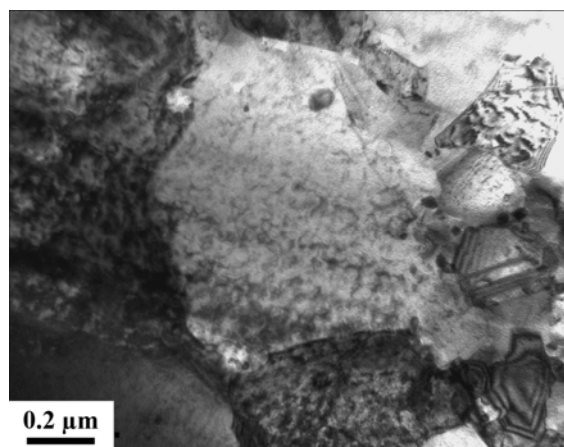


Figure IV-30. Observation en MET du matériau bimodal A consolidé à partir de la poudre bimodale par CIC

La Figure IV-30 montre des observations en MET du matériau bimodal A. On observe bien que la phase *mgc* coexiste à côté de la phase *mgf*. Pour cette dernière, la taille des grains se situe dans l'intervalle 200-400 nm alors que dans la phase *mgc* les grains sont micrométriques. Une analyse au MEB permet de mieux caractériser le matériau, surtout sa partie *mgc*. C'est ce que nous allons décrire dans le paragraphe qui suit.

*Observation en EBSD*

La Figure IV-31 montre la surface de deux matériaux bimodaux observée au MEB.

La fraction surface occupée par la phase *mgc* est déterminée à l'aide du logiciel Image Tool (en téléchargement libre). Puis, la fraction surfacique de chaque phase a été calculée. Dans les images de la Figure IV-31, cette phase correspond aux régions grises. Elles occupent approximativement à 61% de la surface totale pour le bimodal A (Figure IV-31a) et 39% pour le bimodal B (Figure IV-31b). Nous désignons dans la suite ces deux matériaux: *bimodA* et *bimodB* respectivement. On remarque également que les régions *mgc* ont une forme sphérique. Le diamètre équivalent de chaque région a été calculé en utilisant la formule:  $d = \sqrt{(4.A)/\pi}$ , où A est l'aire mesurée en  $\mu\text{m}^2$ . Ainsi, le diamètre moyen des phases *mgc* est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

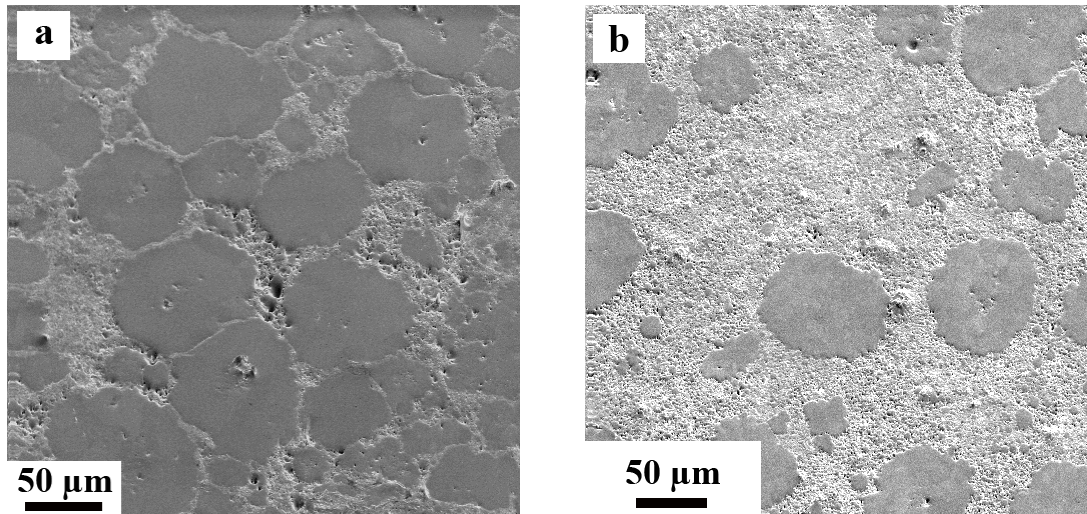


Figure IV-31. Observations en MEB de la surface de Nickel bimodal A (a) et B (b)

Pour mieux caractériser cette microstructure et révéler sa structure fine, nous avons utilisé la technique EBSD.

La Figure IV-32 montre les cartes IPF des deux matériaux *bimodA* et *bimodB*. On observe une distribution aléatoire des orientations des grains (voir le code couleur associé à la projection stéréographique standard). La région *mgc* est assez bien répartie dans la matrice *mgf*.

La carte des joints de grains est donnée à la Figure IV-33 avec un code couleur qui permet de distinguer les parois à faibles désorientations (inférieure à  $15^\circ$ ) de celles à fortes désorientations (supérieure à  $15^\circ$ ). Pour l'essentiel, les joints de grains sont des parois à fortes désorientations et représentent près de 90% du total des parois.

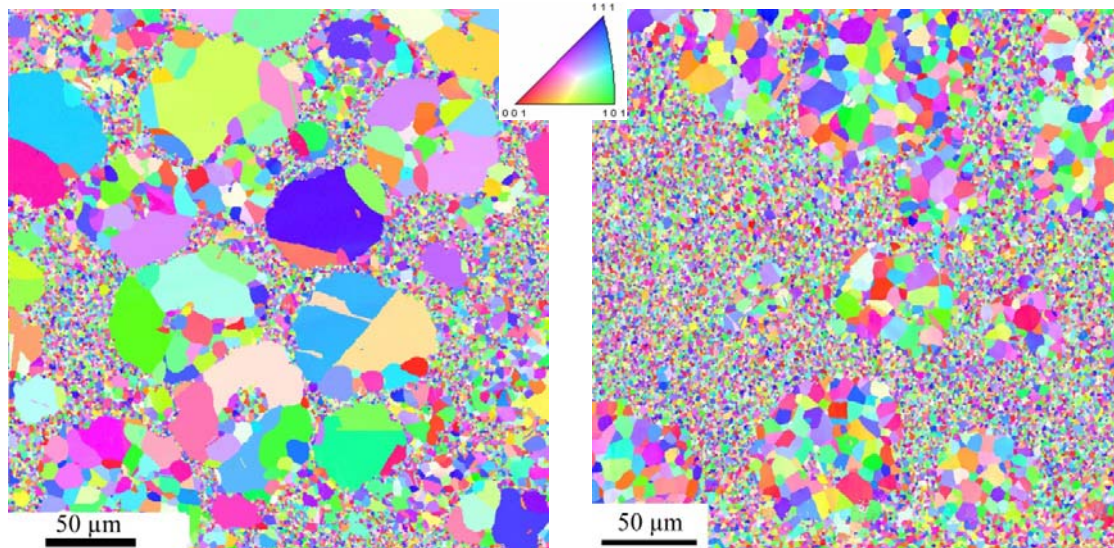


Figure IV-32. Observations en EBSD : Carte IPF du Nickel bimodal A (a) et B (b)

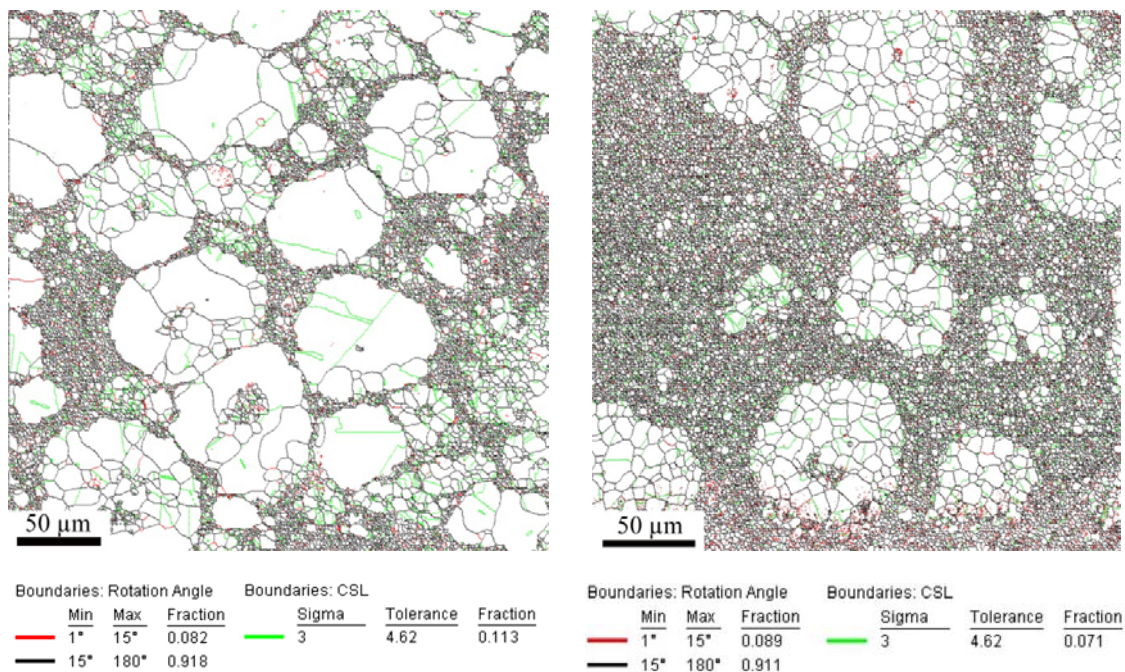


Figure IV-33. Observations en EBSD de la microstructure initiale des matériaux bimoda et bimodB. Carte des contours des joints des grains.

On peut constater que les fractions des joints à faibles ou fortes désorientations sont quasiment identiques dans les deux matériaux, mais que la proportion des joints cohérents  $\Sigma 3$  (joints de macles) est plus élevée dans *bimodaA* (11% contre 7% dans *bimodB*). Cependant, si on ne considère que la phase *mgc* seule, cette tendance s'inverse et on obtient alors près de

19% de joints  $\Sigma 3$  pour *bimodA* et 13% pour *bimodB*. Cette tendance est illustrée par les Figure IV-34 et Figure IV-35 dans lesquelles nous avons effectué un seuillage pour ne faire apparaître que les tailles de grains au dessus de 5 $\mu\text{m}$ .

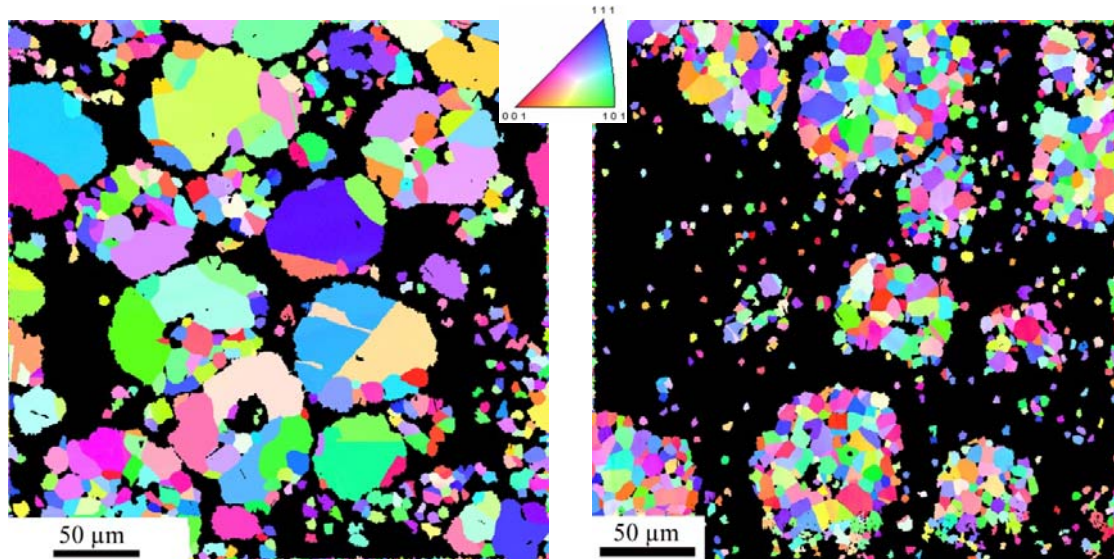


Figure IV-34. Observations en EBSD : Carte IPF des grains micrométriques des matériaux *bimodA* et *bimodB*.

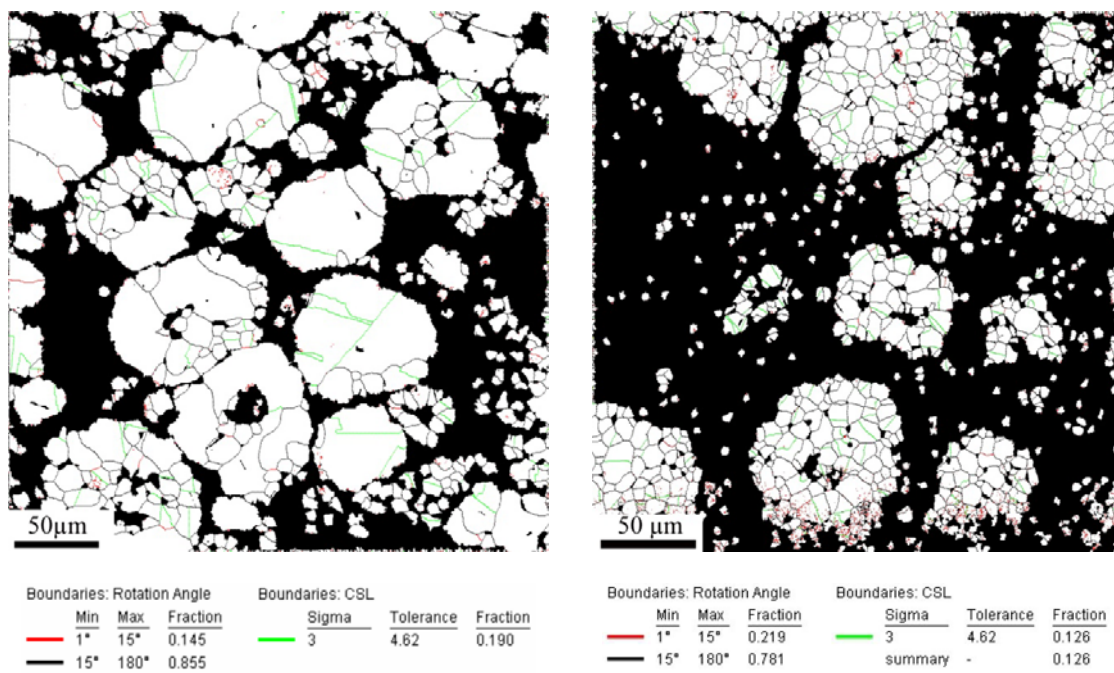


Figure IV-35. Observations en EBSD : contours des joints des grains dans la phase *mgc* des matériaux *bimodA* et *bimodB*)

On peut aussi remarquer que la structuration de la phase *mgc* n'est pas la même dans les deux matériaux : la taille des grains contenus dans les îlots *mgc* est nettement plus faible dans *bimodB* que dans *bimodA*.

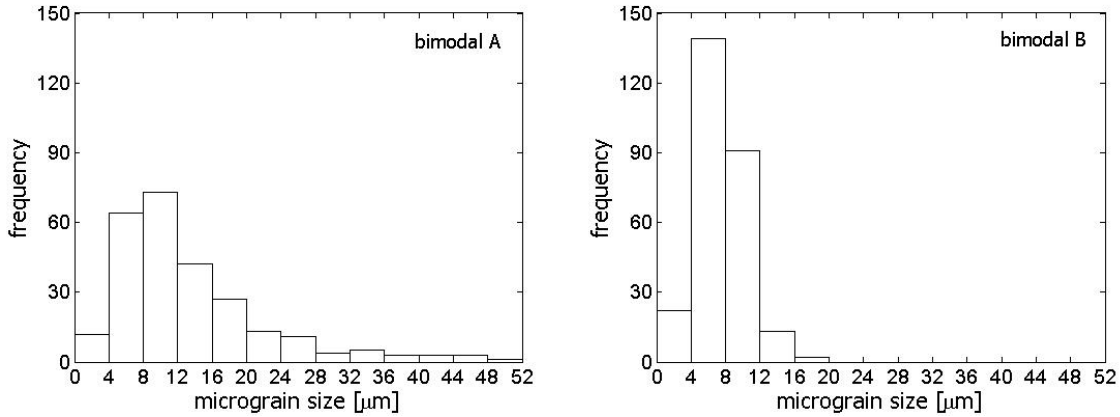


Figure IV-36. Distributions de la taille de grains micrométriques des Nickel bimodaux A et B.

$$D_{\text{grainmicro-A}}=13\mu\text{m}. D_{\text{grainmicro-B}}=7\mu\text{m}$$

L'étude de la statistique de distribution de la taille des grains réalisée en EBSD sur les deux matériaux est présentée dans la Figure IV-36. Ces distributions comme on le voit sont du type lognormal (Figure IV-36a et b). La distribution correspondant à *bimodB* est cependant plus resserrée que celle de *bimodA*. Les tailles moyennes des grains correspondant sont respectivement de 13 pour *bimodA* et 7 μm pour *bimodB*, en accord avec l'IPF de la Figure IV-35.

Cette différence dans la structuration de la phase *mgc* est due pour l'essentiel à :

- Des conditions d'élaboration légèrement différentes comme cela est indiqué dans le Tableau IV-10;
- Différence entre les fractions de la phase *mgf* dans chacun des matériaux. Il semble ainsi que moins on a de phase *mgf* dans le mélange, plus importante est la croissance de grains de la phase *mgc*. Dans le cas extrême où il n'y a pas de phase *mgf*, on obtient dans les mêmes conditions d'élaboration un matériau *mgc* dont la taille moyenne des grains est d'environ 50 μm (Figure IV-37).

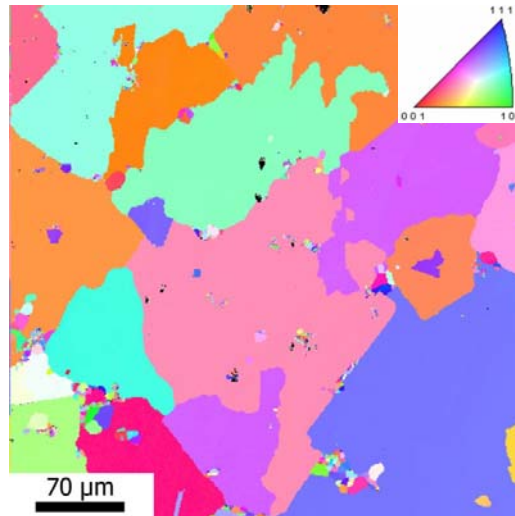


Figure IV-37. Observation en EBSD : Carte IPF du Nickel 50 $\mu$ m

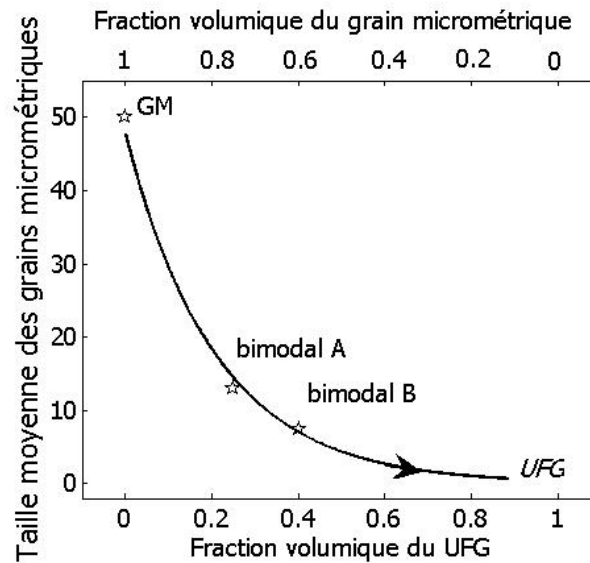


Figure IV-38. Influence de la fraction volumique de la phase *mgf* sur la taille moyenne des grains micrométriques

La Figure IV-38 est une représentation schématique qui montre l'influence de la fraction volumique de la phase *mgf* sur la taille moyenne des grains dans la phase *mgc*. Ces résultats montrent que la taille des grains dans le matériau massif est une fonction logarithme de la fraction volumique de la phase *mgf*.

### IV.3.b. Propriétés mécaniques

#### a. Essais de compression

Figure IV-39 montre les courbes contrainte déformation en compression à la température ambiante à la vitesse de déformation de  $1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  des matériaux *bimodA* et *bimodB*. On observe un comportement classique caractérisé par un écrouissage parabolique qui sature progressivement lorsqu'on tend vers des déformations plus importantes, alors l'écrouissage devient plus faible comparé à celui du matériau *mgc* monolithique. En outre, les courbes contrainte – déformation se situent, comme on s'y attend, entre celle d'un matériau *mgc* et celle d'un matériau *mgf*. A ce propos on constate sur la Figure IV-39 que la limite élastique ou la contrainte d'écoulement augmente graduellement avec la fraction volumique de la phase *mgf*.

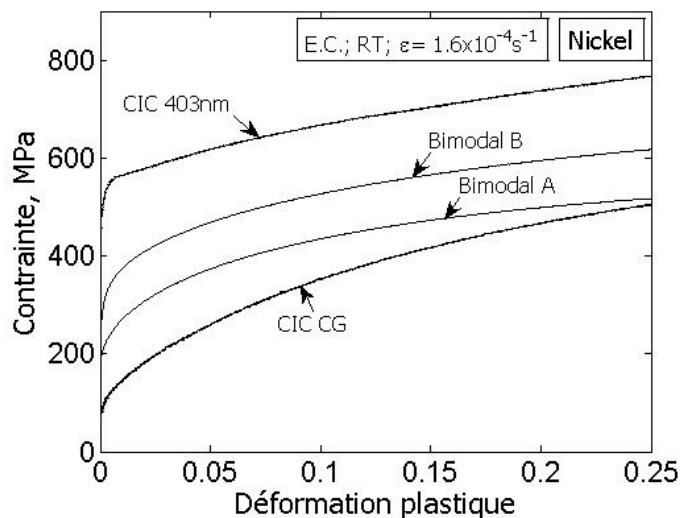


Figure IV-39. Courbe contrainte déformation de l'essai de compression du Nickel CIC bimodal à la température ambiante à la vitesse de  $1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

#### b. Propriétés mécaniques locales par nanoindentation

Le comportement mécanique local des matériaux bimodaux A et B a été étudié par des mesures de nanodureté. Les caractéristiques expérimentales ont été données au chapitre III. La Figure IV-40 montre la distribution des nanoduretés des échantillons *bimodA* et *bimodB*.

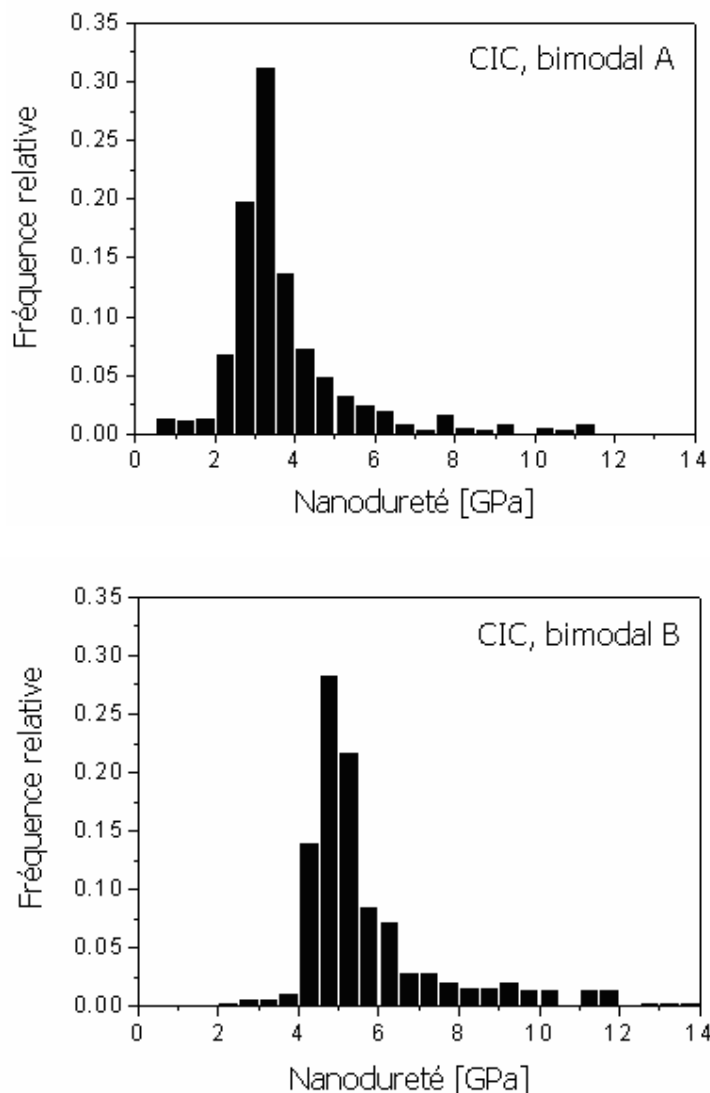


Figure IV-40. La distribution de la nanodureté des matériaux bimodaux A et B.

Les nanoduretés moyennes sont respectivement de 3,9 et 5,9 GPa pour les échantillons *bimodA* et *bimodB*. Ce résultat est conforme avec la microstructure des deux matériaux. Il est intéressant de noter que les deux distributions sont asymétriques et qu'elles s'étalent plus dans les régions à forte duretés liées probablement à la phase *mgf*. En outre les valeurs de la nanodureté dans cette zone sont plus élevées dans le matériau *bimodB* parce que dans ces deniers la taille des grains de la phase *mgc* est beaucoup plus petite que celle du matériau *bimodA*.

Si on calcule la valeur moyenne de 61% des valeurs les plus petites de nanodureté mesurées pour l'échantillon *bimodA*, on obtient une valeur de 2,9 GPa. Un calcul identique



sur 39% des valeurs les plus petites de nanodureté mesurées pour l'échantillon *bimodB*, on obtient une valeur de 4,5 GPa. Ces deux valeurs de la nanodureté sont considérées comme les duretés de la phase *mgc* dans ces deux échantillons (qui contiennent respectivement 61% et 39% en fraction surfacique de phase *mgc*). Selon la relation HPL, le rapport entre ces deux valeurs devrait être en accord avec le rapport entre deux valeurs de l'inverse de la racine carré de la taille moyenne de grains *mgc* dans les deux échantillons. Le calcul avec les tailles moyennes des grains micrométriques obtenues par MEB (13,2 et 7,4  $\mu\text{m}$  pour des échantillons *bimodA* et *bimodB* respectivement), donne un rapport égal à 1,34. Cette valeur est proche de celle des rapports de duretés: 1,55. La légère différence entre ces deux valeurs peut être due à la différence en nombre relatif d'indentations placées sur la région *mgc* car la fraction surfacique est différente entre deux matériaux A et B.

### IV.3.c. Microstructure à l'état déformé

La valeur moyenne ( $\bar{x}$ ) de la distribution de la taille des cristallites et la densité de dislocations ( $\rho$ ) des deux matériaux *bimodA* et *bimodB* ont été déterminés par l'analyse de l'élargissement des pics de DRX. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-11. On constate que la taille des grains (cristallites) est plus faible que celle déterminée par MET. Dans le cas des matériaux déformés cette taille est celle des domaines délimités par les parois de dislocations. Par ailleurs, la densité de dislocations du matériau B est plus élevée que celle du matériau A. En accord avec ce dernier résultat, la taille moyenne des cristallites du matériau B est plus petite que celle du matériau A. Noter que dans le cas des matériaux initiaux, seule la phase *mgf* a été caractérisée par DRX à cause d'une meilleure statistique de comptage.

échantillons	$\langle x \rangle_{\text{area}}$ [nm]	$\rho$ [ $10^{14} \text{ m}^{-2}$ ]
<i>bimoda</i> , initial (phase <i>mgf</i> seule)	219± 20	0,7± 0,3
<i>bimodalB</i> , initial (phase <i>mgf</i> seule)	139± 15	0,3± 0,2
<i>bimodalA</i> , déformé	185± 15	4,8± 0,5
<i>bimodalB</i> , déformé	149± 15	6,7± 0,7

Tableau IV-11. Les paramètres de la microstructure des matériaux *bimoda* et *bimodalB* à l'état initial et après déformation en compression obtenus par analyse des pics de DRX.

### IV.3.d. Mécanismes de déformation

L'état de la surface d'un échantillon du matériau *bimoda* avant et après déformation est aussi observé en MEB (la Figure IV-41). On observe bien la grande déformation plastique que subit la phase *mgc*, mais également ce qui semble être des fissures dans la phase *mgf* ainsi que des décohésions aux interfaces entre les deux phases.

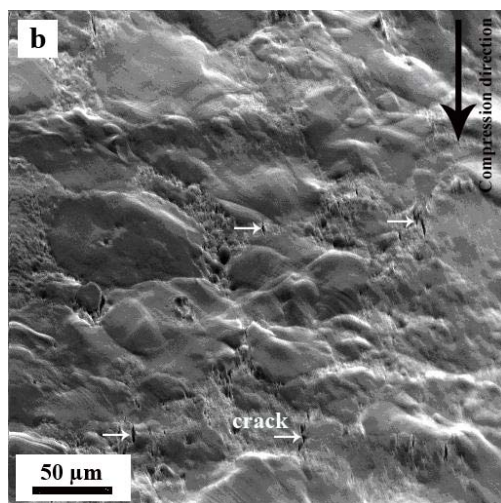


Figure IV-41. Observation en MEB de la surface de l'échantillon *bimoda* après une déformation de 13% en compression

Pour caractériser encore plus finement cette microstructure de déformation, nous avons tracé par EBSD (couplé avec le logiciel OIM de TSL) les contours des joints de grains (Figure IV-42). On remarque une forte proportion de parois à faible désorientation (en rouge), signe d'une forte activité des dislocations dans les gros grains. On remarquera aussi que la fraction

des joints cohérents (joints de macles) a diminué presque de quatre fois (elle passe de 11% à 3%) par rapport à l'état initial. L'effet est encore plus accentué si on ne prend en compte que la phase *mgc* seule comme le montre la Figure IV-43.

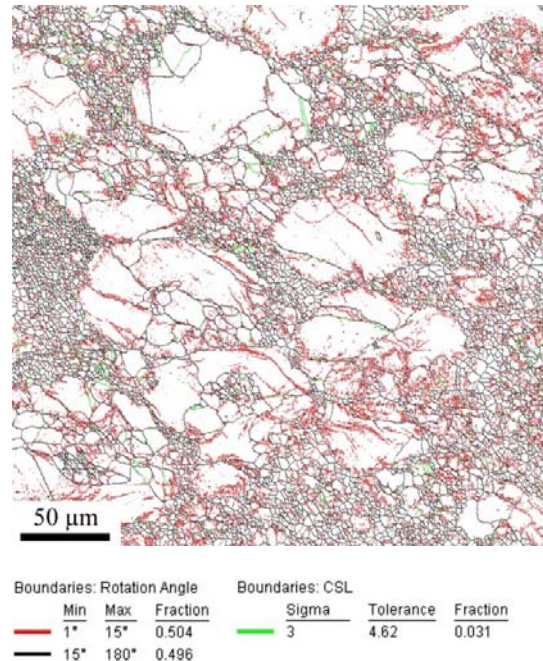


Figure IV-42. Observations en EBSD : Contours des joints de grains du matériau bimodal après une déformation de 13% en compression à température ambiante.

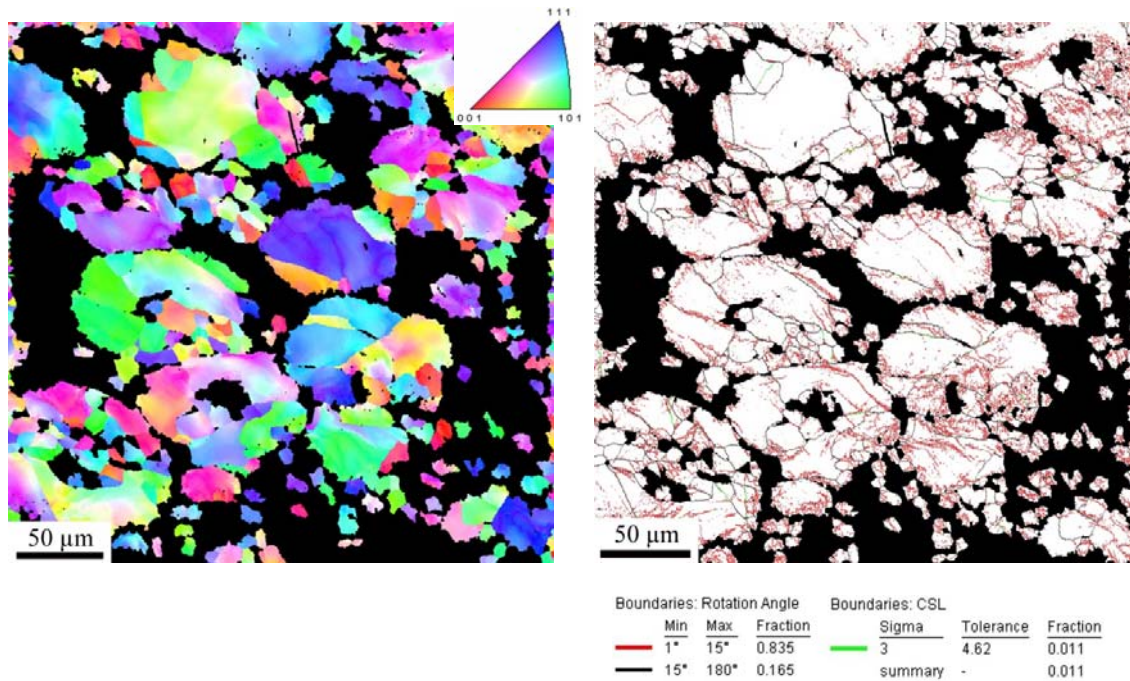


Figure IV-43. Identique à la figure IV-42. Carte IPF et contours des joint de grains en ne considérant que la phase *mgc* seule.

La Figure IV-44 montre un des faciès de rupture typique d'une microstructure contenant une phase *mgc* noyée dans une matrice *mgf* et déformée en compression. On remarque la présence de cupules dans la phase *mgc*. Les incompatibilités de déformation qui s'instaurent alors entre la matrice *mgf* et l'inclusion *mgc* conduisent à des décohésions à l'interface entre ces deux phases.

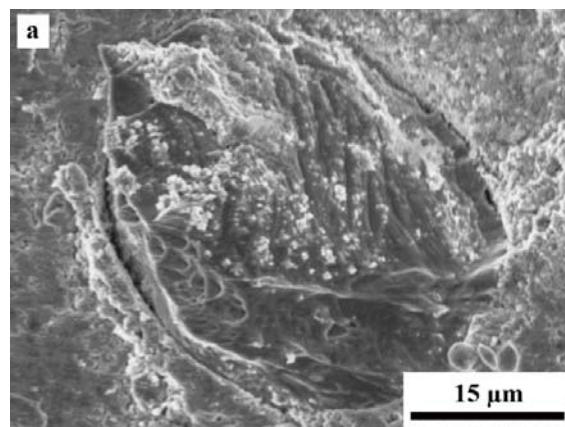


Figure IV-44. MEB observation du faciès de rupture montrant le type de déformation entre la phase *mgc* et la phase *mgf* après un essai de compression

Le même type d'observations a été réalisé sur l'échantillon *bimodB* que l'on peut résumer de la façon suivante:

- une plasticité accrue dans la phase *mgc* comme pour le *bimodA* ;
- une diminution au cours de la déformation des joints  $\Sigma 3$  ;
- des incompatibilités de déformation entraînant la ruine du matériau par des décohésions aux interfaces des deux phases

La Figure IV-45 est représentative d'un faciès de rupture d'une telle microstructure. On peut observer les bandes de glissement dans les grains de la phase *mgc*, signe d'une déformation plastique intense.

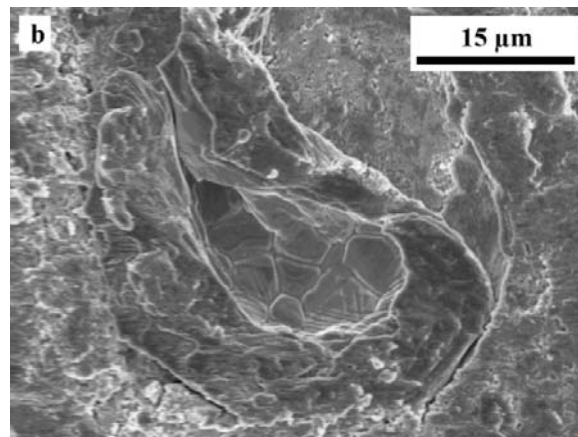


Figure IV-45. Faciès de rupture typique entre une phase *mgc* contenant plusieurs grains et une phase *mgf* après un essai de compression. Noter la présence des traces de glissement dans les grains individuels de la structure *mgc*.

### IV.3.e. Conclusions

Dans cette partie nous avons montré que la métallurgie des poudres, la CIC en particulier, permettait de mettre en place une démarche expérimentale suffisamment versatile pour élaborer des microstructures à la demande. Nous avons ainsi pu élaborer deux types de matériaux ayant une microstructure de type bimodale où une phase *mgc* ayant une fraction volumique parfaitement contrôlée cohabite avec une matrice *mgf*.

L'étude du comportement mécanique d'un tel ensemble permet de mettre en évidence les comportements de chacune des phases sous l'influence de l'autre.

#### **IV.4. Discussion de la partie expérimentale**

Les résultats obtenus en MET, EBSD, et par analyse des profils de DRX montrent que pendant la consolidation et les essais de compression, la densité des dislocations augmente et que dans le même temps la probabilité (fraction) des macles diminue. C'est le témoignage que la déformation plastique est ici dominée par l'activité des dislocations.

La diminution de la densité des parois de macles a également été observée lors d'essais de cisaillement cyclique dans une précédente étude réalisée au laboratoire [Hasni,2007] qui a montré que la baisse de la densité de macles (démaclage) est la conséquence de l'interaction entre glissement des dislocations et parois de macles.

Le démaclage est fréquemment observé pendant la déformation plastique des matériaux conventionnels de structure cubique comme le Cu [Field *et al.*,2004], Ni [Zhilyaev *et al.*,2005] et les aciers austénitiques [Müllner &Solenthaler,1997]. Mais aussi par dynamic moléculaire des matériaux comme l'Al ayant des tailles de grains comprise entre 30 – 100 nm [Yamakov *et al.*,2003]. Dans le même temps, des observations MET ont montré que pour l'Al avec des tailles de grains dans l'intervalle 10-20nm, le maclage est le mécanisme de déformation qui contrôle la déformation [Chen *et al.*,2003], [Frøseth *et al.*,2004].

Ces observations suggèrent donc qu'en plus de la forte influence de l'énergie de faute d'empilement, la taille des grains a une forte influence sur la part des différents mécanismes (glissement ou maclage) de déformation plastique.

Ainsi, en accord avec la littérature, puisque nos échantillons possèdent à la fois une forte énergie de faute d'empilement et que la taille moyenne des grains se situe plus dans le domaine des grains fins que dans le domaine nanométrique, les macles présentés dans ces échantillons sont des macles d'élaboration et non des macles de déformation. En conséquence, le démaclage observé ici est bien le résultat de l'interaction entre les dislocations du réseau et les parois de macles, même si l'existence de macles de déformation n'est pas à exclure à cause de la distribution lognormale de la taille des grains. Mais nous pensons que cette contribution est anecdotique. Le détail des mécanismes d'interaction dislocations–macles dépasse le cadre du présent travail. Le lecteur intéressé peut consulter les travaux de Rémy [Rémy,1977] et Lu [Lu *et al.*,2004]. Une illustration de l'interaction dislocations - macles est montrée Figure IV-24. Ou l'on observe de nombreuses macles

semblables à celles rapportées par L. Rémy [Rémy,1977]. Nos observations ont montré en outre que la fréquence de démaclage était plus élevée dans les grains les plus gros. Ceci s'explique par le fait que l'activité des dislocations est plus marquée dans ces grains, et donc les interactions avec les macles plus fréquentes.

Il a été aussi observé que la distribution des grains contenant des macles (Figure IV-46) dans les deux types d'échantillons unimodaux, suivait la distribution générale de la taille des grains dans le matériau.

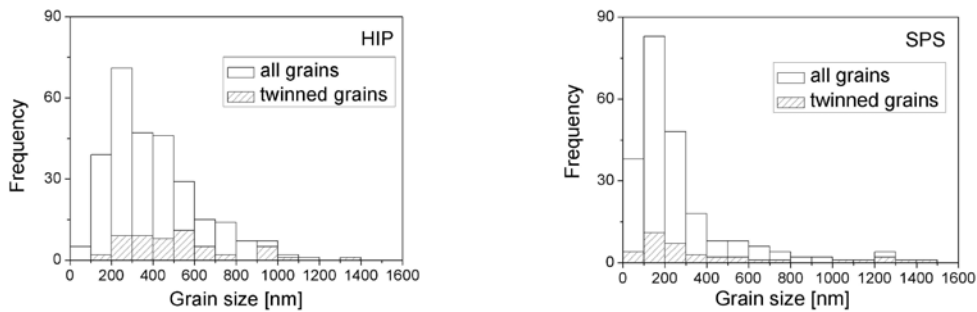


Figure IV-46. Distributions des tailles de grains superposées à celle des macles dans les matériaux CIC et SPS

Comme les matériaux issus de la CIC ont des tailles de grains beaucoup plus élevées que les matériaux SPS et que le démaclage se produit plus dans les gros grains, comme discuté plus haut, on s'attend donc à ce que le démaclage soit plus marqué dans les matériaux CIC que SPS. Ce qui est confirmé par les résultats issus de l'analyse DRX.

Les essais mécaniques ont en outre montré que les comportements macroscopiques des matériaux CIC et SPS étaient fondamentalement différents (Figure IV-16, Figure IV-17). La valeur élevée de la limite élastique des matériaux SPS peut être attribuée aux effets couplés de la faible taille de grains et de la forte proportion d'oxyde en comparaison aux matériaux CIC. En outre, la densité initiale des dislocations et la présence des macles contribuent également à l'augmentation de la contrainte d'écoulement, car ces paramètres microstructuraux agissent comme obstacles au mouvement des dislocations. Cependant, on peut penser que l'effet de ces deux paramètres sur le durcissement est sensiblement le même dans les deux matériaux, étant données les valeurs très proches de ces derniers à l'état initial.

Au début de l'essai de compression, l'écroutissage des matériaux SPS est plus important et la contrainte d'écoulement sature très vite pour des valeurs de la déformation assez faible de l'ordre de  $\varepsilon \approx 0,04$  (voir par exemple le comportement du matériau *mgf100SPS*). Ceci peut s'expliquer par l'effet des particules d'oxyde qui interagissent avec les dislocations et laissent des boucles qui contribuent rapidement à l'augmentation de la densité de dislocations dans le matériau (une de ces boucles est montrée dans la Figure IV-24) [Humphreys & Martin, 1968]. Il est à noter que la faible valeur du niveau de déformation à laquelle se produit la saturation n'exclue pas une densité de dislocations à saturation élevée de l'ordre  $21 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ .

Après la saturation de la contrainte d'écoulement, on observe un adoucissement dans le cas du matériau SPS alors que le matériau CIC continue à avoir un écroutissage positif. Dans le même temps, l'analyse MEB des surfaces des échantillons montre des décohésions et la fissuration dans le cas du matériau SPS, ceci dès 7% de déformation en compression. La concentration et la longueur des fissures augmentent ensuite avec la déformation. Ce qui n'est pas observé pour le matériau CIC.

Nous pensons que cet endommagement par fissuration et décohésion des interfaces est responsable au premier chef de l'adoucissement observé, donc du faible niveau de déformation à rupture atteint par les matériaux SPS. La formation de ces fissures est certainement due aux mécanismes de déformation des joints de grains et aussi à des incompatibilités de déformation entre la phase *mgc* et la phase *mgf*. Cette dernière hypothèse est confirmée par l'observation des mécanismes de déformation des matériaux bimodaux. Une autre explication peut être liée à une ségrégation des particules d'oxyde aux joints de grains du matériau SPS qui entraîneraient des concentrations de contraintes de nature à fragiliser les joints de grains (Figure IV-26). Celui-ci se relaxerait alors par ouverture de fissures. Dans ce sens, la loi de Hall-Petch a montré que les matériaux SPS possédaient une "résistance" aux dislocations plus élevée que celle des matériaux CIC (Figure IV-28). Cette résistance peut aussi être de nature à créer des concentrations de contrainte au niveau des joints de grains.

La discussion ci-dessus peut être reportée pour tout ou partie au comportement des matériaux bimodaux, sauf en ce qui concerne la fragilisation des joints de grains par la phase oxyde.

Nous avons vu qu'à l'état initial, la phase *mgc* du matériau *bimodA* est moins fragmentée que la phase équivalente dans le matériau *bimodB*. Ce comportement, en dehors



des conditions d'élaboration légèrement différentes, peut être expliquée par le fait que le bimodB contenant beaucoup plus de phase *mgf*, donc de phase dure, transmet un état de contraintes beaucoup plus important aux grains *mgc*. Ceux-ci se déforment beaucoup plus sous l'effet de la pression hydrostatique et de la température, entraînant la fragmentation observée.

Il semble dans tous les cas que la phase *mgc* noyée dans la matrice *mgf* des matériaux bimodaux subit des déformations importantes pendant la compression quasi statique à température ambiante. Il en résulte alors des incompatibilités de déformation qui se traduisent par des décohésions aux interfaces entre les deux phases. En outre, il est possible que dans la cas du matériau *bimodB*, un autre type d'incompatibilité surviennent entre les grains de la phase *mgc* comme le laisse suggérer par exemple la Figure IV-45.

Enfin, l'observation d'un démaclage important dans la phase *mgc* corrobore l'idée développée plus haut, selon laquelle ce sont les interactions dislocations - parois de macles qui sont à l'origine de ce comportement. Ceci est illustré par exemple par les Figure IV-47, IV-48 qui montrent les évolutions découplées de la désorientation entre les parois dans le *bimodA* avant et après une déformation en compression de 13%.

On constate ainsi, pour la phase *mgc*, une forte augmentation de la proportion des parois à faible désorientation (due à l'accumulation des dislocations) accompagnée d'une baisse drastique des joints  $\Sigma 3$ .

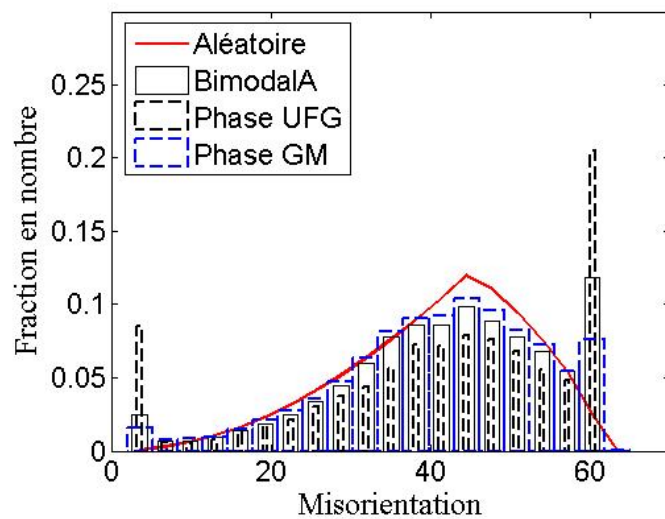


Figure IV-47. Désorientations découplées des parois des différentes phases à l'état initial.

GM = phase mgc ; UFG = phase mgf.

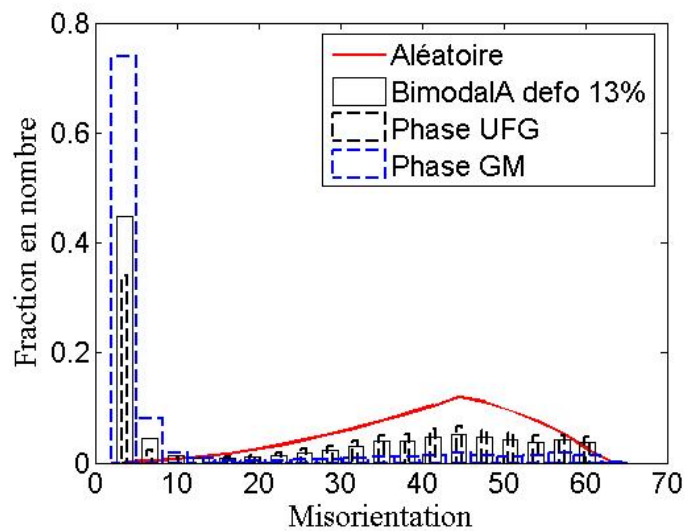


Figure IV-48. Désorientations découplées des parois des différentes phases après 13% de déformation en compression uniaxiale à la température ambiante. GM = phase mgc ; UFG = phase mgf.

#### **IV.5. Conclusions générale de la partie expérimentale**

Dans une première partie, la microstructure et les propriétés mécaniques du nickel à grains fins élaboré par CIC et SPS ont été analysées. Il a ainsi été montré que partant de la même nanopoudre, l'élaboration par SPS donne un matériau ayant une taille des grains relativement faible par rapport à la CIC principalement grâce à une température d'élaboration plus basse. En outre, les matériaux obtenus par SPS présentent une forte proportion de phase oxyde NiO due à une oxydation de la nanopoudre au contact de l'air ambiant.

Les échantillons élaborés par CIC montrent un fort écrouissage jusqu'à la rupture, accompagné au niveau microstructurale d'une diminution drastique de la quantité de macles initialement présentes dans le matériau consolidé. Nous avons établi que ceci est le résultat de multiples interactions entre dislocations et parois de macles.

Dans le cas des matériaux élaborés par SPS, le fort taux d'oxydation et la faible taille de grains induisent une limite élastique élevée suivie d'un adoucissement précoce du matériau par fissuration/décohésion, conséquence d'une fragilisation des joints de grains par la ségrégation de particules d'oxyde.

Enfin, les matériaux bimodaux ont permis de décrire les mécanismes de déformation en compression entre deux phases, l'une *mgf* (la matrice) et l'autre *mgc* (l'inclusion). Nous avons montré que les incompatibilités de déformation entre ces deux phases se traduisent par des décohésions aux interfaces. En outre une confirmation de la forte interaction entre dislocations et parois de macles entraînant une forte diminution de ces dernières (démaclage) a été donnée en suivant les évolutions microstructurales des phases *mgc* déformées.

## Références

- Kwon Y, Jung Y, Yavorovsky NA, Illyin AP & Kim J. Ultra-fine powder by wire explosion method. *Scripta Materialia* (2001) **44**: pp. 2247-2251.
- Tepper F. Electro-explosion of wire produces nanosize metals. *Met. Powder Rep.* (1998) **53**: p. 31.
- Billard S. Elaboration et caractérisation de matériaux nanocristallins obtenus par compaction isostatique à chaud. Université de Paris XIII. 2004.
- Zhilyaev A, Gimazov A, Soshnikova E, Révész Á & Langdon T. Microstructural characteristics of nickel processed to ultrahigh strains by high-pressure torsion. *Materials Science and Engineering: A* (2008) **489**: pp. 207-212.
- Gubicza J, Bui QH, Fellah F & Dirras G. Microstructure and mechanical behavior of ultrafine-grained ni processed by different powder metallurgy methods. *Journal of Materials research* (2008) **24**: pp. 217-226.
- Lu L, Schwaiger R, Shan Z, Dao M, Lu K & Suresh S. Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper. *Acta Materialia* (2005) **53**: pp. 2169-2179.
- Wei Q, Cheng S, Ramesh KT & Ma E. Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strain rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc metals. *Materials Science and Engineering A* (2004) **381**: pp. 71-79.
- Hasni B. Caractérisation mécanique en grandes déformations de matériaux à grains ultrafins sous sollicitations monotones et cycliques. . 2007.
- Field DP, True BW, Lillo TM & Flinn JE. Observation of twin boundary migration in copper during deformation. *Materials Science and Engineering A* (2004) **372**: pp. 173-179.
- Zhilyaev A, Kim B, Szpunar J, Baro M & Langdon T. The microstructural characteristics of ultrafine-grained nickel. *Materials Science and Engineering A* (2005) **391**: pp. 377-389.
- Müllner P & Solenthaler C. On the effect of deformation twinning on defect densities. *Materials Science and Engineering A* (1997) **230**: pp. 107-115.
- Yamakov V, Wolf D, Phillpot SR & Gleiter H. Dislocation-dislocation and dislocation-twin reactions in nanocrystalline al by molecular dynamics simulation. *Acta Materialia* (2003) **51**: pp. 4135-4147.
- Chen M, Ma E, Hemker KJ, Sheng H, Wang Y & Cheng X. Deformation twinning in nanocrystalline aluminum. *Science* (2003) **300**: pp. 1275-1277.
- Frøseth A, Van Swygenhoven H & Derlet PM. The influence of twins on the mechanical properties of nc-al. *Acta Materialia* (2004) **52**: pp. 2259-2268.

Rémy L. Twin-slip interaction in f.c.c. crystals. *Acta Metallurgica* (1977) **25**: pp. 711-714.

Lu L, Shen Y, Chen X, Qian L & Lu K. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *science* (2004) **304**: pp. 422-426.

Humphreys FJ & Martin JW. The effect of dispersed phases upon dislocation distributions in plastically deformed copper crystals. *Phil. Mag* (1968) **16**: p. 927.

## Liste des figures

Tableau IV-1. Composition chimique obtenue par ICP, résultats en $\mu\text{g/g}$ .....	62
Tableau IV-2. Les conditions d'élaboration et densité après CIC. ....	65
Tableau IV-3. Les conditions d'élaboration et densité après SPS. ....	65
Tableau IV-4. Composition chimique obtenue par ICP, résultats en $\mu\text{g/g}$ .....	66
Tableau IV-5. Grossissement de la taille moyenne des grains après CIC et SPS. Les matériaux avec (*) ont été élaborés par SPS à partir de la poudre NP100 dans des conditions (stockage, tps de palier et pression de palier) différentes du matériau <i>mgf100SPS</i> . ....	69
Tableau IV-6. Les paramètres de la microstructure obtenue par l'analyse de l'élargissement des pics de DRX. ....	70
Tableau IV-7. Données caractéristiques des macles dans les matériaux SPS: la densité du maillage par MET ( $\beta^*$ ), la largeur moyenne du maillage ( $t_{\text{moy}}$ ), la longueur moyenne du maillage ( $l_{\text{moy}}$ ). ....	73
Tableau IV-8. Le paramètre de la sensibilité à la vitesse de déformation pour les différentes tailles de grains. ....	84
Tableau IV-9. Les paramètres de la loi Hall Petch du nickel. ....	86
Tableau IV-10. Les conditions d'élaboration et la densité du matériau bimodal A et B. ....	88
Tableau IV-11. Les paramètres de la microstructure des matériaux bimodA et bimodB à l'état initial et après déformation en compression obtenus par analyse des pics de DRX. ....	98

## Liste des tableaux

Figure IV-1. Image MET de la poudre 100nm (a) et sa distribution de taille des particules (b). .....	61
Figure IV-2. Deux vues différentes de la poudre PC de Nickel. Voir détails dans le texte. ....	61
Figure IV-3. Observation en imagerie filtrée (EFTEM) de la présence de la couche d'oxyde formant un squelette autour des particules de Ni. ....	62
Figure IV-4. Diagramme de DRX de la poudre 50 nm.....	63
Figure IV-5. Diagramme de DRX de la poudre 100 nm.....	63
Figure IV-6. Géométrie des échantillons massifs obtenus par SPS. ....	65
Figure IV-7. Diagramme de DRX du matériau <i>mgf100CIC</i> .....	67
Figure IV-8. Diagramme de DRX du matériau <i>mgf100SPS</i> .....	67
Figure IV-9. Diagramme de DRX du matériau <i>mgf50SPS</i> .....	68
Figure IV-10. Images MET des matériaux <i>mgf50CIC</i> (à gauche) et <i>mgf100CIC</i> (à droite). ....	70
Figure IV-11. Distributions en nombre de la taille des grains des matériaux <i>mgf50CIC</i> (à gauche) et <i>mgf100CIC</i> (à droite). ....	70
Figure IV-12. Images MET des matériaux <i>mgf50SPS</i> (à gauche) et <i>mgf100SPS</i> (à droite). ....	71
Figure IV-13. Distributions en nombre de la taille des grains des matériaux <i>mgf50SPS</i> (à gauche) et <i>mgf100SPS</i> (à droite). ....	71
Figure IV-14. Caractéristiques des macles des matériaux SPS ( <i>mgfABS</i> SPS959, <i>mgfABS</i> SPS960, <i>mgf50SPS</i> ). Distributions de la largeur et de la longueur des macles déterminées par MET. ....	72
Figure IV-15. Courbes contrainte déformation de l'essai de compression des échantillons de nickel élaborés par CIC (température ambiante ; la vitesse de déformation de $1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). ..	75
Figure IV-16. Courbe contrainte vraie - déformation plastique vraie en compression à la température ambiante des matériaux élaborés par SPS. ....	76
Figure IV-17. Observation en MEB de la surface de l'échantillon <i>mgf100 SPS</i> déformé à 7% .....	77
Figure IV-18. Observation en MEB sur la surface de l'échantillon <i>mgf100SPS</i> déformé à 18%. ....	78
Figure IV-19. Observation en MEB sur la surface de l'échantillon <i>mgf100 SPS</i> déformé à 22%. ....	78

Figure IV-20. Observation en MEB sur la surface de l'échantillon Ni CIC 403nm déformé à 25%.....	79
Figure IV-21. Faciès de rupture de l'échantillon SPS déformé à température ambiante.....	80
Figure IV-22. Analyse EBSD de l'évolution de la désorientation des joints de grains des matériaux <i>mgf100CIC</i> (a) et <i>mgf100SPS</i> (b) à l'état initial et après déformation à 10%. ....	81
Figure IV-23. Observation en MET de la microstructure du matériau <i>mgf100CIC</i> après la déformation à la rupture .....	82
Figure IV-24. Observation en MET du matériau <i>mfg100SPS</i> déformé à jusqu'à 3% en déformation plastique.....	82
Figure IV-25. Observation en MET du matériau <i>mfg100SPS</i> déformé à la rupture et montrant des marches le long des macles.....	83
Figure IV-26. Observation en MET de l'échantillon SPS déformé à la rupture.....	83
Figure IV-27. Evolution de la sensibilité à la vitesse de déformation en fonction de la taille du grain, la figure extraite de [Wei et al.,2004]. ....	85
Figure IV-28. Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains. Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.....	86
Figure IV-29. Diagramme de DRX de l'échantillon B .....	88
Figure IV-30. Observation en MET du matériau bimodal A consolidé à partir de la poudre bimodale par CIC .....	89
Figure IV-31. Observations en MEB de la surface de Nickel bimodal A (a) et B (b).....	90
Figure IV-32. Observation en EBSD : Carte IPF du Nickel bimodal A (a) et B (b) .....	91
Figure IV-33. Observations en EBSD de la microstructure initiale des matériaux bimodA et bimodB. Carte des contours des joints des grains.....	91
Figure IV-34. Observations en EBSD : Carte IPF des grains micrométriques des matériaux bimodA et bimodB.....	92
Figure IV-35. Observations en EBSD : contours des joints des grains dans la phase <i>mgc</i> des matériaux bimodA et bimodB).....	92
Figure IV-36. Distributions de la taille de grains micrométriques des Nickel bimodaux A et B. $D_{\text{grainmicro-A}}=13\mu\text{m}$ . $D_{\text{grainmicro-B}}=7\mu\text{m}$ .....	93
Figure IV-37. Observation en EBSD : Carte IPF du Nickel 50 $\mu\text{m}$ .....	94
Figure IV-38. Influence de la fraction volumique de la phase <i>mgf</i> sur la taille moyenne des grains micrométriques .....	94



Figure IV-39. Courbe contrainte déformation de l'essai de compression du Nickel CIC bimodal à la température ambiante à la vitesse de $1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .....	95
Figure IV-40. La distribution de la nanodureté des matériaux bimodaux A et B.....	96
Figure IV-41. Observation en MEB de la surface de l'échantillon bimodal après une déformation de 13% en compression.....	98
Figure IV-42. Observations en EBSD : Contours des joints de grains du matériau bimodal après une déformation de 13% en compression à température ambiante.....	99
Figure IV-43. Identique à la figure IV-42. Carte IPF et contours des joints de grains en ne considérant que la phase <i>mgc</i> seule.....	100
Figure IV-44. MEB observation du faciès de rupture montrant le type de déformation entre la phase <i>mgc</i> et la phase <i>mgf</i> après un essai de compression.....	100
Figure IV-45. Faciès de rupture typique entre une phase <i>mgc</i> contenant plusieurs grains et une phase <i>mgf</i> après un essai de compression. Noter la présence des traces de glissement dans les grains individuels de la structure <i>mgc</i> .....	101
Figure IV-46. Distributions des tailles de grains superposées à celle des macles dans les matériaux CIC et SPS.....	103
Figure IV-47. Désorientations découplées des parois des différentes phases à l'état initial. GM = phase <i>mgc</i> ; UFG = phase <i>mgf</i> .....	106
Figure IV-48. Désorientations découplées des parois des différentes phases après 13% de déformation en compression uniaxiale à la température ambiante. GM = phase <i>mgc</i> ; UFG = phase <i>mgf</i> .....	106

## Chapitre V. Formulation incrémentale d'un modèle autocohérent généralisé

Chapitre V. Formulation incrémentale d'un modèle autocohérent généralisé .....	114
V.1. Introduction .....	115
V.2. Etude bibliographique : modélisation du <i>mnc</i> avec prise en compte du joint de grain et de la taille des grains .....	117
V.2.a. Modélisation par dynamique moléculaire .....	118
V.2.b. Modélisation par la loi des mélanges .....	119
V.2.c. Modélisation par la méthode des éléments finis .....	123
V.2.d. Résolution par la Transformée de Fourier Rapide .....	124
V.2.e. Modèle autocohérent généralisé .....	125
V.3. Formulation incrémentale d'un modèle autocohérent généralisé .....	127
V.3.a. Introduction .....	127
V.3.b. Formulation du modèle .....	127
a. Equations constitutives de la phase grain .....	129
b. Taux de glissement- Loi d'évolution .....	131
c. Tenseurs de concentration des contraintes et de localisation des déformations .....	132
d. Comportement mécanique du joint de grain .....	133
V.3.c. Schéma d'homogénéisation .....	134
V.3.d. Distribution de la taille des grains .....	135
V.4. Application du modèle .....	138
V.4.a. Cas du cuivre .....	138
a. Effet de la taille moyenne des grains .....	138
b. Effet de la dispersion de la taille des grains .....	140
c. Champs de déformation plastique locale .....	145
d. Champs de contraintes locales .....	149
e. Déviation des amplitudes locales .....	153
f. Influence de l'orientation des grains .....	156
V.4.b. Cas du Nickel .....	168
a. Génération des tailles de grains .....	168
b. Résultats des simulations à partir du modèle micromécanique .....	172
V.4.c. Etude paramétrique relative au joint de grain .....	183
V.5. Conclusion et perspective .....	187

## V.1. Introduction

Ce chapitre s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche ayant pour objet l'étude des mécanismes de déformation et d'endommagement des matériaux à grains ultrafins ( $d < 1000$  nm, où  $d$  représente la taille moyenne des grains), pour des applications structurales ou fonctionnelles [Billard,2004], [Billard *et al.*,2006]. Globalement, ce travail intègre divers aspects : élaboration des matériaux, en particulier par métallurgie des poudres; caractérisation des microstructures obtenues et identification des mécanismes de déformation et d'endommagement associés; modélisation micromécanique du comportement. C'est ce dernier point qui est abordé ici : il présente en particulier la formulation incrémentale d'un modèle auto cohérent généralisé, récemment développée par [Jiang &Weng,2004], intégrant les notions de tailles de grains et de joints de grains avec leurs comportements spécifiques respectifs et leur influence sur le comportement macroscopique global.

Ces dernières années, de nombreuses études expérimentales ont été réalisées sur les matériaux nanocristallins et ont mis en évidence une dépendance entre la réponse macroscopique à un chargement mécanique extérieur et divers paramètres microstructuraux. Dans le domaine de la conception des systèmes mécaniques, par exemple, optimiser et contrôler la microstructure pour obtenir un comportement souhaité devient une exigence incontournable de nos jours.

Vues des résultats de la littérature ainsi que ceux à notre disposition au LPMTM, il est clair qu'une réduction de la taille des grains s'accompagne d'une modification des propriétés mécaniques comme l'illustrent les différentes formulations, plus ou moins élaborées, de la loi de Hall [Hall,1951] et Petch [Petch,1953]. Cependant, pour répondre à un cahier des charges bien défini, une étude paramétrique est nécessaire afin d'appréhender au mieux le rôle de chaque paramètre dans la réponse globale du matériau. Ceci n'est toutefois possible et pertinent que sur des modélisations qui permettent la prévision de l'effet de chaque variable.

Le comportement mécanique macroscopique des matériaux à grains ultrafins est profondément affecté par la contribution des joints de grains. Cette couche (ou auréole) très mince, située à l'interface matrice/inclusions, à propriétés différentes de celles des grains, est bien présente dans les matériaux *mnc/mgf*, et résulte de réactions chimiques ou physiques successives entre matrice et inclusions. La présence de cette interphase modifie profondément

les mécanismes de transfert de charges entre les inclusions et la matrice; et affecte à la fois les propriétés thermomécaniques macroscopiques et les concentrations locales des contraintes. Bien que les matériaux *mnc/mgf* présentent des mécanismes divers et variés lors du processus de déformation sous contrainte mécanique, notre souhait a été d'étudier en priorité la contribution mécanique de la taille des grains, de leur distribution suivant une loi Log Normale et de la présence du joint de grain (gb). Pour cela, une modélisation micromécanique nous semblait la plus appropriée [Berbenni *et al.*,2007], [Berbenni *et al.*,2007], [Zhu *et al.*,2006], [Zhu *et al.*,2005], [Zhou *et al.*,2008].

## V.2. Etude bibliographique : modélisation du *mnc* avec prise en compte du joint de grain et de la taille des grains

Plusieurs modélisations, telles que celles présentées Figure V-1, ont été développées dans la littérature et elles reposent pour l'essentiel sur des approches multi échelles. Par l'approche micromécanique, quelques schémas d'homogénéisation ont été proposés et évalués par des simulations numériques. La modélisation de l'effet de taille des grains et du joint de grain sur la réponse mécanique des nanocristallins a fait d'énormes progrès et de nombreux modèles sont aujourd'hui disponibles dans la littérature [Capolungo *et al.*,2005], [Fu *et al.*,2004]. Dans cette section nous n'avons pas la prétention de dresser un vaste panorama de l'existant mais plutôt de parcourir quelques modèles types qui ont pu nous inspirer ou pas par leur pertinence vis-à-vis des applications souhaitées. Les outils de résolution des problèmes liés aux matériaux bi phasiques sont nombreux et reposent sur la dynamique moléculaire, la loi des mélanges, l'approche auto cohérente généralisée, la méthode des éléments finis, et par la transformée de Fourier Rapide.

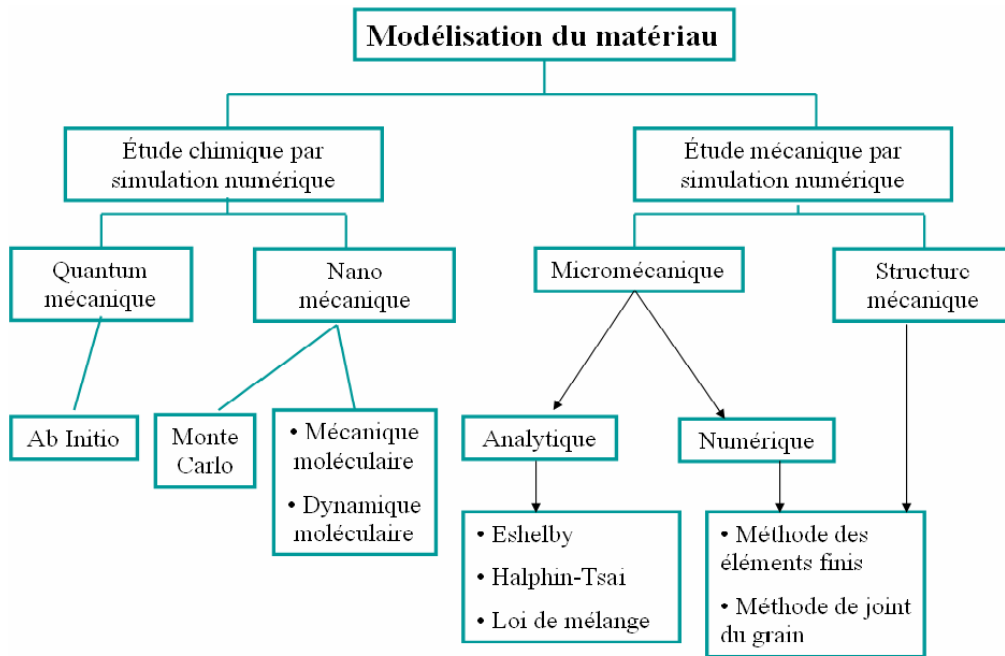


Figure V-1. Schéma des méthodes de la modélisation

En général les difficultés liées à la modélisation du *mnc* sont la description au niveau local des mécanismes de déformation et la prédiction de la réponse macroscopique du matériau à partir des lois constitutives au niveau microscopique. En effet, les mécanismes de déformation du *mnc* prennent place au niveau atomique, où la dynamique moléculaire s'avère d'une grande efficacité, et une interprétation des mouvements atomistiques doit être menée afin de développer une loi constitutive valable au niveau microscopique eu égard à une nécessaire transition d'échelle micro-macro. Cette transition d'échelle peut être menée via la méthode des éléments finis [Warner & Molinari,2006] ou une modélisation micromécanique [Benkassem *et al.*,2007]. Cependant, il faut bien noter que les deux approches de transition d'échelle sont quelquefois bien limitées. Par exemple, dans le cas des éléments finis, la première étape du maillage de la microstructure ainsi que la prise en compte d'éléments d'interfaces, disponibles dans la plupart des codes commerciaux, avec prise en compte des mécanismes de glissement aux joints de grains sont relativement bien abordés. Cependant, quelques difficultés subsistent encore dans la modélisation des mécanismes d'émission des dislocations pour laquelle des éléments finis enrichis par des degrés de liberté complémentaires sont nécessaires [Capolungo,2007].

### **V.2.a. Modélisation par dynamique moléculaire**

La dynamique moléculaire est devenue un standard dans la modélisation du comportement du *mnc*. L'étude de la déformation plastique du *mnc*, pour une gamme de tailles de grains variant de 5 à 50 nm, a été réalisée par [Schiotz,2003] sur un système de 100 millions d'atomes (Figure V-2A). La contrainte d'écoulement à 7% de la déformation plastique (considérée comme la résistance du *mnc*) en fonction de la taille moyenne des grains est présentée dans la Figure V-2B. Les résultats montrent que la résistance du *mnc* atteint sa valeur maximale pour une taille moyenne des grains de l'ordre de 10 à 15 nanomètres. Cela est expliqué par le biais d'une transition dans le mécanisme de déformation macroscopique passant d'abord par une déformation plastique (dislocations du réseau) dans les « gros grains » puis par une déformation qui trouve sa source, pour l'essentiel, dans le joint de grain du *mnc*. Cette approche qui permet de prédire l'influence de la taille des grains sur le comportement du *mnc* trouve ses limites par le nombre limité d'atomes ainsi que la charge appliquée qui demeure instantanée.

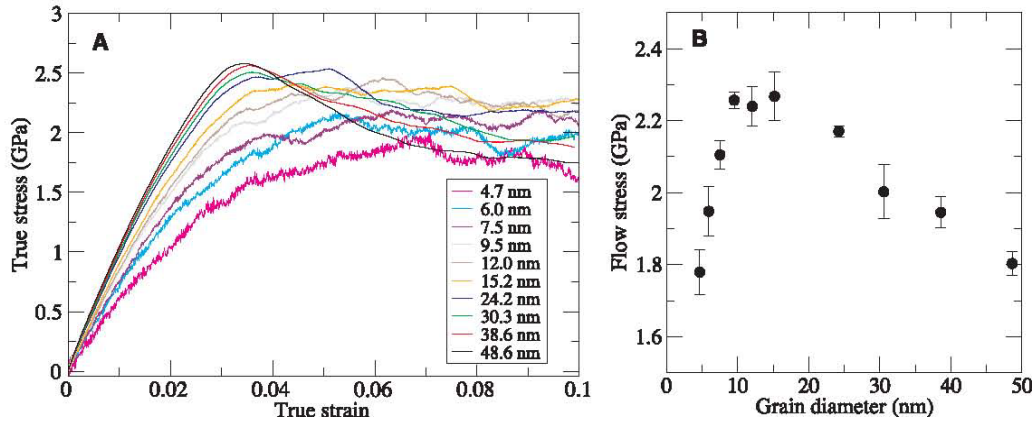


Figure V-2. L'effet de la taille des grains sur le comportement macroscopique (A) et la contrainte d'écoulement à 7% de la déformation plastique en fonction de la taille moyenne des grains (B), [Schiotz,2003].

### V.2.b. Modélisation par la loi des mélanges

L'agrégat nanocristallin est souvent modélisé par les deux phases que sont : la phase inclusion représentant l'intérieur des grains et la phase matricielle représentant les joints de grain et des triples jonctions par exemple. Dans la plupart des cas, la réponse macroscopique du matériau est homogénéisée via une loi des mélanges [Kim *et al.*,2000], [Carsley *et al.*,1995]. Ces approches ont le grand avantage d'être faciles à mettre en oeuvre numériquement mais souvent pénalisées par la simplicité de la procédure d'homogénéisation.

Une modélisation simple, basée sur une loi des mélanges des phases, pour appréhender la résistance du *mnc* a été proposée par [Carsley *et al.*,1995] et [Wang *et al.*,1995]. Dans l'étude de [Carsley *et al.*,1995], le joint de grain considéré comme une phase amorphe, possédant une contrainte d'écoulement équivalente à celle du verre métallique; la phase grain quand à celle subit une résistance variant avec sa taille moyenne selon la loi de Hall Petch. Comme résultat intéressant à noter, une relation inverse de la loi de Hall-Petch est restituée pour des tailles moyennes inférieures à 10nm dans le cas des aciers et du nickel [Carsley *et al.*,1995].

Dans l'étude de N. Wang [Wang *et al.*,1995], la modélisation du *mnc* massif est réduite à deux phases : le cristallin et l'inter-cristallin. Ce dernier est constitué du joint de grain et des jonctions triple et quadruple. Ce même modèle a été réutilisé et développé dans l'étude de

H.S. Kim [Kim,1998], [Kim *et al.*,2000] pour prédire la résistance du *mnc* en proposant une valeur limite de la taille critique des grains, fixant ainsi la domaine de validité du modèle (Figure V-3). La loi des mélanges a aussi fortement inspiré les travaux de H.S. Kim qui a fait évoluer la modélisation de référence en introduisant l'approche autocohérente de Budiansky [Budiansky,1970] et ceci afin d'estimer l'influence de la porosité sur le module d'Young du *mnc* [Kim & Bush,1999]. La dépendance de la vitesse de déformation sur le comportement global du matériau nanostructuré [Kim & Estrin,2005], l'effet de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement ainsi que l'écroutissage du *mnc* [Kim & Estrin,2008] ont été abordés.

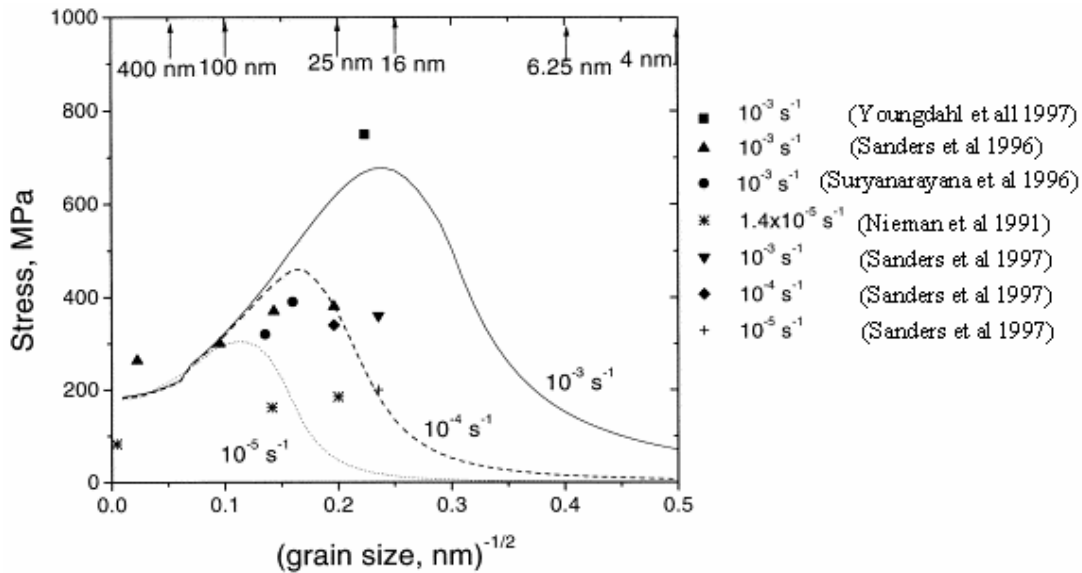


Figure V-3. Contrainte d'écoulement  $\sigma_{0.2\%}$  en fonction de la taille des grains pour différentes vitesses de déformation, [Kim *et al.*,2000].

Sur les mêmes bases que précédemment, un modèle auto cohérent tenant compte d'un comportement viscoplastique associé à un fluage par diffusion de Coble pour la phase granulaire, puis un comportement élastique parfaitement plastique pour les joints de grains et enfin des jonctions triples Figure V-4, [Capolungo *et al.*,2005] a permis récemment d'établir à nouveau un domaine de validité de la loi de Hall Petch (Figure V-5). Le comportement macroscopique simulé par les deux modèles proposés par [Kim *et al.*,2000] et [Capolungo *et al.*,2005] restent relativement éloignés des résultats expérimentaux. Capolungo et co-auteurs [Capolungo *et al.*,2007] ont donc récemment procédé à des modifications du comportement local de la phase granulaire (description de l'évolution de la densité des dislocations liée à la taille des grains, sans prendre en considération le fluage de Coble à l'intérieur des grains) et



de la phase joints de grains (introduction d'une loi relative à l'émission des dislocations thermiquement activée). Ce même modèle a encore été perfectionné en introduisant le glissement aux joints de grain.

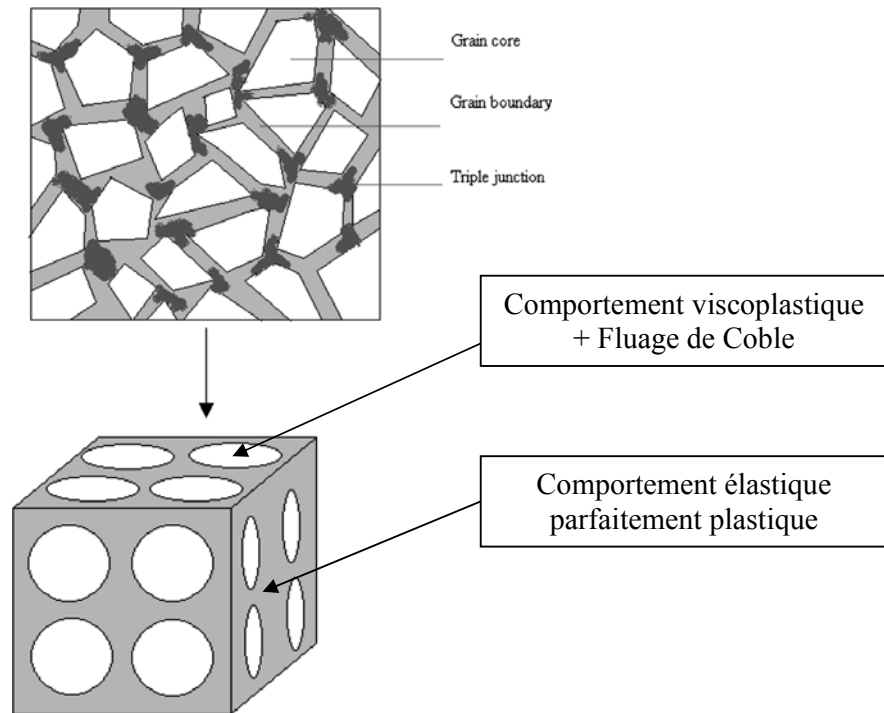


Figure V-4. Modèle à deux phases [Capolungo et al.,2005]

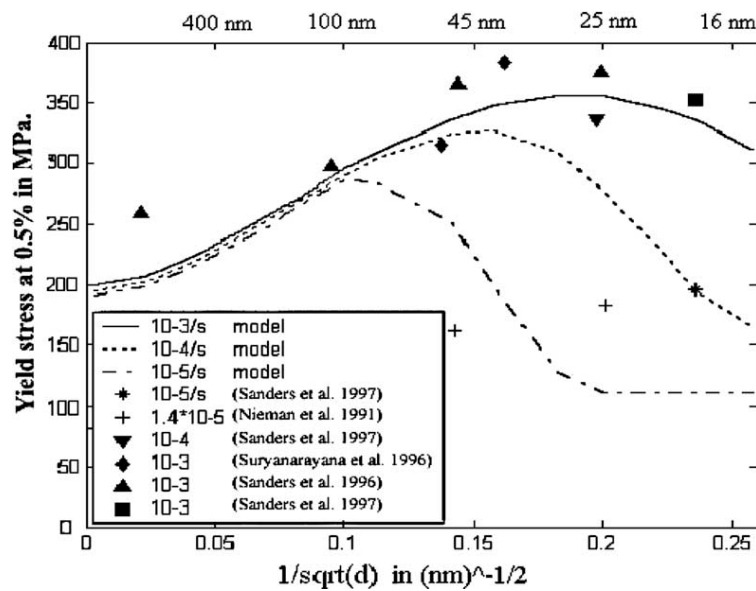


Figure V-5. Contrainte d'écoulement  $\sigma_{0.2\%}$  en fonction de la taille de grain pour différentes vitesses de déformation, Capolungo et les résultats expérimentaux [Capolungo et al.,2005]

Dans une étude récente de [Benkassem *et al.*,2007], une modélisation micromécanique utilisant le concept de l'inclusion enrobée a été développée. L'inclusion subit une déformation viscoplastique basée sur le glissement des dislocations tandis que l'enrobage, représenté par le joint de grains et les triples jonctions, subit une déformation plastique locale par le mécanisme d'émission et de pénétration des dislocations. L'ensemble est plongé dans un milieu homogène équivalent (MHE) (Figure V-6). Ce dernier modèle est appliqué au cuivre et présente la capacité d'appréhender l'inversion de la loi de Hall Petch lorsque la taille des grains devient nanométrique.

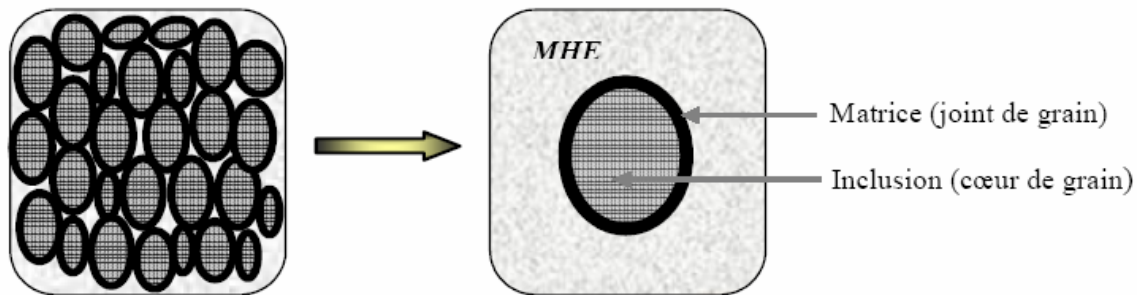


Figure V-6. Schématisation du modèle autocohérent généralisé [Benkassem *et al.*,2007]

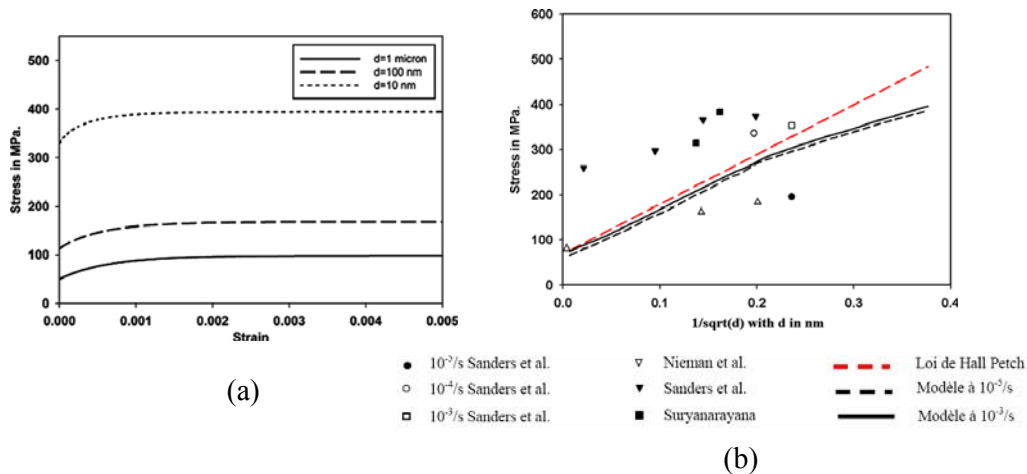


Figure V-7. Réponse macroscopique à  $10^{-3} s^{-1}$  pour la taille moyenne de 1000, 100, et 10 nm (a). L'évolution de la contrainte d'écoulement avec l'inverse de la racine carré de la taille des grains (b) [Benkassem *et al.*,2007].

Les résultats de S. Benkassem et ses co-auteurs montrent, dans la Figure V-7a, que la réponse macroscopique du matériau est quasiment la même que celle de la phase du grain car

pour les tailles de grain supérieures à 100 nm, la fraction volumique de l'inclusion est beaucoup plus grande que celle du joint de grain. De plus, la contrainte d'écoulement croît presque linéairement avec l'inverse de la racine carrée de la taille des grains jusqu'à  $d=25$  nm ( $0,2 \text{ nm}^{-0,5}$ ). Il s'agit de la taille de grain critique qui correspond à l'inversion de la loi de Hall-Petch.

### V.2.c. Modélisation par la méthode des éléments finis

L'effet de la taille des grains sur la résistance du *mnc* en prenant en compte le changement d'épaisseur au niveau des joints de grains et leur comportement spécifique a été abordé par [Fu *et al.*,2001], [Fu *et al.*,2004]. Deux cas ont été étudiés : a) dans le premier cas, le matériau est considéré comme un composite à deux phases, le grain supposé isotrope dont la plasticité est d'origine cristalline et le joint de grain qui obéit soit à la loi de Voce soit à la plasticité cristalline [Fu *et al.*,2004], b) dans le second cas, l'évolution de l'équation constitutive est affectée par le gradient de la déformation. Ce modèle permet donc de prédire le comportement local des phases constitutives. La Figure V-8 montre la prédiction du modèle quand aux comportements locaux des différentes phases. Le modèle prédit une contrainte équivalente de Von Mises plus petite dans le joint de grain à l'état initial. Cependant le joint de grain devient plus dur tandis que le grain est plus souple au cours de la déformation.

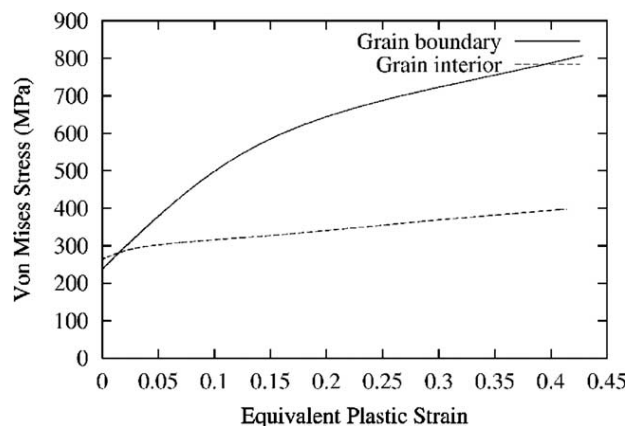


Figure V-8. Comportements mécaniques du grain et du joint de grain. Les deux phases suivent une loi de plasticité des cristaux [Fu *et al.*,2004].

### V.2.d. Résolution par la Transformée de Fourier Rapide

Un modèle micromécanique viscoplastique, dont la résolution numérique s'effectue par la Transformée de Fourier Rapide (FFT), a été proposé par [Lebensohn *et al.*,2007] afin d'étudier le rôle des dislocations ainsi que l'accommodation du joint de grain sur le comportement plastique du matériau *mnc*. L'effet de la taille des grains, de la vitesse de déformation sur le comportement effectif et local du matériau CFC est aussi étudié dans le détail. On présente Figure V-9 une cartographie du rapport (déformation locale équivalente de Von Mises/déformation appliquée équivalente de Von Mises) pour différentes tailles moyennes des grains. Les résultats montrent une concentration de contraintes localisée au niveau des joints de grain et plus précisément au niveau des joints triples. Cela est probablement dû au cisaillement locaux dans les joints de grain et aux fortes rotations des grains. Dans ce travail, les auteurs montrent que lorsque la taille des grains diminue la déformation du matériau est essentiellement pilotée par des glissements du joint de grain. Par contre, quand la taille des grains augmente, la déformation du matériau est plutôt engendrée par les systèmes de glissement des grains (Figure V-10).

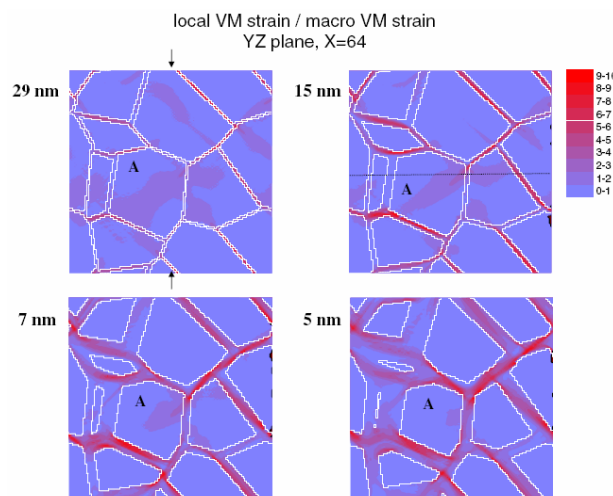


Figure V-9. Cartographie en deux dimensions du rapport entre la déformation locale équivalente de Von Mises et la déformation appliquée équivalente de Von Mises [Lebensohn *et al.*,2007]

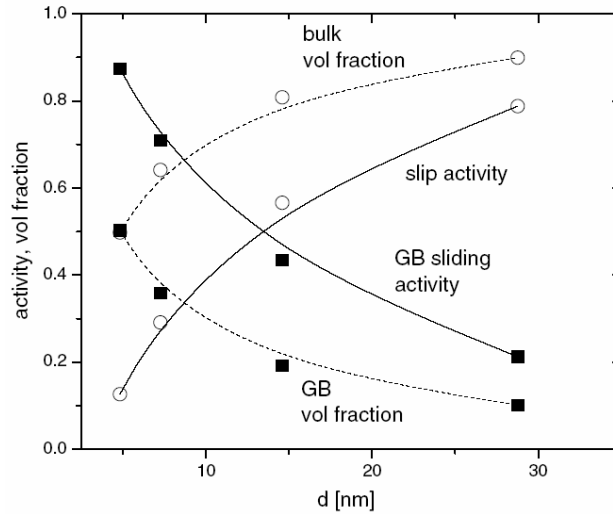


Figure V-10. L'activation de déformation et la fraction volumique en fonction de la taille des grains [Lebensohn *et al.*,2007]

### V.2.e. Modèle autocohérent généralisé

De nombreux problèmes liés à la modélisation du comportement des matériaux sont résolus par des schémas auto cohérents, qui consistent à déterminer les lois de comportement macroscopiques des matériaux à partir des connaissances des mécanismes physiques de déformation et de la microstructure. En général, le schéma auto cohérent se compose de deux étapes principales: (1) l'étape de localisation qui a pour but de déterminer des relations entre champs locaux et conditions imposées à la frontière, (2) l'étape d'homogénéisation qui consiste à trouver le comportement macroscopique via des méthodes de calcul des moyennes. On ne sait que peu de choses sur le comportement spécifique du joint de grain. De ce fait, dans un grand nombre de travaux de recherche, on considère le plus souvent le joint de grains comme une phase amorphe dont la contribution à la déformation plastique est souvent ignorée [Kim *et al.*,2001], [Capolungo *et al.*,2005]. Des études plus récentes, en particulier celles présentées par [Jiang &Weng,2004], ont tenté de décrire les interactions entre les grains présentant différentes tailles et leurs joints de grains par un modèle à trois phases. La démarche théorique de référence repose sur le principe de superposition, en décomposant le problème initial en deux sous problèmes résolus séparément de manière analytique par [Christensen &Lo,1979] et [Luo &Weng,1987]. Ce modèle qui constitue la trame principale de notre approche théorique est brièvement résumé dans l'annexe 1. Nous avons donc dans le chapitre à venir revisité ce modèle en proposant une formulation incrémentale, dans le cadre

de l'hypothèse des petites perturbations (HPP), avec le souci de mieux appréhender entre autres l'hétérogénéité initiale de matériau via une distribution aléatoire en loi log normal des tailles de grains.

## **V.3. Formulation incrémentale d'un modèle autocohérent généralisé**

### **V.3.a. Introduction**

Le comportement mécanique macroscopique des matériaux à grains ultrafins est sans nul doute affecté par la contribution des joints de grains en relation avec la taille des grains. Forts de ce constat, nous avons souhaité reformuler le modèle auto cohérent généralisé de référence récemment développé par Jiang et Weng [Jiang &Weng,2004] et reporté en annexe 1. Ce modèle de référence intègre différents aspects tels que la taille des grains, l'épaisseur des joints de grains avec leurs comportements spécifiques respectifs et une anisotropie induite par la déformation plastique. Ce modèle est jugé suffisamment pertinent pour répondre à quelques questions posées par nos matériaux, élaborés au LPMTM par compaction isostatique à chaud de nano poudres métalliques [Billard *et al.*,2006], [Gubicza *et al.*,2008].

Les modèles basés sur la dynamique moléculaire (MD) appliqués au comportement des matériaux NC ont mis en évidence la pertinence de la présence d'une micro géométrie particulière incluant la phase connectée du joint de grain. En effet, le plus souvent, l'interface du composite est supposée parfaite, ce qui ne reflète pas la réalité physique lors des analyses microscopiques par exemple [Jiang &Weng,2004], [Capolungo *et al.*,2005], [Lian *et al.*,1993], [Jiang &Weng,2004].

### **V.3.b. Formulation du modèle**

La démarche est schématisée (Figure V-11) et repose sur le principe de superposition de deux sous problèmes simples déjà traités par [Christensen &Lo,1979] et par [Luo &Weng,1987]. Le grain est modélisé par une sphère entourée d'une interphase sphérique simulant le joint de grain. La matrice du volume ainsi définie représente le comportement du matériau. La plasticité du grain est considérée comme une manifestation mésoscopique de mécanismes microstructuraux qu'on suppose ici quantifiés par un certain nombre de variables

scalaires  $\gamma^{(s)}$  représentant le glissement cumulé. Le joint de grains est supposé insensible à la pression hydrostatique, amorphe et représenté par le modèle élastoplastique de Ludwik.

Le problème à trois phases est séparé en un problème de détermination du champ de contraintes dans toutes les phases lorsque le volume est soumis à un chargement donné  $\dot{\Sigma}_{ij}$  (Figure V-11A), et à un problème de détermination des contraintes locales en présence d'une déformation libre d'inclusions. Pour ce qui est de la notation à venir : les grandeurs associées au grain seront repérées grâce à l'indice (g), celles relatives au joint de grain par l'indice (gb) et enfin, celles du matériau homogène (ou composite) via l'indice (c).

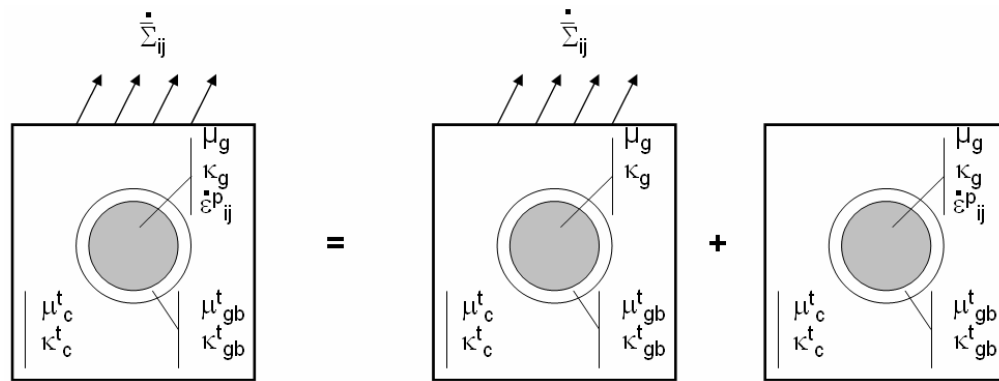


Figure V-11. Modèle auto cohérent généralisé à trois phases: superposition de deux problèmes linéaires [Christensen &Lo,1979] et [Luo &Weng,1987].

On donne ci-dessous, Figure V-12, une idée précise de l'évolution de la fraction volumique de chacune des deux phases en fonction de la taille moyenne des grains.



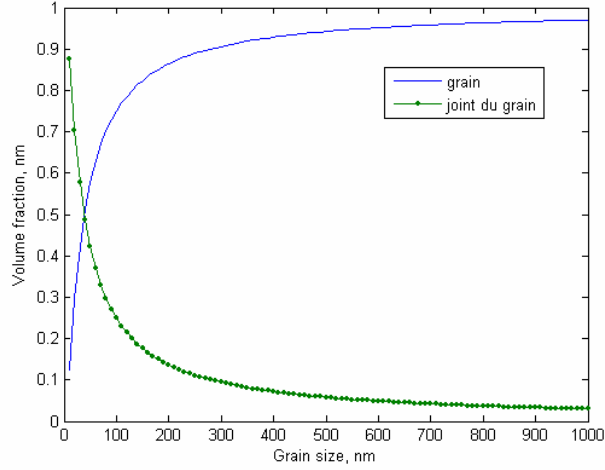


Figure V-12. Fraction volumique de chacune des deux phases en fonction de la taille moyenne des grains. La fraction volumique de la phase grain  $c_g$  est calculée via la relation  $c_g = (d/(d + \delta))^3$  où  $d$  représente la taille des grains et  $\delta$  l'épaisseur de joint de grains. La fraction volumique de la phase joint de grains est  $c_{gb} = 1 - c_g$

#### a. Equations constitutives de la phase grain

A l'échelle macroscopique, le taux de contraintes appliquées  $\dot{\Sigma}$  et le taux de la déformation  $\dot{E}$  sont reliés par la relation de comportement :

$$\dot{\Sigma}_{ij} = L_{ijkl}^c \dot{E}_{kl} \quad \text{V-1}$$

Où  $L_{ijkl}^c$  est le tenseur élastoplastique tangent.

A l'échelle mésoscopique, le comportement élastoplastique du grain (g) est représenté par la relation constitutive :

$$\dot{\sigma}_{ij}^{(g)} = C_{ijkl}^{(g)} (\dot{\epsilon}_{kl}^{(g)} - \dot{\epsilon}_{kl}^{p(g)}) \quad \text{V-2}$$

où  $\dot{\sigma}_{ij}^{(g)}$ ,  $\dot{\epsilon}_{kl}^{(g)}$  et  $\dot{\epsilon}_{kl}^{p(g)}$  représentent respectivement la moyenne des composantes des tenseurs taux de contrainte de Cauchy, taux de déformation linéarisé et taux de déformation plastique du grain (g).

La déformation plastique du grain  $\dot{\epsilon}_{ij}^{p(g)}$  est décrite dans le cadre de la plasticité cristalline pour laquelle,  $\nu_{kl}^{(s)}$  est le tenseur de Schmid et  $\dot{\gamma}^{(s)}$  le glissement au niveau de chaque système de glissement  $s$  ( $s=1 \dots N$ ,  $N$  est le nombre de systèmes actifs) :

$$\dot{\epsilon}_{kl}^{p(g)} = \sum_{s=1}^N \nu_{kl}^{(s)} \dot{\gamma}^{(s)} \quad \text{V-3}$$

avec  $\nu_{kl}^{(s)} = (b_k^{(s)} n_l^{(s)} + b_l^{(s)} n_k^{(s)}) / 2$ , où  $b^{(s)}$  est le vecteur unité dans le plan de glissement  $s$ , et  $n^{(s)}$  est la normale unitaire associée.

Un système de glissement ( $s$ ) est potentiellement actif si la scission résolue  $\tau^{(s)} = \nu_{ij}^{(s)} \sigma_{ij}^{(g)}$  qui lui est appliquée est égale à la scission critique  $\tau_c = \tau_\infty + k_0 D^{-1/2}$  et il est considéré comme effectivement actif lorsque la même relation en taux de contraintes est respectée :

$$\dot{\tau}_c = \nu_{ij}^{(s)} \dot{\sigma}_{ij}^{(g)} \quad \text{V-4}$$

Le taux de scission critique du système  $s$  est donné par en fonction de l'état d'écroutissage du matériau et de la vitesse de glissement de manière assez classique [Hill,1966] :

$$\dot{\tau}_c^{(s)} = \sum_{s'=1}^N h^{(ss')} \dot{\gamma}^{(s')} \quad \text{V-5}$$

et pour lequel la matrice d'écroutissage  $h^{ij}$  est supposée affectée par la taille des grains comme suit :

$$h^{ij} = \left( h_\gamma + \frac{a_0}{\sqrt{D}} \right) (q + (1-q) \delta^{ij}) \quad \text{V-6}$$

où  $q$  détermine le degré d'écroutissage latent.

Par ailleurs, l'érouissage instantané  $h_\gamma$  est supposé dépendre de l'histoire de la déformation via le glissement cumulé  $\gamma^{acc}$  et obéir à une loi saturante du type :

$$h_\gamma = h_{final} \left( 1 + (h_{ratio} - 1) e^{-h_{exp} \gamma^{acc}} \right) \quad V-7$$

où  $h_{final}$ ,  $h_{ratio}$  et  $h_{exp}$  sont des paramètres caractéristiques du matériaux à identifier.

Dans ce qui suit, le tenseur d'ordre quatre  $\bar{Z}_{ijkl}$  (respectivement les scalaires  $\bar{\alpha}, \bar{\beta}$ ) est issu de la solution du problème élastique [Christensen &Lo,1979]; tandis que  $\tilde{z}_{ijkl}$  (respectivement  $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}$ ) est issu de la résolution du problème lié à la déformation libre de l'inclusion ([Luo &Weng,1987]).

### b. Taux de glissement - loi d'évolution

La loi de glissement n'est pas postulée a priori mais dérive de la condition de consistance. On peut donc écrire aisément la relation suivante :

$$\sum_{s'=1}^N h^{(ss')} \dot{\gamma}^{(s')} = \nu_{kl}^{(s)} C_{ijkl}^{(g)} \left( \dot{\epsilon}_{kl}^{(g)} - \dot{\epsilon}_{kl}^{p(g)} \right) \quad V-8$$

En tenant compte du modèle de référence [Jiang &Weng,2004], l'expression de la déformation moyenne locale pour le grain et réécrite sous forme de taux de déformation :

$$\dot{\epsilon}_{ij}^{(g)} = \bar{M}_{ijrs}^{(g)} \dot{\Sigma}_{ij} + \tilde{l}_{ijkl}^{(g)} \dot{\epsilon}_{kl}^{p(g)} \quad V-9$$

où le premier terme correspond à la solution de problème élastique résolu par [Christensen &Lo,1979], et le second terme correspond à la solution de la déformation libre de l'inclusion proposée par [Luo &Weng,1987]. Les tenseurs  $\bar{M}_{ijrs}^{(g)}, \tilde{l}_{ijkl}^{(g)}$  sont donnés par les relations ci-dessous :

$$\bar{M}_{ijkl}^{(g)} = \frac{\bar{\beta}_g}{2\mu_g} \delta_{ijkl} + \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{\alpha}_g}{3\kappa_g} - \frac{\bar{\beta}_g}{2\kappa_g} \right) \delta_{ij} \delta_{kl} \quad V-10$$

$$\tilde{l}_{ijkl}^{(g)} = \left\{ \tilde{\beta}_g \delta_{ijkl} + \frac{1}{3} (\tilde{\alpha}_g - \tilde{\beta}_g) \delta_{ij} \delta_{kl} \right\} \quad \text{V-11}$$

avec les paramètres  $\tilde{\alpha}_g, \tilde{\beta}_g, \tilde{\alpha}_g, \tilde{\beta}_g$  déterminés par [Jiang &Weng,2004], et exprimés ici en fonction des modules tangents au lieu des modules sécants (voir annexe 1).

En remplaçant l'équation V-9 dans l'équation V-8, puis en utilisant l'expression précédente du taux de déformation plastique on aboutit à la relation suivante :

$$\sum_{s'=1}^N \left\{ h^{(ss')} - v_{ij}^{(s)} C_{ijkl}^{(g)} (\tilde{l}_{ijkl}^{(g)} - \delta_{klpq}) v_{pq}^{(s')} \right\} \dot{\gamma}^{(s')} = v_{ij}^{(s)} C_{ijkl}^{(g)} \bar{M}_{klpq}^{(g)} \dot{\Sigma}_{pq} \quad \text{V-12}$$

Sous réserve de l'inversion de la partie entre accolades, on obtient finalement la loi d'évolution relative au taux de glissement en fonction du taux de contraintes macroscopique appliqué :

$$\dot{\gamma}^{(s)} = F_{ij}^{(s)} \dot{\Sigma}_{ij} \quad \text{V-13}$$

où les composantes  $F_{ij}^{(s)}$  sont données pour chaque système  $s$  par la relation :

$$F_{pq}^{(s)} = \sum_{s'=1}^N \left[ h^{(ss')} - v_{ij}^{(s)} C_{ijkl}^{(g)} (\tilde{l}_{klpq}^{(g)} - \delta_{klpq}) v_{pq}^{(s')} \right]^{-1} v_{ij}^{(s)} C_{ijkl}^{(g)} \bar{M}_{klpq}^{(g)} \quad \text{V-14}$$

Le résultat exprimé dans l'équation (V-13), obtenu à partir de la condition de consistance, constitue un point de détail fort important dans cette contribution théorique et va nous permettre d'entreprendre une autre écriture du modèle de référence. Une comparaison avec le modèle de référence est possible en se reportant à l'annexe 1 de ce manuscrit.

### c. Tenseurs de concentration des contraintes et de localisation des déformations

Le résultat consigné dans l'équation (V-13) va nous permettre d'établir donc l'expression du tenseur de concentration des contraintes pour la phase granulaire via la relation ci-dessous

$$\dot{\sigma}_{ij}^{(g)} = (\bar{B}_{ijkl}^{(g)} + \tilde{b}_{ijkl}^{(g)}) \dot{\Sigma}_{kl} \quad \text{V-15}$$

où les tenseurs de concentration de contraintes sont donnés par :

$$\bar{B}_{ijkl}^{(g)} = \frac{(\bar{\alpha}_g - \bar{\beta}_g)}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} + \bar{\beta}_g \delta_{ijkl} \quad \text{V-16}$$

$$\tilde{b}_{ijkl}^{(g)} = \left\{ 2\mu_g (\tilde{\beta}_g - 1) \delta_{ijkl} + \left[ \kappa_g (\tilde{\alpha}_g - 1) - \frac{2\mu_g (\tilde{\beta}_g - 1)}{3} \right] \delta_{ij} \delta_{kl} \right\} \xi \quad \text{V-17}$$

$$\text{avec } \xi = \sum_{s=1}^N v_{pq}^{(s)} F_{pq}^{(s)}$$

De même, le taux de déformation locale du grain est en relation avec le taux de déformation macroscopique par le biais du tenseur de localisation  $A_{ijkl}^{(g)}$  :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{(g)} = (\bar{M}_{ijrs}^{(g)} + \tilde{m}_{ijrs}^{(g)}) L_{rskl}^c \dot{E}_{kl} = A_{ijkl}^{(g)} \dot{E}_{kl} \quad \text{V-18}$$

$$\text{avec } \tilde{m}_{ijkl}^{(g)} = \tilde{l}_{ijkl}^{(g)} \xi$$

#### d. Comportement mécanique du joint de grain

La loi d'érouissage liant la contrainte d'écoulement à la déformation plastique équivalente est généralement extrapolée à partir d'essais uni axiaux de compression ou de traction. Une loi en puissance de type Ludwik est retenue pour notre étude et ce, relativement au modèle de référence :

$$\sigma_e^{(gb)} = \sigma_y^{(gb)} + h_{gb} (\varepsilon_e^{p(gb)})^{n_{gb}} \quad \text{V-19}$$

où  $\sigma_e^{(gb)}$  est la contrainte équivalente de Von Mises,  $\sigma_y^{(gb)}$  est la limite d'élasticité initiale du joint de grain,  $h_{gb}$  est le coefficient de Ludwik,  $n_{gb}$  est le coefficient d'érouissage et  $\varepsilon_e^{p(gb)}$  la déformation plastique équivalente cumulée. Le comportement élastoplastique du joint de grain est modélisé par le comportement du matériau élastique équivalent dont les modules tangents, réactualisés à mesure que le chargement évolue, sont donnés par les relations ci-dessous :

$$\begin{cases} E_{gb}^t = \left( \frac{1}{E_{gb}} + \frac{d\varepsilon_e^{p(gb)}}{d\sigma_e^{(gb)}} \right)^{-1}, & \nu_{gb}^t = \frac{1}{2} - \left( \frac{1}{2} - \nu_{gb} \right) \frac{E_{gb}^t}{E_{gb}} \\ \kappa_{gb}^t = \left( \frac{E_{gb}^t}{3(1-2\nu_{gb}^t)} \right), & \mu_{gb}^t = \left( \frac{E_{gb}^t}{2(1+\nu_{gb}^t)} \right) \end{cases} \quad \text{V-20}$$

De la même manière que précédemment, le résultat de l'équation (V-13), va nous permettre d'établir l'expression du tenseur de concentration des contraintes moyenne dans le joint de grain selon la relation suivante :

$$\dot{\sigma}_{ij}^{(gb)} = (\bar{B}_{ijkl}^{(gb)} + \tilde{b}_{ijkl}^{(gb)}) \dot{\Sigma}_{kl} \quad \text{V-21}$$

où les tenseurs de concentration des contraintes sont donnés par les relations:

$$\bar{B}_{ijkl}^{(gb)} = \frac{(\bar{\alpha}_{gb} - \bar{\beta}_{gb})}{3} \delta_{ij} \delta_{kl} + \bar{\beta}_{gb} \delta_{ijkl} \quad \text{V-22}$$

$$\tilde{b}_{ijkl}^{(gb)} = \left\{ 2\mu_{gb}^t (\tilde{\beta}_{gb} - 1) \delta_{ijkl} + \left[ \kappa_{gb}^t (\tilde{\alpha}_{gb} - 1) - \frac{2\mu_{gb}^t (\tilde{\beta}_{gb} - 1)}{3} \right] \delta_{ij} \delta_{kl} \right\} \xi \quad \text{V-23}$$

Pour une orientation donnée, le taux de déformation locale du joint de grain est calculé à partir du taux de déformation globale du composite par le biais du tenseur de localisation des déformations  $A_{ijkl}^{(gb)}$  :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{(gb)} = (\bar{M}_{ijrs}^{(gb)} + \tilde{m}_{ijrs}^{(gb)}) L_{rskl}^c \dot{E}_{kl} = A_{ijkl}^{(gb)} \dot{E}_{kl} \quad \text{V-24}$$

où

$$\bar{M}_{ijkl}^{(gb)} = \frac{\bar{\beta}_{gb}}{2\mu_{gb}^t} \delta_{ijkl} + \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{\alpha}_{gb}}{3\kappa_{gb}^t} - \frac{\bar{\beta}_{gb}}{2\kappa_{gb}^t} \right) \delta_{ij} \delta_{kl} \quad \text{V-25}$$

$$\tilde{m}_{ijkl}^{(gb)} = \left\{ \tilde{\beta}_{gb} \delta_{ijkl} + \frac{1}{3} (\tilde{\alpha}_{gb} - \tilde{\beta}_{gb}) \delta_{ij} \delta_{kl} \right\} \xi \quad \text{V-26}$$

### V.3.c. Schéma d'homogénéisation

Pour une morphologie sphérique des constituants, la fraction de volume de chacune des deux phases peut être calculée de la façon suivante :

$$f_i^g = \frac{4\pi(D_i/2)^3}{3V}, \quad f_i^{gb} = \frac{4\pi(D_i/2 + \delta/2)^3 - 4\pi(D_i/2)^3}{3V} \quad \text{V-27}$$

où  $D_i$  ( $i=1 \dots N$ ) est la taille de chaque grain  $i$ ,  $\delta$  qui vaut environ trois fois le vecteur Burgers  $b$  [Fan *et al.*,2005] représente l'épaisseur du joint de grain, et  $V = (4\pi/3) \sum_{i=1}^N (D_i/2 + \delta/2)^3$  correspond au volume total de l'agrégat polycristallin.

Le passage micro - macro au niveau des taux de contraintes et des taux de déformation est régi par les relations classiques suivantes :

$$\langle f^g \dot{\sigma}_{ij}^{(g)}(\phi_1, \theta, \phi_2) + f^{gb} \dot{\sigma}_{ij}^{(gb)}(\phi_1, \theta, \phi_2) \rangle = \dot{\Sigma}_{ij} \quad \text{V-28}$$

$$\langle f^g \dot{\varepsilon}_{ij}^{(g)}(\phi_1, \theta, \phi_2) + f^{gb} \dot{\varepsilon}_{ij}^{(gb)}(\phi_1, \theta, \phi_2) \rangle = \dot{E}_{ij} \quad \text{V-29}$$

où  $\langle . \rangle$  représente une moyenne volumique.

La moyenne volumique pondérée des équations (V-18) et (V-24) soumise à l'équation (V-29) conduit à :

$$\langle f^g A_{ijkl}^{(g)} + f^{gb} A_{ijkl}^{(gb)} \rangle = I \quad \text{V-30}$$

De la même manière, la moyenne volumique pondérée du champ de contraintes locales associée à l'équation (V-28) nous permet d'aboutir à l'équation d'auto-cohérence suivante :

$$\langle f^g (\bar{B}_{ijkl}^{(g)} + \tilde{b}_{ijkl}^{(g)}) + f^{gb} (\bar{B}_{ijkl}^{(gb)} + \tilde{b}_{ijkl}^{(gb)}) \rangle = I \quad \text{V-31}$$

### V.3.d. Distribution de la taille des grains

Malgré le fait que la distribution de taille de grain dans les matériaux hétérogènes ait été caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET) et/ou par diffraction X, et EBSD, ..., la plupart des travaux considèrent la taille moyenne des grains comme le paramètre adéquat pour décrire la structure du matériau. Ceci n'étant acceptable qu'en première approximation, il apparaît donc souhaitable d'obtenir une description plus fine et plus précise de cette microstructure et ce, via une étude statistique de la taille de grain par exemple [Berbenni *et al.*,2007], [Berbenni *et al.*,2007], [Zhu *et al.*,2006], [Zhu *et al.*,2005],

sous entendu que l'hétérogénéité de la taille des grains est une des principales sources d'hétérogénéités dans les polycristaux.

Différentes mesures expérimentales, y compris les nôtres, confirment le choix d'une représentation de la distribution des tailles des grains en suivant une loi statistique en lognormal définie par :

$$P(D) = \frac{1}{D.S.\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(D)-M}{S}\right)^2\right] \quad \text{avec} \quad \int_0^{\infty} P(D)d(D) = 1 \quad \text{V-32}$$

où  $\ln(D)$  suit une loi normale de moyenne  $M$  et dont l'écart type est  $S$

La distribution en volume  $P_v$  de la taille de grain est définie comme suit [Zhu *et al.*,2005], [Zhu *et al.*,2006], [Berbenni *et al.*,2007] :

$$P_v = \frac{kD^3 P(D)}{V} \quad \text{avec} \quad V = \int_0^{\infty} kD^3 P(D)d(D) \quad \text{V-33}$$

On présente dans le cas d'une taille moyenne des grains de 300 nm, Figure V-13, une comparaison entre les deux types de distributions de la taille des grains, d'abord en nombre  $P$  et puis en volume  $P_v$  pour différentes valeurs de l'écart type.

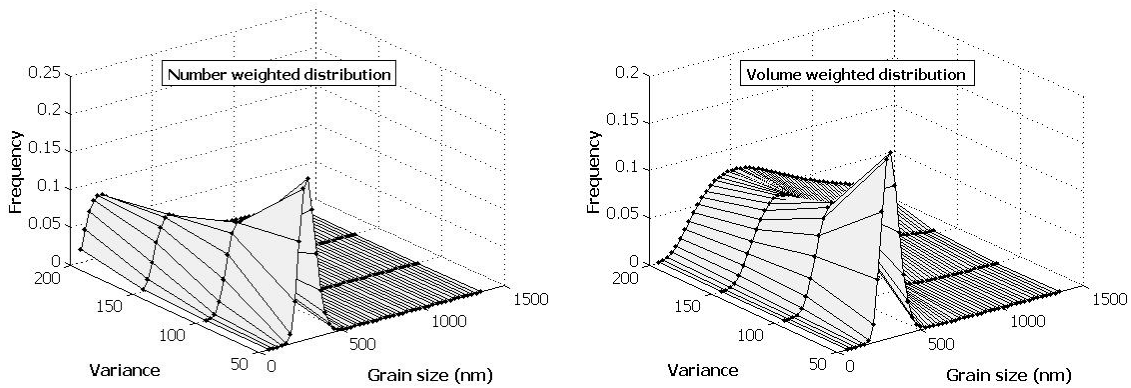


Figure V-13. Comparaison entre la distribution en nombre et celle en volume de la taille des grains calculée pour une taille moyenne de 300 nm.



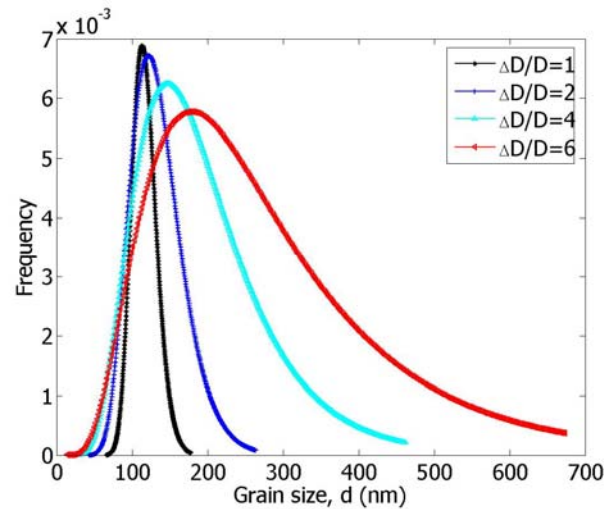


Figure V-14. La distribution en volume de la taille moyenne des grains de 110 nm avec différentes dispersions relatives.

On présente Figure V-14 la distribution en volume des grains pour une taille moyenne de 110 nm et différentes dispersions relatives. La procédure de génération des tailles de grains est bien détaillée dans [Berbenni *et al.*,2007]. Pour les besoins de nos investigations numériques, 84 cas ont été générés et reportés dans l'annexe 2.

## V.4. Application du modèle

### V.4.a. Cas du cuivre

#### a. Effet de la taille moyenne des grains

Comme dans le travail original de [Jiang &Weng,2004], les essais de traction de Sanders sur du cuivre élaboré par condensation et compaction de poudres [Sanders *et al.*,1997] sont réutilisés afin d'apprécier notre modèle. Les essais de traction ont couvert quatre tailles moyennes mais dans cette étude trois seulement sont utilisées : 20  $\mu\text{m}$ , 110 nm et 49 nm. Les courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique correspondantes sont comparées à la prédiction actuelle du modèle. Les paramètres ont été identifiés via deux codes d'optimisation, d'abord (Pikatchou) un code local développé par O. Castelnau au LPMTM [Castelnau O.,2003], puis (SiDoLo) développé par Ph. Pilvin, tous deux basés sur un problème d'analyse inverse qui consiste à réduire au minimum la fonction de coût. Lors de cette identification ainsi que pour les simulations à venir, l'agrégat polycristallin est constitué de 400 grains dont l'orientation initiale, traduite par les trois angles d'Euler ( $\phi_1, \theta, \phi_2$ ), est générée aléatoirement.

Pour le cuivre, l'épaisseur du joint de grain a été estimée à  $\delta=1\text{nm}$  [Chokshi *et al.*,1989], [Jiang &Weng,2004]. Par ailleurs, des simulations atomiques indiquent que cette épaisseur de joint de grain a peu de corrélation avec la taille de grain [Schiotz,2003].

L'épaisseur des joints de grains ( $\delta=1\text{nm}$ ), les modules d'Young et les coefficients de Poisson du grain ( $E_g=65900\text{ MPa}$ ,  $\nu_g=0,35$ ), du joint de grain ( $E_{gb}=65800\text{ MPa}$ ,  $\nu_{gb}=0,35$ ) et du composite ( $E_c=65850\text{ MPa}$ ,  $\nu_c=0.35$ ) sont ceux utilisés par B. Jiang [Jiang &Weng,2004]. L'identification des autres paramètres du modèle nous donne :  $\tau_\infty=105\text{ MPa}$ ,  $k_0=468\text{ MPa}\cdot\sqrt{nm}$ ,  $a_0=-23,13\text{ MPa}\cdot\sqrt{nm}$ ,  $n_{gb}=0,4$ ,  $\sigma_Y=137\text{ MPa}$  et  $h_{gb}=546\text{ MPa}$ . Les paramètres d'écroutissage sont :  $q=1,01$ ,  $h_{exp}=150$ ,  $h_{ratio}=11$ ,  $h_{final}=103$ .

Précisons de suite que la direction 3 est l'axe de chargement. Les résultats de cette identification à partir des essais de traction de [Sanders *et al.*,1997] sont reportés Figure V-15. On constate tout d'abord un accord satisfaisant entre notre modélisation et les mesures expérimentales sur une large gamme de déformation.

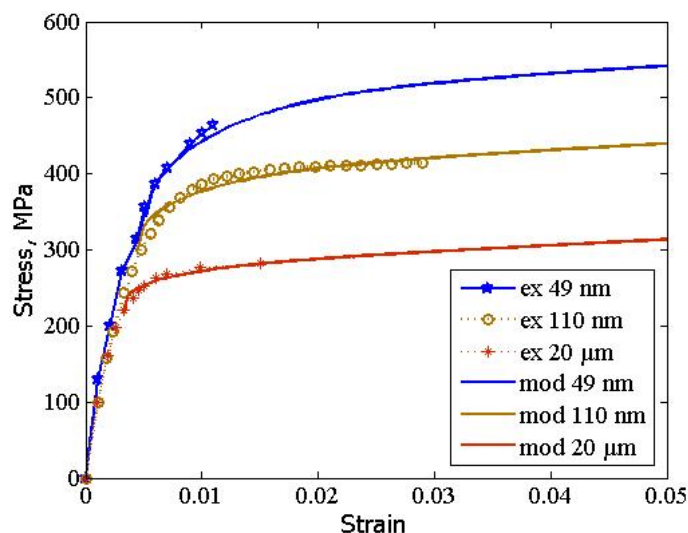


Figure V-15. Application du modèle pour le cuivre

La plasticité du matériau cristallin est caractérisée par l'activation des systèmes de glissement dans les grains. La Figure V-16 représente la variation du pourcentage de grains ayant plastifié, avec 1, 2, ...5 systèmes de glissement, en fonction de la déformation macroscopique.

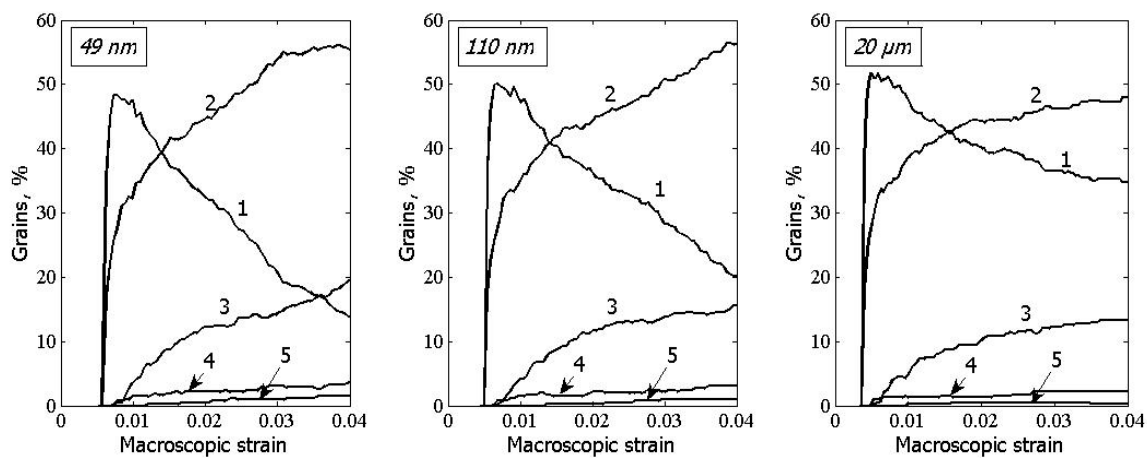


Figure V-16. Systèmes de glissement [Bui Q.H.,2007]

On montre que la majorité des grains accomode la déformation avec moins de 5 systèmes de glissement, et ceci quelle que soit la taille des grains. Cependant, le pourcentage des grains se déformant avec un seul système de glissement diminue en fonction de la déformation macroscopique plus rapidement lorsque la taille des grains devient plus faible. Dans le même temps, le % de grains se déformant avec 2 systèmes de glissement augmente régulièrement, de telle sorte que pour les grains ultrafins, à une déformation macroscopique de l'ordre de 2%, il y a autant de grains qui se déforment avec un ou 2 systèmes de glissement. Ce comportement très important permet d'expliquer certaines observations expérimentales.

Comparativement au modèle de référence, le modèle incrémental proposé offre une meilleure stabilité numérique et la possibilité de décrire la réponse globale du matériau sur une plage de déformation macroscopique bien plus étendue.

#### **b. Effet de la dispersion de la taille des grains**

Les résultats de la simulation présentés (Figure V-17) et (Figure V-19) offrent une image de la réponse macroscopique contrainte-déformation en fonction avec ou sans dispersion ( $\Delta D = D_{\max} - D_{\min}$ ) de la taille des grains. Il est à noter que dans le cas de non dispersion, c'est la notion de valeur moyenne qui prévaut. Pour toutes les courbes, un comportement élastique linéaire est d'abord observé, avec une pente élastique (module d'Young) égale à 65850 MPa avant que le régime de déformation plastique n'apparaisse. On pressent bien que l'effet de la taille moyenne des grains est correctement décrit par la loi de Hall- Petch : c'est-à-dire une augmentation de la contrainte d'écoulement lorsque la taille moyenne des grains diminue.

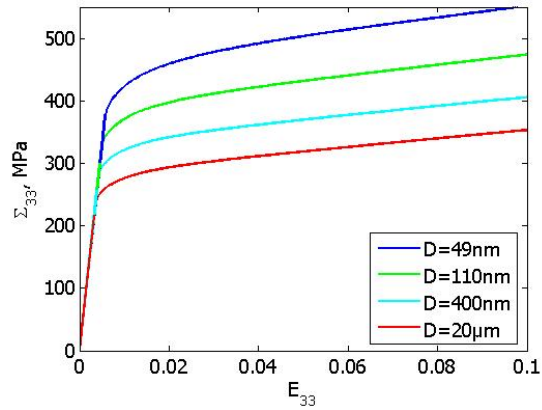


Figure V-17. Courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique. Les calculs pour quatre tailles moyennes des grains avec la dispersion  $\Delta D=0$ .

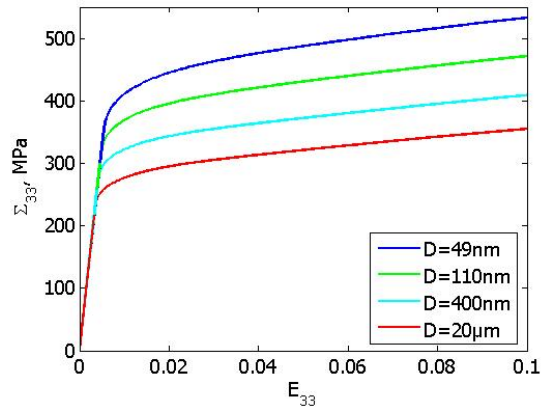


Figure V-18. Courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique. Les calculs pour quatre tailles moyennes des grains avec la dispersion  $\Delta D=100$ .

Dans le cas d'une forte dispersion,  $\Delta D=1000$  nm par exemple, les courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique données pour quatre tailles moyennes des grains (49nm, 110nm, 400nm et 20 $\mu\text{m}$ ) sont assez rapprochées contrairement aux faibles dispersions ( $\Delta D=0\text{nm}$  et  $\Delta D=100\text{nm}$ ). Cela montre bien que l'influence de la taille moyenne des grains sur le comportement macroscopique des matériaux n'est pas significative pour de larges dispersions.

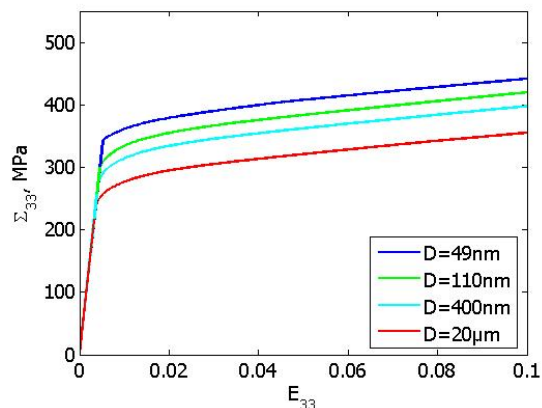


Figure V-19. Courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique. Les calculs pour quatre tailles moyennes des grains avec la dispersion  $\Delta D=1000$ .

Ces résultats prouvent que pour de telles larges dispersions ( $\Delta D = 1000$ nm), qui sont cependant peu réalistes pour des métaux après la croissance normale des grains, le rôle de la distribution de la taille de grain est un paramètre important en ce qui concerne les effets de taille moyenne des grains. Ainsi, les larges dispersions ont tendance à réduire la dépendance de taille moyenne des grains tandis que le comportement de grain individuel dépend de sa taille des grains.

Pour mettre en évidence la transition de la loi de Hall-Petch en termes de dispersion relative  $\Delta D/D$  qui prend successivement les valeurs 0, 1, 2, 4 et 6, la contrainte d'écoulement plastique à 0,2% de déformation plastique en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains est reportée Figure V-20.

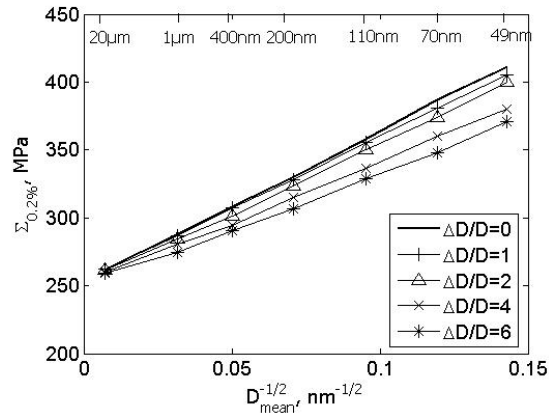


Figure V-20. Contrainte d'écoulement à 0,2% de la déformation plastique ( $\Sigma_{0,2\%}$ ) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille moyenne des grains ( $D^{-1/2}$ ). Les calculs pour les différentes dispersions relatives ( $\Delta D/D$ ).

Toutes les courbes présentent une certaine linéarité (Figure V-20) dont la pente varie en fonction de la dispersion relative. Nos résultats, comparables à ceux présentés par S. Berbenni [Berbenni *et al.*,2007], montrent un unique effet de la dispersion qui est cependant plus significative aux tailles moyennes nanométriques (ici 49 nm). Par ailleurs, cet effet, a aussi été établi par K.J. Kurzydowski [Kurzydowski,1990] qui a présenté ses résultats en terme d'écart types sur la base d'hypothèses telles que l'uniformité de la déformation plastique ou une proportionnalité entre la déformation plastique du grain et son volume et en calculant la contrainte d'écoulement en utilisant un simple moyenne sur la distribution volumique des grains.

Sur la Figure V-21, on illustre la distribution de la contrainte effective granulaire en fonction de l'orientation initiale des grains à un niveau macroscopique de la déformation plastique  $E^p=1\%$ . La taille moyenne nanométrique  $D_{\text{moy}}=49\text{nm}$  et les dispersions relatives retenues étant  $\Delta D/D=0$ ,  $\Delta D/D=6$ .

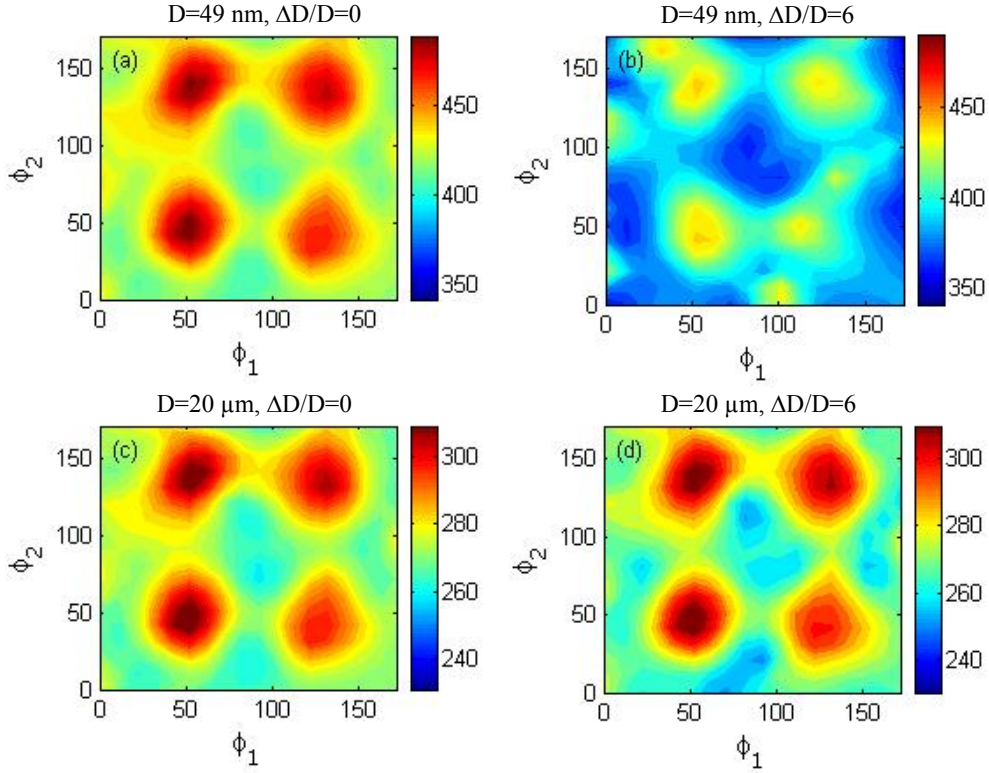


Figure V-21. Distributions de la contrainte effective granulaire  $\sigma_e^{(g)} = \left( \frac{3}{2} \sigma_{ij}^{(g)} \sigma_{ij}^{(g)} \right)^{1/2}$  en fonction d'orientations initiales pour une déformation plastique macroscopique  $E^p = 1\%$ .

On peut observer une hétérogénéité de la contrainte effective avec une forte concentration pour les orientations  $(\phi_1, \phi_2) = (50^\circ, 50^\circ)$ ,  $(50^\circ, 125^\circ)$ ,  $(125^\circ, 50^\circ)$  et  $(125^\circ, 125^\circ)$ . Pour le couple  $(D_{\text{moy}}=49\text{nm}, \Delta D/D=6)$ , on constate une hétérogénéité de la contrainte effective moins intense mais plus nombreuse par la présence d'autres niveaux élevés de contraintes effectives et pour d'autres orientations  $(\phi_1, \phi_2) = (0^\circ, 110^\circ)$ ,  $(40^\circ, 160^\circ)$ ,  $(100^\circ, 0^\circ)$  et  $(130^\circ, 80^\circ)$  (Figure V-21b). Pour des tailles de grains micrométriques ( $D_{\text{moy}}=20\mu\text{m}$ ), cette tendance n'est pas du tout observée (Figure V-21 c et d).



La pertinence du modèle proposé viendra aussi de sa capacité à extraire le caractère hétérogène à l'échelle locale. Il s'agit des évolutions des champs de contraintes et de déformation plastique des phases constitutives (grain et joint de grain).

### c. Champs de déformations plastiques locales

Dans ce qui suit, les figures relatives aux grains sont placées sur le côté gauche, alors que ceux relatifs aux joints de grain sont présentés sur le côté droit. Les champs de déformation plastique locale et de contrainte locale sont présentés pour les trois tailles moyennes associées aux deux dispersions relatives de  $\Delta D/D=1$  et  $\Delta D/D=6$ . Les évolutions des champs de déformation plastique des grains  $\varepsilon_{33}^{p(g)}$  et des joints de grains  $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$  à trois niveaux de la déformation plastique macroscopique  $E_{33}^p=0,2\%$ ,  $1\%$  et  $2\%$  sont reportées dans la série de Figure V-22 à V-27. Dans le cas des grains micrométriques  $D_{\text{moy}}=20\mu\text{m}$ , la déformation plastique locale est hétérogène et on note que le degré d'hétérogénéités avec la déformation plastique macroscopique (Figure V-22, Figure V-23). En comparant les deux phases, grain et joint de grain, on constate que les champs de déformation plastique de la phase grain sont plus élevés que ceux de la phase joint de grain. Bien que de natures différentes, il est important de souligner que la déformation plastique dans la phase joint de grain contribue à peu près pour moitié comparativement à celle du grain. On observe par ailleurs que, dans le cas des grains micrométriques, la dispersion des grains ne perturbe pas la déformation plastique locale des phases.

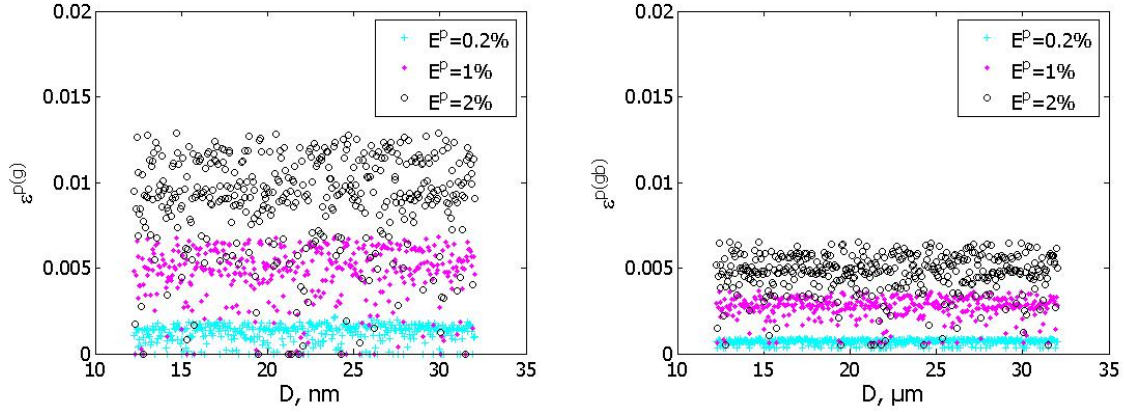


Figure V-22. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0.2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy}=20 \mu\text{m}$  et  $\Delta D/D=1$ .

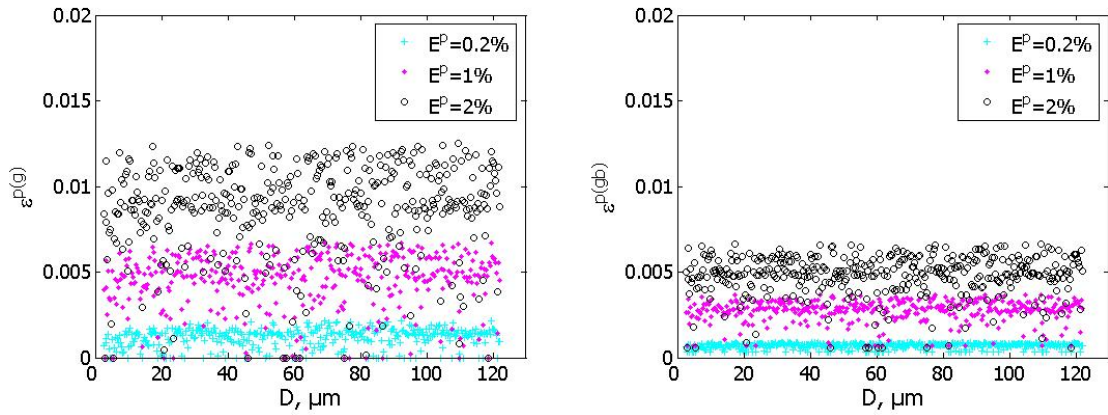


Figure V-23. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy}=20 \mu\text{m}$  et  $\Delta D/D=6$ .

Dans le cas des grains à taille intermédiaire,  $D_{moy}=110\text{nm}$ , et une dispersion relative de  $\Delta D/D=1$ , la déformation plastique locale est hétérogène et suit la même tendance que précédemment (Figure V-24). Pour une dispersion relative  $\Delta D/D=6$ , tous les grains entrent en régime plastique sauf quelques grains et les joint de grains associés restent quant à eux encore élastiques (Figure V-25).

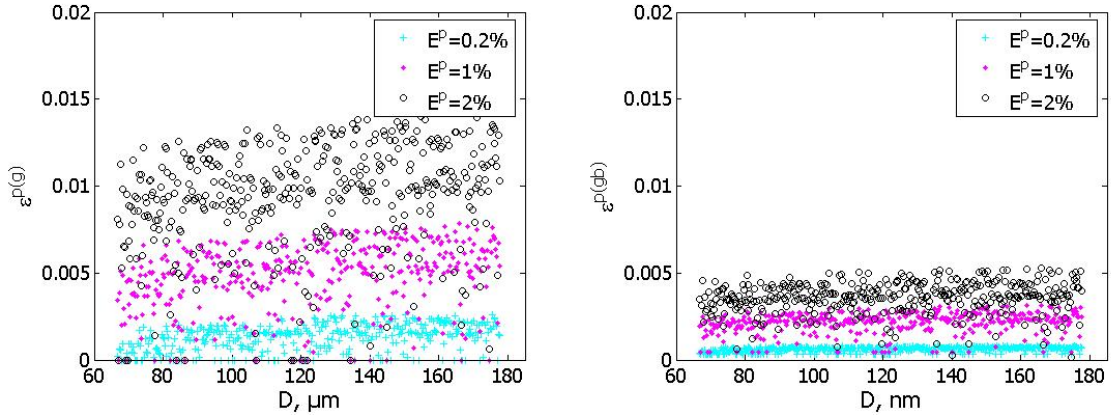


Figure V-24. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy}=110$  nm et  $\Delta D/D=1$ .

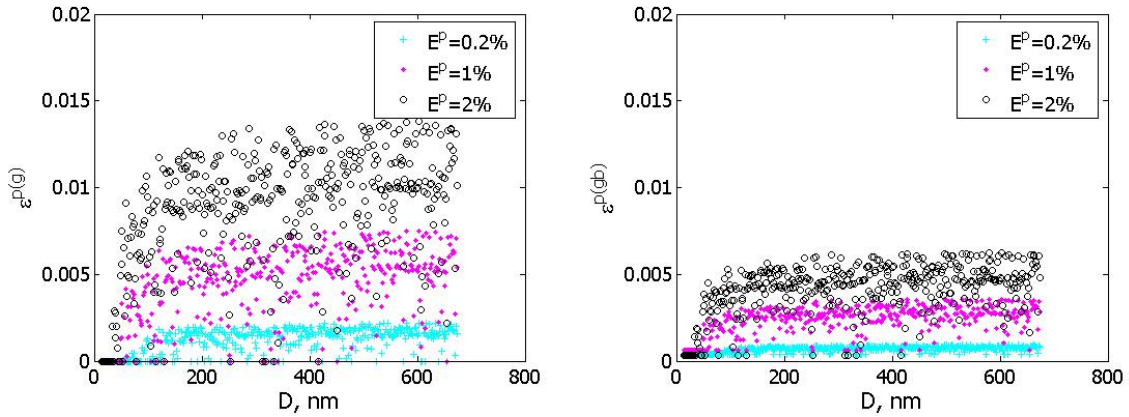


Figure V-25. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy} = 110$  nm et  $\Delta D/D=6$ .

Dans le cas des grains nanométriques de taille moyenne  $D_{moy}=49$ nm, on constate qu'avec la dispersion relative  $\Delta D/D=1$ , tous les grains se déforment graduellement en régime plastique comme dans le cas précédent (Figure V-26a). Dans les joints de grains (Figure V-26b), la distribution de déformation plastique est d'ordre un (distribution affine) contrairement à la situation précédente qui était relativement homogène.

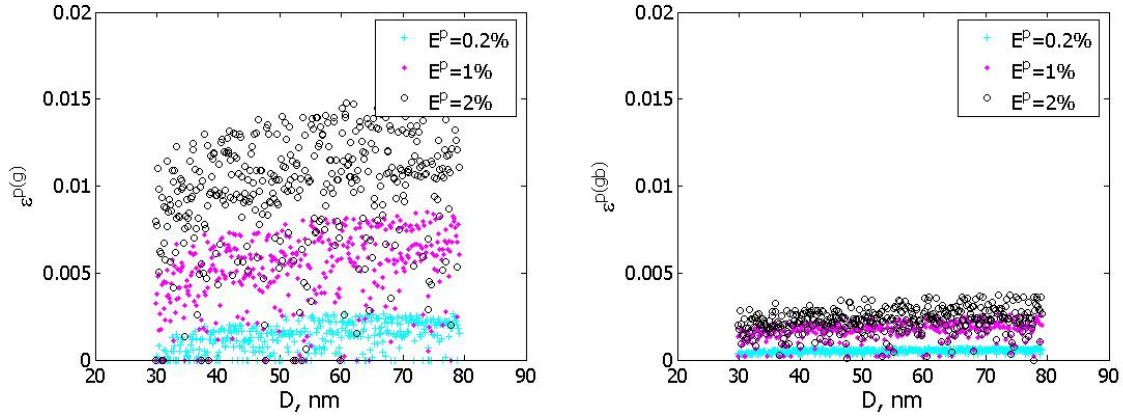


Figure V-26. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy}=49$  nm et  $\Delta D/D=1$ .

Pour des dispersions plus larges, comme par exemple  $\Delta D/D = 6$ , tous les grains se déforment graduellement en régime plastique tandis qu'une proportion de grains et leur joint de grain restent encore dans le domaine élastique et n'atteignent jamais leurs seuil plastique. On peut aussi rajouter que, pour le couple ( $\Delta D/D = 6$ ,  $D_{moy}=49$ nm), la proportion des grains restant dans un état élastique est sensiblement la même que pour le cas ( $\Delta D/D = 6$ ,  $D_{moy} = 110$  nm).

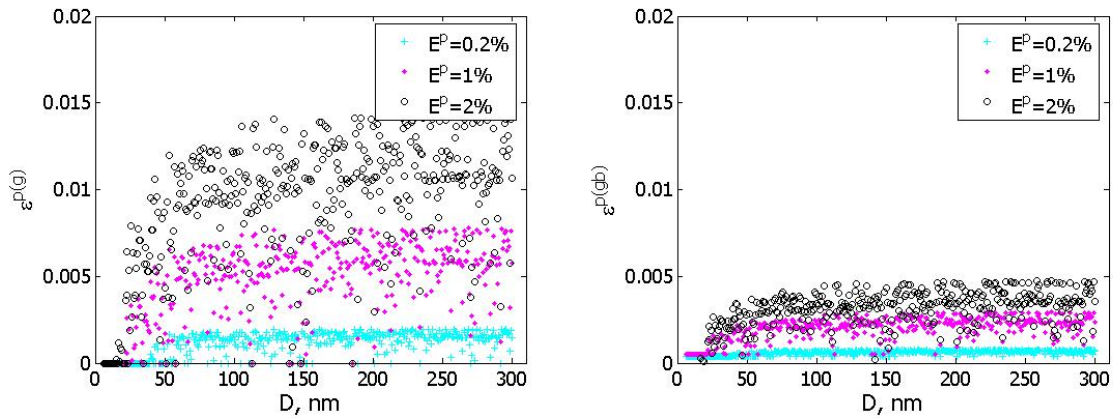


Figure V-27. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy}=49$  nm et  $\Delta D/D=6$ .

#### d. Champs de contraintes locales

La série de la Figure V-28 à Figure V-33 offre une vision de la distribution des contraintes locales au niveau du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain et pour des valeurs égales à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).

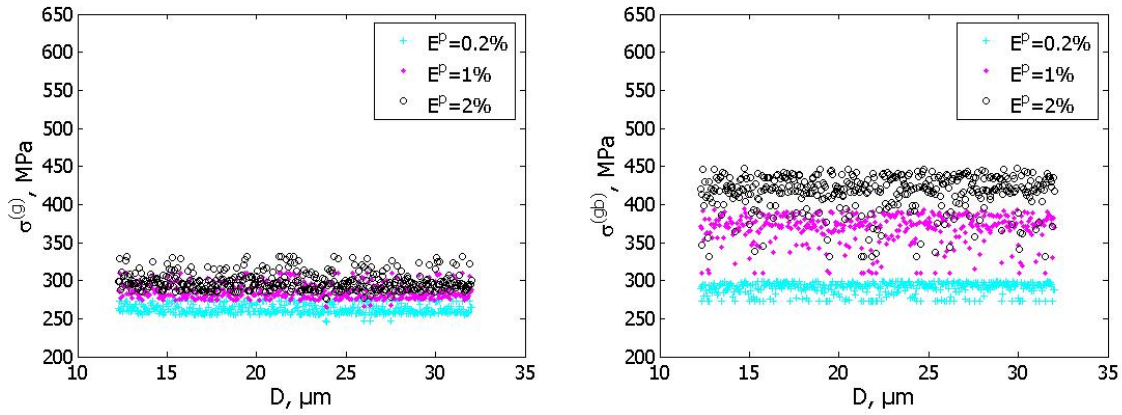


Figure V-28. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).

$$D_{\text{moy}}=20 \mu\text{m} \text{ et } \Delta D/D=1.$$

Dans le cas de la taille des grains micrométriques  $D_{\text{moy}}=20\mu\text{m}$ , le champs de contraintes apparaît relativement homogène et peu affecté par la dispersion relative (Figure V-28 et Figure V-29). On peut par ailleurs noter que l'intensité des contraintes locales est plus élevée dans le joint de grains.

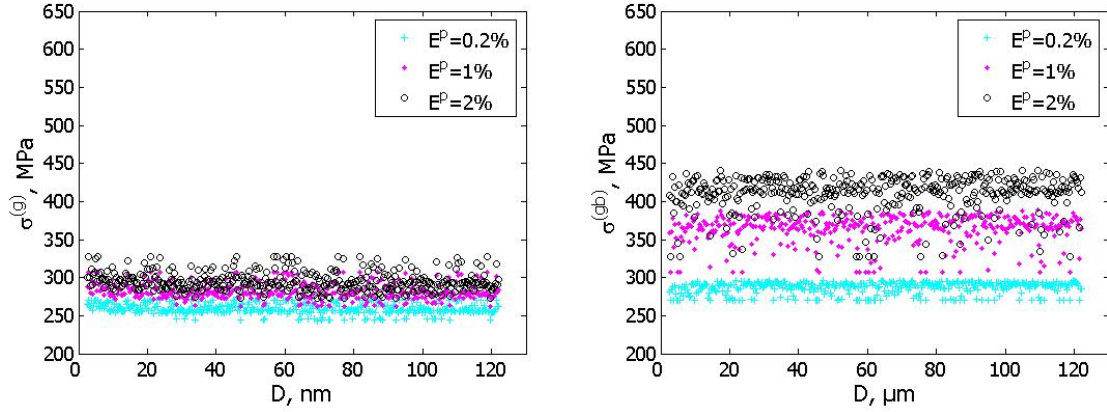


Figure V-29. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).

$$D_{\text{moy}}=20 \mu\text{m} \text{ et } \Delta D/D=6.$$

Pour la taille de grain intermédiaire  $D_{\text{moy}}=110 \text{ nm}$  avec une dispersions  $\Delta D/D=1$ , le champs de contraintes est aussi relativement homogène dans le grain. Une distribution linéaire dans le cas du joint de grains est observée.

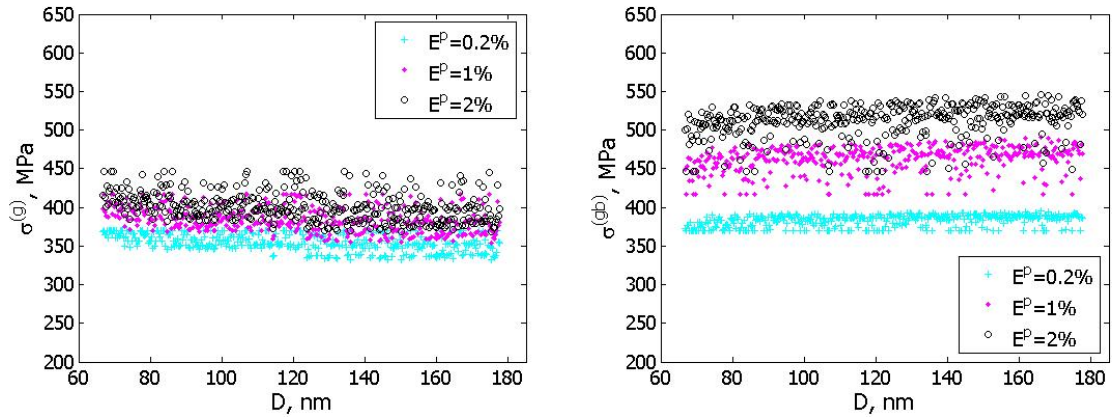


Figure V-30. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{\text{moy}}=110 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=1$ .

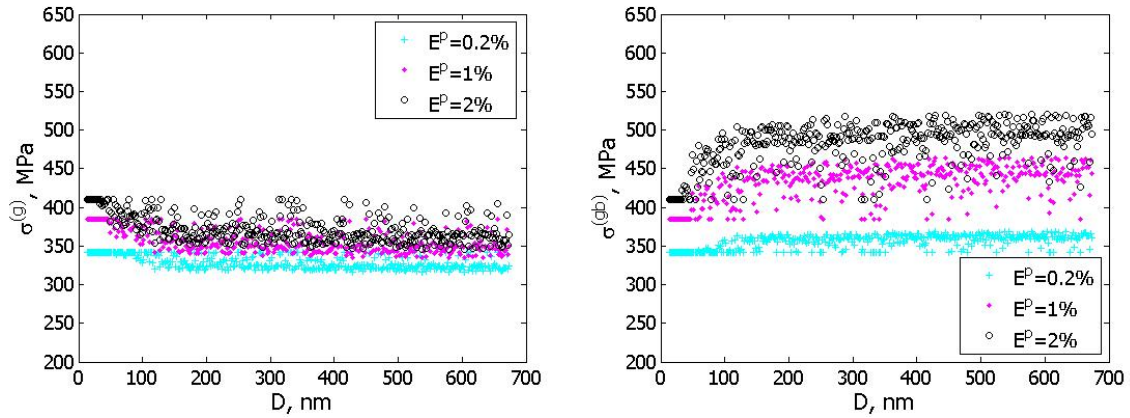


Figure V-31. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy} = 110$  nm et  $\Delta D/D=6$ .

Pour une dispersion relative  $D/D = 6$  (Figure V-31), la distribution des contraintes est non linéaire autour de la valeur moyenne. Cette distribution se stabilise respectivement en dessous de la contrainte macroscopique  $\Sigma$  pour les grains et au dessus pour les joints de grains. Cette non linéarité est plus accentuée au niveau des joints de grains.

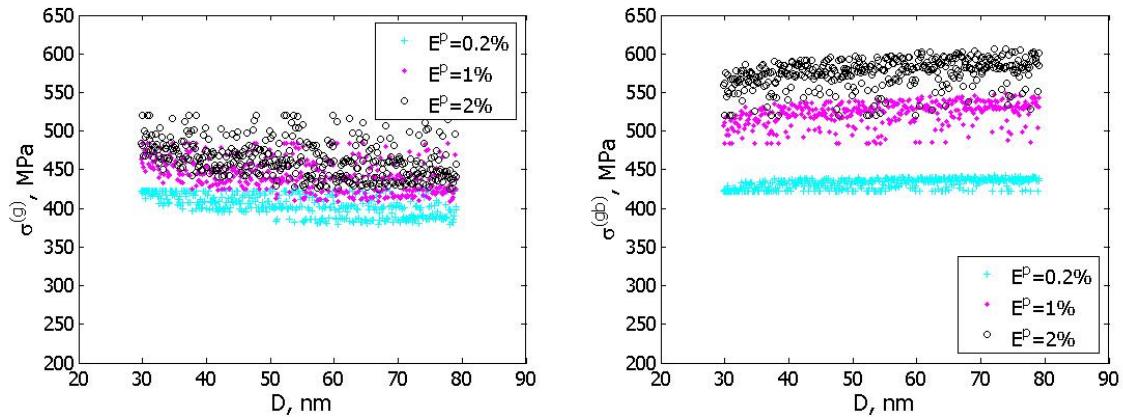


Figure V-32. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy} = 49$  nm et  $\Delta D/D=1$ .

Les mêmes commentaires s'appliquent pour la taille nanométrique  $D_{moy}=49$  nm (Figure V-32, Figure V-33) avec cependant des niveaux de contraintes locales plus élevées dans les

deux phases. Il est aussi pertinent de noter une distribution des contraintes locales d'ordre deux autour des valeurs moyennes (110nm, 49nm) associées à une dispersion  $\Delta D/D = 6$ .

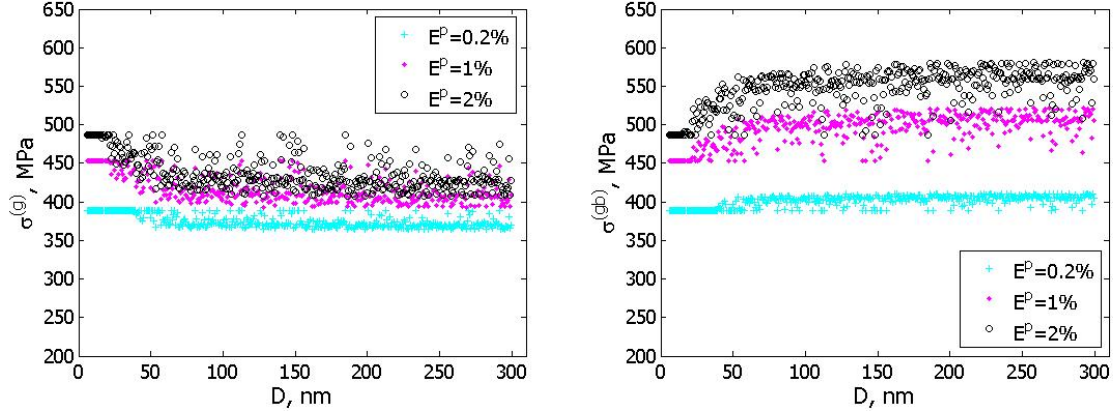


Figure V-33. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy} = 49 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D = 6$ .

Ces résultats, établis pour un agrégat de 400 grains présentant une texture initiale aléatoire, abondent dans le sens des travaux récemment publiés pour des agrégats dépourvus de texture [Berbenni *et al.*,2007],[Berbenni *et al.*,2007]. Plus particulièrement, il est bien établi, comme dans des travaux de S. Berbenni, que l'impact de la distribution de la taille des grains est plus important pour les matériaux à grain ultrafins que pour les grains moyens.



### e. Déviation des amplitudes locales

Il s'agit dans ce paragraphe de déterminer la déviation des amplitudes locales autour des valeurs moyennes au cours du processus de déformation de l'agrégat polycristallin. On présente sur les Figure V-34 à Figure V-37 l'évolution des amplitudes locales (écart type ou SD) au niveau de certaines composantes des taux de contraintes et de déformations en fonction de la déformation macroscopique axiale  $E_{33}$ . Quelques remarques générales s'imposent :

(a) l'élasticité isotrope étant supposée, les déformations et les contraintes restent homogènes jusqu'à une déformation macroscopique de l'ordre de 0,5 %. Les hétérogénéités apparaissent lorsque le glissement est activé dans le grain présentant une orientation optimale.

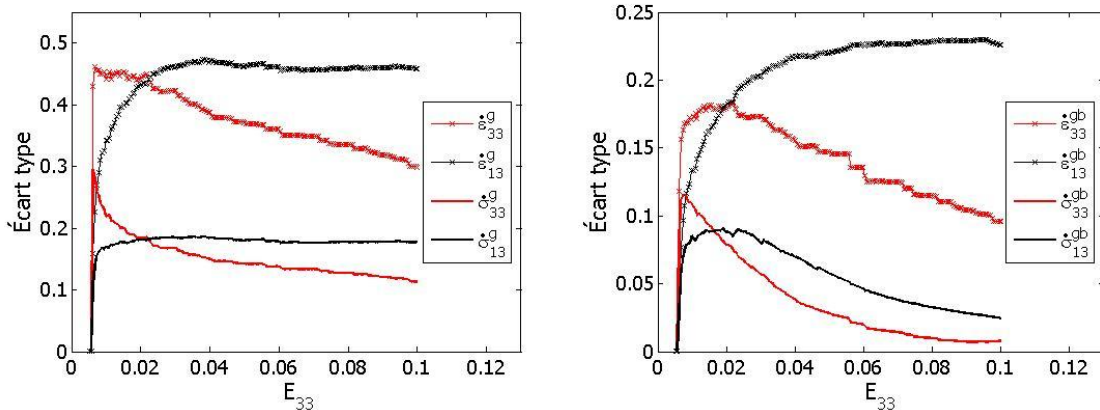


Figure V-34. Écarts types des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}$ ,  $\dot{\sigma}_{13}^{(g)}$ ,  $\dot{\sigma}_{33}^{(gb)}$ ,  $\dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\varepsilon}_{33}^{(g)}$ ,  $\dot{\varepsilon}_{13}^{(g)}$ ,  $\dot{\varepsilon}_{33}^{(gb)}$ ,  $\dot{\varepsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique.  $D_{moy} = 49 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=0$ .

(b) Le modèle prévoit des déviations plus importantes pour les déformations par rapport aux contraintes.

(c) Concernant la phase de grain (g), les composantes 13 du taux de contraintes et de déformations restent fortement hétérogènes (Figure V-34a, Figure V-35a, Figure V-36a, Figure V-37a) tandis que les taux de contraintes et de déformations normales (ou diagonales)

suivent un processus décroissant avec une pente qui dépend de la taille moyenne des grains et de la dispersion relative.

(d) pour la phase joint de grains (Figure V-34b, Figure V-35b, Figure V-36b, Figure V-37b), on observe que la composante 13 du taux de déformations est extrêmement hétérogène tandis que ceux du taux de contraintes diminuent, dénotant un processus d'homogénéisation de ce champs. De nouveau, les taux de contraintes normales et de déformations normales suivent une décroissance, avec une pente qui dépend de la taille moyenne des grains et la dispersion relative, pour converger à un champ relativement homogène.

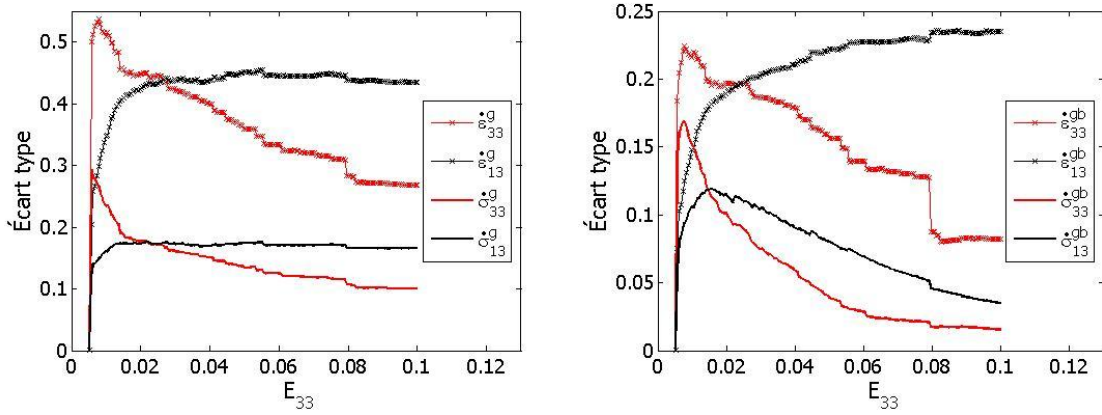


Figure V-35. Écart types des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte  $(\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)})$  et de la déformation  $(\dot{\varepsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\varepsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\varepsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\varepsilon}_{13}^{(gb)})$  en fonction de la déformation plastique macroscopique.  $D_{\text{moy}} = 49 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=6$ .

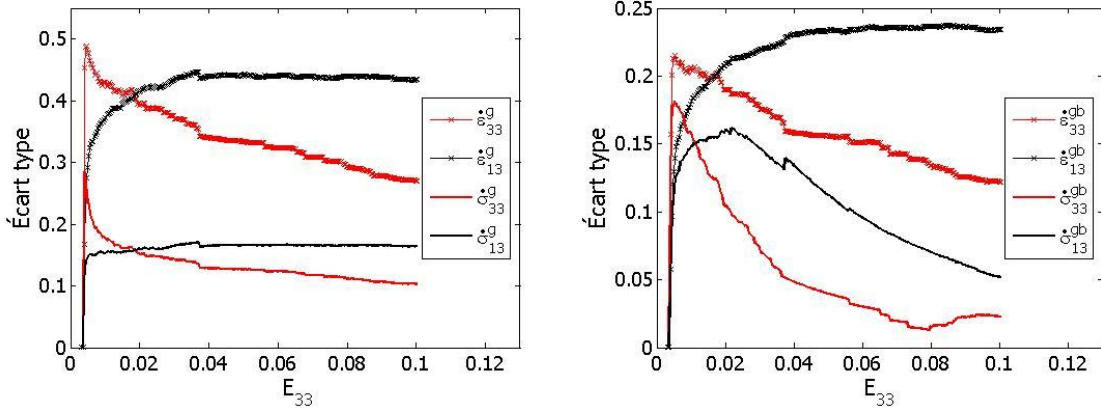


Figure V-36. Écart type des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte  $(\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)})$  et de la déformation  $(\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)})$  en fonction de la déformation plastique macroscopique.  $D_{moy} = 20 \mu\text{m}$  ( $\Delta D/D=0$ ).

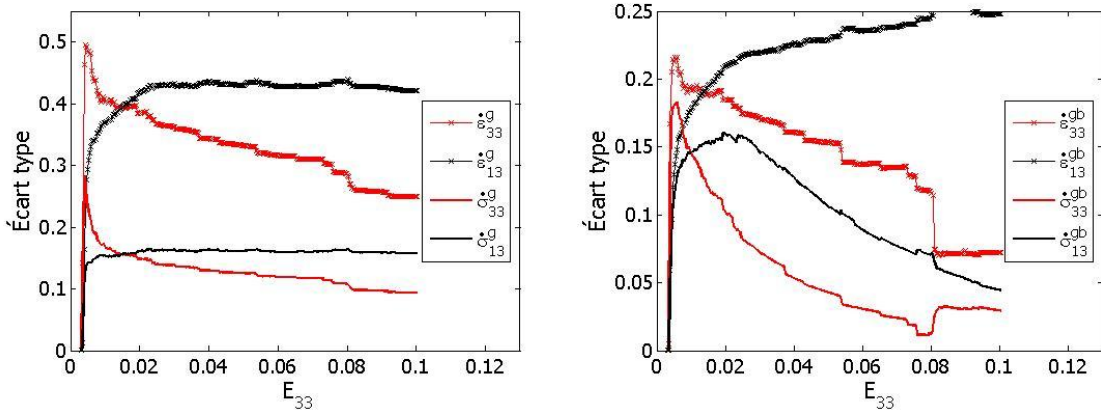


Figure V-37. Écart type des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte  $(\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)})$  et de la déformation  $(\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)})$  en fonction de la déformation plastique macroscopique.  $D_{moy} = 20 \mu\text{m}$  et  $\Delta D/D=6$ .

(e) Dans tous les cas de figures, la déviation est plus importante dans la phase de grain que dans le joint de grain.

**f. Influence de l'orientation des grains**

La principale source d'hétérogénéités des polycristaux vient de l'anisotropie induite par la plasticité du monocristal. Les grains ayant des orientations cristallographiques différentes, il y a alors incompatibilité plastique de grain à grain. L'incompatibilité du champ de déformation plastique engendre immédiatement un champ de déformation élastique pour permettre à la déformation totale d'être compatible.

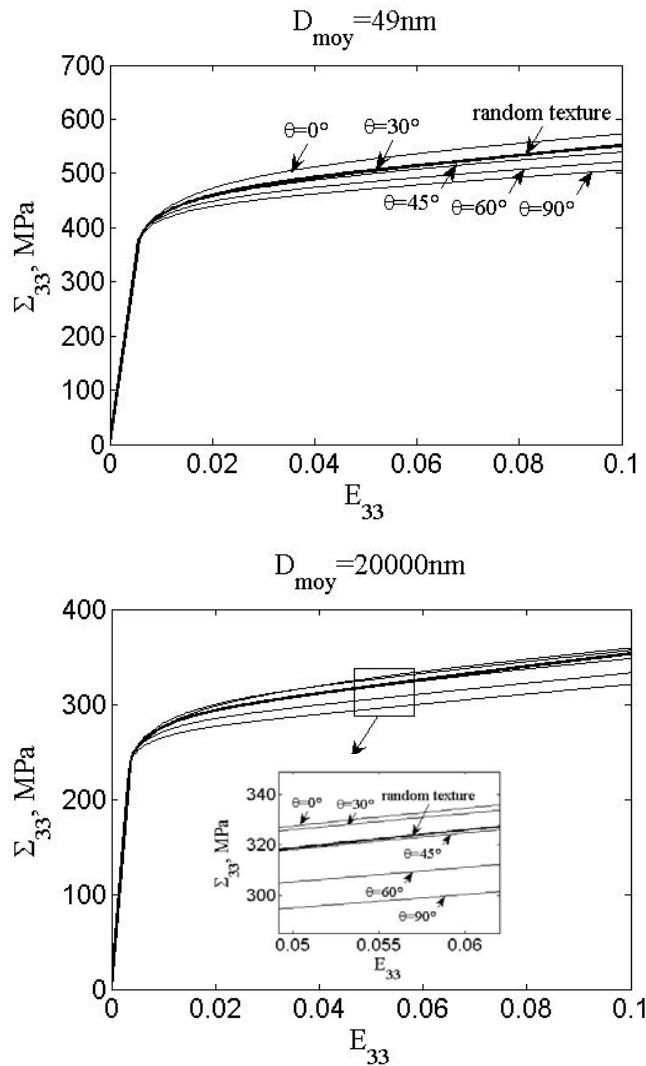


Figure V-38. Courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique. Les calculs pour les différentes coupes  $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$  et le cas de texture aléatoire.

Afin d'apprécier l'effet de l'orientation cristallographique sur le comportement macroscopique du matériau, on pratique des coupes de l'angle  $\theta$ , compris entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ .

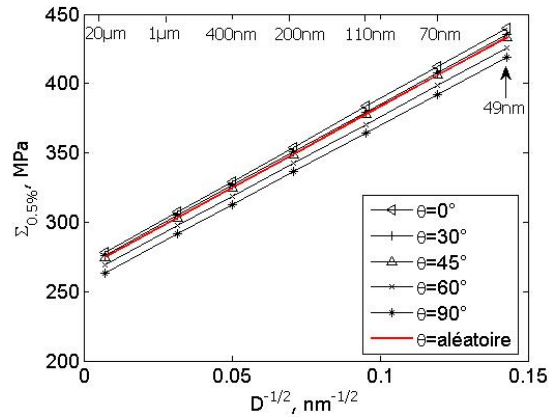


Figure V-39. Contrainte d'écoulement à 0,5% de la déformation plastique ( $\Sigma_{0,5\%}$ ) en fonction de l'inverse de la racine de la taille moyenne. Les calculs pour les découpes différentes. La ligne rouge représente une texture aléatoire.

Les comportements macroscopiques pour les deux tailles moyennes des grains  $D_{\text{moy}}=49\text{nm}$  et  $D_{\text{moy}}=20\mu\text{m}$  et pour des valeurs de  $\theta$  fixés volontairement à  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $90^\circ$  sont reportés Figure V-38.

Il est clair que l'augmentation de l'angle  $\theta$  tend à diminuer les contraintes d'écoulement. On observe bien que la courbe contrainte déformation macroscopique pour  $\theta$  fixé à  $45^\circ$  est proche que celle de  $\theta$  aléatoire quelle que soit la taille des grains.

En comparant dans le cas d'une taille moyenne de grains micrométriques et celle de grains nanométriques on trouve que l'influence de la texture cristallographique sur le comportement macroscopique demeure indépendante de la taille des grains.

Les Figure V-39, Figure V-40 montrent la contrainte d'écoulement à 0,5% et 10% de déformation plastique en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille moyenne des grains et pour différentes coupes  $\theta=0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ .

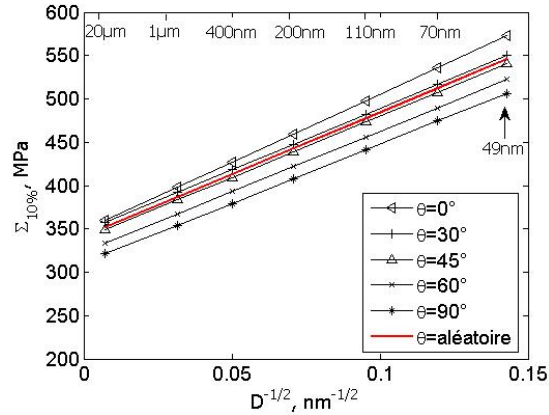


Figure V-40. Contrainte d'écoulement à 10% de la déformation plastique ( $\Sigma_{10\%}$ ) en fonction de l'inverse de la racine de la taille moyenne. Les calculs pour les découpes différentes. La ligne rouge pour le cas de texture aléatoire.

Ces résultats confirment que l'influence de la texture cristallographique sur le comportement macroscopique est indépendante de la taille des grains. De plus, l'effet de la texture cristallographique est :

- pour les différents cas de découpes avec différentes valeurs de l'angle  $\theta$ , le cas des grains ayant l'axe  $z'$  parallèle à l'axe  $Z$  de l'échantillon ( $\theta=0^\circ$ ) représente la contrainte d'écoulement la plus importante.
- Le niveau de contraintes d'écoulement diminue avec l'augmentation de l'angle  $\theta$  jusqu'à  $90^\circ$ . La ligne continue rouge dans les deux Figure V-39, Figure V-40 correspond au cas où les angles d'Euler sont aléatoires.
- On observe que, dans le cas de découpe  $\theta=45^\circ$  le niveau de la contrainte d'écoulement est quasiment comparable au cas de texture aléatoire.

On présente Figure V-41 (Figure V-42) les évolutions de la contrainte effective dans les deux phases en fonction de l'orientation des grains pour une déformation plastique macroscopique  $E^p=1\%$  et sous différentes configurations : l'angle  $\theta$  est d'abord aléatoire, puis fixé à  $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$  et  $90^\circ$ .

D'abord les résultats relatifs à une taille moyenne de 49nm sans aucune dispersion sont présentés. Nous observons que les contraintes effectives dans les grains et les joints de grain sont hétérogènes et que les cartographies sont à peu près semblables. Nous constatons que les contraintes effectives des grains prennent les valeurs maximales pour les orientations  $(\phi_1, \phi_2) = (50^\circ, 50^\circ), (50^\circ, 125^\circ), (125^\circ, 50^\circ)$  et  $(125^\circ, 125^\circ)$ . Par contre les contraintes effectives dans les joints de grain atteignent des valeurs minimales pour les mêmes orientations que précédemment. Quand l'angle  $\theta$  augmente de  $0^\circ$  à  $90^\circ$ , les niveaux de contraintes effectives du grain diminuent (voir Figure V-41) tandis que ceux des joints de grains sont plus hétérogènes avec des niveaux plus faibles (Figure V-42) et plus élevés (des zones de couleur rouge) dans le cas de  $\theta = 90^\circ$ . De plus, on peut observer que les champs de contraintes des grains (mais aussi des joints de grains) sont presque équivalents dans les cas de  $\theta = 45^\circ$  et aléatoire.

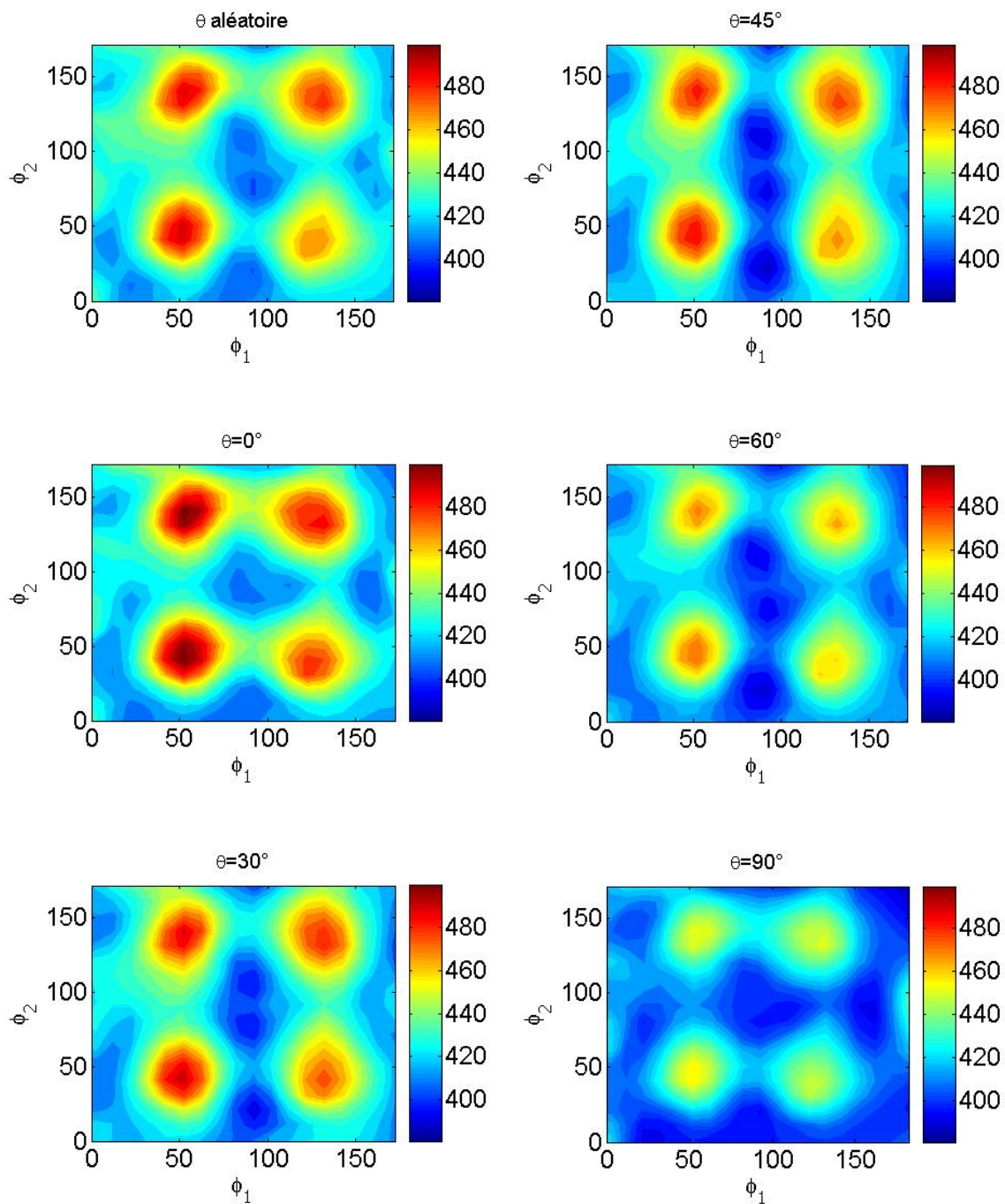


Figure V-41. Evolution de la contrainte effective de la phase de grain ( $\sigma_e^{(g)}$ ) en fonction de l'orientations des grains à déformation plastique macroscopique  $E^p=1\%$ . 49nm et sans dispersion.



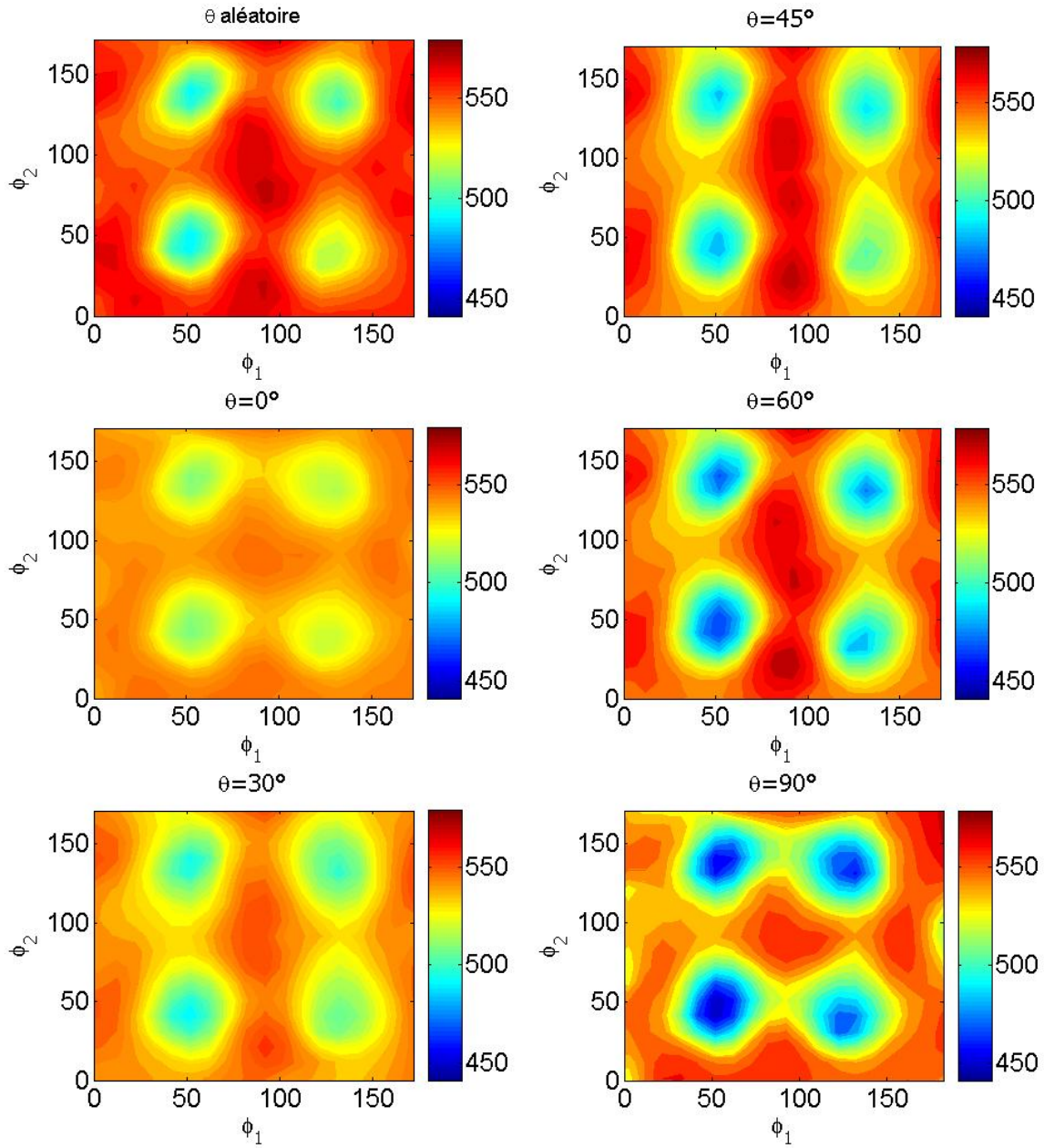


Figure V-42. Evolution de la contrainte effective de la phase joint de grain ( $\sigma_e^{(gb)}$ ) en fonction d'orientations de grain à la déformation plastique macroscopique de  $E^p = 1\%$  avec l'angle  $\theta$  est aléatoire, et fixé à  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $90^\circ$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 49nm et aucune dispersion.

La variation du pourcentage de grains ayant plastifié en fonction de la déformation macroscopique  $E_{33}$  est présentée Figure V-43 et Figure V-44. Les tailles moyennes des grains sont de 49nm et 20000nm sans aucune dispersion. L'angle  $\theta$  est soit aléatoire, soit fixé à  $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$  et  $90^\circ$ .

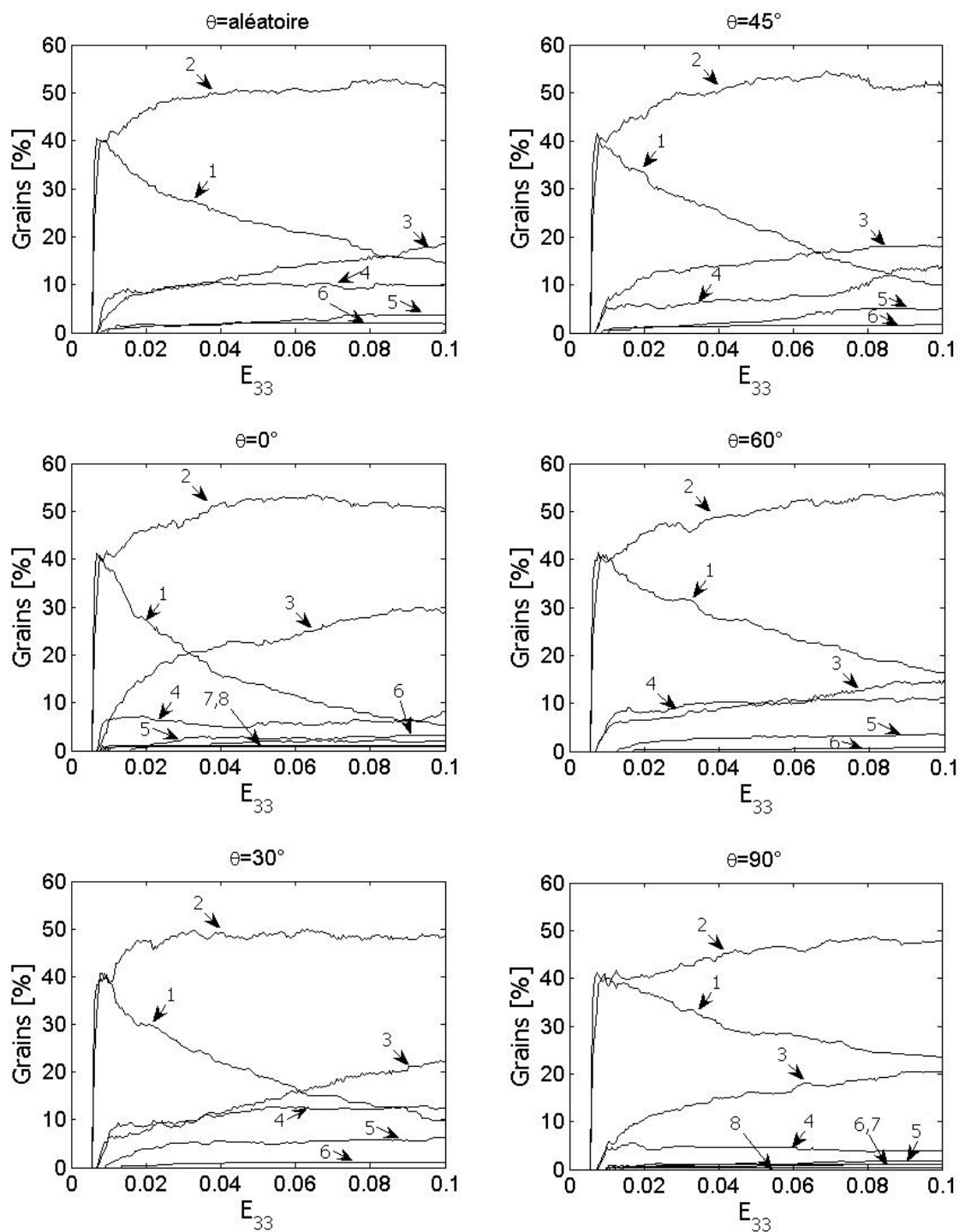


Figure V-43. Evolution du nombre des systèmes actifs en fonction de déformation macroscopique  $E_{33}$  avec l'angle  $\theta$  est aléatoire, et fixé à  $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$  et  $90^\circ$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 49nm et aucune dispersion.

On montre que, dans tous les cas, la majorité des grains accommode la déformation avec moins de 6 systèmes de glissement. De plus, dans les cas  $\theta = 0^\circ$  et  $\theta = 90^\circ$ , il existe des grains ayant plastifié avec 7 et 8 systèmes. Cependant, le % des grains se déformant avec un seul système de glissement augmente en fonction de l'angle  $\theta$ . Dans le même temps, le % de grains se déformant avec 2 systèmes de glissement diminue régulièrement, de telle sorte pour les grains ultrafins, à une déformation macroscopique de l'ordre de 0,2%, il y a autant de grains qui se déforment avec un ou 2 systèmes de glissement.

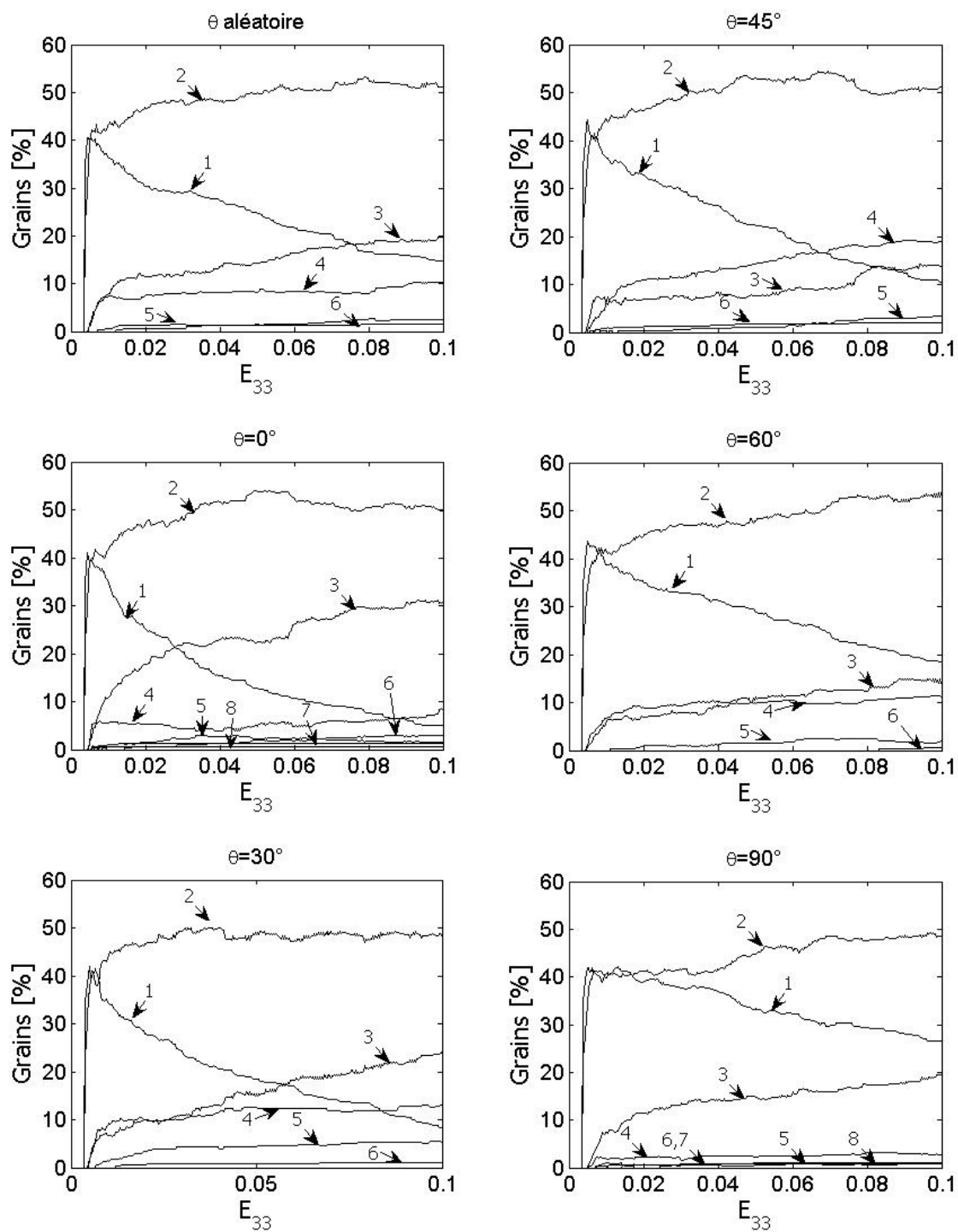


Figure V-44. Evolution du nombre des systèmes actifs en fonction de déformation macroscopique  $E_{33}$  avec l'angle  $\theta$  est aléatoire, et fixé à  $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$  et  $90^\circ$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de  $20000\text{nm}$  et aucune dispersion.

On montre Figure V-45 et Figure V-46 l'évolution des écarts types relativement aux composantes ( $\dot{\Sigma}_{33}, \dot{\Sigma}_{13}$ ) du taux de contraintes macroscopique et ( $\dot{E}_{33}, \dot{E}_{13}$ ) du taux de déformation macroscopique en fonction de la déformation plastique macroscopique pour différentes découpes de l'angle  $\theta$ .

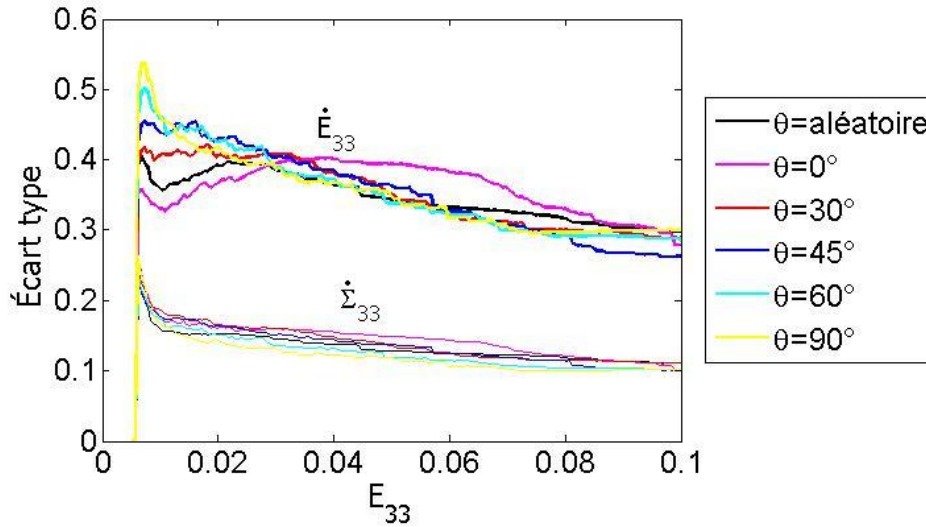


Figure V-45. Écarts types de la composante 33 du taux de la contrainte macroscopique ( $\dot{\Sigma}_{33}$ ) et de la déformation macroscopique ( $\dot{E}_{33}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique pour différentes découpes de  $\theta$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 49nm et aucune dispersion.

On observe, dans le cas d'une taille moyenne de 49nm et sans aucune dispersion, que toutes les déformations et les contraintes sont homogènes et atteignent des valeurs voisines de 0,5%. Au-delà de cette valeur, les hétérogénéités apparaissent lorsque le matériau se plastifie. Dans les deux cas, le modèle prévoit des déviations plus importantes au niveau des taux de déformation par rapport aux contraintes. On montre Figure V-45 que la déviation de la composante 33 du tenseur des taux de déformation macroscopique et des taux de contraintes macroscopiques augmente brutalement pour atteindre une valeur maximale et puis décroître progressivement. Pour les composantes 13, la réponse est complètement différente en ce sens que les déviations augmentent rapidement pour converger non linéairement vers une valeur asymptotique, plus ou moins régulière en fonction de la valeur de l'angle  $\theta$ .

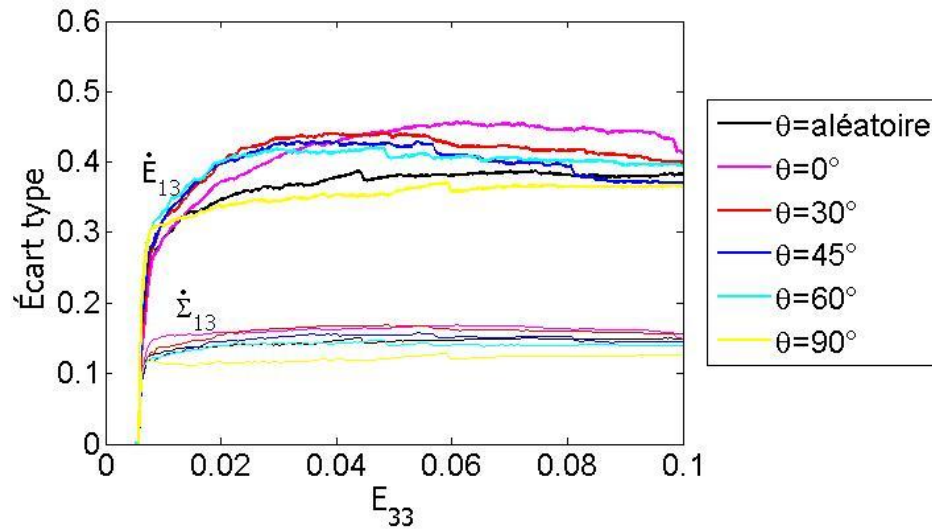


Figure V-46. Écarts types de la composante 13 du taux de la contrainte macroscopique ( $\dot{\Sigma}_{13}$ ) et celle de la déformation macroscopique ( $\dot{E}_{13}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique pour les différentes coupes de  $\theta$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 49nm et aucune dispersion.

On montre clairement que la caractérisation de matériau hétérogène à grains ultrafins peut être abordée en première approximation par le biais de la taille moyenne des constituants, mais aussi, et ce de manière plus fine, en termes de distribution statistique de la taille des grains. Cet aspect est fondamental et de première importance pour optimiser les microstructures et les procédures d'élaboration associées.

### V.4.b. Cas du Nickel

Dans cette partie, l'application du modèle pour le nickel à grain ultrafin élaboré par compaction isostatique à chaud (CIC) est présentée.

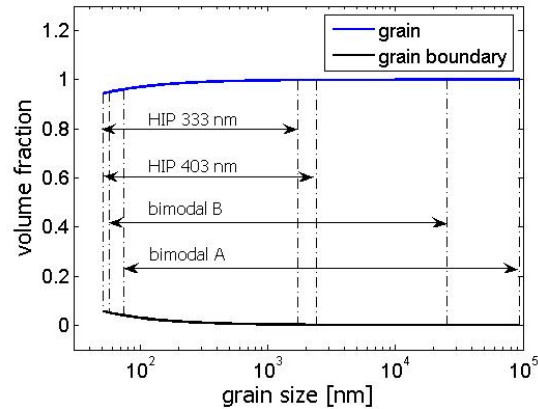


Figure V-47. Fraction volumique du joint des grains du nickel élaboré par CIC.

#### a. Génération des tailles de grains.

A partir des images obtenues en MET, une étude statistique a été réalisée sur 300 grains afin de déterminer la distribution des tailles de grains. La distribution expérimentale obtenue suit une loi lognormale et est associée à une procédure d'identification des paramètres de la loi lognormale (voir l'annexe 3). Cependant, pour un matériau bimodal, c'est-à-dire présentant deux tailles moyennes, la distribution de la taille des grains est déterminée à partir d'une analyse des images MET pour des tailles nanométriques tandis que pour l'échelle micrométrique (grain micrométrique) cette distribution de taille est déterminée par EBSD.



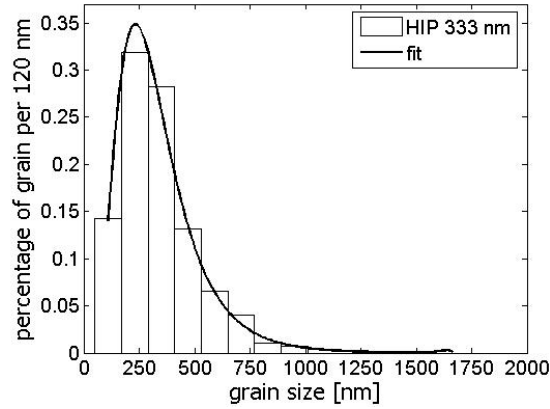


Figure V-48. Distribution en nombre de la taille des grains du matériau CIC 333nm.

Cette étape terminée, la génération aléatoire des tailles de grains peut commencer. Sur les Figures Figure V-48, Figure V-49, on montre deux exemples de mesures expérimentales sur les matériaux compactés isostatiquement à chaud ayant des tailles moyennes de 333 nm et 403 nm.

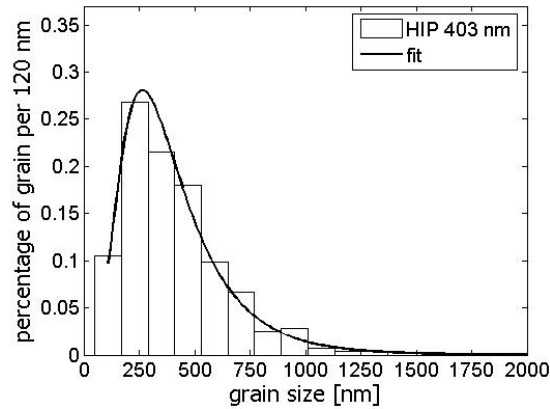


Figure V-49. Distribution en nombre de la taille des grains du matériau CIC 403nm.

Dans le cas du matériau bimodal, la détermination de la taille des grains est réalisée aux deux échelles. La fonction de distribution bimodale de la taille des grains est donnée par une loi des mélanges

$$P(D/M^{GM}, S^{GM}, M^{ufg}, S^{ufg}) = wP^{GM}(D/M^{GM}, S^{GM}) + (1-w)P^{ufg}(D/M^{ufg}, S^{ufg}) \quad V-34$$

où  $P^{GM}(D/M^{GM}, S^{GM})$  la fonction de distribution lognormale des grains micrométriques (GM),  $P^{ufg}(D/M^{ufg}, S^{ufg})$  est la fonction de distribution lognormale pour les grains ultrafins et  $w$  est la fraction volumique des grains micrométriques.

Dans notre étude, deux matériaux bimodaux (bimodal B et bimodal A) sont abordés et présentés dans les Figure V-510 et Figure V-501. La fonction de la distribution de la taille des grains du matériau bimodal est déterminée par l'équation V-34. Les distributions discrètes des 2000 grains des matériaux bimodaux sont données dans la Figure V-52.

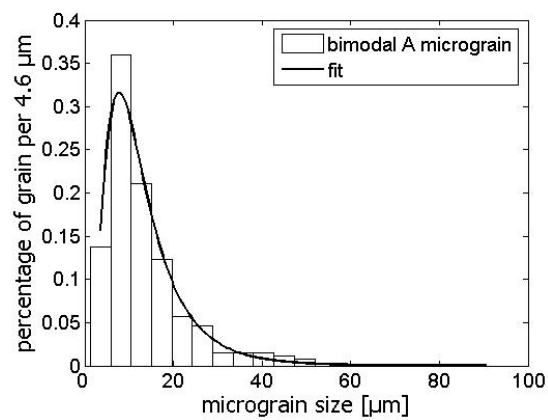


Figure V-50. Distribution en nombre de la taille des grains micrométriques du matériau bimodal A.

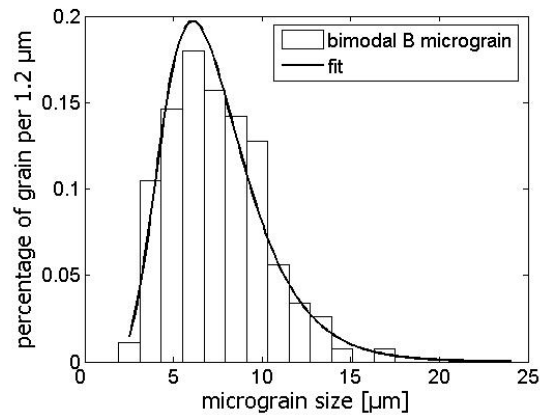


Figure V-51. Distribution en nombre de la taille des grains micrométriques du matériau bimodal B.

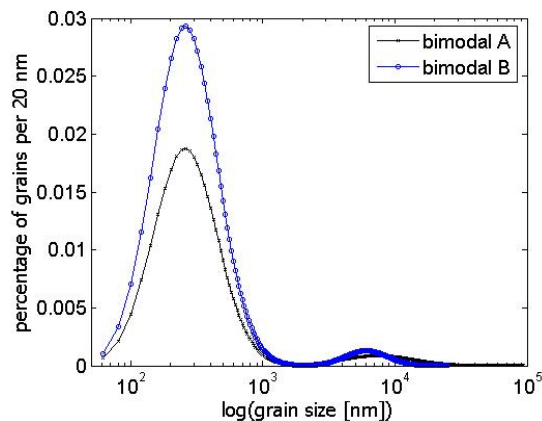


Figure V-52. Distribution bimodale de la loi mixte, l'axe taille du grain en log, la fraction volumique des 2000 grains

La Figure V-53 montre la figure de pôle inverse sur les 2000 grains sélectionnés à partir des résultats obtenus par EBSD sur le nickel élaboré par CIC. Ces 2000 orientations sont utilisées comme données pour notre modèle.

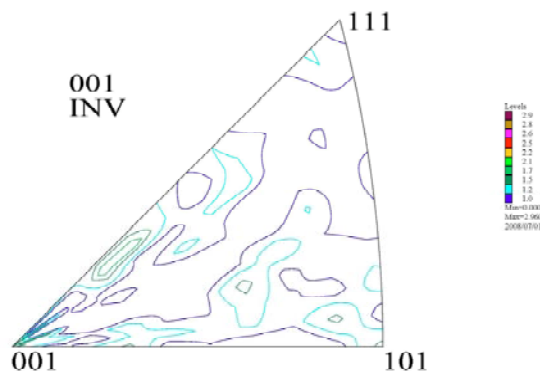


Figure V-53. Figure de pôle inverse du nickel élaboré par CIC.

Dans le cas des matériaux nickel consolidés par CIC, la fraction volumique des joints de grain est donnée dans le Tableau V-1. On voit bien que les matériaux ultrafins présentent une faible fraction volumique de joints de grains.

	CIC 333	CIC 403	Bimodal A	Bimodal B
$f^{gb}$	0,0548	0,0498	0,0110	0,0178

Tableau V-1. La fraction volumique du joint de grain ( $f^{gb}$ ) des nickels consolidés par CIC.

**b. Résultats des simulations à partir du modèle micromécanique.**

Les essais de compression à la faible vitesse de déformation ( $1,6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ) et à température ambiante, ont été réalisés sur les matériaux unimodaux de tailles moyennes 333nm, 403nm,  $50 \mu\text{m}$ , le bimodal A et le bimodal B. Les courbes contrainte/déformation de l'essai compression sont présentées Figure V-54.

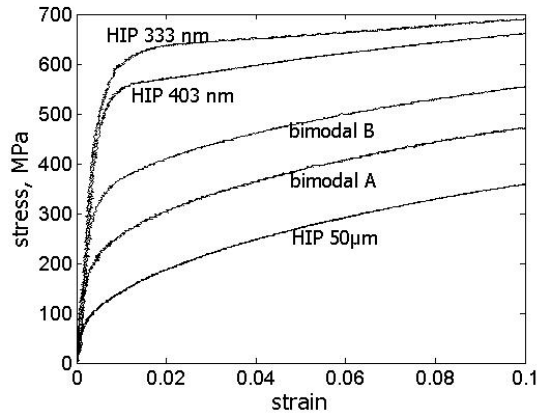


Figure V-54. Courbes contrainte déformation des essais de compression des matériaux UFG-Nickel, GM-Nickel, et bimodal nickel à la vitesse de déformation de  $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ .

Les simulations numériques ont été effectuées avec les paramètres suivants : épaisseur du joint de grain  $\delta=1\text{nm}$ , modules d'Young et coefficients de Poisson du grain ( $E_g=111\text{GPa}$ ,  $\nu_g=0,35$ ), du joint de grain ( $E_{gb}=110,5\text{GPa}$ ,  $\nu_{gb}=0,35$ ) et du composite ( $E_c=110\text{GPa}$ ,  $\nu_c=0,35$ ). Les autres paramètres sont estimés à :  $\tau_\infty=5 \text{MPa}$ ,  $k_0=3800 \text{MPa} \cdot \sqrt{\text{nm}}$ ,  $a_0=-6,2 \text{MPa} \cdot \sqrt{\text{nm}}$ ,  $n_{gb}=0,42$ ,  $\sigma_y=138 \text{MPa}$  et  $h_{gb}=20000 \text{MPa}$ . Les paramètres d'écrouissage sont :  $q=1,01$ ,  $h_{\text{ratio}}=10, h_{\text{exp}}=500, h_{\text{final}}=500$ .

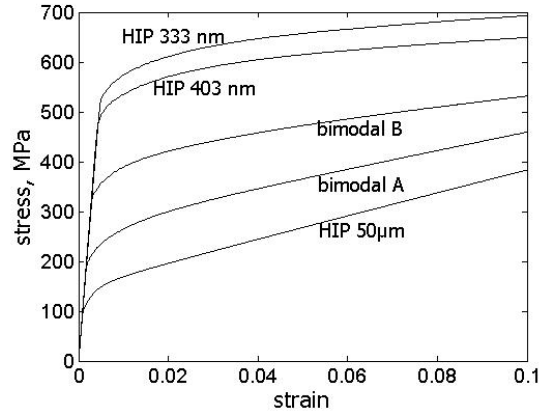


Figure V-55. Courbes simulées contrainte macroscopique/déformation macroscopique.

Dans ces calculs, le nombre total de grains est fixé à 2000 correspondant aux 2000 orientations relatives à la texture expérimentale de la figure pôle inverse (Figure V-53). Les tailles de grains sont générées aléatoirement. Les paramètres de la taille des grains sont reportés dans l'annexe 3.

Pour le cas du nickel à grains micrométriques, de taille moyenne de 50µm la dispersion est nulle. On observe une bonne concordance entre les courbes globales contrainte déformation expérimentale (Figure V-54) et celles simulées (Figure V-55). Dans le cas du matériau unimodal, une comparaison théorie – expérience est menée (Figure V-56) pour ce qui concerne la loi de Hall Petch pour trois tailles moyennes : 333nm, 403nm et 50µm. On constate que le modèle restitue correctement les mesures expérimentales.

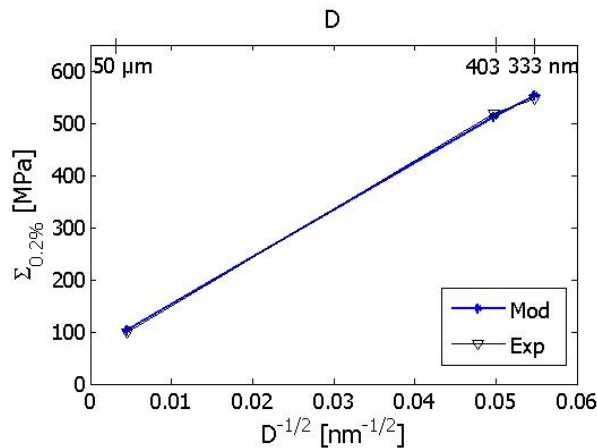


Figure V-56. Relation Hall Petch des matériaux unimodaux déterminée à partir de la courbe expérimentale et du modèle.

Dans le cas des matériaux bimodaux, la contrainte d'écoulement à 0,2% de la déformation plastique dépend de la fraction volumique des *mgf*. Les résultats de l'évolution de la contrainte d'écoulement  $\Sigma_{0,2\%}$  en fonction de la fraction volumique de UFG sont donnés Figure V-57. On constate une bonne concordance entre le modèle proposé et les résultats expérimentaux.

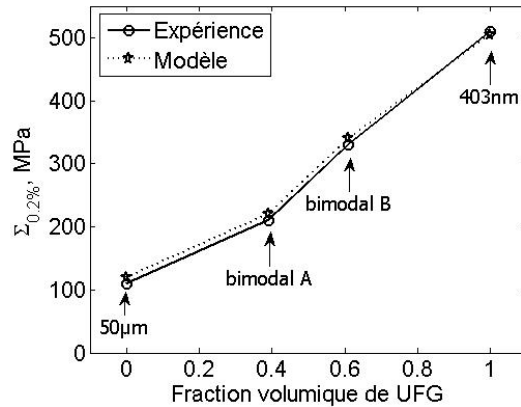


Figure V-57. La limite d'élasticité en fonction de la fraction volumique des *mgf*.

Une analyse relative à la distribution des champs locaux, contraintes et déformations plastiques, comparable à celle des paragraphes c (page 145) et d (page 149) est reportée et discutée en annexe 4. Nous préférons mettre l'accent sur l'analyse des cartographies relatives aux grandeurs effectives. Tout d'abord, l'analyse des déformations plastiques effectives du grain ( $\epsilon_{33}^{e(g)}$ ) est dressée Figure V-58 à Figure V-60 pour les différents types de nickel à déformation plastique macroscopique  $E_{33}^p=1\%$ . L'analyse des résultats montre que la déformation plastique effective du grain est hétérogène dans tous les cas.

Afin de pouvoir apprécier l'effet de la distribution statistique des tailles de grains, un calcul basé sur la seule taille moyenne de 333nm (sans dispersion) a été réalisé (Figure V-58a).

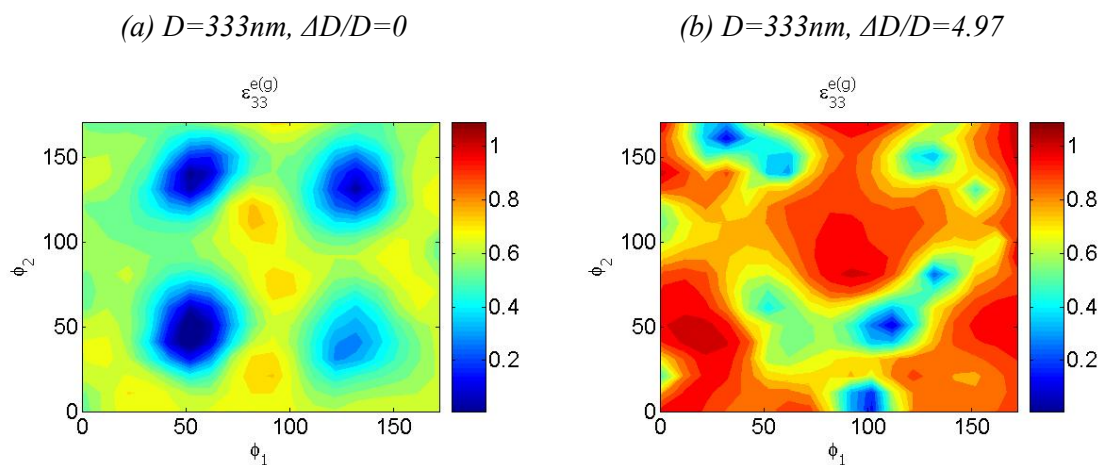


Figure V-58. Carte de la déformation plastique effective du grain ( $\varepsilon_{33}^{e(g)}$ ) du nickel 333nm à la déformation plastique macroscopique  $E_{33}^p=1\%$ .

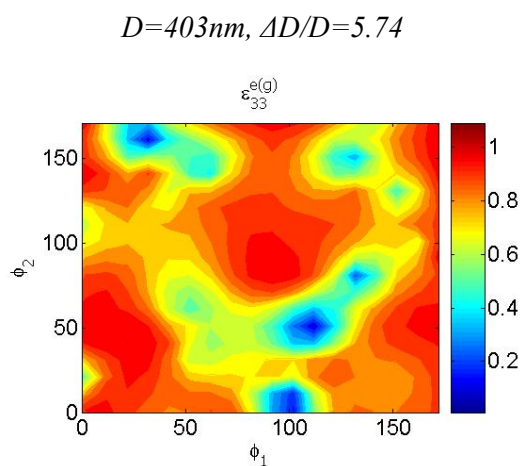


Figure V-59. Carte de la déformation plastique effective du grain ( $\varepsilon_{33}^{e(g)}$ ) du nickel 403nm à la déformation plastique macroscopique  $E_{33}^p=1\%$ .

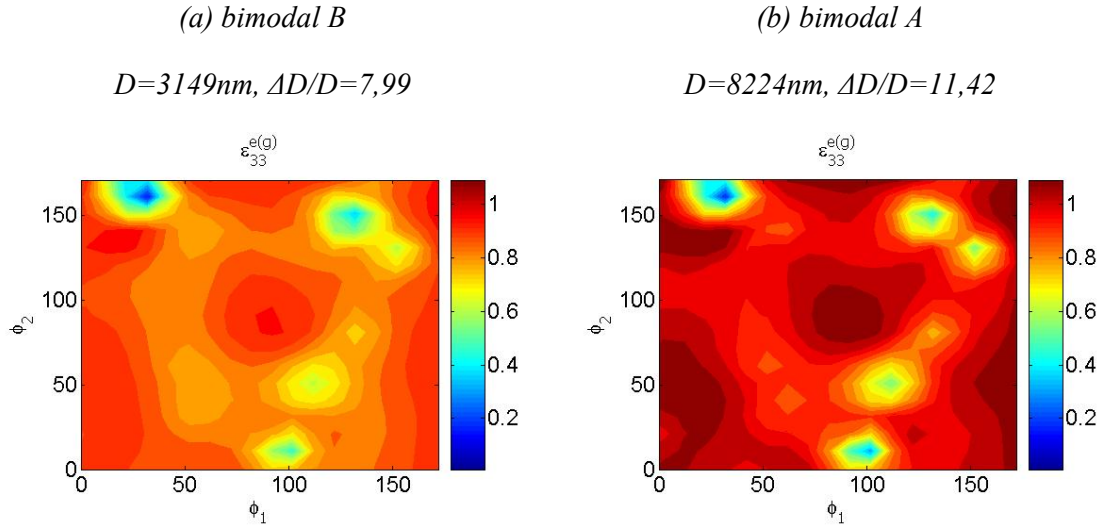


Figure V-60. Carte de la déformation plastique effective du grain ( $\varepsilon_{33}^{e(g)}$ ) des matériaux bimodaux à la déformation plastique macroscopique  $E_{33}^p=1\%$ .

Dans le cas du matériau UFG, le champ de déformation plastique effectif du grain du nickel 333nm (Figure V-58b) est comparable à celui du nickel 403nm (Figure V-59). Dans le cas du matériau bimodal, la nature de la répartition du champ de déformation plastique effective du grain est la même, cependant l'intensité est plus élevée comparée au matériau UFG.

De plus l'intensité du champ de déformation plastique effective du grain est plus importante pour le bimodal A (Figure V-60b) que pour le bimodal B (Figure V-60a). Cette différence s'explique par une activité plastique plus importante dans les grains micrométriques.

L'évolution du pourcentage de grains ayant plastifié en fonction de la déformation macroscopique est donnée Figure V-61. On observe des évolutions différentes selon la nature de la microstructure (texture aléatoire ou non, unimodal ou bimodal). Les résultats montrent que, dans tous les cas, la majorité des grains accommodent la déformation avec moins de 8 systèmes de glissement.

Pour le cas des matériaux UFG, le modèle montre que le pourcentage des grains plastifiés avec 4 et 3 systèmes est élevé et à partir d'une déformation macroscopique  $E_{33}=2\%$



l'évolution du pourcentage de grains plastifiés avec des systèmes de glissement demeure quasiment stable. On trouve un grand pourcentage des grains ayant plastifié avec 4 puis 5 systèmes dans les matériaux bimodaux, environ 15% des grains plastifient avec 3 systèmes, le même pourcentage des grains plastifiés avec 6 systèmes et un faible pourcentage des grains plastifient avec 1, 2, 7 et 8 systèmes.

Dans le cas du matériau à grains micrométriques ( $50\mu\text{m}$ ), le pourcentage des grains plastifiés avec 1 ou 2 systèmes augmente très rapidement vers les valeurs maximales avant de diminuer fortement. Pendant cette décroissance, les grains comptant 3 et 4 systèmes actifs prennent le relais pour accommoder la déformation macroscopique.

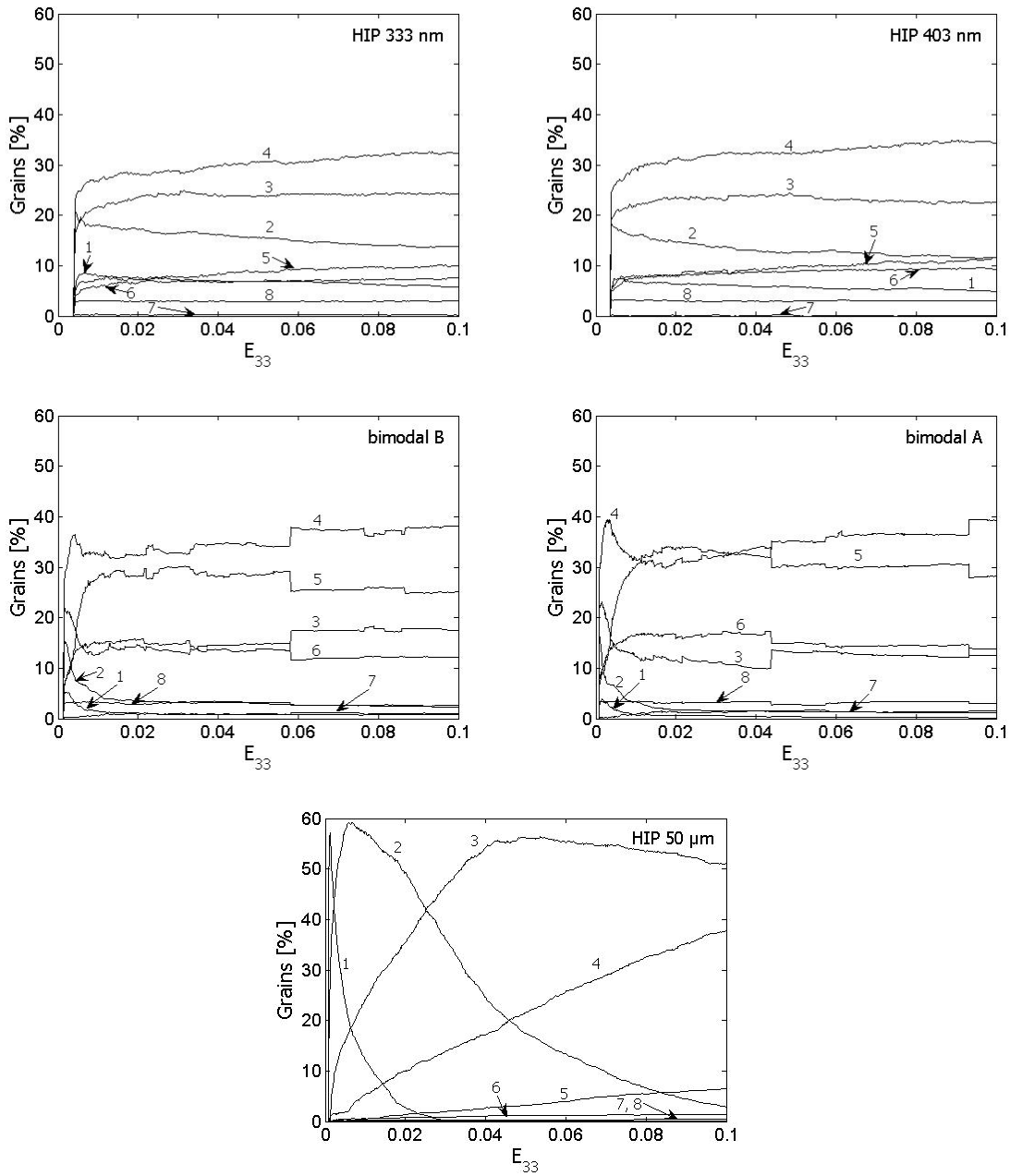


Figure V-61. Pourcentage des grains plastifiés par des systèmes de glissement au cours de la déformation macroscopique  $E_{33}$ .

Les Figure V-62, Figure V-63, Figure V-64 représentent respectivement l'évolution, à l'échelle des grains, des écarts types des composantes ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}$ ,  $\dot{\sigma}_{13}^{(g)}$ ,  $\dot{\sigma}_{33}^{(gb)}$ ,  $\dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) du taux de la contraintes locales ainsi que celles du taux de déformations locales ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}$ ,  $\dot{\epsilon}_{13}^{(g)}$ ,  $\dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}$ ,  $\dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en

fonction de la déformation plastique macroscopique pour des matériaux UFG, bimodaux et matériau à grain micrométrique. On observe, dans tous les cas, que :

(a) comme le matériau passe initialement à l'étape élastique isotrope, toutes les déformations et les contraintes sont homogènes jusqu'à la déformation macroscopique de 0,38% pour le nickel 333nm (0,35% pour le grain de taille 403nm, 0,13% pour le bimodal B, 0,08% pour le bimodal A et 0,07% pour la taille moyenne micrométrique 50 $\mu$ m).

(b) le modèle prédit des déviations standards plus importantes pour les taux de contraintes que pour les taux de déformations.

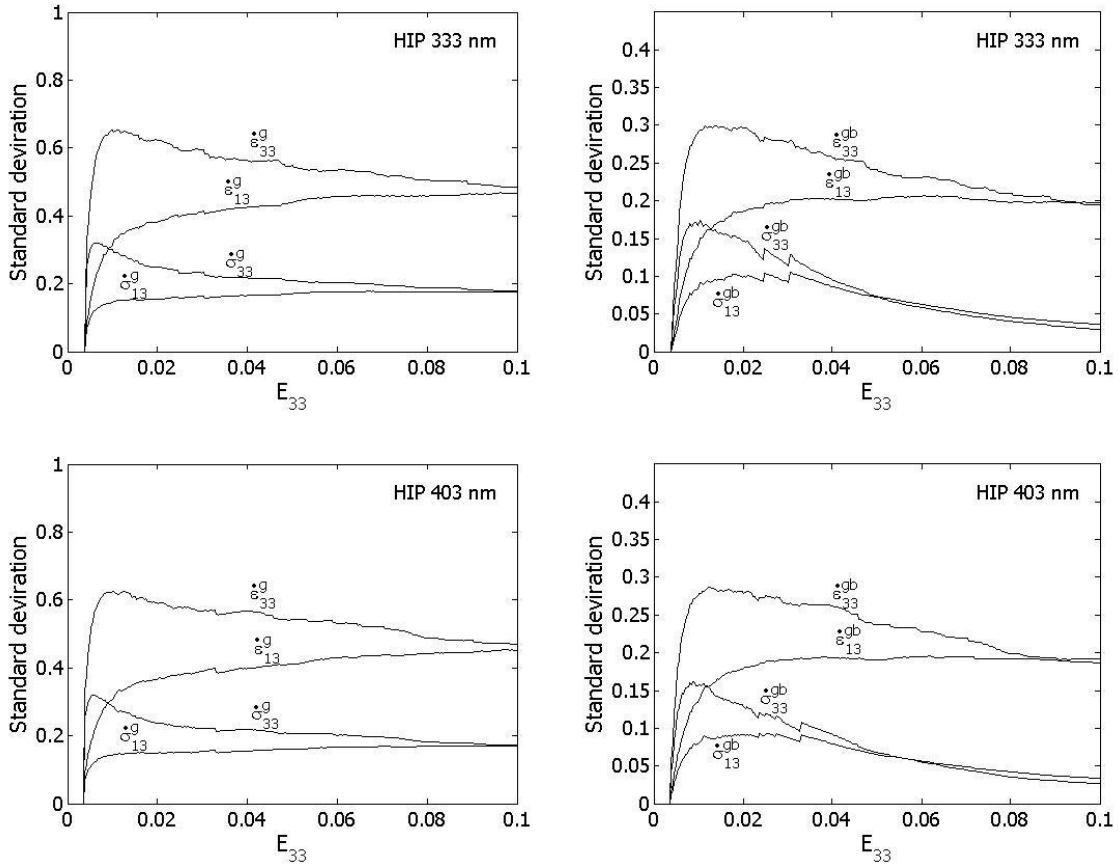


Figure V-62. Écarts types des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}$ ,  $\dot{\sigma}_{13}^{(g)}$ ,  $\dot{\sigma}_{33}^{(gb)}$ ,  $\dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}$ ,  $\dot{\epsilon}_{13}^{(g)}$ ,  $\dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}$ ,  $\dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique. Le calcul pour des matériaux UFG.

Dans le cas des matériaux UFG (Ni 333nm, Ni 403nm), on constate que la déviation des composantes 13 du taux de contrainte et déformation du grain augmente tandis que les taux de contrainte normale et déformation normale présentent une légère décroissance au cours de la déformation macroscopique. Pour la phase joint de grains, l'écart type de la composante 13 du taux de déformation augmente et atteint un plateau tandis que les écarts types des autres composantes du taux de déformation et de contrainte diminuent. Les valeurs des écarts types sont presque comparables dans les deux matériaux UFG.

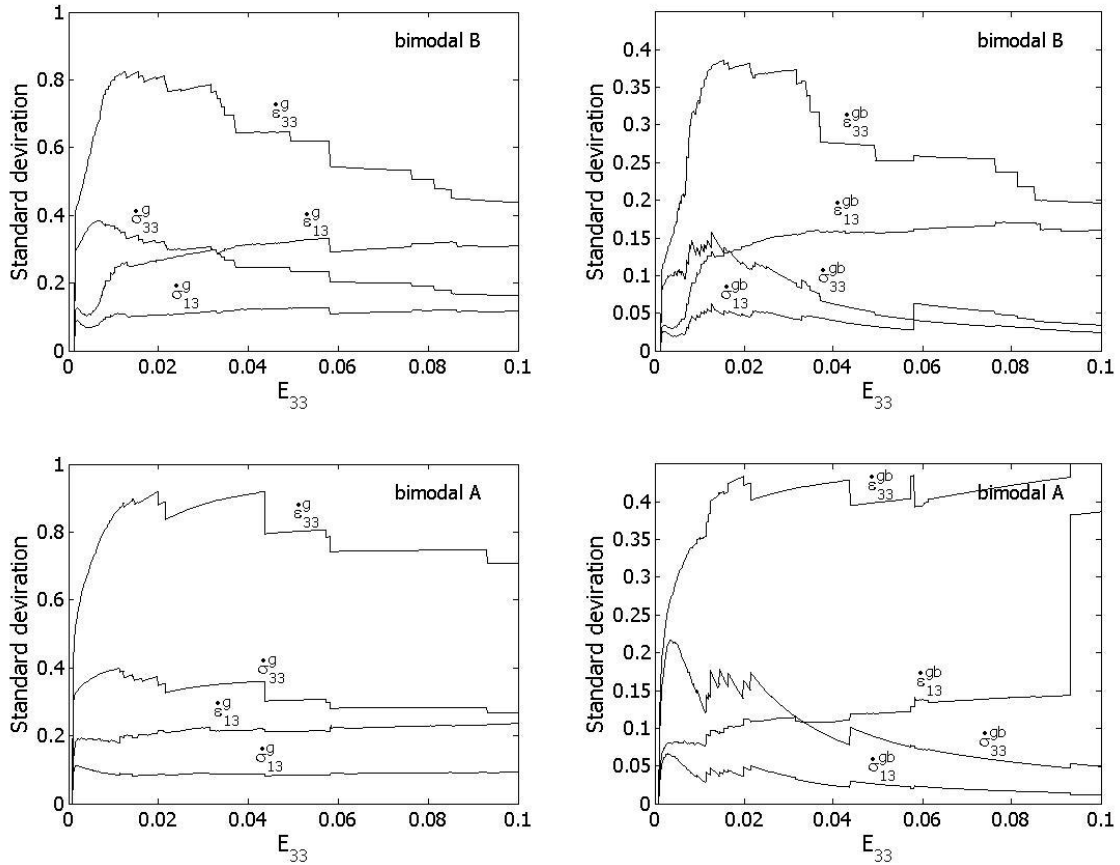


Figure V-63. Écart type des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte  $(\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)})$  et de la déformation  $(\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)})$  en fonction de la déformation plastique macroscopique. Le calcul pour des matériaux bimodaux.

Dans le cas des matériaux bimodaux, les résultats sont en partie comparables à ceux obtenus pour les matériaux UFG à ceci près :

(a) les courbes écart-type / déformation macroscopique ( $E_{33}$ ) ont des formes très « chahutées » (en lignes brisées),

(b) les valeurs de l'écart type de la composante 33 du taux de la déformation du grain et du joint de grain sont élevées, et plus importantes dans le matériau bimodal A que dans le bimodal B. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les dispersions relatives des matériaux bimodaux sont supérieures à celles des autres matériaux, et que la dispersion relative est plus grande pour le bimodal A que pour le bimodal B (voir l'annexe 3).

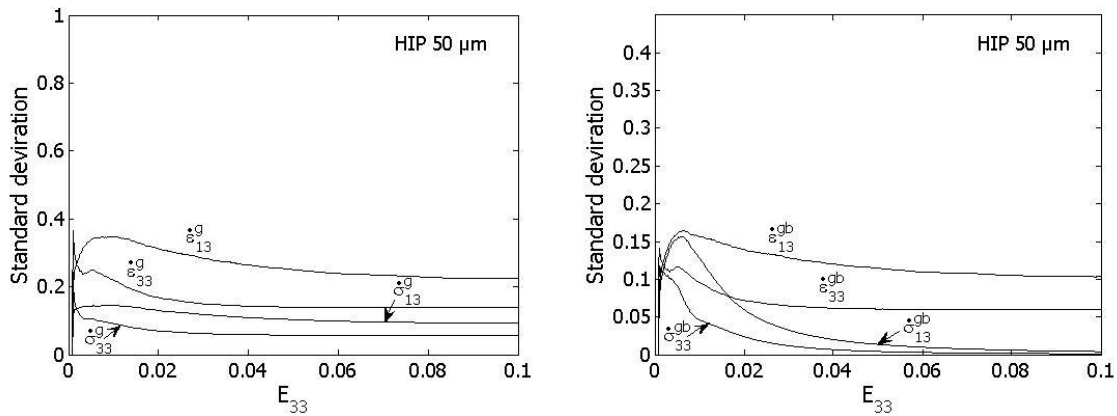


Figure V-64. Écart type des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte

$(\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)})$  et de la déformation  $(\dot{\varepsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\varepsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\varepsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\varepsilon}_{13}^{(gb)})$  en fonction de la déformation plastique macroscopique. Le calcul pour des matériaux à grains micrométriques.

Une forte hétérogénéité du matériau de grande dispersion relative de la taille de grain, provoque une forte hétérogénéité dans le champ de contrainte des phases dans ce matériau.

L'effet de la dispersion de la taille de grain sur la dispersion des champs de contrainte et de déformation des phases est de nouveau confirmé dans le cas de matériaux présentant des tailles micrométriques, ici  $50\mu\text{m}$  et  $(\Delta D/D=0)$ . L'évolution de l'écart type est donnée Figure V-64 et on constate pour chacune des deux phases que les écart-types des composantes de la contrainte et du taux de déformation augmentent vers une valeur maximale avant de diminuer au cours de la déformation macroscopique. On constate aussi que les valeurs des écart-types sont plus faibles que ceux des autres types de textures.

Dans cette partie du travail de thèse, nous avons présenté une application du modèle incrémental à une classe de matériaux élaborés par nos soins. Il s'agit d'un nickel massif élaboré par la compaction isostatique à chaud. Avec notre dispositif expérimental, nous élaborons les matériaux à grains ultrafins, pour lesquels la taille des grains suit une loi statistique de distribution lognormale. En mixant selon des proportions contrôlées à l'avance les tailles des poudres à compacter, on peut ainsi obtenir des matériaux massifs au sein desquels plusieurs tailles moyennes co-existent. Une procédure numérique a été proposée afin de générer une dispersion en taille de grains, de générer les tailles représentatives de grain et de simuler le comportement des matériaux considérés en prenant en compte des paramètres microstructuraux comme la texture mesurée et les tailles représentatives des grains. Les simulations permettent la prédiction de la contrainte d'écoulement avec une distribution de la taille des grains donnée et une fraction volumique donnée des composantes. Le modèle montre bien que la déformation plastique, d'origine cristalline pour la phase 'grain' est le mécanisme principal de la déformation dans les grains de tailles micrométriques et cette indication abonde dans le sens des travaux antérieurs [Lebensohn *et al.*,2007]. L'hétérogénéité des champs de contraintes et des déformations est mise en évidence dans tous les cas et, l'ordre de ces hétérogénéités dépend de la dispersion de la taille des grains. Pour analyser l'évolution de cette hétérogénéité de contraintes, l'analyse des déviations standard permettent de suivre l'évolution des hétérogénéités des champs de contraintes de déformations dans le matériau.

### V.4.c. Etude paramétrique relative au joint de grain

Dans cette section, nous allons présenter une étude paramétrique du modèle pour rendre compte de l'influence de l'épaisseur  $\delta$  du joint de grains. Les Figure V-65 à Figure V-68 présentent une idée des différentes réponses, locales pour les phases constituantes et globale pour l'agrégat nanocristallin, pour une taille moyenne des grains fixée à 100 nm et différentes épaisseurs de joint de grain égales à 1, 5, 10, 20 nm. Les paramètres utilisés sont ceux proposés pour la simulation du comportement du nickel sous chargement en compression.

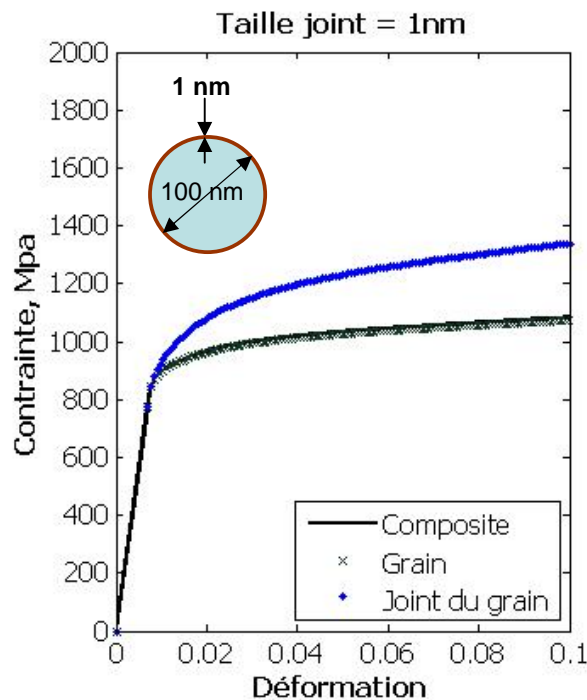


Figure V-65. Comportement du composite et comportement local de la phase grain et joint de grain. La taille moyenne des grains de 100nm avec l'épaisseur du joint de grain de 1nm.

Avec l'augmentation de l'épaisseur du joint de grain (ou de sa fraction volumique), le niveau de contrainte global a tendance à augmenter. On observe par ailleurs que dans le cas où  $\delta=1\text{nm}$ , le composite et le grain offrent la même réponse contrainte - déformation (Figure V-65). Cependant, pour une épaisseur  $\delta=20\text{nm}$  le niveau de contrainte global augmente pour se rapprocher de la réponse locale de la phase joint de grains (Figure V-68).

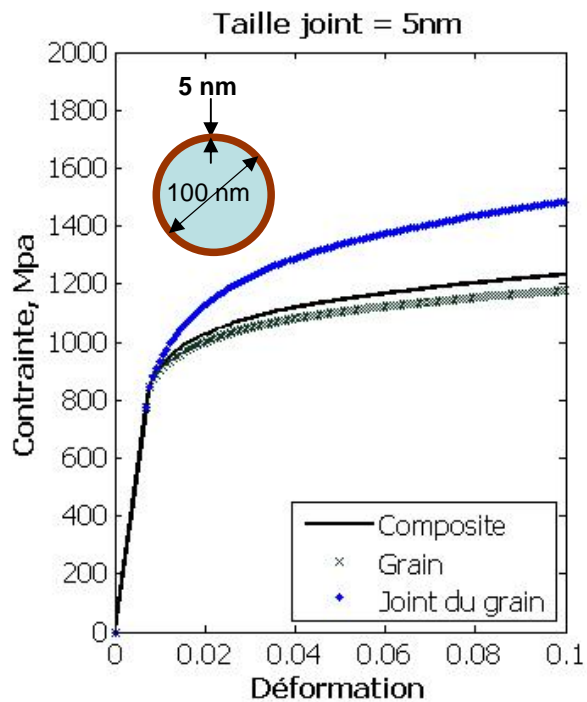


Figure V-66. Comportement du composite et comportement local de la phase grain et joint de grain. La taille moyenne des grains de 100nm avec l'épaisseur du joint de grain de 5nm.

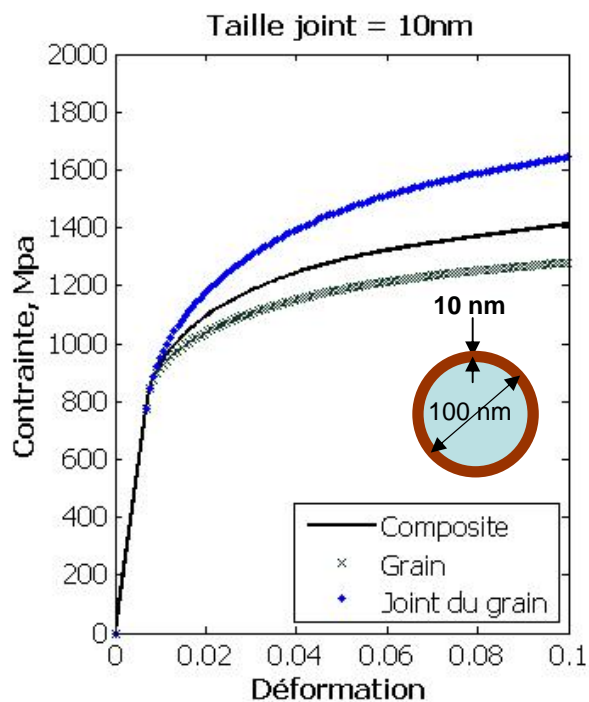


Figure V-67. Comportement du composite et comportement local de la phase grain et joint de grain. La taille moyenne des grains de 100nm avec l'épaisseur du joint de grain de 10nm.



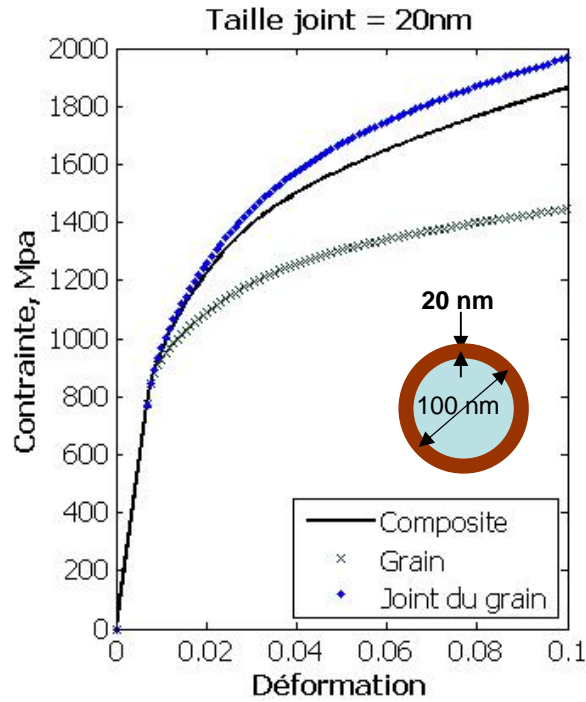


Figure V-68. Comportement du composite et comportement local de la phase grain et joint de grain. La taille moyenne des grains de 100nm avec l'épaisseur du joint de grain de 20nm.

On montre la contrainte d'écoulement à 0,5% de la déformation plastique macroscopique en fonction de la taille des grains (loi de Hall-Petch) avec différentes épaisseurs du joint de grains.

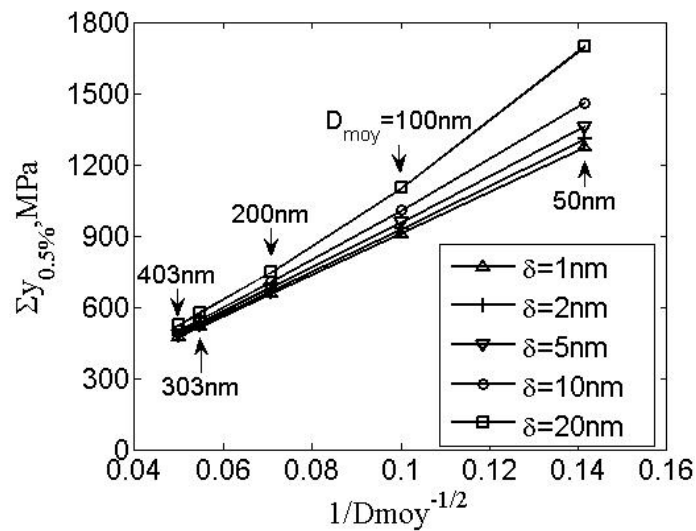


Figure V-69. Relation Hall Petch du composite avec différentes épaisseurs du joint de grains

Le résultat Figure V-69 est directement connecté à la loi empirique de Hall Petch traduite le plus souvent par la relation mathématique suivante :  $\sigma_{0.2\%} = \sigma_Y + kD^{-1/2}$  où  $k$  est la pente de la courbe. Elle traduit globalement la résistance plastique locale naissante au niveau du joint de grain. La taille des grains diminuant, la densité de surfaces de contact par unité de volume des joints de grains augmente et la propagation de la déformation plastique est bloquée par le joint de grain.

## V.5. Conclusion et perspective

Dans cette partie de l'étude nous avons reformulé et implémenté le modèle autocohérent généralisé, récemment développé par [Jiang &Weng,2004] et fourni en annexe 1, en utilisant une formulation incrémentale. Outre la capacité du modèle proposé à prédire le comportement mécanique des matériaux nanocristallins (le cas du nano cuivre de la littérature), à grains ultrafins, une extension vers une distribution statistique (unimodale, bimodale, ... ) de la taille moyenne des grains a été effectuée. Ceci constitue une avancée dans la compréhension du comportement des matériaux polycristallins hétérogènes et ce, par rapport aux travaux de référence [Jiang &Weng,2004]. En particulier, le modèle identifié sur une base expérimentale :

- (a) permet de prédire la réponse macroscopique affectée par une microstructure particulière et offre l'avantage de pouvoir accéder aux hétérogénéités à l'échelle locale. Il s'agit des évolutions des champs de contrainte et de déformation des phases constitutives en fonction de leurs tailles individuelles des grains et leurs textures.
- (b) permet d'appréhender le comportement de matériaux présentant plusieurs tailles moyennes (multimodaux) avec une fraction volumique de la phase grains bien contrôlée d'un point de vue expérimental.
- (c) Présente une stabilité numérique nous permettant d'explorer ses capacités sur une large gamme de déformations.

Le temps consacré à cette partie théorique et numérique représente la moitié du temps total tout en précisant que nous sommes partis de presque rien. Je n'ai pas donc pas eu le temps de prospecter plus en avant d'autres mécanismes de déformations supplémentaires, comme par exemple la décohésion à l'interface grain/joint de grain, mécanisme mis en évidence par des études expérimentales antérieures au sein de notre laboratoire. La mécanique de l'endommagement couplée à une cinématique non linéaire de déformation devrait constituer, à mon sens, la suite de ce travail. C'est une voie naturelle pour laquelle des résultats expérimentaux sont déjà disponibles.

## Références

- Billard S. Elaboration et caractérisation de matériaux nanocristallins obtenus par compaction isostatique à chaud. Université de Paris XIII. 2004.
- Billard S, Fondere J, Bacroix B & Dirras G. Macroscopic and microscopic aspects of the deformation and fracture mechanisms of ultrafine-grained aluminum processed by hot isostatic pressing. *Acta Materialia* (2006) **54**: pp. 411-421.
- Jiang B & Weng GJ. A generalized self-consistent polycrystal model for the yield strength of nanocrystalline materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (2004) **52**: pp. 1125-1149.
- Hall EO. The deformation and ageing of mild steel: iii discussion of results. *Proc. Phys. Soc. London* (1951) **B 64**: pp. 747-753.
- Petch NJ. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst* (1953) **174**: pp. 25-28.
- Warner D & Molinari J. A semi-discrete and non-local crystal plasticity model for nanocrystalline metals. *Scripta Materialia* (2006) **54**: pp. 1397-1402.
- Capolungo L. Modeling of the size effect in the plastic behavior of polycrystalline materials. Thesis, Georgia Institute of Technology. 2007.
- Schiotz, J., Jacobsen, K.W.. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. *Science* (2003) **301**: p. 1357-1359.
- Kim HS, Estrin Y & Bush MB. Plastic deformation behaviour of fine-grained materials. *Acta Materialia* (2000) **48**: pp. 493-504.
- Carsley JE, Ning J, Milligan WW, Hackney SA & Aifantis EC. A simple, mixtures-based model for the grain size dependence of strength in nanophase metals. *Nanostructured Materials* (1995) **5**: pp. 441-448.
- Wang N, Wang Z, Aust K & Erb U. Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials. *Acta Metallurgica et Materialia* (1995) **43**: pp. 519-528.
- Kim HS. A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials. *Scripta Materialia* (1998) **39**: pp. 1057-1061.
- Budiansky B. . *J. Composite Mater.* (1970) **4**: p. 286.
- Kim HS & Bush MB. The effects of grain size and porosity on the elastic modulus of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials* (1999) **11**: pp. 361-367.
- Kim HS & Estrin Y. Phase mixture modeling of the strain rate dependent mechanical behavior of nanostructured materials. *Acta Materialia* (2005) **53**: pp. 765-772.

- Kim HS & Estrin Y. Strength and strain hardening of nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering: A* (2008) **483-484**: pp. 127-130.
- Capolungo L, Jochum C, Cherkaoui M & Qu J. Homogenization method for strength and inelastic behavior of nanocrystalline materials. *International Journal of Plasticity* (2005) **21**: pp. 67-82.
- Capolungo L, Cherkaoui M & Qu J. On the elastic-viscoplastic behavior of nanocrystalline materials. *International Journal of Plasticity* (2007) **23**: pp. 561-591.
- Benkassem S, Capolungo L & Cherkaoui M. Mechanical properties and multi-scale modeling of nanocrystalline materials. *Acta Materialia* (2007) **55**: pp. 3563-3572.
- Fu H-, Benson DJ & Meyers MA. Analytical and computational description of effect of grain size on yield stress of metals. *Acta Materialia* (2001) **49**: pp. 2567-2582.
- Fu H, Benson DJ & André Meyers M. Computational description of nanocrystalline deformation based on crystal plasticity. *Acta Materialia* (2004) **52**: pp. 4413-4425.
- Lebensohn R, Bringa E & Caro A. A viscoplastic micromechanical model for the yield strength of nanocrystalline materials. *Acta Materialia* (2007) **55**: pp. 261-271.
- Kim HS, Estrin Y & Bush MB. Constitutive modelling of strength and plasticity of nanocrystalline metallic materials. *Materials Science and Engineering A* (2001) **316**: pp. 195-199.
- Christensen RM & Lo KH. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (1979) **27**: pp. 315-330.
- Luo HA & Weng GJ. On eshelby's inclusion problem in a three-phase spherically concentric solid, and a modification of mori-tanaka's method. *Mechanics of Materials* (1987) **6**: pp. 347-361.
- Gubicza J, Bui QH, Fellah F & Dirras G. Microstructure and mechanical behavior of ultrafine-grained ni processed by different powder metallurgy methods. *Journal of Materials research* (2008) **in press**.
- Lian J, Baudalet B & Nazarov AA. Model for the prediction of the mechanical behaviour of nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering A* (1993) **172**: pp. 23-29.
- Hill R. Generalized constitutive relations for incremental deformation of metal crystals by multislip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (1966) **14**: pp. 95-102.
- Jiang B & Weng GJ. A theory of compressive yield strength of nano-grained ceramics. *International Journal of Plasticity* (2004) **20**: pp. 2007-2026.
- Fan G, Choo H, Liaw P & Lavernia E. A model for the inverse hall-petch relation of nanocrystalline materials. *Materials Science and Engineering: A* (2005) **409**: pp. 243-248.

Berbenni S, Favier V & Berveiller M. Impact of the grain size distribution on the yield stress of heterogeneous materials. *International Journal of Plasticity* (2007) **23**: pp. 114-142.

Berbenni S, Favier V & Berveiller M. Micro-macro modelling of the effects of the grain size distribution on the plastic flow stress of heterogeneous materials. *Computational Materials Science* (2007) **39**: pp. 96-105.

Zhu B, Asaro R, Krysl P, Zhang K & Weertman J. Effects of grain size distribution on the mechanical response of nanocrystalline metals: part ii. *Acta Materialia* (2006) **54**: pp. 3307-3320.

Zhu B, Asaro R, Krysl P & Bailey R. Transition of deformation mechanisms and its connection to grain size distribution in nanocrystalline metals. *Acta Materialia* (2005) **53**: pp. 4825-4838.

Berbenni S, Favier V & Berveiller M. Impact of the grain size distribution on the yield stress of heterogeneous materials. *International Journal of Plasticity* (2007) **23**: pp. 114-142.

Sanders PG, Eastman JA & Weertman JR. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Materialia* (1997) **45**: pp. 4019-4025.

Chokshi AH, Rosen A, Karch J & Gleiter H. On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica* (1989) **23**: pp. 1679-1683.

Bui Q.H., Ramtani S., Dirras G., Brenner R., Charles Y.. Formulation incrémentale d'un modèle micromécanique impliquant les joints des grains: application aux matériaux à grains ultrafins. *18 ème Congrès Français de Mécanique* (2007).

K.J. Kurzydowski. A model for the flow stress dependence on the distribution of grain size in polycrystals. *Scripta Metallurgica et Materialia* (1990) **24**: pp. 879-883.

## Liste des figures

Figure V-1. Schéma des méthodes de la modélisation.....	117
Figure V-2. L'effet de la taille des grains sur le comportement macroscopique (A) et le contrainte d'écoulement à 7% de la déformation plastique en fonction de la taille moyenne des grains (B), [Schiotz,2003].....	119
Figure V-3. Contrainte d'écoulement $\sigma_{0,2\%}$ en fonction de la taille des grains pour différentes vitesses de déformation, [Kim et al.,2000].....	120
Figure V-4. Modèle à deux phases [Capolungo et al.,2005].....	121
Figure V-5. Contrainte d'écoulement $\sigma_{0,2\%}$ en fonction de la taille de grain pour différentes vitesses de déformation, Capolungo et les résultats expérimentaux [Capolungo et al.,2005]	121
Figure V-6. Schématisation du modèle autocohérent généralisé [Benkassem et al.,2007] ...	122
Figure V-7. Réponse macroscopique à $10^{-3}s^{-1}$ pour la taille moyenne de 1000, 100, et 10 nm (a). L'évolution de la contrainte d'écoulement avec l'inverse de la racine carré de la taille des grains (b) [Benkassem et al.,2007].....	122
Figure V-8. Comportements mécaniques du grain et du joint de grain. Les deux phases suivent une loi de plasticité des cristaux [Fu et al.,2004]. .....	123
Figure V-9. La 2D carte du rapport entre la déformation locale équivalente de Von Mises et la déformation appliquée équivalente de Von Mises [Lebensohn et al.,2007] .....	124
Figure V-10. L'activation de déformation et la fraction volumique en fonction de la taille des grains [Lebensohn et al.,2007] .....	125
Figure V-11. Modèle auto cohérent généralisé à trois phases: superposition de deux problèmes linéaires [Christensen &Lo,1979] et [Luo &Weng,1987].....	128
Figure V-12. Fraction volumique de chacune des deux phases en fonction de la taille moyenne des grains. La fraction volumique de la phase grain $c_g$ est calculée via la relation $c_g = (d/(d + \delta))^3$ où d représente la taille des grains et $\delta$ l'épaisseur de joint de grains. La fraction volumique de la phase joint de grains est $c_{gb} = 1 - c_g$ .....	129
Figure V-13. Comparaison entre la distribution en nombre et celle en volume de la taille des grains calculée pour une taille moyenne de 300 nm. ....	136
Figure V-14. La distribution en volume de la taille moyenne des grains de 110 nm avec différentes dispersions relatives. ....	137
Figure V-15. Application du modèle pour le cuivre .....	139

Figure V-16. Systèmes de glissement [Bui Q.H.,2007] .....	139
Figure V-17. Courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique. Les calculs pour quatre tailles moyennes des grains avec la dispersion $\Delta D=0$ . .....	141
Figure V-18. Courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique. Les calculs pour quatre tailles moyennes des grains avec la dispersion $\Delta D=100$ . .....	141
Figure V-19. Courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique. Les calculs pour quatre tailles moyennes des grains avec la dispersion $\Delta D=1000$ . .....	142
Figure V-20. Contrainte d'écoulement à 0,2% de la déformation plastique ( $\Sigma_{0,2\%}$ ) en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille moyenne des grains ( $D^{-1/2}$ ). Les calculs pour les différentes dispersions relatives ( $\Delta D/D$ ). .....	143
Figure V-21. Distributions de la contrainte effective granulaire $\sigma_e^{(g)} = \left( \frac{3}{2} \sigma_{ij}^{(g)} \sigma_{ij}^{(g)} \right)^{1/2}$ en fonction d'orientations initiales pour une déformation plastique macroscopique $E^p=1\%$ ....	144
Figure V-22. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). $D_{moy}=20 \mu m$ et $\Delta D/D=1$ .....	146
Figure V-23. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). $D_{moy}=20 \mu m$ et $\Delta D/D=6$ .....	146
Figure V-24. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). $D_{moy}=110 nm$ et $\Delta D/D=1$ .....	147
Figure V-25. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). $D_{moy} = 110 nm$ et $\Delta D/D=6$ .....	147
Figure V-26. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). $D_{moy}=49 nm$ et $\Delta D/D=1$ .....	148
Figure V-27. Déformations plastiques locales du grain ( $\varepsilon_{33}^{p(g)}$ ) et du joint de grain ( $\varepsilon_{33}^{p(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). $D_{moy}=49 nm$ et $\Delta D/D=6$ .....	148



Figure V-28. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy}=20 \mu m$  et  $\Delta D/D=1$ . ..... 149

Figure V-29. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy}=20 \mu m$  et  $\Delta D/D=6$ . ..... 150

Figure V-30. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy} = 110 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=1$ . ..... 150

Figure V-31. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy} = 110 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=6$ . ..... 151

Figure V-32. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy} = 49 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=1$ . ..... 151

Figure V-33. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain (D) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ).  $D_{moy} = 49 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=6$ . ..... 152

Figure V-34. Écarts types des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique.  $D_{moy} = 49 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=0$ . ..... 153

Figure V-35. Écarts types des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique.  $D_{moy} = 49 \text{ nm}$  et  $\Delta D/D=6$ . ..... 154

Figure V-36. Écarts types des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique.  $D_{moy} = 20 \mu m$  ( $\Delta D/D=0$ ). ..... 155

Figure V-37. Écarts types des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique.  $D_{moy} = 20 \mu m$  et  $\Delta D/D=6$ . ..... 155

Figure V-38. Courbes contrainte macroscopique/déformation macroscopique. Les calculs pour les différentes découpes $\theta=0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ et le cas de texture aléatoire. ....	156
Figure V-39. Contrainte d'écoulement à 0,5% de la déformation plastique ( $\Sigma_{0,5\%}$ ) en fonction de l'inverse de la racine de la taille moyenne. Les calculs pour les découpes différentes. La ligne rouge représente une texture aléatoire. ....	157
Figure V-40. Contrainte d'écoulement à 10% de la déformation plastique ( $\Sigma_{10\%}$ ) en fonction de l'inverse de la racine de la taille moyenne. Les calculs pour les découpes différentes. La ligne rouge pour le cas de texture aléatoire. ....	158
Figure V-41. Evolution de la contrainte effective de la phase de grain ( $\sigma_e^{(g)}$ ) en fonction de l'orientations des grains à déformation plastique macroscopique $E^p=1\%$ . 49nm et sans dispersion. ....	160
Figure V-42. Evolution de la contrainte effective de la phase joint de grain ( $\sigma_e^{(gb)}$ ) en fonction d'orientations de grain à la déformation plastique macroscopique de $E^p=1\%$ avec l'angle $\theta$ est aléatoire, et fixé à $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ et $90^\circ$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 49nm et aucune dispersion. ....	161
Figure V-43. Evolution du nombre des systèmes actifs en fonction de déformation macroscopique $E_{33}$ avec l'angle $\theta$ est aléatoire, et fixé à $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ et $90^\circ$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 49nm et aucune dispersion. ....	163
Figure V-44. Evolution du nombre des systèmes actifs en fonction de déformation macroscopique $E_{33}$ avec l'angle $\theta$ est aléatoire, et fixé à $0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ et $90^\circ$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 20000nm et aucune dispersion. ....	165
Figure V-45. Écarts types de la composante 33 du taux de la contrainte macroscopique ( $\dot{\Sigma}_{33}$ ) et de la déformation macroscopique ( $\dot{E}_{33}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique pour différentes découpes de $\theta$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 49nm et aucune dispersion. ....	166
Figure V-46. Écarts types de la composante 13 du taux de la contrainte macroscopique ( $\dot{\Sigma}_{13}$ ) et celle de la déformation macroscopique ( $\dot{E}_{13}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique pour les différentes découpes de $\theta$ . Les calculs pour la taille moyenne des grains de 49nm et aucune dispersion. ....	167
Figure V-47. Fraction volumique du joint des grains du nickel élaboré par CIC. ....	168
Figure V-48. Distribution en nombre de la taille des grains du matériau CIC 333nm. ....	169

Figure V-49. Distribution en nombre de la taille des grains du matériau CIC 403nm. ....	169
Figure V-50. Distribution en nombre de la taille des grains micrométriques du matériau bimodal A. ....	170
Figure V-51. Distribution en nombre de la taille des grains micrométriques du matériau bimodal B. ....	170
Figure V-52. Distribution bimodale de la loi mixte, l'axe taille du grain en log, la fraction volumique des 2000 grains. ....	171
Figure V-53. Figure de pôle inverse du nickel élaboré par CIC. ....	171
Figure V-54. Courbes contrainte déformation des essais de compression des matériaux UFG-Nickel, GM-Nickel, et bimodal nickel à la vitesse de déformation de $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . ....	172
Figure V-55. Courbes simulées contrainte macroscopique/déformation macroscopique. ....	173
Figure V-56. Relation Hall Petch des matériaux unimodaux déterminée à partir de la courbe expérimentale et du modèle. ....	173
Figure V-57. La limite d'élasticité en fonction de la fraction volumique des mgf. ....	174
Figure V-58. Carte de la déformation plastique effective du grain ( $\epsilon_{33}^{e(g)}$ ) du nickel 333nm à la déformation plastique macroscopique $E_{33}^p=1\%$ . ....	175
Figure V-59. Carte de la déformation plastique effective du grain ( $\epsilon_{33}^{e(g)}$ ) du nickel 403nm à la déformation plastique macroscopique $E_{33}^p=1\%$ . ....	175
Figure V-60. Carte de la déformation plastique effective du grain ( $\epsilon_{33}^{e(g)}$ ) des matériaux bimodaux à la déformation plastique macroscopique $E_{33}^p=1\%$ . ....	176
Figure V-61. Pourcentage des grains plastifiés par des systèmes de glissement au cours de la déformation macroscopique $E_{33}$ . ....	178
Figure V-62. Écart types des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique. Le calcul pour des matériaux UFG. ....	179
Figure V-63. Écart type des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la déformation plastique macroscopique. Le calcul pour des matériaux bimodaux. ....	180
Figure V-64. Écart type des composantes 33 et 13 du taux de la contrainte ( $\dot{\sigma}_{33}^{(g)}, \dot{\sigma}_{13}^{(g)}, \dot{\sigma}_{33}^{(gb)}, \dot{\sigma}_{13}^{(gb)}$ ) et de la déformation ( $\dot{\epsilon}_{33}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(g)}, \dot{\epsilon}_{33}^{(gb)}, \dot{\epsilon}_{13}^{(gb)}$ ) en fonction de la	

déformation plastique macroscopique. Le calcul pour des matériaux à grains micrométriques. .....	181
Figure V-65. Comportement du composite et comportement local de la phase grain et joint de grain. La taille moyenne des grains de 100nm avec l'épaisseur du joint de grain de 1nm. .....	183
Figure V-66. Comportement du composite et comportement local de la phase grain et joint de grain. La taille moyenne des grains de 100nm avec l'épaisseur du joint de grain de 5nm. .....	184
Figure V-67. Comportement du composite et comportement local de la phase grain et joint de grain. La taille moyenne des grains de 100nm avec l'épaisseur du joint de grain de 10nm. .....	184
Figure V-68. Comportement du composite et comportement local de la phase grain et joint de grain. La taille moyenne des grains de 100nm avec l'épaisseur du joint de grain de 20nm. .....	185
Figure V-69. Relation Hall Petch du composite avec différentes épaisseurs du joint de grains .....	185

## Chapitre VI. Perspectives

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé deux techniques basées sur la métallurgie des poudres pour élaborer des matériaux à grains ultrafins ou encore des « microstructures sur demande » comme cela a été montré dans le cas des matériaux bimodaux. Cette ingénierie microstructurale a été possible grâce à la versatilité de la métallurgie des poudres. Cependant, les résultats ont aussi montré que la métallurgie des « nano » poudres est assez délicate, à cause de la réactivité des nanoparticules. Ces nanoparticules imposent des contraintes drastiques dans la démarche vers la fabrication des matériaux massifs, car toute contamination de la poudre modifie de façon profonde les propriétés mécaniques comme c'est le cas des matériaux SPS. En outre, un gradient de température peut exister au sein du compact, ou, en ce qui concerne la CIC, une déviation par rapport à un état parfaitement isostatique. D'où des comportements macroscopiques qui peuvent être différents pour des échantillons issus du même compact.

C'est ainsi qu'en parallèle de la métallurgie des poudres, nous avons, en collaboration avec le laboratoire L3M (dirigé par le Professeur Akrum Abdul Latif) de l'IUT de Tremblay en France, de l'Université Paris 8, mis au point une nouvelle méthodologie qui combine la métallurgie des poudres (poudre micrométriques plus facile à manipuler à cause d'une réactivité moindre en comparaison avec des nanopoudres) et la déformation plastique sévère en régime dynamique intermédiaire, utilisant un poids tombant (DPSD : déformation plastique sévère en régime dynamique).

### a. Dispositif du poids tombant du L3M

Le procédé de DPSD a été mis en œuvre à l'aide d'une machine à poids tombant. Cette machine d'essai permet d'atteindre une vitesse d'impact proche de  $10 \text{ ms}^{-1}$  et une énergie cinétique de 2.5 kJ. La masse d'écrasement est de 5000 g pour une hauteur de chute maximale de 5,5 m. Le dispositif comporte une partie mécanique et une partie électronique.

La partie mécanique se compose des éléments suivants: Une arche (1) supportée par quatre jambes de consolidation (2), reliées avec deux colonnes de guidage (3) de même hauteur (5,5 m). Ces deux colonnes permettent une chute sans frottement de l'impacteur (4). Cet impacteur comprend un percuteur cylindrique de 70 mm de diamètre. Un socle (5) fixé au

sol permet d'amortir partiellement les vibrations engendrées par le choc de la masse tombante. L'échantillon est collé sur le porte échantillon (6) qui repose sur le socle en plomb.



*Photographie de l'impacteur en position haute*



*Photographie de l'impacteur en position basse*

L'acquisition des grandeurs mécaniques pendant le processus de l'impact en temps réel est effectuée par la partie électronique. Cette dernière est équipée d'un capteur à rayon laser permettant la mesure du déplacement, d'un capteur optique permettant l'activation de la cellule de force, d'une chaîne de mesure comprenant une cellule de force dynamique d'une

capacité de 20 tonnes et d'un accéléromètre. Enfin, le temps, la force et le déplacement mesurés sont enregistrés grâce à un logiciel d'acquisition installé sur un ordinateur.

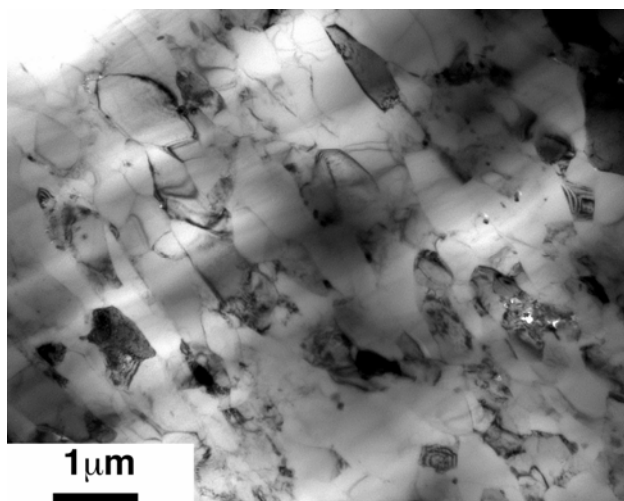
### **b. Les paramètres**

Les procédures DPSD se différencient selon la vitesse d'impact et la masse de l'impacteur. La vitesse d'impact dépend de la hauteur de chute  $H$  du système par la relation  $V_0 = \sqrt{2gH}$  où  $g$  est l'accélération de la pesanteur. La masse  $M$  et la hauteur  $H$  de l'impacteur peuvent être modifiées. L'énergie de l'impact est alors donnée par la relation  $E = 0,5m.V_0^2 = m.g.H$

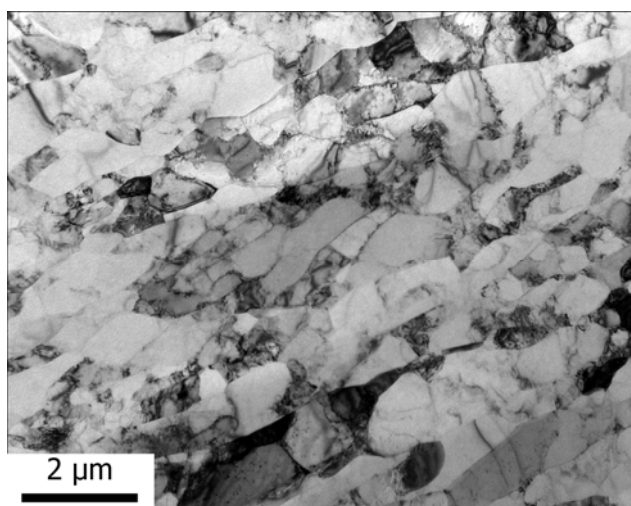
Dans cette démarche, les échantillons sont soit d'abord élaborés par métallurgie des poudres (CIC) et ensuite déformés à l'aide d'un poids tombant à des vitesses de déformation comprises entre 300 et 500  $s^{-1}$ , soit prélevés dans la masse d'un lopin élaboré par des méthodes conventionnelles. Nous avons appliqué ces deux démarches successivement à un alliage d'aluminium de pureté commerciale et à lingot d'aluminium pur brute fonderie.

- Dans le cas de Al pur, la taille initiale des grains est de l'ordre de 1,5 mm. Après impact avec le poids tombant (une seule passe) à une vitesse de 300  $m s^{-1}$ , la taille des grains (taille des cristallites) obtenus est comprise entre 1  $\mu m$  et 700 nm. Soit un « affinage » de la taille des grains de près de trois ordres de grandeurs,
- Dans le cas de l'alliage, la taille initiale des grains était de l'ordre de 2  $\mu m$ . Le matériau après crash test possède une taille moyenne de grains de l'ordre de 500 nm (mesure MET) et 150 nm (mesure des domaines cohérents de diffraction).

En outre, un suivi de la stabilité microstructurale à la température ambiante réalisé à 3 mois d'intervalle montre que les microstructures ainsi élaborées ont une stabilité certaine, à l'inverse des microstructures élaborées par d'autres procédés de déformation plastique sévère comme l'ECAE par exemple.



*Observation au MET de l'alliage d'aluminium après CIC+DPD*



*Observation au MET du matériau Al pur après DPD*

Il faut noter par ailleurs que alors que ces dernières techniques nécessitent plusieurs passes pour obtenir une taille moyenne de cristallites identique à celle obtenue ici, le poids tombant n'en nécessite qu'une. Signalons tout de même que la technique introduit un gradient de texture cristallographique dans l'épaisseur de l'échantillon, contrairement à la CIC par exemple. Un autre avantage du crash test c'est la dimension des matériaux obtenus, sans oublier leur densité, proche de la densité théorique.

Il s'agit donc d'un procédé d'élaboration qui possède plusieurs avantages et qui mérite d'être développé en complément des autres procédés à notre disposition, permettant ainsi d'accéder à une variabilité des microstructures (au sens large).



Alliage d'aluminium	Taille des cristallites	Densité des dislocations
Etat initial initial	174±15 nm	(1.4±0.2)x10 <sup>14</sup> m <sup>-2</sup>
Après 1 mois à RT	167±15 nm	(1.2±0.2)x10 <sup>14</sup> m <sup>-2</sup>
Après 3 mois à RT	149±15 nm	(1.0±0.2)x10 <sup>14</sup> m <sup>-2</sup>

*Étude de la stabilité de la microstructure après stockage à température ambiante mesurée par élargissement des pics de diffraction suivant la méthode eCMWP.*

# Annexe 1



Journal of the Mechanics and Physics of Solids  
52 (2004) 1125–1149

JOURNAL OF THE  
MECHANICS AND  
PHYSICS OF SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jmps

## A generalized self-consistent polycrystal model for the yield strength of nanocrystalline materials

B. Jiang, G.J. Weng\*

*Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Rutgers University, New Brunswick, NJ 08903, USA*

Received 28 March 2003; received in revised form 15 August 2003; accepted 2 September 2003

### Abstract

Inspired by recent molecular dynamic simulations of nanocrystalline solids, a generalized self-consistent polycrystal model is proposed to study the transition of yield strength of polycrystalline metals as the grain size decreases from the traditional coarse grain to the nanometer scale. These atomic simulations revealed that a significant portion of atoms resides in the grain boundaries and the plastic flow of the grain-boundary region is responsible for the unique characteristics displayed by such materials. The proposed model takes each oriented grain and its immediate grain boundary to form a pair, which in turn is embedded in the infinite effective medium with a property representing the orientational average of all these pairs. We make use of the linear comparison composite to determine the nonlinear behavior of the nanocrystalline polycrystal through the concept of secant moduli. To this end an auxiliary problem of Christensen and Lo (*J. Mech. Phys. Solids* 27 (1979) 315) superimposed on the eigenstrain field of Luo and Weng (*Mech. Mater.* 6 (1987) 347) is first considered, and then the nonlinear elastoplastic polycrystal problem is addressed. The plastic flow of each grain is calculated from its crystallographic slips, but the plastic behavior of the grain-boundary phase is modeled as that of an amorphous material. The calculated yield stress for Cu is found to follow the classic Hall–Petch relation initially, but as the grain size decreases it begins to depart from it. The yield strength eventually attains a maximum at a critical grain size and then the Hall–Petch slope turns negative in the nano-range. It is also found that, when the Hall–Petch relation is observed, the plastic behavior of the polycrystal is governed by crystallographic slips in the grains, but when the slope is negative it is

\*Corresponding author. Mechanical and Aerospace Engineering, Rutgers University, 98 Brett Road, Piscataway 088548058, USA. Tel.: +1-732-445-2223; fax: +1-732-445-3124.  
E-mail address: weng@jove.rutgers.edu (G.J. Weng).

governed by the grain boundaries. During the transition both grains and grain boundaries contribute competitively.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

*Keywords:* Yield strength; Stress–strain relations; Nanocrystalline solids; Generalized self-consistent polycrystal model

## 1. Introduction

The yield strength of polycrystalline metals is highly dependent on the grain size. For the traditional coarse-grained materials its grain-size dependence generally follows the Hall (1951)–Petch (1953) relation,  $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ , where  $\sigma_0$  is the Peierls (frictional) stress,  $k$  the Hall–Petch slope, and  $d$  the grain size. Both Hall and Petch attributed this dependence to the dislocation pile-ups against the grain boundary, and explained it on the basis of the theoretical calculation of Eshelby et al. (1951). In subsequent investigations Conrad et al. (1967) and Jones and Conrad (1969) measured the variation of dislocation density in both niobium and  $\alpha$ -titanium as a function of grain size, and found that, at a given strain, the dislocation density is inversely proportional to the grain size. Since the yield stress increases with the square root of dislocation density, a  $d^{-1/2}$ -dependence was also concluded.

The Hall–Petch relation suggests that, as the grain size decreases, its yield strength increases linearly with its inverse square root. Such a relation apparently cannot continue to hold at very fine grain size for the yield strength would reach infinity as  $d \rightarrow 0$ . This was not an issue in the past, but since nanocrystalline materials were first reported by Birringer et al. (1984) and subsequent improvement in their processing became possible, various experiments have pointed to a departure from such a linear relation as the grain size decreases to the nanometer range (e.g. Nieman et al., 1989, 1991; El-Sherik et al., 1992; Gertman et al., 1994). As the grain size further decreases, the Hall–Petch plot could even exhibit a negative slope (Chokshi et al., 1989; Lu et al., 1990; Fougere et al., 1992). These tests were mostly conducted by the Vickers hardness measurement, and then through Tabor's law (1951) the compressive yield strength was estimated to be about  $\frac{1}{3}$  of the hardness. While sample imperfections such as voids and microcracks have marked many of the mechanical characteristics in early work, improved processing in subsequent years have produced high quality samples that have exhibited higher hardness but still displayed the previously observed negative Hall–Petch slope or a plateau region in the nanometer regime (Sanders et al., 1997a, b; Weertman et al., 1999; and papers in the Julia R. Weertman Symposium, 1999). It is now believed that such a departure and negative slope is not an artifact due to the porosity or imperfections.

Many mechanisms have been considered to interpret the observed deviation from the Hall–Petch relation and a negative Hall–Petch slope. Chokshi et al. (1989) and Lu et al. (1990) for instance attributed the enhanced ductility in nanocrystalline metals to Coble creep by grain-boundary diffusion, whereas Hahn and Padmanabhan (1997) considered it to be due to grain-boundary sliding. By considering the equilibrium position

of a dislocation pile-up under an external stress, Nieh and Wadsworth (1991) arrived at a critical grain size below which the grains could not sustain the pile-up and thus the Hall–Petch relation would break down. This critical grain size was calculated to be about 19.3 nm for copper and 11.2 nm for palladium, both having been reported to exhibit such a transition (Chokshi et al., 1989; Lu et al., 1990). The conclusion of a critical grain size was also reached by Scattergood and Koch (1992), and Lian et al. (1993), by considering other dislocation mechanisms. Theoretical calculations based on a dislocation pile-up was also made by Wang et al. (1995), using the theoretical shear strength and the Peierls strength as the two limiting cases to obtain the lower and upper bounds of the critical grain size. The geometrical means of their calculated critical grain sizes were 8.2 and 11.6 nm, respectively, for copper and palladium. While these considerations have shed some lights into the possible mechanisms responsible for the observed behavior, they cannot provide quantitative predictions on the transition of flow stress (or hardness) and stress–strain relations as the grain size decreases from the coarse grain to the nanometer range.

A plausible approach that can provide such quantitative predictions is to invoke the concept of a two-phase composite. This approach takes the view that, in a nano-grained material, the grain boundaries could occupy considerable volume and thus a nano-crystalline material is more appropriately represented by a two-phase composite in which grains are represented by a single bulk phase and grain boundary by another phase. In this way, the overall hardness or yield stress of the nano-crystalline material can be evaluated as the effective mean of the two constituent phases. Along this line Carsley et al. (1995) adopted a Hall–Petch-type hardness for the bulk phase and a glassy, amorphous phase with a constant strength for the grain-boundary phase, and used the mixture rule to calculate the hardness of nickel, iron, and copper. The simple mixture rule did yield a positive slope and then a negative one in the hardness vs. the  $d^{-1/2}$  plot as the grain size decreases from the traditional coarse-grain to the nano-grain regime. In addition, Wang et al. (1995) also considered a unit cell as a composite of crystalline phase and inter-crystalline phase (including grain boundary, triple line, and quadruple node), and adopt different strengths for the four regions after evaluating their respective volume fractions in terms of grain size  $d$ , to estimate the relation between the overall flow stress and  $d^{-1/2}$ . They also found significant deviation from the linear Hall–Petch plot. As a constant flow stress was assumed for the quadruple node, the flow stress would level off instead of exhibiting a negative slope. The same unit cell consisting of the crystallite phase and the three other inter-crystalline regions was also adopted by Kim et al. (2000) to study the strain-rate sensitivity of the material. The strain rate of the inclusions (crystallites) was taken to be a superposition of a unified viscoplastic flow, lattice diffusion (Nabarro–Herring creep that carries a  $d^{-2}$ -dependence), and grain-boundary diffusion (Coble creep that carries a  $d^{-3}$ -dependence). They then considered that the overall creep rate of the nanocrystalline metal to be the sum of these three creep rates and that of the grain-boundary phase, which is taken to be ideally plastic (i.e. no work-hardening) with a  $d^{-2}$ -dependence. Then, by assuming the grain-boundary thickness to be fixed at 1 nm, they calculated the stress–strain relations of a nano-crystalline copper at three grain sizes: 1000, 100, and 10 nm, each at two constant strain rates,  $10^{-5}/s$  and  $10^{-3}/s$ . Their calculated results

bear the significance that, under the same strain rate, the overall stress–strain relations show an increase of flow stress as the grain size decreases from 1000 to 100 nm, but a substantial decrease from 100 to 10 nm. This suggests that the flow stress increases with the decrease of grain size when  $d$  is large, but in the nanometer regime further decrease in grain size would result in the softening of the material. This latter result is consistent with the negative slope of Hall–Petch relation under quasi-static loading. Another important contribution along this line was made by Meyers and his associates (Meyers et al., 1999; Benson et al., 2001; Fu et al., 2001). These works extended an earlier model of Meyers and Ashworth (1982) for the grain-size dependence of yield stress in coarse-grained materials. The composite in this case has an inner core that represents the grain interior and an outer shell that represents the work-hardened layer near the grain boundary, with each phase having its own yield strength. This model did not make use of the concept of dislocation pile-ups as originally envisioned by Hall and Petch; instead it was more closely related to the dislocation theories of Conrad (1963) and Li (1963), that were further developed by Ashby (1970), Hirth (1972) and Thompson et al. (1973). The inner and outer phases of this model are perhaps best explained by Ashby's (1970) regions of statistically stored dislocations and geometrically necessary ones, respectively. This view is also the physical foundation of strain-gradient plasticity (Fleck and Hutchinson, 1993, 1997; Fleck et al., 1994; Gao et al., 1999; Huang et al., 2000). Then by using the mixture rule for the composite strength and taking the thickness  $t$  of the outer layer (i.e. their grain boundary layer) to be proportional to the square root of the grain size, as  $t \sim d^{1/2}$ , the overall flow stress would also follow the Hall–Petch-type relation in the coarse grain region but depart from it as the grain size decreases to a critical nano-scale, eventually reaching the asymptotic yield strength of the grain-boundary phase. Their predicted yield stress compares favorably with some published data. The extended Meyers–Ashworth model however still could not deliver the grain-size dependence of the stress–strain relations.

Despite the various successes provided by these composite models, it should be pointed out that all these calculations adopted the mixture rule with a uniform stress over the entire composite. In addition, none of these theories consider the plastic anisotropy of the grains due to crystallographic slips and the numerous grain orientations in a polycrystal. Indeed with the exception of Kim et al. (2000), no stress–strain relations have been reported. Kim's calculations on the strain-rate sensitivity adopted a forward computational scheme that is easily implemented under the constant-stress assumption. In this paper, we will consider rate-independent plasticity and account for the heterogeneous stress state.

## 2. A generalized self-consistent polycrystal model

The model to be proposed is the generalized self-consistent polycrystal model under which the plastic anisotropy of the grains, their orientations, and the stress heterogeneity of the grains and grain-boundary phase, will be incorporated. The microgeometry of the model is motivated by recent molecular dynamics simulations of nanocrystalline

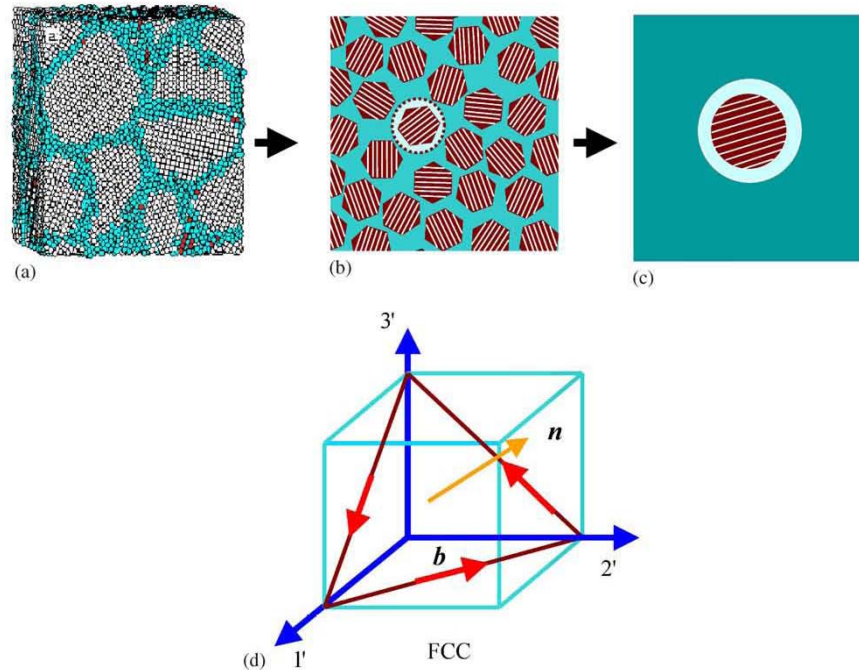


Fig. 1. Rationale for the generalized self-consistent polycrystal model.

metals. Such atomic simulations have been pursued by a number of physicists including Schiøtz et al. (1998, 1999), Van Swygenhoven et al. (1999), and Yamakov et al. (2002), among others. These simulations have clearly demonstrated that two distinct regions of the material are present in a nanocrystalline material: the interconnected grain-boundary phase and the isolated grains of various orientations. In comparison with the grain size  $d$ , the grain-boundary thickness  $\delta$  is not negligible; indeed a great portion of atoms resides in the grain-boundary regions. To help facilitate our theoretical development the atomistic model of Schiøtz et al. (1998) is reproduced in Fig. 1(a), which is replaced by a microcontinuum model in Fig. 1(b) that shows the distinct crystallographic orientations of equiaxed grains and the finite grain-boundary thickness. For computational purpose the generalized self-consistent polycrystal model as depicted in Fig. 1(c) is adopted to simulate Fig. 1(b). Here the hatched spherical grain is embedded in the white grain-boundary phase, which is further embedded in the effective medium representing the yet-unknown nanocrystalline polycrystal. Unlike the traditional generalized self-consistent model in a two-phase composite, the effective property of this effective medium is not just the mean of the indicated two regions; rather, it is the mean over all grain orientations and their respective surrounding grain boundaries. Even though the grain boundary is a single phase, its stress and strain state

is closely related to the plastic strain in its enclosed grain (it will be shown later that greater plastic deformation in the grain will reduce the overall effective stress of its surrounding grain boundary). As such, a grain of a given orientation and its surrounding grain boundary is said to form a pair, and the average of such pairs over all possible grain orientations then will give rise to the effective property of the nanocrystalline solid. The room-temperature plastic deformation of a grain, in turn, is governed by its crystallographic slips. A slip direction and slip-plane normal of a face-centered cubic crystal, such as copper, are schematically shown in Fig. 1(d). The grain-boundary phase is also modeled as a ductile phase capable of undergoing plastic deformation.

At this point it should be emphasized that the focus of this study is on the yield strength (usually measured at 0.2% proof plastic strain) and the overall stress–strain relations of nanocrystalline materials in the *small strain range*. Large deformation involving superplastic behavior that deforms up to hundreds or even thousands of percents cannot be studied by this model without modification. It is known that, in addition to the unique nature of yield strength and hardness, nanocrystalline materials could also display superior ductility. For instance a nanocrystalline copper with a purity of 99.993 at% and an average grain size of 28 nm has been demonstrated to deform up to 5100% at room temperature (Lu et al., 2000), and a composite ceramic, with 40 vol% ZrO<sub>2</sub>-30 vol% spinel-30 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and an average grain size of 210 nm, can deform up to 1050% at 1650°C without failure (Kim et al., 2001). These superplastic behaviors are uniquely important, and are possibly a result of extensive diffusion-accommodated grain-boundary sliding. Such a superplastic behavior needs to be modeled by a finite deformation, under which large change of grain shape and orientation, and relative grain motion, can all be significant. Modeling of such a large deformation within the context of generalized self-consistent polycrystal model would need to include the evolution of inclusion shape and the outer matrix shape as a function of deformation, and perhaps a more direct implementation of the grain-boundary sliding mechanism. Such an account is beyond the scope of the present formulation and is not considered here.

### 2.1. Volume fractions of the grains and grain-boundary phase

Nanocrystalline materials generally refer to the class of materials whose average grain size is below 100 nm. As many atoms reside in the grain boundary regions in this case the volume fraction of the grain-boundary phase is not zero. In terms of the grain size (diameter)  $d$  and grain-boundary thickness  $\delta$ , the volume fraction of the grains can be approximated by

$$c_g = \left( \frac{d}{d + \delta} \right)^3 \quad (2.1)$$

and that of the grain-boundary phase by  $c_{gb} = 1 - c_g$ . In a coarse-grained material we have  $\delta/d \rightarrow 0$ ; the whole polycrystal is then fully occupied by the grains and its plastic behavior is simply the averaged behavior of these crystallites. But for a nanocrystalline material, say at  $d = 20$  nm and  $\delta = 1$  nm, the volume fraction of the grain-boundary phase is about 14% and its contribution to the overall plastic behavior

is not insignificant. Indeed plastic flow in the form of relative atomic displacement inside the grain boundary has been observed in recent atomic simulations (Schiotz et al., 1998, 1999).

### 3. An auxiliary linear problem

The overall elastoplastic response of the nanocrystalline polycrystal will be calculated by the approach of a linear comparison composite. This concept, since its inception in Talbot and Willis (1985), has seen its growth in several forms (e.g. Tandon and Weng, 1988; Ponte Castañeda, 1991; Willis, 1991; Qiu and Weng, 1992; Suquet, 1995; Hu, 1996). More specifically we shall make use of the secant moduli of the grain-boundary phase to represent its elastoplastic state and the eigenstrain in the inclusion to represent the plastic strain of the crystallite. Thus, the linear auxiliary problem is one that involves the superposition of Christensen and Lo's (1979) two-phase generalized self-consistent scheme and Luo and Weng's (1987) 3-phase concentrated eigenstrain problem. Such a superposition is schematically shown in Fig. 2. Both solutions were given for elastically isotropic constituents, and thus for simplicity the crystallites will also be taken to be elastically isotropic while retaining its plastic anisotropy. At a given stage of external loading, the secant bulk and shear moduli of the nanocrystalline polycrystal (composite) and the grain-boundary phase will be denoted by  $(\kappa_c^s, \mu_c^s)$  and  $(\kappa_{gb}^s, \mu_{gb}^s)$ , respectively, and the elastic moduli of the grains by  $(\kappa_g, \mu_g)$ . The plastic strain of the grain is written as  $\varepsilon_{ij}^{p(g)}$ . In this approach, the secant moduli are taken as the linear elastic moduli at a given level of the applied stress, and thus the said superposition principle can be applied. Such secant moduli of course need to be adjusted as the applied stress increases.

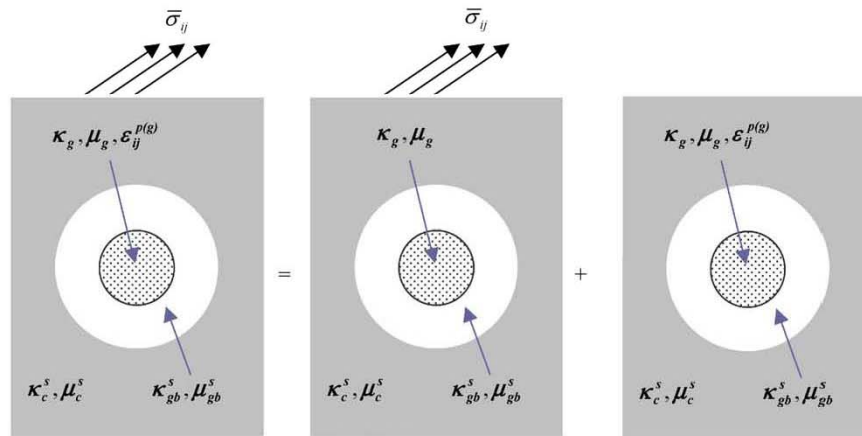


Fig. 2. Superposition of two linear problems.



### 3.1. Christensen and Lo's solutions

In the generalized self-consistent scheme an external stress  $\bar{\sigma}_{ij}$  is applied. This stress can be decomposed into the hydrostatic and deviatoric components as  $\bar{\sigma}_{ij} = (1/3)\delta_{ij}\bar{\sigma}_{kk} + \bar{\sigma}'_{ij}$ . The stress field under the dilatational loading is relatively simple and it is under the deviatoric loading that Christensen and Lo's solution proves to be most useful. From the local stress field of their solutions, one can take the volume average to find the mean stresses of the grain (inclusion) of a given orientation, and grain boundary phase (matrix) as

$$\bar{\sigma}_{ij}^{(g)}{}_{(CL)} = \frac{1}{3}\bar{\alpha}_g\bar{\sigma}_{kk}\delta_{ij} + \bar{\beta}_g\bar{\sigma}'_{ij}, \quad \bar{\sigma}_{ij}^{(gb)}{}_{(CL)} = \frac{1}{3}\bar{\alpha}_{gb}\bar{\sigma}_{kk}\delta_{ij} + \bar{\beta}_{gb}\bar{\sigma}'_{ij}, \quad (3.1)$$

where

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_g &= \frac{1}{p}(3\kappa_c^s + 4\mu_c^s)(3\kappa_{gb}^s + 4\mu_{gb}^s)\frac{\kappa_g}{\kappa_c^s}, \\ \bar{\beta}_g &= 2\mu_g \left[ \bar{a}_1 - \frac{21}{5(1-2\nu_g)}\bar{a}_2 \right], \\ \bar{\alpha}_{gb} &= \frac{1}{p}(3\kappa_c^s + 4\mu_c^s)(3\kappa_g + 4\mu_{gb}^s)\frac{\kappa_{gb}^s}{\kappa_c^s}, \\ \bar{\beta}_{gb} &= 2\mu_{gb}^s \left[ \bar{b}_1 - \frac{21}{5(1-2\nu_{gb}^s)}\frac{1-c_g^{5/3}}{1-c_g}\bar{b}_2 \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

and

$$p = (3\kappa_g + 4\mu_{gb}^s)(3\kappa_{gb}^s + 4\mu_c^s) - 12c_g(\kappa_g - \kappa_{gb}^s)(\mu_c^s - \mu_{gb}^s). \quad (3.3)$$

The constants  $\bar{a}_1$ ,  $\bar{a}_2$ ,  $\bar{b}_1$  and  $\bar{b}_2$  are given in the appendix.

### 3.2. Luo and Weng's solutions

In this consideration an eigenstrain such as plastic strain  $\varepsilon_{ij}^{p(g)}$  exists in the inclusion but no external stress is applied. This is Eshelby's (1957)-type problem but in a 3-phase spherically concentric solid. Their derived local stress field under a dilatational eigenstrain  $\varepsilon_{mm}^{p(g)}$  and a deviatoric eigenstrain  $\varepsilon_{ij}^{p(g)}$  result in the volume-averaged stresses in the grain and grain-boundary phase

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{ij}^{(g)}{}_{(LW)} &= \kappa_g(\bar{\alpha}_g - 1)\varepsilon_{mm}^{p(g)}\delta_{ij} + 2\mu_g(\bar{\beta}_g - 1)\varepsilon_{ij}^{p(g)}, \\ \bar{\sigma}_{ij}^{(gb)}{}_{(LW)} &= \kappa_{gb}^s\bar{\alpha}_{gb}\varepsilon_{mm}^{p(g)}\delta_{ij} + 2\mu_{gb}^s\bar{\beta}_{gb}\varepsilon_{ij}^{p(g)}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

where

$$\bar{\alpha}_g = \frac{3\kappa_g}{p}[(3\kappa_{gb}^s + 4\mu_c^s) - 4c_g(\mu_c^s - \mu_{gb}^s)],$$

$$\begin{aligned}
\tilde{\beta}_g &= \tilde{a}_1 - \frac{21}{5(1-2\nu_g)} \tilde{a}_2, \\
\tilde{\alpha}_{gb} &= -\frac{12c_g \kappa_g}{p} (\mu_c^s - \mu_{gb}^s), \\
\tilde{\beta}_{gb} &= \tilde{b}_1 - \frac{21}{5(1-2\nu_{gb})} \frac{1-c_g^{5/3}}{1-c_g} \tilde{b}_2.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Constants  $\tilde{a}_1$ ,  $\tilde{a}_2$ ,  $\tilde{b}_1$  and  $\tilde{b}_2$  are also given in the appendix.

### 3.3. Total stress and strain

Under the simultaneous influence of an external stress and eigenstrain, the total mean stresses in the grain of a given orientation and its surrounding grain boundary are the sum of the two,

$$\begin{aligned}
\bar{\sigma}_{ij}^{(g)} &= \bar{\sigma}_{ij}^{(g)}{}_{(CL)} + \bar{\sigma}_{ij}^{(g)}{}_{(LW)}, \\
\bar{\sigma}_{ij}^{(gb)} &= \bar{\sigma}_{ij}^{(gb)}{}_{(CL)} + \bar{\sigma}_{ij}^{(gb)}{}_{(LW)},
\end{aligned} \tag{3.6}$$

where the subscript (CL) refers to Christensen–Lo, and the subscript (LW) refers to Luo–Weng.

It is significant to note from Eq. (3.4) that, since the plastic strain of the grain is expected to change from one grain orientation to another, the stress state of its surrounding grain boundary will also change and is grain-orientation dependent. As a consequence the interconnected grain boundaries as depicted in Fig. 1(b) should not be treated as a simple single-phase material with the same stress state (or the same secant moduli in the plastic state). This was the reason that prompted us to take each oriented grain and its immediate grain boundary to form a pair. Had an identical grain-boundary state been used to surround every oriented grain, the model would have become inconsistent with itself.

The corresponding total mean strain components are

$$\begin{aligned}
\bar{\varepsilon}_{ij}^{(g)} &= \bar{\varepsilon}_{ij}^{(g)}{}_{(CL)} + \bar{\varepsilon}_{ij}^{(g)}{}_{(LW)}, \\
\bar{\varepsilon}_{ij}^{(gb)} &= \bar{\varepsilon}_{ij}^{(gb)}{}_{(CL)} + \bar{\varepsilon}_{ij}^{(gb)}{}_{(LW)},
\end{aligned} \tag{3.7}$$

where

$$\begin{aligned}
\bar{\varepsilon}_{ij}^{(g)}{}_{(CL)} &= \frac{\bar{\alpha}_g}{9\kappa_g} \bar{\sigma}_{kk} \delta_{ij} + \frac{\bar{\beta}_g}{2\mu_g} \bar{\sigma}'_{ij}, & \bar{\varepsilon}_{ij}^{(g)}{}_{(LW)} &= \frac{1}{3} \bar{\alpha}_g \varepsilon_{mm}^{p(g)} \delta_{ij} + \tilde{\beta}_g \varepsilon_{ij}^{'p(g)}; \\
\bar{\varepsilon}_{ij}^{(gb)}{}_{(CL)} &= \frac{\bar{\alpha}_{gb}}{9\kappa_{gb}^s} \bar{\sigma}_{kk} \delta_{ij} + \frac{\bar{\beta}_{gb}}{2\mu_{gb}^s} \bar{\sigma}'_{ij}, & \bar{\varepsilon}_{ij}^{(gb)}{}_{(LW)} &= \frac{1}{3} \bar{\alpha}_{gb} \varepsilon_{mm}^{p(g)} \delta_{ij} + \tilde{\beta}_{gb} \varepsilon_{ij}^{'p(g)}.
\end{aligned} \tag{3.8}$$

The overall strains of the nanocrystalline material under a given level of external stress  $\bar{\sigma}_{ij}$  then follow from the orientational average over all grain orientations and their respective grain boundaries, as

$$\bar{\varepsilon}_{ij} = \langle \bar{\varepsilon}_{ij} \rangle = c_g \langle \bar{\varepsilon}_{ij}^{(g)}(\theta, \varphi, \psi) \rangle + c_{gb} \langle \bar{\varepsilon}_{ij}^{(gb)}(\theta, \varphi, \psi) \rangle, \tag{3.9}$$

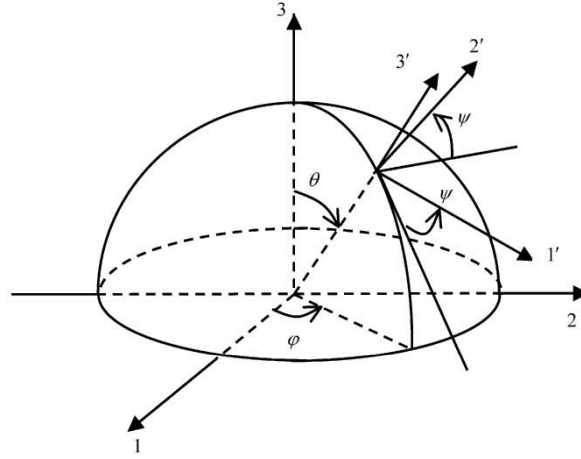


Fig. 3. Euler angles defining the orientation of the constituent grains.

where  $(\theta, \varphi, \psi)$  represent the Euler angles of the rotation (or orientation) of a grain with respect to a base lattice (say a cubic lattice) that are aligned along the external loading coordinates, as indicated in Fig. 3. The overbar on the strain signifies that it was calculated from the mean stress of the oriented grain and grain-boundary phase in the CL and LW models, whereas the brackets  $\langle \cdot \rangle$  represent the orientational average taken over all grain orientations. The above grain and grain-boundary stresses are all  $(\theta, \varphi, \psi)$ -dependent. The transformation matrix connecting the global  $\{1, 2, 3\}$  and the local  $\{1', 2', 3'\}$  coordinates carries the components  $a_{ij} = \cos(i', j)$

$$[a_{ij}] = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \sin \psi & \cos \theta \sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \sin \psi & -\sin \theta \cos \psi \\ -\cos \theta \cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \psi & -\cos \theta \sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \psi & \sin \theta \sin \psi \\ \sin \theta \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi & \cos \theta \end{bmatrix}. \quad (3.10)$$

Use of such a transformation is required in the analysis as the plastic strain of a grain due to crystallographic slips is best represented in its local oriented axes.

#### 4. Constitutive equations of the grains and grain boundary phase

With the objective of studying the transition of the yield strength and the stress-strain relation of the polycrystal from the coarse grain to the nano-grain regime, we now set out to write the constitutive relations of the grains and grain-boundary phase.

#### 4.1. Constitutive equations of the grains

Plastic deformation in the grains is taken to be caused by crystallographic slip. The self-hardening of a slip system in the constituent grains can be expressed through the modified Ludwik equation in terms of its shear flow stress  $\tau$  and slip strain  $\gamma^p$

$$\tau = \tau_0 + h(\gamma^p)^n, \quad (4.1)$$

where  $\tau_0$  is the initial flow stress, and  $h$  and  $n$  are, respectively, the strength coefficient and work-hardening exponent. For coarse-grained materials both  $\tau_0$  and  $h$  increase with  $d^{-1/2}$  (Weng, 1983)

$$\tau_0 = \tau_0^\infty + kd^{-1/2}, \quad h = h^\infty + ad^{-1/2}, \quad (4.2)$$

where the superscript  $\infty$  signifies the value of a grain with an infinite grain size (i.e. free crystal), and  $k$  and  $a$  are material constants. Multiple slips in the constituent grains will introduce latent hardening. There are many latent hardening laws that have been proposed in crystal plasticity (see Weng, 1987, for a brief account), but as we are not primarily concerned with this particular issue it suffices to recall the mixed isotropic and kinematic hardening for later calculations. The isotropic hardening law has its root in the isotropic dislocation structures of Conrad (1963) and Ashby (1970), whereas the kinematic hardening law is related to the dislocation pile-up structure of Hall (1951) and Petch (1953). It follows from this theory that the flow stress of a slip system, say system  $i$ , due to the strain hardening of a latent system  $j$ , can be written as

$$\begin{aligned} \tau^{(i)}(d, \gamma^p) &= (\tau_0^\infty + kd^{-1/2}) + (h^\infty + ad^{-1/2}) \\ &\times \sum_j [\alpha + (1 - \alpha) \cos \theta^{(i,j)} \cos \phi^{(j)}] (\gamma^p)^n, \end{aligned} \quad (4.3)$$

where angles  $\theta^{(i,j)}$  and  $\phi^{(j)}$  define the angles between the slip directions and slip-plane normals of systems  $i$  and  $j$ , and the summation over  $j$  extends to all active slip systems in the considered grain. In particular, the condition  $\alpha=1$  evidently results in the isotropic hardening whereas  $\alpha=0$  corresponds to the kinematic hardening (Weng, 1979).

This increase of flow stress with  $d^{-1/2}$  in Eq. (4.3) cannot continue to hold as the grain size decreases to the nanometer range. This is due to the fact that dislocation activities would become increasingly restricted by the grain boundary and a cut-off critical grain size for the application of any kind of strain-hardening laws is essential. Recent experiments on ultra fine-grained titanium (Jia et al., 2001), Cu (Wang et al., 2002) and Fe (Jia et al., 2003) also observed the increasing difficulty for strain-hardening mechanisms to operate in the nano range. In our later calculations, the constitutive equation (4.3) will be used to calculate the change of flow stress with  $d^{-1/2}$  up to a critical grain size, below that the flow stress will no longer increase and stay constant. For copper we shall take such a critical grain size at 8.2 nm, as determined by Wang et al. (1995). Furthermore, the increasing difficulty of strain hardening would imply that constant  $a$  is negative in the ultrafine and nanocrystalline range.

For a slip system of a given grain to be in the plastic state its flow stress in Eq. (4.3) must be equal to its Schmid stress (resolved shear stress), given by

$$\tau_s^{(g)} = v_{ij} \bar{\sigma}_{ij}^{(g)}, \quad (4.4)$$

where the grain stress  $\bar{\sigma}_{ij}^{(g)}$  varies from grain to grain, and  $v_{ij}$  is the Schmid-factor tensor of a slip system, defined as  $v_{ij} = (b_i n_j + b_j n_i)/2$ , in which  $b_i$  and  $n_i$  are the unit slip direction and slip plane normal, respectively, of the considered slip system (see Fig. 1d).

The stress–strain relation of each oriented grain is simply given by

$$\bar{\sigma}_{ij}^{(g)} = C_{ijkl} (\varepsilon_{kl}^{(g)} - \varepsilon_{kl}^{p(g)}), \quad (4.5)$$

where tensor  $C$  has the bulk and shear moduli  $(3\kappa_g, 2\mu_g)$ , and

$$\varepsilon_{ij}^{p(g)} = \sum_k v_{ij}^{(k)} \gamma^p \quad (4.6)$$

summing over all active slip systems in the considered grain. As the grain stress, the plastic strain of each grain  $\varepsilon_{ij}^{p(g)}$  also varies from one grain-orientation to the next. Owing to plastic incompressibility we further have  $\varepsilon_{mm}^{p(g)} = 0$  and  $\varepsilon_{ij}^{p(g)} = \varepsilon_{ij}^{p(g)}$  in Eq. (3.4).

#### 4.2. Constitutive equations of the grain-boundary phase

Molecular dynamic simulations disclose that the atomic structure inside the grain boundary is largely uncorrelated; indeed it has been frequently suggested that it could be taken as an amorphous phase (Gleiter, 2000). Low temperature simulation of nanocrystalline copper by Schiøtz et al. (1998, 1999) unraveled that inelastic deformation takes place inside the grain boundaries through a large number of uncorrelated events where a few atoms (or a few tens of atoms) slide with respect to each other. Extensive inelastic deformation of this sort could eventually result in the grain-boundary sliding which has also been alluded to be responsible for the superplastic behavior of nanocrystalline solids (Yamakov et al., 2002). In this study we shall take the view that the inelastic deformation as observed by Schiøtz et al. (1998, 1999) is sufficient to describe the grain-boundary activity for the study of yield strength, and a constitutive equation suitable for calculations will be introduced. The plasticity of the grain-boundary phase thus will be modeled after that of metallic glasses (Donovan, 1989), and taken to be pressure dependent. We thus suggest Drucker's (1950) yield function to model its constitutive relation

$$\sigma_e = \sigma_y^{(gb)} + m p + h_{gb} (\varepsilon_e^p)^{n_\phi}, \quad (4.7)$$

where von Mises' effective stress and effective plastic strain are defined as usual by

$$\sigma_e^{(gb)} = \left( \frac{3}{2} \sigma'_{ij}{}^{(gb)} \sigma'_{ij}{}^{(gb)} \right)^{1/2}, \quad \varepsilon_e^{p(gb)} = \left( \frac{2}{3} \varepsilon_{ij}^{p(gb)} \varepsilon_{ij}^{p(gb)} \right)^{1/2} \quad (4.8)$$

in terms of the deviatoric stress  $\sigma'_{ij}$  and plastic strain  $\varepsilon_{ij}^p$ , and  $p = -(1/3)\sigma_{kk}$  is the hydrostatic pressure. Constants  $\sigma_y^{(gb)}$  and  $h_{gb}$  are not grain-size dependent; together with

$m$  and  $n_{gb}$  they form the material constants of the grain-boundary phase. Here we have taken the plastic strain to be incompressible, that is, the uncorrelated motion of atoms inside the grain boundary would not result in any significant amount of volume change. Furthermore, its elastic Young's modulus, Poisson's ratio, shear and bulk moduli, will be denoted as  $E_{gb}$ ,  $\nu_{gb}$ ,  $\mu_{gb}$  and  $\kappa_{gb}$ , respectively.

For the application of the linear comparison composite with a secant-moduli formulation as outlined in Section 3, we note that the secant Young's modulus, secant Poisson ratio, and the secant bulk and shear moduli, are can be written as

$$\begin{aligned} E_{gb}^s &= \frac{1}{1/E_{gb} + \varepsilon_e^{p(gb)}/\sigma_e^{(gb)}}, & \nu_{gb}^s &= \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2} - \nu_{gb}\right) \frac{E_{gb}^s}{E_{gb}}, \\ \kappa_{gb}^s &= \frac{E_{gb}^s}{3(1 - 2\nu_{gb}^s)}, & \mu_{gb}^s &= \frac{E_{gb}^s}{2(1 + \nu_{gb}^s)}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

These secant moduli depend on the effective stress and hydrostatic pressure of the grain-boundary phase, which, at a given level of  $\bar{\sigma}_{ij}$ , can be evaluated from its stress state in Section 3.

A brief remark about our computational procedure is perhaps in order. At a given applied stress we first assumed a set of secant bulk and shear moduli of the composite, and determined the parameters  $\bar{\alpha}_g$ ,  $\bar{\beta}_g$ ,  $\tilde{\alpha}_g$ ,  $\tilde{\beta}_g$ ,  $\bar{\alpha}_{gb}$ ,  $\bar{\beta}_{gb}$ ,  $\tilde{\alpha}_{gb}$  and  $\tilde{\beta}_{gb}$  from Eqs. (3.2) and (3.5) of the generalized self-consistent scheme. Then the stresses and strains in the grain and grain boundary were calculated from Eqs. (3.6) and (3.8). The yield condition of the grain boundary was then checked with its flow stress by way of its constitutive equation, and that of a slip system in a grain checked with its flow stress. Owing to the enormous number of grains and their associated grain boundaries, the effective stress of each grain-boundary phase was calculated from its mean stresses given by Eq. (3.6) (In addition to the enormous number of grain boundaries, the grain-boundary phase has only one single constitutive equation and thus it does not seem feasible to use the more accurate field-fluctuation method to evaluate all their effective stresses). The slip strain  $\gamma^p$  is then calculated for all active slip systems and the plastic strain of the grain by  $\varepsilon_{ij}^{p(g)} = \sum_k \nu_{ij}^{(k)} \gamma^p$ . Then the overall strain of the composite was calculated from Eq. (3.8). If this overall strain were sufficiently close to the strain obtained from the assumed overall secant moduli, it would imply that the correct moduli of the composite have been assumed, and the solution found. Otherwise, a new set of overall secant moduli that reflect the calculated values must be assumed again until the solution is found. Iterations need to be performed in order to find the solutions. Then by increasing the applied stress level, the entire stress–strain curve can be constructed.

It may be noted that, by setting  $\delta/d \rightarrow 0$ , Hill's (1965) classical self-consistent polycrystal model as modified by Berveiller and Zaoui (1979) for monotonic proportional loading is readily recovered here. Under a pure tension Hill's tangent moduli model as calculated by Hutchinson (1970) and Berveiller and Zaoui's secant moduli model as calculated by Weng (1982) have been proven to provide sufficiently close results for a coarse-grained polycrystal.

### 5. Application to a nanocrystalline copper

We now apply the developed theory to evaluate the stress–strain relation and yield strength of copper during the coarse to nano grain transition. To this end we found the tensile data of Sanders et al. (1997a, b) to be most suitable for comparison.

Their tensile tests covered four grain sizes: 20  $\mu\text{m}$ , 110, 49 and 26 nm; the corresponding stress–strain curves are reproduced in Fig. 4(a). These data indicate that the flow stress of coarse-grained Cu is the lowest, and it increases steadily as the grain size decreases. The material is substantially harder at  $d = 110$  nm, and continues to harden as the grain size decreases to the nanometer range. It is, however, observed that further decrease in the grain size did not produce substantial increase in the flow stress. This points to the important trend that, for a nanocrystalline solid, its flow stress would eventually cease to increase—and possibly decrease—as the grain size further decreases.

We then used the developed model to calculate the stress–strain curves at these four grain sizes. In our calculations the total number of grains (or grain orientations) was 18 000, generated through uniform rotations of the Euler angles  $(\theta, \varphi, \psi)$ . Following the suggestion of Chokshi et al. (1989) for copper, the grain-boundary thickness was taken to be  $\delta = 1$  nm. Atomic simulations have indicated that the grain boundary thickness has little correlation with the grain size (Schietz, 2003). This is also intuitively conceivable

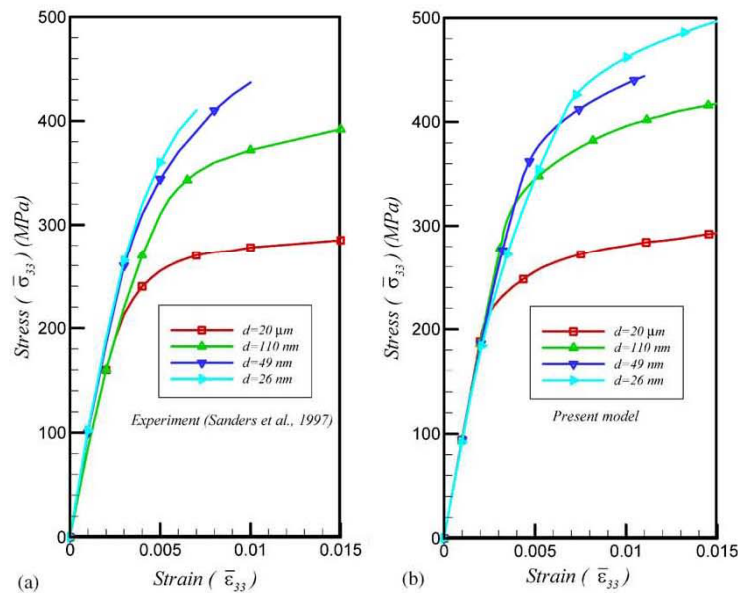


Fig. 4. Experimental vs. theoretical stress–strain relations of Cu during the coarse-to-nano-grain transition.

Table 1  
Material parameters in calculations

	Slip systems in the grains	Grain boundaries
$E$ (GPa)	94.9	75.9
$\nu$	0.35	0.35
$\tau_0^\infty$ (MPa)	87.0	
$k$ (MPa $\sqrt{\text{nm}}$ )	629	
$h^\infty$ (MPa)	5.30	
$a$ (MPa $\sqrt{\text{nm}}$ )	-4.20	
$n$	0.5	0.4
$\alpha$	1.0	
$\sigma_y$ (MPa)		130
$m$		0.4
$\bar{h}$ (MPa)		480

that the grain-boundary thickness of a bicrystal would not change significantly as atoms are added or removed to both ends. Hydrogen probe for the average thickness of grain boundary by Mütschele and Kirchheim (1987), and Kirchheim et al. (1988), suggested a range of 0.5–1.5 nm. The value of  $\delta=1$  nm was also adopted by Carsley et al. (1995) and Kim et al. (2000) in their model calculations for Cu. The volume concentrations of the grains and grain-boundary phase were then determined from Eq. (2.1). The material constants were extracted by inverse simulation of the two stress–strain curves associated with  $d = 20$   $\mu\text{m}$  and 110 nm. There values are listed in Table 1. The two simulated curves are the two lower curves in Fig. 4(b). These material constants are then used in the model to calculate independently the corresponding stress–strain curves for  $d = 49$  and 26 nm. The results are also shown there as the two top curves. Comparison between these two sets of curves indicates that, apart from the earlier departure from the linear response at  $d = 26$  nm, the theory appears to have captured the essential features of the transition for the flow stress vs. strain relations as the grain size decreases to the nanometer range.

In order to uncover the transition of yield strength in light of the Hall–Petch relation, the yield stresses at 0.2% plastic strain are plotted in Fig. 5. The six data points were taken from Sanders et al. (1997b), the first four corresponding to the four experimental curves in Fig. 4. In order to make a direct comparison with this set of data, our calculations were extended to  $d = 10$  nm. The traditional Hall–Petch relation for coarse-grained copper—as given by Sanders et al. (1997b)—was also shown as dashed line. One remarkable feature of both the experimental and theoretical results is that the yield stress vs.  $d^{-1/2}$  relation in this grain-size range (between 20  $\mu\text{m}$  and 10 nm) departs significantly from the linear Hall–Petch relation. Furthermore, both experimental data and theoretical calculations support the notion that the slope of the Hall–Petch plot could turn into a negative value as the grain size decreases to a critical value. Such softening behavior was first reported by Chokshi et al. (1989) for both Cu and Pd through nano-indentation tests, and more recently also by Schiøtz et al. (1998, 1999) on Cu through molecular dynamic simulations. From these results one can draw the



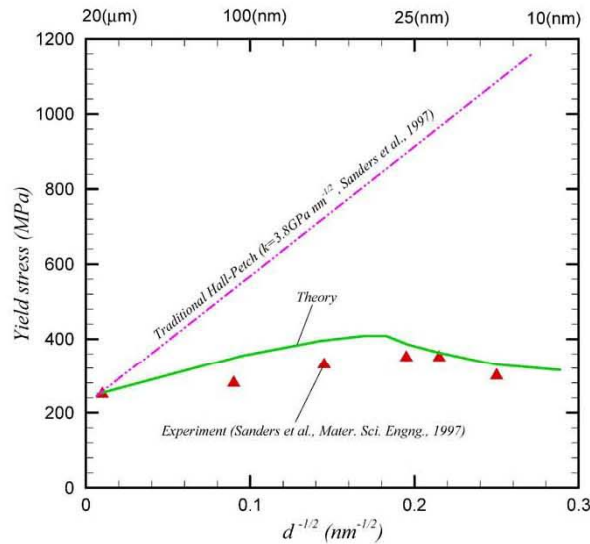


Fig. 5. Transition from a positive to a negative slope in the Hall–Petch plot of yield strength of Cu.

conclusion that there exists a critical grain size that gives rise to the maximum yield strength for the material, and that this critical grain size occurs in the nanometer range. Theoretically as the grain size reduces to zero the yield strength would asymptotically approach that of the grain-boundary phase.

To bring a more direct comparison with the Hall–Petch relation, we further extended the calculations back to the more coarse-grained regime, up to 200  $\mu\text{m}$ . The results are shown in Fig. 6. Here the gradual departure from the Hall–Petch equation is apparent as the grain size decreases, and it is also apparent that the present model recovers the Hall–Petch relation for coarse-grained materials. Our numerical results also indicated that, in the coarse-grained regime where the Hall–Petch relation governs, plastic deformation was controlled by the traditional intra-grain plasticity, but that in the nano-grained regime with a negative slope, it was dominated by the grain-boundary region. Such a change from the grains to the grain boundary was also reported by Van Swygenhoven et al. (1999) in molecular dynamic simulations. During the transitional stage, however, both grains and grain boundary contributed competitively to the overall deformation of the material.

Fig. 7 illustrates the evolution of effective plastic strain  $\varepsilon_e^{p(g)}$  of the constituent grains at three stages of overall plastic strain:  $\varepsilon_{33}^p = 0.1\%$ ,  $0.5\%$ , and  $1\%$ , for (a) a coarse-grained material with grain size  $d = 20 \mu\text{m}$ , and for (b) a nano-grained material with  $d = 26 \text{ nm}$ . The distribution is given as a map in different color zones in terms of the Euler angles  $\theta$  and  $\psi$  of the grain orientation (it is independent of  $\varphi$  under an axial tension). In (a), the coarse grained case, the deformation is clearly heterogeneous, with

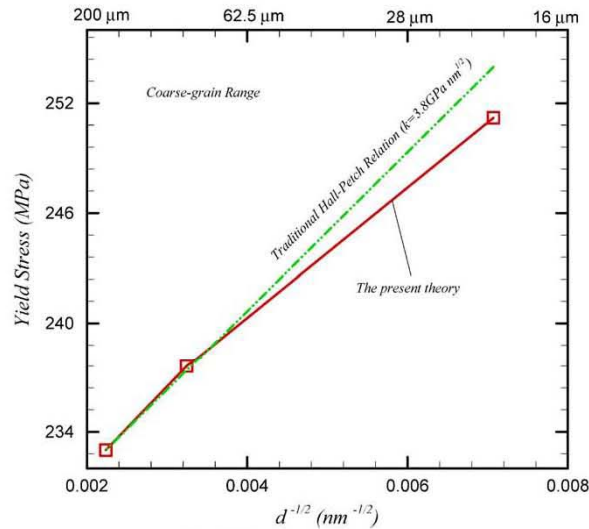


Fig. 6. Departure from the Hall–Petch relation as the grain size decreases.

the regions  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$  and  $60^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  experiencing the largest plastic deformation. The nature of plastic flow in (b), the nano-grained case, is quite different initially. At  $\varepsilon_{33}^p = 0.1\%$ , all the grains are still in the elastic state and plastic strain is contributed solely by the grain boundary. At  $\varepsilon_{33}^p = 0.5\%$  and  $1.0\%$ , however, heterogeneous plastic deformation among the constituent grains has developed, and the nature of heterogeneity is approaching that of the coarse-grained case. The grain orientations with both  $\theta$  and  $\psi$  in the neighborhood of  $45^\circ$  are the least favorably oriented region for both coarse and nano-grained materials. The fact that the region with a low  $(\theta, \psi)$  value is more favorably oriented than that around  $45^\circ$  for this face-centered-cubic polycrystal is consistent with an earlier calculation of polycrystal creep (Weng, 1993).

Finally we show the map of overall effective stress of the grain-boundary phase as a function of the grain orientation around which it encloses. The results are given in Fig. 8(a) and (b), respectively, for the same coarse and nano-grained materials. The Luo–Weng solution as cast in Eq. (3.4) of the generalized self-consistent polycrystal model indicates that the overall effective stress of the grain-boundary phase is dependent upon the plastic strain of the grain it encloses. This map indicates that its heterogeneity has exactly the opposite trend from the effective plastic strain of the grain as shown in Fig. 7(a) and (b). This time the grain boundary whose enclosed grain carries a  $\theta$  and  $\psi$  about  $45^\circ$  has the highest effective stress, whereas the two regions  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ , and  $60^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  have the lowest one. Thus, it can be concluded that plastic deformation in the grain would relieve the overall effective stress of its surrounding grain boundary.

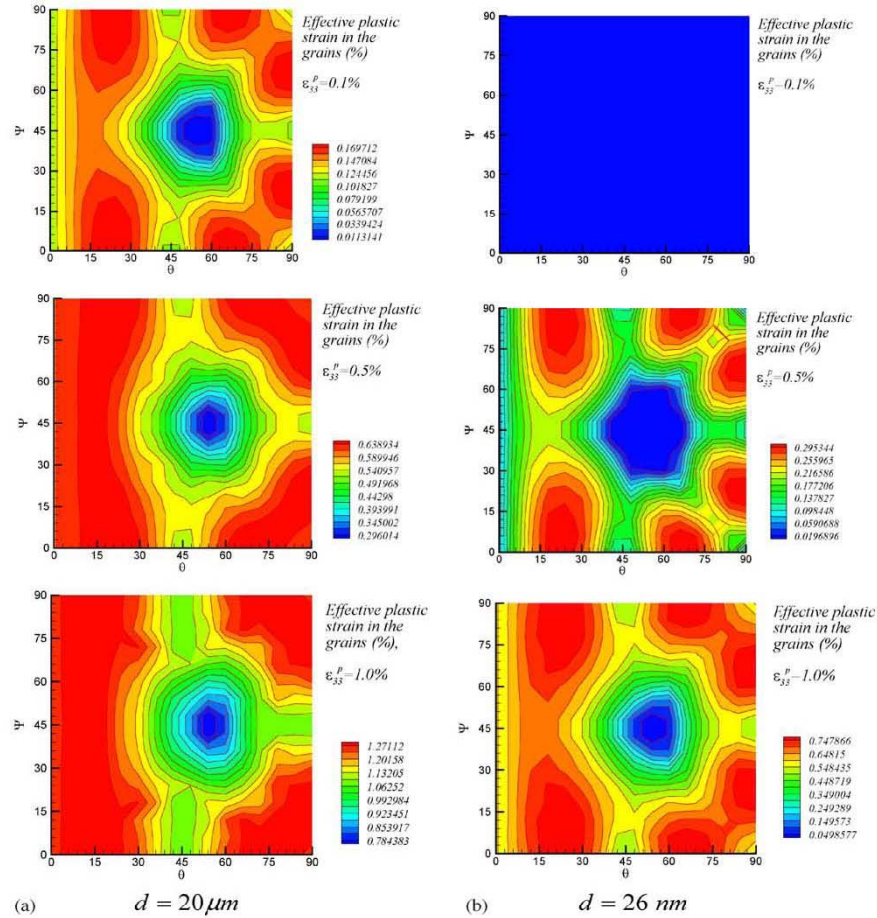


Fig. 7. Map for the evolution of the effective plastic strain in the constituent grains.

## 6. Concluding remarks

In this paper, we have developed a grain-level micromechanics model to examine the issue of yield strength and stress-strain relation of polycrystalline materials as the grain size changes from the coarse-grain to the nano-grain regime. The development makes use of two known results in composite elasticity: Christensen and Lo's 3-phase solution and Luo and Weng's Eshelby-type solution in a 3-phase spherically concentric solid. Then by means of a linear comparison composite the nonlinear problem is addressed. The calculated results suggest that plastic deformation of the

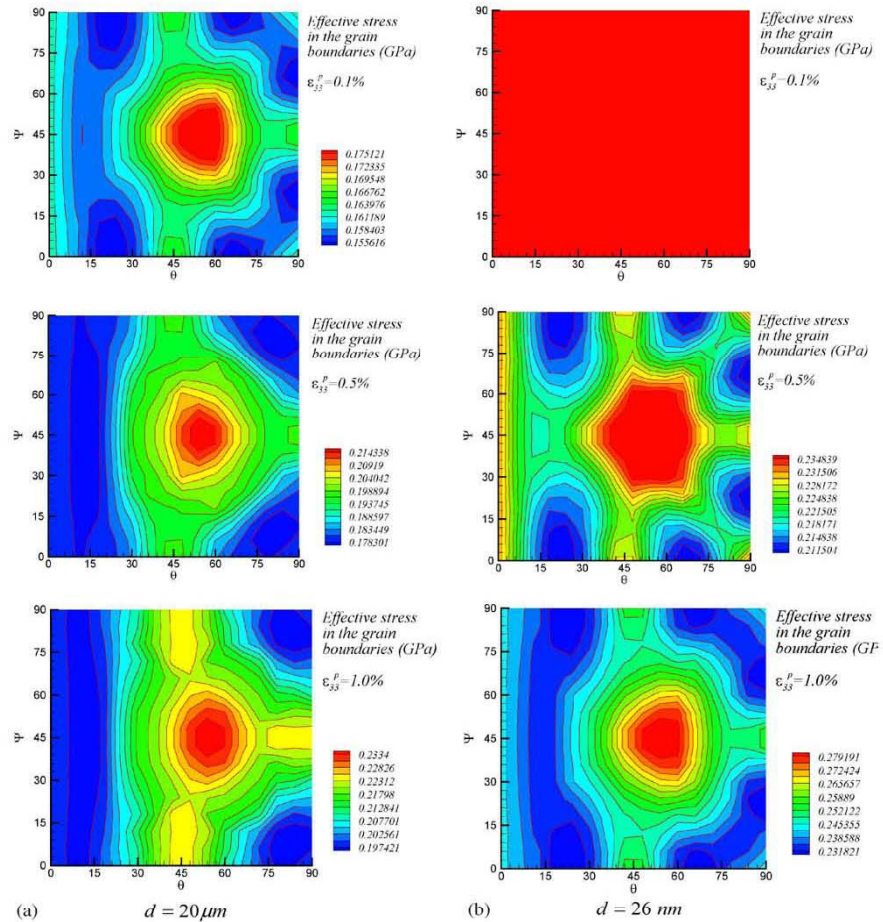


Fig. 8. Map for the evolution of the overall effective stress of the grain-boundary phase in terms of the orientation of the grain it encloses.

grain-boundary phase plays a very significant role in changing the nature of plastic behavior of nanocrystalline materials. The yield strength of a coarse-grained material basically follows the Hall–Petch relation, but as the grain size decreases it gradually deviates from it, and eventually decreases after attaining a maximum at a critical grain size. Thus, the slope of the Hall–Petch plot is negative in the very fine grain-size region and, as the grain size approaches zero, its yield strength also asymptotically approaches that of the grain-boundary phase. When the yield strength follows the Hall–Petch relation, plastic deformation of the polycrystal is contributed solely by the constituent

grains, but when the Hall–Petch plot shows a negative slope its plastic behavior is dominated by the grain boundary. During the transition from the Hall–Petch relation to one with a negative slope, both grains and grain boundaries contribute competitively to the overall plastic deformation of the material.

### Acknowledgements

This work was sponsored by the Army Research Laboratory (ARMAC-RTP) and was accomplished under the ARMAC-RTP Cooperative Agreement Number DAAD19-01-2-0004. The views and conclusions contained in this document are those of the authors and should not be interpreted as representing the official policies, either expressed or implied, of the Army Research Laboratory or the US Government. The US Government is authorized to reproduce and distribute reprints for Government purposes notwithstanding any copyright notation hereon.

### Appendix A. Parameters in Christensen and Lo (1979), and Luo and Weng (1987) models

#### A.1. Parameters $\bar{a}_1$ , $\bar{a}_2$ , $\bar{b}_1$ and $\bar{b}_2$

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{Bmatrix} &= [\bar{K}_1]_{2 \times 2}^{-1} \left( [\bar{F}_1]_{2 \times 2} \begin{Bmatrix} \bar{d}_3 \\ \bar{d}_4 \end{Bmatrix} + \frac{1}{2\mu_c^s} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \right), \\ \begin{Bmatrix} \bar{b}_1 \\ \bar{b}_2 \\ \bar{b}_3 \\ \bar{b}_4 \end{Bmatrix} &= [\bar{G}]_{4 \times 4}^{-1} [\bar{H}]_{4 \times 2} \begin{Bmatrix} \bar{a}_1 \\ \bar{a}_2 \end{Bmatrix}, \end{aligned}$$

where

$$\begin{Bmatrix} \bar{d}_3 \\ \bar{d}_4 \end{Bmatrix} = [\bar{P}]_{2 \times 2}^{-1} \left( \frac{1}{2\mu_{gb}^s} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix} - \frac{1}{2\mu_c^s} [\bar{K}_2]_{2 \times 2} [\bar{K}_1]_{2 \times 2}^{-1} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \right),$$

$$[\bar{P}]_{2 \times 2} = [\bar{K}_2]_{2 \times 2} [\bar{K}_1]_{2 \times 2}^{-1} [\bar{F}_1]_{2 \times 2} - [\bar{F}_2]_{2 \times 2},$$

$$[\bar{K}_1]_{2 \times 2} = [\bar{E}_1]_{2 \times 4} [\bar{G}]_{4 \times 4}^{-1} [\bar{H}]_{4 \times 2},$$

$$[\bar{K}_2]_{2 \times 2} = [\bar{E}_2]_{2 \times 4} [\bar{G}]_{4 \times 4}^{-1} [\bar{H}]_{4 \times 2}$$

and

$$\begin{aligned}
[\bar{E}_1]_{2 \times 4} &= \begin{bmatrix} 1 & -\frac{6\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} & 3 & -\frac{5-4\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} \\ 1 & -\frac{7-4\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} & -2 & 2 \end{bmatrix}, \\
[\bar{E}_2]_{2 \times 4} &= \begin{bmatrix} 1 & \frac{3\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} & -12 & -\frac{2(5-\nu_{gb}^s)}{1-2\nu_{gb}^s} \\ 1 & -\frac{7+2\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} & 8 & \frac{2(1+\nu_{gb}^s)}{1-2\nu_{gb}^s} \end{bmatrix}, \\
[\bar{F}_1]_{2 \times 2} &= \begin{bmatrix} 3 & \frac{5-4\nu_c^s}{1-2\nu_c^s} \\ -2 & 2 \end{bmatrix}, \\
[\bar{F}_2]_{2 \times 2} &= \begin{bmatrix} -12 & \frac{2(5-\nu_c^s)}{1-2\nu_c^s} \\ 8 & \frac{2(1+\nu_c^s)}{1-2\nu_c^s} \end{bmatrix} \begin{matrix} \mu_c^s \\ \mu_{gb}^s \end{matrix}, \\
[\bar{G}]_{4 \times 4} &= \begin{bmatrix} 1 & -\frac{6\nu_{gb}^s c_g^{2/3}}{1-2\nu_{gb}^s} & \frac{3}{c_g^{5/3}} & \frac{5-4\nu_{gb}^s}{(1-2\nu_{gb}^s)c_g} \\ 1 & -\frac{(7-4\nu_{gb}^s)c_g^{2/3}}{1-2\nu_{gb}^s} & -\frac{2}{c_g^{5/3}} & \frac{2}{c_g} \\ 1 & \frac{3\nu_{gb}^s c_g^{2/3}}{1-2\nu_{gb}^s} & \frac{12}{c_g^{5/3}} & -\frac{2(5-\nu_{gb}^s)}{(1-2\nu_{gb}^s)c_g} \\ 1 & -\frac{(7+2\nu_{gb}^s)c_g^{2/3}}{1-2\nu_{gb}^s} & \frac{8}{c_g^{5/3}} & \frac{2(1+\nu_{gb}^s)}{(1-2\nu_{gb}^s)c_g} \end{bmatrix}, \\
[\bar{H}]_{4 \times 2} &= \begin{bmatrix} 1 & -\frac{6\nu_g}{1-2\nu_g} \\ 1 & -\frac{7-4\nu_g}{1-2\nu_g} \\ \frac{\mu_g}{\mu_{gb}^s} & \frac{3\nu_g}{1-2\nu_g} \frac{\mu_g}{\mu_{gb}^s} \\ \frac{\mu_g}{\mu_{gb}^s} & -\frac{7+2\nu_g}{1-2\nu_g} \frac{\mu_g}{\mu_{gb}^s} \end{bmatrix}.
\end{aligned}$$

A.2. Parameters  $\tilde{a}_1$ ,  $\tilde{a}_2$ ,  $\tilde{b}_1$  and  $\tilde{b}_2$ 

$$\begin{Bmatrix} \tilde{a}_1 \\ \tilde{a}_2 \end{Bmatrix} = [\tilde{R}]_{2 \times 2}^{-1} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix},$$

$$\begin{Bmatrix} \tilde{b}_1 \\ \tilde{b}_2 \\ \tilde{b}_3 \\ \tilde{b}_4 \end{Bmatrix} = [\tilde{E}]_{4 \times 4}^{-1} [\tilde{F}]_{4 \times 2} [\tilde{K}]_{2 \times 2}^{-1} [\tilde{H}]_{4 \times 2} [\tilde{R}]_{2 \times 2}^{-1} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix},$$

where

$$[\tilde{E}]_{4 \times 4} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{6\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} & 3 & \frac{5-4\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} \\ 1 & -\frac{7-4\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} & -2 & 2 \\ 1 & \frac{3\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} & -12 & -\frac{2(5-\nu_{gb}^s)}{1-2\nu_{gb}^s} \\ 1 & -\frac{7+2\nu_{gb}^s}{1-2\nu_{gb}^s} & 8 & \frac{2(1+\nu_{gb}^s)}{1-2\nu_{gb}^s} \end{bmatrix},$$

$$[\tilde{F}]_{4 \times 2} = \begin{bmatrix} 3 & \frac{5-4\nu_c^s}{1-2\nu_c^s} \\ -2 & 2 \\ -\frac{12\mu_c^s}{\mu_{gb}^s} & -\frac{2(5-\nu_c^s)}{1-2\nu_c^s} \frac{\mu_c^s}{\mu_{gb}^s} \\ \frac{8\mu_c^s}{\mu_{gb}^s} & \frac{2(1+\nu_c^s)}{1-2\nu_c^s} \frac{\mu_c^s}{\mu_{gb}^s} \end{bmatrix},$$

$$[\tilde{G}]_{2 \times 4} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{6\nu_{gb}^s c_g^{2/3}}{1-2\nu_{gb}^s} & \frac{3}{c_g^{5/3}} & \frac{5-4\nu_{gb}^s}{(1-2\nu_{gb}^s)c_g} \\ 1 & -\frac{(7-4\nu_{gb}^s)c_g^{2/3}}{1-2\nu_{gb}^s} & -\frac{2}{c_g^{5/3}} & \frac{2}{c_g} \end{bmatrix},$$

$$[\tilde{H}]_{2 \times 2} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{6\nu_g}{1-2\nu_g} \\ 1 & -\frac{7-4\nu_g}{1-2\nu_g} \end{bmatrix},$$

$$[\tilde{P}]_{2 \times 2} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{3v_g}{1-2v_g} \\ 1 & -\frac{7+2v_g}{1-2v_g} \end{bmatrix},$$

$$[\tilde{Q}]_{2 \times 4} = \frac{\mu_{gb}^s}{\mu_g} \begin{bmatrix} -1 & -\frac{3v_{gb}^s c_g^{2/3}}{1-2v_{gb}^s} & \frac{12}{c_g^{5/3}} & \frac{2(5-v_{gb}^s)}{(1-2v_{gb}^s)c_g} \\ -1 & \frac{(7+2v_{gb}^s)c_g^{2/3}}{1-2v_{gb}^s} & -\frac{8}{c_g^{5/3}} & -\frac{2(1+v_{gb}^s)}{(1-2v_{gb}^s)c_g} \end{bmatrix},$$

$$[\tilde{K}]_{2 \times 2} = [\tilde{G}]_{2 \times 4} [\tilde{E}]_{4 \times 4}^{-1} [\tilde{F}]_{4 \times 2},$$

$$[\tilde{R}]_{2 \times 2} = [\tilde{P}]_{2 \times 2} + [\tilde{Q}]_{2 \times 4} [\tilde{E}]_{4 \times 4}^{-1} [\tilde{F}]_{4 \times 2} [\tilde{K}]_{2 \times 2}^{-1} [\tilde{H}]_{2 \times 2}.$$

## References

- Ashby, M.F., 1970. The deformation of plastically non-homogeneous materials. *Philos. Mag.* 21, 399–424.
- Benson, D.J., Fu, H-H., Meyers, M.A., 2001. On the effect of grain size on yield stress: extension into nanocrystalline domain. *Mater. Sci. Eng.* A319–321, 854–861.
- Berveiller, M., Zaoui, A., 1979. An extension of the self-consistent scheme to plastically-flowing polycrystals. *J. Mech. Phys. Solids* 26, 325–344.
- Birringer, R., Gleiter, H., Klein, H-P., Marquardt, P., 1984. Nanocrystalline materials: an approach to a novel solid structure with gas-like disorder?. *Phys. Lett.* 102A, 365–369.
- Carsley, J.E., Ning, J., Milligan, W.M., Hackney, S.A., Aifantis, E.C., 1995. A simple mixture-based model for the grain size dependence of strength in nanophase metals. *Nanostruct. Mater.* 5, 441–448.
- Chokshi, A.H., Rosen, A., Karch, J., Gleiter, H., 1989. On the validity of the Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metall.* 23, 1679–1684.
- Christensen, R.M., Lo, K.H., 1979. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *J. Mech. Phys. Solids* 27, 315–330.
- Conrad, H., 1963. Effect of grain size on the lower yield and flow stress of iron and steel. *Acta Metall.* 11, 75–77.
- Conrad, H., Feuerstein, S., Rice, L., 1967. Effects of grain size on the dislocation density and flow stress of niobium. *Mater. Sci. Eng.* 2, 157–168.
- Donovan, P.E., 1989. A yield criterion for Pd40Ni40P20 metallic glass. *Acta Metall.* 37, 445–456.
- Drucker, D.C., 1950. Some implications of work hardening and ideal plasticity. *Q. Appl. Math.* 7, 411–418.
- El-Sherik, A.M., Erb, U., Palumbo, G., Aust, K.T., 1992. Deviations from Hall–Petch behavior in as-prepared nanocrystalline nickel. *Scripta Metall. Mater.* 27, 1185–1188.
- Eshelby, J.D., 1957. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc. R. Soc. London A* 241, 376–396.
- Eshelby, J.D., Frank, F.C., Nabarro, F.R.N., 1951. The equilibrium of linear arrays of dislocations. *Philos. Mag.* 42, 351–364.
- Fleck, N.A., Hutchinson, J.W., 1993. A phenomenological theory for strain-gradient effects in plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 41, 1825–1857.
- Fleck, N.A., Hutchinson, J.W., 1997. Strain gradient plasticity. *Adv. Appl. Mech.* 33, 295–361.
- Fleck, N.A., Muller, G.M., Ashby, M.F., Hutchinson, J.W., 1994. Strain gradient plasticity: theory and experiment. *Acta Metall. Mater.* 42, 475–487.
- Fougere, G.E., Weertman, J.R., Siegel, R.W., Kim, S., 1992. Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd. *Scripta Metall. Mater.* 26, 1879–1883.



- Fu, H., Benson, D.J., Meyers, M.A., 2001. Analytical and computational description of effect of grain size on yield stress of metals. *Acta Mater.* 49, 2567–2582.
- Gao, H., Huang, Y., Nix, W.D., Hutchinson, J.W., 1999. Mechanism-based strain gradient plasticity—I. Theory. *J. Mech. Phys. Solids* 47, 1239–1263.
- Gertman, V.Y., Hoffmann, M., Gleiter, H., Birringer, R., 1994. The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range. *Acta Metall. Mater.* 42, 3539–3544.
- Gleiter, H., 2000. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 48, 1–29.
- Hahn, H., Padmanabhan, K.A., 1997. A model for the deformation of nanocrystalline materials. *Philos. Mag. B* 76, 559–571.
- Hall, E.O., 1951. The deformation and aging of mild steel: III. Discussion of results. *Proc. Phys. Soc. London B* 64, 747–753.
- Hill, R., 1965. Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals. *J. Mech. Phys. Solids* 13, 89–101.
- Hirth, J.P., 1972. The influence of grain boundaries on mechanical properties. *Metall. Trans.* 3, 3047–3067.
- Hu, G.K., 1996. A method of plasticity for general aligned spheroidal void or fiber-reinforced composites. *Int. J. Plasticity* 12, 439–449.
- Huang, Y., Gao, H., Nix, W.D., Hutchinson, J.W., 2000. Mechanism-based strain gradient plasticity—II. Analysis. *J. Mech. Phys. Solids* 48, 99–128.
- Hutchinson, J.W., 1970. Elastic-plastic behavior of polycrystalline metals and composites. *Proc. R. Soc. London A* 325, 101–127.
- Jia, D., Ramesh, K.T., Ma, E., 2003. Effects of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on constitutive behavior and shear bands in iron. *Acta Mater.* 51, 3495–3509.
- Jia, D., Wang, Y.M., Ramesh, K.T., Ma, E., Zhu, Y.T., Valiev, R.Z., 2001. Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium. *Appl. Phys. Lett.* 79, 611–613.
- Jones, R.L., Conrad, H., 1969. The effect of grain size on the strength of alpha-titanium at room temperature. *Trans. Metall. Soc. AIME* 245, 779–789.
- Kim, H.S., Estrin, Y., Bush, M.B., 2000. Plastic deformation behavior of fine-grained materials. *Acta Mater.* 48, 493–504.
- Kim, B.-N., Hiraga, K.K., Morita, K., Sakka, Y., 2001. A high-strain-rate superplastic ceramic. *Nature* 413, 288–291.
- Kirchheim, R., Mütschele, T., Kieninger, W., 1988. Hydrogen in amorphous and nanocrystalline metals. *Mater. Sci. Eng.* 99, 457–462.
- Li, J.C.M., 1963. Petch relation and grain boundary sources. *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.* 227, 239–247.
- Lian, J., Baudelet, B., Nazarov, A.A., 1993. Model for the prediction of the mechanical behavior of nanocrystalline materials. *Mater. Sci. Eng. A* 172, 23–29.
- Lu, L., Sui, M.L., Lu, K., 2000. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science* 287, 1463–1466.
- Lu, K., Wei, W.D., Wang, J.T., 1990. Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloy. *Scripta Metall. Mater.* 24, 2319–2323.
- Luo, H.A., Weng, G.J., 1987. On Eshelby's inclusion problem in a three-phase spherically concentric solid, and a modification of Mori-Tanaka's method. *Mech. Mater.* 6, 347–361.
- Meyers, M.A., Ashworth, E., 1982. A model for the effect of grain size on the yield stress of metals. *Philos. Mag.* 46, 737–759.
- Meyers, M.A., Benson, D.J., Fu, H.-H., 1999. Grain size-yield stress relationship: analysis and computation. In: Chung, Y.-W., Dunand, D.C., Liaw, P.K., Olson, G.B. (Eds.), *Advanced Materials for the 21st Century: The 1999 Julia R. Weertman Symposium. The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 499–512.
- Mütschele, T., Kirchheim, R., 1987. Hydrogen as a probe for the average thickness of a grain boundary. *Scripta Metall.* 21, 1101–1104.
- Nieh, T.G., Wadsworth, J., 1991. Hall-Petch relation in nanocrystalline solids. *Scripta Metall.* 25, 955–958.
- Nieman, G.W., Weertman, J.R., Siegel, R.W., 1989. Microhardness of nanocrystalline palladium and copper produced by inert-gas condensation. *Scripta Metall.* 23, 2013–2018.
- Nieman, G.W., Weertman, J.R., Siegel, R.W., 1991. Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. *J. Mater. Res.* 6, 1012–1027.
- Petch, N.J., 1953. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* 174, 25–28.

- Ponte Castañeda, P., 1991. The effective mechanical properties of nonlinear isotropic composites. *J. Mech. Phys. Solids* 39, 45–71.
- Qiu, Y.P., Weng, G.J., 1992. A theory of plasticity for porous materials and particle-reinforced composites. *J. Appl. Mech.* 59, 261–268.
- Sanders, D.G., Eastman, J.A., Weertman, J.R., 1997a. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Mater.* 45, 4019–4025.
- Sanders, D.G., Youngdahl, C.J., Weertman, J.R., 1997b. The strength of nanocrystalline metals with and without flaws. *Mater. Sci. Eng. A* 234–236, 77–82.
- Scattergood, R.O., Koch, C.C., 1992. A modified model for Hall–Petch behavior in nanocrystalline materials. *Scripta Metall.* 27, 1195–1200.
- Schiøtz, J., Di Tolla, F.D., Jacobsen, K.W., 1998. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature* 39, 561–563.
- Schiøtz, J., Vegge, T., Di Tolla, F.D., Jacobsen, K.W., 1999. Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals. *Phys. Rev. B* 60, 11971–11983.
- Schiøtz, J., 2003. Private communication.
- Suquet, P., 1995. Overall properties of nonlinear composites: a modified secant moduli theory and its link with Ponte Castañeda’s nonlinear variational procedure. *C.R. Acad. Des Sci. Ser. IIB* 320, 563–571.
- Tabor, D., 1951. *The Hardness of Metals*. Oxford University Press, London, p. 107.
- Talbot, D.R.S., Willis, J.R., 1985. Variational principles for inhomogeneous nonlinear media. *IMA J. Appl. Math.* 35, 39–54.
- Tandon, G.P., Weng, G.J., 1988. A theory of particle-reinforced plasticity. *J. App. Mech.* 55, 126–135.
- Thompson, A.W., Baskes, M.I., Flanagan, W.F., 1973. The dependence of polycrystal work hardening on grain size. *Acta Metall.* 21, 1017–1032.
- Van Swygenhoven, H., Spaczer, M., Caro, A., 1999. Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: a comparison between Cu and Ni. *Acta Mater.* 47, 3117–3126.
- Wang, N., Wang, Z., Aust, K.T., Erb, U., 1995. Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials. *Acta Metall. Mater.* 43, 519–528.
- Wang, Y.M., Ma, E., Chen, M.W., 2002. Enhanced tensile ductility and toughness in nanostructured Cu. *Appl. Phys. Lett.* 80, 2395–2397.
- Weng, G.J., 1979. Kinematic hardening rule in single crystals. *Int. J. Solids Struct.* 15, 861–870.
- Weng, G.J., 1982. A unified, self-consistent theory for the plastic-creep deformation of metals. *J. Appl. Mech.* 49, 728–734.
- Weng, G.J., 1983. A micromechanical theory of grain-size dependence in metal plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* 31, 193–203.
- Weng, G.J., 1987. Anisotropic hardening in single crystals and the plasticity of polycrystals. *Int. J. Plasticity* 3, 315–339.
- Weng, G.J., 1993. A self-consistent relation for the time-dependent creep of polycrystal. *Int. J. Plasticity* 9, 181–198.
- Weertman, J.R., Farkas, D., Hemker, K., Kung, H., Mayo, M., Mitra, R., Van Swygenhoven, H., 1999. Structure and mechanical behavior of bulk nanocrystalline materials. *MRS Bull.* 24, 44–50.
- Willis, J.R., 1991. On methods for bounding the overall properties of nonlinear composites. *J. Mech. Phys. Solids* 39, 73–86.
- Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S.R., Gleiter, H., 2002. Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular dynamics simulation. *Acta Mater.* 50, 61–73.

## Annexe 2

*Les paramètres des 84 cas de la distribution discrète de la taille des grains*

N°	Dmoy	SD	S	M	Dmin	Dmax	ΔD	ΔD/Dmoy
1	49	6,93	0,1407	3,8819	29,73	79,18	49,46	1,01
2	49	13,02	0,2612	3,8577	19,08	117,55	98,47	2,01
3	49	22,67	0,4404	3,7948	9,60	205,98	196,38	4,01
4	49	30,17	0,5670	3,7311	5,80	300,22	294,42	6,01
5	49	1,57	0,0320	3,8913	43,81	54,75	10,94	0,22
6	49	7,13	0,1447	3,8813	29,30	80,25	50,95	1,04
7	49	13,30	0,2666	3,8563	18,69	119,62	100,92	2,06
8	49	65,76	1,0149	3,3768	0,86	1001,65	1000,80	20,42
9	49	20,00	0,3925	3,8148	11,57	177,88	166,31	3,39
10	49	40,00	0,7146	3,6365	3,16	456,62	453,47	9,25
11	49	60,00	0,9571	3,4338	1,11	867,17	866,06	17,67
12	49	80,00	1,1397	3,2423	0,48	1352,14	1351,66	27,58
13	70	9,90	0,1407	4,2386	42,47	113,12	70,65	1,01
14	70	18,60	0,2612	4,2144	27,25	167,93	140,67	2,01
15	70	32,39	0,4405	4,1515	13,71	294,31	280,60	4,01
16	70	43,10	0,5670	4,0878	8,28	428,89	420,60	6,01
17	70	1,57	0,0224	4,2482	64,73	75,66	10,94	0,16
18	70	7,22	0,1029	4,2432	48,67	99,61	50,94	0,73
19	70	13,83	0,1957	4,2293	34,75	135,70	100,95	1,44
20	70	75,06	0,8749	3,8658	2,27	1003,22	1000,95	14,30
21	70	20,00	0,2801	4,2093	25,39	178,45	153,07	2,19
22	70	40,00	0,5316	4,1072	9,55	386,63	377,08	5,39
23	70	60,00	0,7422	3,9731	4,01	703,75	699,74	10,00
24	70	80,00	0,9141	3,8307	1,91	1110,37	1108,46	15,84
25	110	15,56	0,1408	4,6906	66,73	177,77	111,04	1,01
26	110	29,23	0,2612	4,6664	42,83	263,90	221,07	2,01
27	110	50,91	0,4406	4,6034	21,54	462,61	441,07	4,01
28	110	67,73	0,5670	4,5398	13,02	673,99	660,97	6,01
29	110	1,57	0,0143	4,7004	104,66	115,59	10,93	0,10
30	110	7,28	0,0661	4,6983	87,20	138,16	50,96	0,46
31	110	14,20	0,1286	4,6922	69,74	170,66	100,93	0,92
32	110	88,84	0,7086	4,4494	7,26	1008,24	1000,98	9,10
33	110	20,00	0,1803	4,6842	57,77	202,74	144,97	1,32
34	110	40,00	0,3524	4,6384	30,32	352,49	322,17	2,93
35	110	60,00	0,5103	4,5703	16,34	570,58	554,23	5,04
36	110	80,00	0,6516	4,4882	9,21	859,38	850,17	7,73
37	200	28,30	0,1408	5,2884	121,31	323,27	201,97	1,01
38	200	53,15	0,2612	5,2642	77,86	479,85	401,99	2,01
39	200	92,56	0,4405	5,2013	39,17	841,07	801,91	4,01
40	200	122,89	0,5660	5,1382	23,76	1221,85	1198,08	5,99
41	200	1,57	0,0078	5,2983	194,60	205,53	10,93	0,05
42	200	7,31	0,0365	5,2976	176,00	226,97	50,97	0,25
43	200	14,41	0,0720	5,2957	155,29	256,26	100,97	0,50
44	200	108,43	0,5076	5,1695	30,04	1029,05	999,01	5,00

## Annexe

N°	Dmoy	SD	S	M	Dmin	Dmax	ΔD	ΔD/Dmoy
45	200	20,00	0,0998	5,2933	140,63	281,62	140,99	0,70
46	200	40,00	0,1980	5,2787	98,43	390,74	292,31	1,46
47	200	60,00	0,2936	5,2552	68,95	532,21	463,26	2,32
48	200	80,00	0,3853	5,2241	48,58	709,87	661,29	3,31
49	400	56,60	0,1408	5,9816	242,61	646,54	403,93	1,01
50	400	105,39	0,2591	5,9579	156,99	953,04	796,05	1,99
51	400	184,46	0,4391	5,8951	78,78	1674,86	1596,08	3,99
52	400	245,77	0,5659	5,8313	47,53	2443,55	2396,02	5,99
53	400	1,58	0,0039	5,9915	394,53	405,53	11,00	0,03
54	400	7,32	0,0183	5,9913	375,25	426,23	50,98	0,13
55	400	14,48	0,0362	5,9908	352,43	453,40	100,97	0,25
56	400	127,79	0,3117	5,9429	128,74	1127,75	999,02	2,50
57	400	20,00	0,0500	5,9902	335,72	475,39	139,67	0,35
58	400	40,00	0,0998	5,9865	281,26	563,24	281,98	0,70
59	400	60,00	0,1492	5,9803	235,36	664,84	429,48	1,07
60	400	80,00	0,1980	5,9719	196,86	781,48	584,62	1,46
61	1000	138,85	0,1382	6,8982	612,29	1602,32	990,02	0,99
62	1000	263,47	0,2591	6,8742	392,47	2382,56	1990,09	1,99
63	1000	461,14	0,4391	6,8114	196,95	4187,04	3990,09	3,99
64	1000	614,43	0,5659	6,7476	118,83	6108,95	5990,12	5,99
65	1000	1,58	0,0016	6,9078	994,51	1005,51	11,00	0,01
66	1000	7,32	0,0073	6,9077	974,82	1025,78	50,96	0,05
67	1000	14,50	0,0145	6,9077	950,68	1051,65	100,97	0,10
68	1000	140,06	0,1394	6,8980	609,65	1608,71	999,06	1,00
69	1000	20,00	0,0200	6,9076	932,57	1071,87	139,30	0,14
70	1000	40,00	0,0400	6,9070	869,38	1148,41	279,03	0,28
71	1000	60,00	0,0599	6,9060	810,22	1229,81	419,60	0,42
72	1000	80,00	0,0799	6,9046	754,87	1316,30	561,43	0,56
73	20000	2776,94	0,1382	9,8939	12245,98	32045,99	19800,01	0,99
74	20000	5269,21	0,2591	9,8699	7849,72	47649,79	39800,07	1,99
75	20000	9222,66	0,4391	9,8071	3939,11	83739,20	79800,09	3,99
76	20000	12288,44	0,5659	9,7433	2376,71	122176,72	119800,02	5,99
77	20000	1,58	0,0001	9,9035	19994,50	20005,50	11,00	0,00
78	20000	7,32	0,0004	9,9035	19974,54	20025,49	50,96	0,00
79	20000	14,50	0,0007	9,9035	19949,59	20050,53	100,94	0,01
80	20000	143,50	0,0072	9,9035	19506,20	20505,24	999,04	0,05
81	20000	20,00	0,0010	9,9035	19930,50	20069,73	139,23	0,01
82	20000	40,00	0,0020	9,9035	19861,21	20139,68	278,46	0,01
83	20000	60,00	0,0030	9,9035	19792,15	20209,85	417,70	0,02
84	20000	80,00	0,0040	9,9035	19723,31	20280,25	556,93	0,03

## Annexe 3

### *Les paramètres de la distribution lognormale de la taille des grains*

	Dmoy	Ecart Type	S	M	Dmin	Dmax	$\Delta D$	$\Delta D/D$	Dmoy discrete
CIC 403	406.92	59005.85	0.55	5.86	51.00	2387.00	2336.00	5.74	406.22
Bimodal A (GM)	13250.43	81530345.00	0.62	9.30	1276.00	93973.00	92697.00	7.00	13222.37
Bimodal B (GM)	7446.40	8131843.70	0.37	8.85	1919.00	25203.00	23284.00	3.13	7439.01
CIC 333	335.48	32892.30	0.51	5.69	51.00	1720.00	1669.00	4.97	334.98

### *Les paramètres de la taille des grains du matériau bimodal*

	Fraction UFG	Dmin	Dmax	$\Delta D$	$\Delta D/D$	Dmoy discrete
Bimodal A	0.39	51.00	93973.00	93922.00	11.42	8224.51
Bimodal B	0.61	51.00	25203.00	25152.00	7.99	3149.61

## Annexe 4

Dans cette annexe on présente l'analyse des champs locaux au niveau des contraintes et la déformation plastique dans la direction de chargement, ceci afin d'avoir des éléments de comparaison par rapport aux résultats présentés dans le corps du texte pour le Cuivre.

La série de figures 1 à 4 présente les contraintes locales du grain  $\sigma_{33}^{(g)}$ , et du joint de grain  $\sigma_{33}^{(gb)}$  en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0.2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique dans le cas du Nickel CIC 333nm, 403nm, bimodal B et bimodal A. Les dispersions relatives mesurées dans chaque cas sont :  $\Delta D/D=4.97$  pour le nickel 333nm,  $\Delta D/D=5.74$  pour le nickel 403nm,  $\Delta D/D=11.42$  pour le nickel bimodal A,  $\Delta D/D=7.99$  pour le nickel bimodal B. Les orientations des grains sont aléatoires et les simulations numériques donnent une idée de l'hétérogénéité locale au niveau des champs de contraintes.

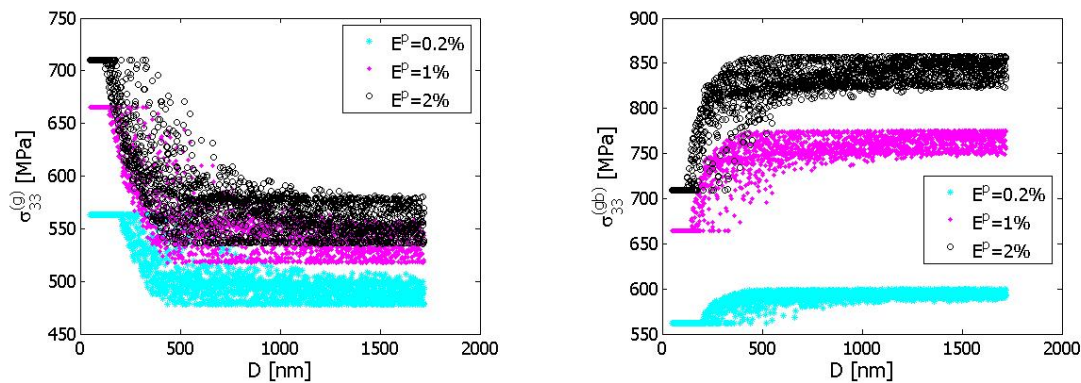


Figure 1. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). Les calculs pour 2000 grains générés avec la distribution log-normal du matériau CIC 333nm.

Dans le cas des matériaux unimodaux (figure 1 et 2), on constate que : (a) les contraintes locales dans toutes deux phases du matériau augmentent quand la déformation macroscopique augmente. (b) au niveau de la déformation macroscopique que les contraintes locales sont plus élevées dans le joint de grain que dans le grain. (c) à chaque niveau de la déformation macroscopique, le champ de contrainte locale du grain obtient les valeurs les plus élevées et homogènes pour certains grains de taille les plus petites et ce champ diminue fortement avant d'évaluer stablement aux tailles des grains plus grandes que 500nm. (d) contrairement au

champ de contrainte locale du grain, celui du joint de grain obtient les valeurs les plus petites et homogène pour certains grains de taille les plus petites et ce champ augmente fortement avant d'évaluer stablement aux tailles des grains plus grandes que 500nm. (e) pour deux grains de tailles représentatives les plus propres, les champs de contrainte locale sont fortement hétérogènes à la cause des différentes orientations de grain (l'effet de la texture) et on observe que l'ordre de hétérogénéité est plus important quand la déformation macroscopique augmente.

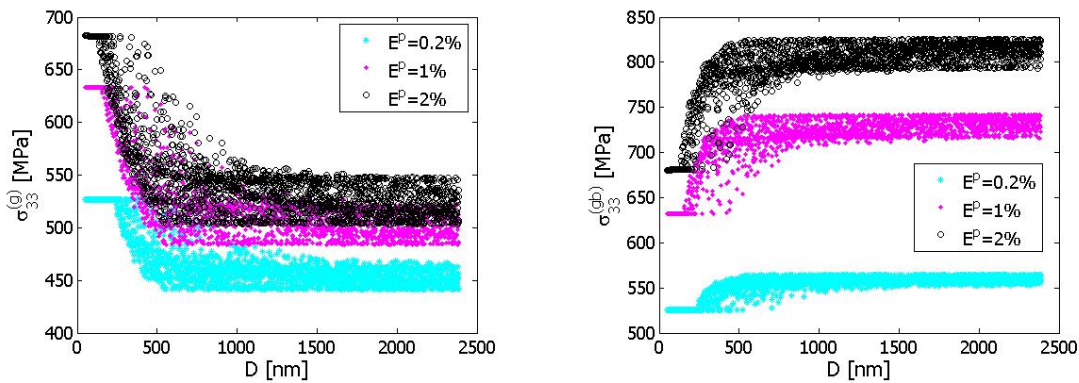


Figure 2. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). Les calculs pour 2000 grains générés avec la distribution log-normal du matériau CIC 403nm.

Dans le cas des matériaux bimodaux (figure 3 et 4), on constate que comme dans le cas des matériaux unimodaux, les contraintes locales dans les deux phases du matériau augmentent quand la déformation macroscopique augmente et à un niveau de la déformation macroscopique, des contraintes locales sont plus élevées dans le joint de grain que dans le grain. A chaque niveau de la déformation macroscopique, le champ de contrainte locale du grain obtient les valeurs les plus élevées pour le grain de taille le plus petite et ce champ diminue fortement avant d'évaluer stablement aux tailles des grains plus grandes que 5000nm (pour le bimodal B) et 20000nm (pour le bimodal A). Contrairement au champ de contrainte locale du grain, celui associé au joint de grains a une valeur d'autant plus faible que les grains sont petits. En outre, ce champ augmente fortement avant d'évaluer stablement aux tailles des grains plus grandes que 5000nm (pour le bimodal B) et 20000nm (pour le bimodal A). On constate le même résultat que dans le cas des matériaux unimodaux : pour deux grains de tailles représentatives les plus propres, les champs de contrainte locale sont fortement

hétérogènes à la cause des différentes orientations de grain (l'effet de la texture) et on observe que l'ordre de hétérogénéité est plus important quand la déformation macroscopique augmente.

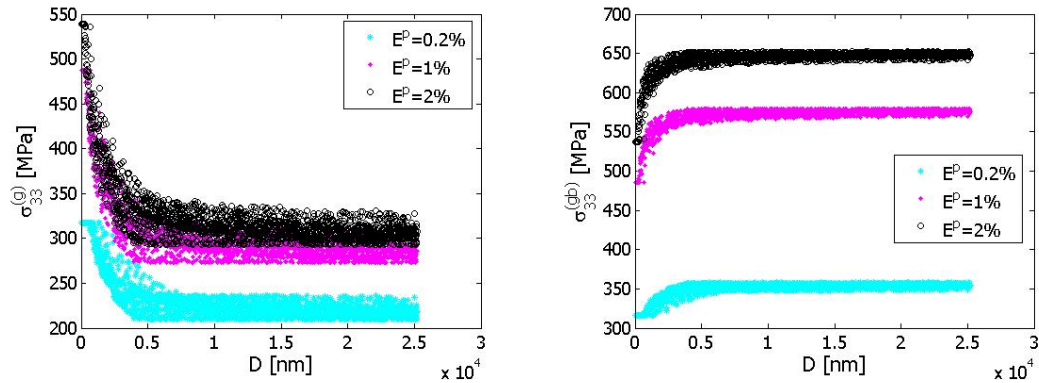


Figure 3. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). Les calculs pour 2000 grains générés avec la distribution lognormale du matériau CIC bimodal

B.

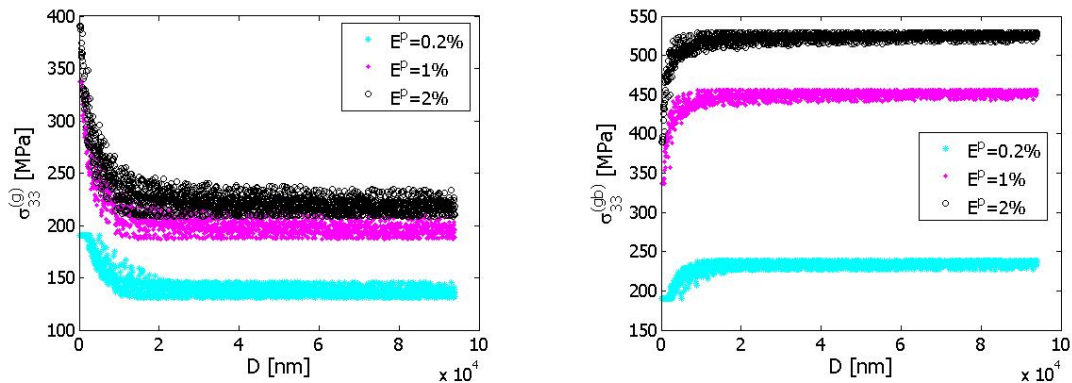


Figure 4. Contraintes locales du grain ( $\sigma_{33}^{(g)}$ ) et du joint de grain ( $\sigma_{33}^{(gb)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0,2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). Les calculs pour 2000 grains générés avec la distribution lognormale du matériau CIC bimodal

A.

L'évolution des champs de déformation plastique des grains et des joints de grains à trois niveaux de la déformation plastique macroscopiques  $E_{33}^p = 0.2\%$ , 1% et 2% sont présentée dans la figure 5. On remarque, dans tous les matériaux et à tous les niveaux de déformation



macroscopique, que la déformation plastique est nulle dans les grains de tailles les plus petites mais que le champ de la déformation plastique du grain augmente fortement avant d'obtenir une évolution stable à partir de la taille de grain de 500nm pour les matériaux UFG (CIC 333nm, 403nm), 5000nm pour le bimodal B et 20000nm pour le bimodal A. On constate aussi que plus la déformation augmente, plus le champ de déformation plastique est dispersé.

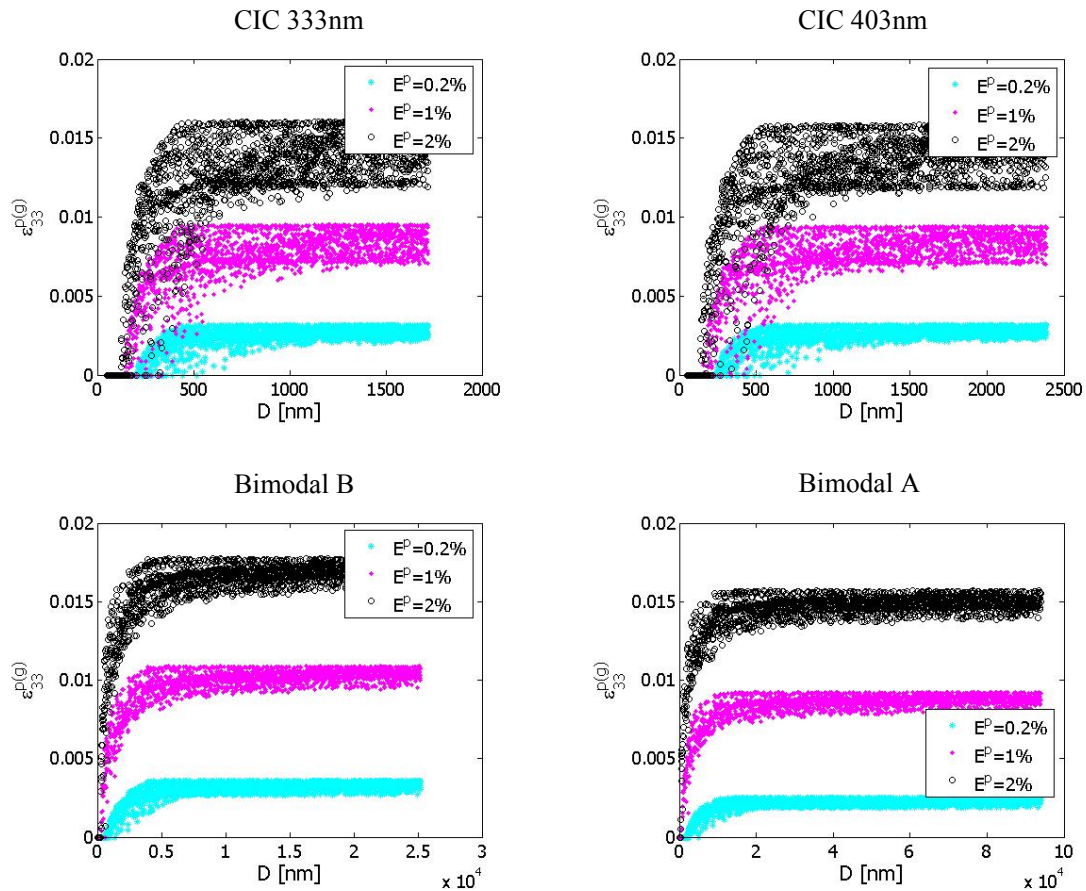


Figure 5. Déformation plastique du grain ( $\epsilon_{33}^{p(g)}$ ) en fonction de la taille de grain ( $D$ ) à 0.2%, 1% et 2% de la déformation plastique macroscopique ( $E^p$ ). Les calculs pour 2000 grains générés avec la distribution lognormale du matériau CIC 333nm, 403nm, bimodal A et bimodal B.

## **Polycristaux à Grains Ultrafins élaborés par Métallurgie des Poudres: microstructures, propriétés mécaniques et modélisation micromécanique**

### **Résumé**

Les principes de base de l'élaboration des matériaux présentant de bonnes propriétés mécaniques sont connus depuis que la théorie des dislocations fut développée. Si la ductilité nécessite une mobilité raisonnable des dislocations, la résistance mécanique est, elle, liée à la présence des obstacles qui limitent le mouvement des dislocations. Parmi les différentes méthodes pour introduire ces obstacles l'affinage de la taille des grains a une contribution importante. Cependant, les propriétés mécaniques d'un agrégat polycristallin ne dépendent pas uniquement de la taille moyenne des grains mais aussi de la dispersion des tailles de grains dans le matériau. La métallurgie des poudres est une technologie versatile pour élaborer des microstructures "à la demande". Dans ce cadre, nous avons utilisé la compaction isostatique à chaud (CIC) et le frittage flash (SPS) pour générer à partir de (nano)poudres de nickel pur, différents microstructures afin d'en étudier les influences sur le comportement mécanique macroscopique. En parallèle, nous avons, dans le cadre d'une modélisation micromécanique selon un schéma auto cohérent généralisé, modélisé le comportement macroscopique tenant compte des fraction volumiques des phases constituantes (grains, joints de grains) ainsi que leurs dispersions statistiques.

**Mots clés:** Nickel; grains fins; métallurgie des poudres; propriétés mécaniques; Hall-Petch; modélisation micromécanique; schéma auto cohérent généralisé.

### **Ultrafine-Grained Metallic Polycrystals processed from Powder Metallurgy Routes: microstructures, mechanical properties and micromechanical modeling**

#### **Abstract**

The general principles underlying the processing of high strength, and ductile, metallic materials have been understood since the beginning of the development of dislocation theory. If ductility necessitates a reasonable mobility of dislocations, strengthening is related to the building of obstacles restricting their propagation. Within this framework the present work focuses on the effect of grain size. To this end, due to their versatility, powder metallurgy routes such as HIP and SPS have been used to process a wide range of Nickel based microstructures, whose effects on the macroscopic behavior has been studied by quasi static compression tests at room temperature. In parallel, since the grain size alone neither defines the microstructure nor characterizes the mechanical behavior of metallic polycrystals, we have developed a micromechanical model that is based on a generalized self-consistent approach to shed light on the effect of microstructural parameters such as the grain size and its statistical distribution on the macroscopic behavior.

**Keywords:** Nickel; fine grains; powder metallurgy; mechanical properties; Hall-Petch; micromechanical modelling; generalized self consistent scheme.