



**HAL**  
open science

# Interactions dissolution / plasticité dans les alliages cubiques à faces centrées - Fluage du cuivre mono et polycristallin assisté par la dissolution anodique

Laurent Tôñ-Thât

► **To cite this version:**

Laurent Tôñ-Thât. Interactions dissolution / plasticité dans les alliages cubiques à faces centrées - Fluage du cuivre mono et polycristallin assisté par la dissolution anodique. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : . tel-00628259

**HAL Id: tel-00628259**

**<https://theses.hal.science/tel-00628259>**

Submitted on 6 Oct 2011

**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.

N° d'ordre : 513 SGM

**THÈSE**  
présentée par

**Laurent TON-THAT**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR**  
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

**Interactions dissolution / plasticité dans les alliages cubiques à faces  
centrées – Fluage du cuivre mono et polycristallin assisté par la  
dissolution anodique.**

Membres du jury

Président:	Xavier FEAUGAS	Professeur - Université de La Rochelle
Rapporteurs :	Bernard VIGUIER	Professeur - INP Toulouse
	Vincent VIGNAL	Chargé de recherche - ICB Dijon
Examineur :	Brahim MALKI	Ingénieur de recherche – INP Grenoble
Directeur de thèse :	David DELAFOSSE	Professeur – ENS Mines de Saint-Etienne

**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 1	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
CARRARO	Laurent	PR 1	Mathématiques Appliquées	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	ICM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
FRACZKIEWICZ	Anna	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 1	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> catégorie
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> catégorie
MA(MDC)	Maître assistant
DR (DR1)	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
ICM	Ingénieur en chef des mines

**Centres :**

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

N° d'ordre : 513 SGM

**THÈSE**  
présentée par

**Laurent TON-THAT**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR**  
de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

**Interactions dissolution / plasticité dans les alliages cubiques à faces  
centrées – Fluage du cuivre mono et polycristallin assisté par la  
dissolution anodique.**

Membres du jury

Président:	Xavier FEAUGAS	Professeur - Université de La Rochelle
Rapporteurs :	Bernard VIGUIER	Professeur - INP Toulouse
	Vincent VIGNAL	Chargé de recherche - ICB Dijon
Examineur :	Brahim MALKI	Ingénieur de recherche – INP Grenoble
Directeur de thèse :	David DELAFOSSE	Professeur – ENS Mines de Saint-Etienne



*à Elise...*



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du département Mécanique Physique et Interfaces du centre Sciences des Matériaux et des Structures de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, sous la direction de David Delafosse. Je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée et du soutien qu'il m'a apporté tout au long de ce travail de thèse. Sa disponibilité et son esprit de synthèse ont été cruciaux dans les moments les plus difficiles.

Je tiens à remercier chaleureusement Xavier Feugas pour avoir accepté de présider mon jury, ainsi que pour ses conseils avisés lors de ma semaine MET à La Rochelle. Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Bernard Viguier et Vincent Vignal pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je souhaite également remercier Brahim Malki pour l'intérêt porté à ces travaux et pour avoir bien voulu participer à ce jury.

Il me paraît vraiment difficile de citer toutes les personnes qui ont eu une grande importance pour moi ces trois années... Permanents de l'école, doctorants, amis et colocataires, tous ont joué leur rôle dans l'aboutissement de cette thèse. Qu'ils se sentent tous concernés et soient tous remerciés ici!

Bien entendu, je remercie les miens qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours : Papa, Maman, Gilles, Marine, Julie, Pascal, Nadine et Guillaume.

Enfin, ma dernière pensée va à Elise pour tout un tas de raisons qu'elle connaît déjà...

Merci à vous tous!



# Table des matières

<b>Table des figures</b>	<b>v</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 La dissolution anodique en corrosion sous contrainte</b>	<b>7</b>
1.1 Mécanismes basés sur la dissolution seule . . . . .	9
1.1.1 Mécanisme élémentaire de dissolution . . . . .	9
1.1.2 Modèle de dissolution anodique . . . . .	12
1.2 Modèles basés sur les interactions dissolution - plasticité . . . . .	13
1.2.1 Mobilité des atomes de surface . . . . .	14
1.2.2 Modèle lié à l'effet de lacunes . . . . .	16
1.2.3 Modèle de quasi-clivage assisté par la corrosion . . . . .	18
1.2.4 Modèle de quasi-clivage induit par adoucissement localisé (CEPM Magnin) . . . . .	19
1.3 Effet de la plasticité sur la dissolution . . . . .	22
1.3.1 Effet de la pression hydrostatique . . . . .	22
1.3.2 Effet de la distribution et de la densité de dislocations . . . . .	25
1.3.3 Effet de la rugosité de surface . . . . .	26
1.4 Accélération du fluage assistée par la dissolution anodique . . . . .	29
1.4.1 Effet de diffusion de lacunes . . . . .	29
1.4.2 Effet de perte de section . . . . .	32
1.4.3 Interactions lacunes-dislocations . . . . .	36
<b>2 Techniques expérimentales</b>	<b>41</b>
2.1 Cuivre pur en milieu acide sous courant anodique imposé . . . . .	42

2.1.1	Cuivre OFHC polycristallin . . . . .	42
2.1.1.1	Etat brut . . . . .	43
2.1.1.2	Etat recuit . . . . .	44
2.1.2	Cuivre OFHC monocristallin . . . . .	45
2.1.3	Milieu, électrochimie . . . . .	47
2.2	Essais mécaniques . . . . .	49
2.2.1	Eprouvettes et préparation . . . . .	49
2.2.2	Essais de traction uniaxiale . . . . .	52
2.2.2.1	Résultats préliminaires : polycristaux . . . . .	52
2.2.2.2	Résultat préliminaire : monocristaux . . . . .	53
2.2.3	Essais de fluage à l'air . . . . .	55
2.2.4	Essais de fluage en milieu électrochimique : méthodologie expérimentale . . . . .	57
2.2.4.1	Montage expérimental . . . . .	57
2.2.4.2	Essais de dissolution anodique sous chargement constant . . . . .	58
2.2.4.3	Essais de simulation de perte de section . . . . .	59
2.2.4.4	Paramètres étudiés . . . . .	60
2.3	Techniques de caractérisation . . . . .	60
2.3.1	Microscopie à force atomique, AFM . . . . .	61
2.3.1.1	Principe de fonctionnement . . . . .	61
2.3.1.2	Préparation des échantillons . . . . .	62
2.3.2	Microscopie électronique en transmission, MET . . . . .	63
2.3.2.1	Principe général . . . . .	63
2.3.2.2	Préparation des lames minces . . . . .	65
<b>3</b>	<b>Influence de la dissolution anodique sur le comportement en fluage du cuivre</b>	<b>67</b>
3.1	Cuivre OFHC polycristallin . . . . .	69
3.1.1	Essais en milieu électrochimique . . . . .	69
3.1.2	Essais de simulation de perte de section . . . . .	73
3.1.3	Interprétation des résultats . . . . .	76
3.2	Cuivre OFHC monocristallin . . . . .	77
3.2.1	Glissement multiple : monocristaux de cuivre orientés $\langle 011 \rangle$ . . . . .	78

---

3.2.2	Monocristaux orientés pour glissement simple . . . . .	81
3.2.2.1	Orientation $\langle 149 \rangle$ . . . . .	82
3.2.2.2	Orientation $\langle 153 \rangle$ . . . . .	84
3.3	Discussion . . . . .	89
3.3.1	Dissolution d'une couche détritique . . . . .	91
3.3.2	Mécanisme de diffusion de bilacunes . . . . .	92
<b>4</b>	<b>Approche microscopique des interactions dissolution - plasticité</b>	<b>95</b>
4.1	Caractéristiques des bandes de déformation . . . . .	96
4.1.1	Cristallographie du système . . . . .	97
4.1.2	Nombre de bandes . . . . .	98
4.1.3	Hauteur et répartition . . . . .	100
4.1.4	Localisation de la déformation . . . . .	102
4.2	Microstructures de dislocations . . . . .	103
4.2.1	Essais à même contrainte . . . . .	104
4.2.2	Essais à même contrainte et déformation . . . . .	106
4.3	Discussion . . . . .	106
4.3.1	Multiplication des dislocations . . . . .	108
4.3.2	Facteur de concentration de contraintes . . . . .	109
4.3.3	Mobilité des dislocations . . . . .	114
	<b>Conclusion générale</b>	<b>119</b>
	<b>Annexe A</b>	<b>137</b>
	<b>Annexe B</b>	<b>139</b>



# Table des figures

1	Comparatif des courbes de fluage du cuivre polycristallin en milieu électrochimique et à l'air [Nguyen, 2001] . . . . .	3
2	Comparatif des courbes de fluage du cuivre monocristallin en milieu électrochimique et à l'air [Nguyen, 2001] . . . . .	4
3	Comparatif des courbes de fluage du cuivre polycristallin et monocristallin pour une densité de courant de $1mA/cm^2$ [Nguyen, 2001] . . . . .	4
1.1	Schématisation de la dissolution anodique d'un métal dans une solution . .	10
1.2	Evolution du courant anodique en fonction du potentiel électrochimique d'un matériau passivable . . . . .	11
1.3	Corrélation entre les vitesses moyennes de fissuration observées et les courants de dissolution anodique mesurés lors des essais de traction à potentiel imposé sur différents systèmes [Parkins, 1979] . . . . .	13
1.4	Schématisation du modèle de Galvele [Galvele, 1987] . . . . .	14
1.5	Schéma des différentes étapes du modèle de Jones [Jones, 1985] . . . . .	16
1.6	Schéma des différentes étapes du "Corrosion Enhanced Plasticity Model" [Magnin <i>et al.</i> , 1996] . . . . .	19
1.7	Arrangement des dislocations en fond de fissure [Magnin <i>et al.</i> , 1996] . . .	20
1.8	Facteur de contrainte hydrostatique $A_1$ en fonction de la contrainte hydrostatique $\sigma_m$ pour différents métaux CFC [Sahal <i>et al.</i> , 2006] . . . . .	24

1.9	Evolution du facteur $A_1 = j_3(\epsilon_p, \sigma_{1m}/j_2(\epsilon_p))$ en fonction de la pression hydrostatique $\sigma_m$ pour différentes déformations [Large <i>et al.</i> , 2007] . . . . .	24
1.10	Densité de courant passif $\Phi_p = 550mV$ , densité de courant transpassif $\Phi_t = 1100mV$ , densité de courant passif-transpassif $\Phi_{t-p} = 1000mV$ en fonction de la deformation [Gutman <i>et al.</i> , 1996] . . . . .	25
1.11	Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la rugosité [Li et Li, 2006]	27
1.12	Evolution du potentiel de piquuration en fonction de la granulométrie du papier utilisé pour polir les échantillons [Sasaki et Burstein, 1996] . . . . .	27
1.13	Courbes de polarisations à 0% et 5.8% de déformation pour différent états de surfaces et de contraintes [Large, 2007] . . . . .	28
1.14	Schéma du montage utilisé par Revie et Uhlig [Revie et Uhlig, 1974] . . . . .	30
1.15	Effet d'une polarisation anodique sur la vitesse de fluage du cuivre [Revie et Uhlig, 1974] . . . . .	31
1.16	Schéma du montage utilisé par Van Der Wekken [Van Der Wekken, 1977] .	32
1.17	Réponse en fluage d'un fil monocristallin $\langle 100 \rangle$ à charge constante sous polarisation anodique à différentes températures ( $r = 0.5mm$ ; $\sigma = 4kgf/mm^2$ ; $i = 1.1mA/cm^2$ [Van Der Wekken, 1977] . . . . .	33
2.1	Microstructure du cuivre brut de réception . . . . .	43
2.2	Microstructure du cuivre après traitement thermique . . . . .	44
2.3	Orientation des monocristaux selon l'axe de traction . . . . .	45
2.4	Profil thermique du four de fabrication des monocristaux . . . . .	46
2.5	Diagramme de pourbaix du cuivre . . . . .	47
2.6	Schéma du montage à trois électrodes . . . . .	48
2.7	Courbe de polarisation du cuivre polycristallin en milieu acide acétique - acétate de sodium à $pH = 3, 7$ . On vérifie l'absence de palier de passivité sur la branche anodique . . . . .	48
2.8	Plan des éprouvettes de traction à têtes vissées . . . . .	50
2.9	Plan des éprouvettes de fluage à têtes vissées . . . . .	50

---

2.10	Plan des éprouvettes de fluage en milieu électrochimique, fût carré à têtes vissées . . . . .	51
2.11	Plan des éprouvettes à géométrie prismatique . . . . .	52
2.12	Influence de la vitesse de déformation en traction uniaxiale . . . . .	53
2.13	Clichés MEB de l'éprouvette rompue . . . . .	53
2.14	Courbe de traction Cu monocristallin $\langle 011 \rangle$ . . . . .	54
2.15	Courbes de fluage à différentes contraintes et à température ambiante pour le cuivre OFHC polycristallin . . . . .	56
2.16	Influence de la contrainte sur la vitesse de fluage secondaire du cuivre polycristallin à l'ambiante (Echelle logarithmique) . . . . .	56
2.17	Schéma du montage expérimental de fluage en condition de dissolution anodique . . . . .	57
2.18	Schéma d'un essai de fluage en condition de dissolution anodique . . . . .	59
2.19	Schéma du principe de fonctionnement d'un AFM . . . . .	62
2.20	Schéma illustrant la procédure de protection . . . . .	63
2.21	Principe de fonctionnement d'un MET . . . . .	64
3.1	Courbes de fluage ( $\sigma = 75MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé à 1 et $10mA/cm^2$ pendant 6h en milieu d'essai . . . . .	70
3.2	Courbes de fluage ( $\sigma = 100MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé à 1 et $10mA/cm^2$ pendant 6h en milieu d'essai . . . . .	70
3.3	Vitesse de dissolution mesurée par perte de masse du cuivre polycristallin en milieu acide acétique - acétate de sodium ( $pH = 3.7$ ) pour une densité de courant de $10mA/cm^2$ . . . . .	74
3.4	Courbes de fluage ( $\sigma = 100MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé de $10mA/cm^2$ et à l'air avec simulation de perte de section . . . . .	76

3.5	Courbes de fluage ( $\sigma = 55MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé $10mA/cm^2$ et à l'air avec simulation de perte de section - $\langle 011 \rangle$ . . . . .	79
3.6	Courbes de fluage ( $\sigma = 19MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé $10mA/cm^2$ et à l'air avec simulation de perte de section - $\langle 011 \rangle$ . . . . .	80
3.7	Courbes de fluage ( $\sigma = 9MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé $10mA/cm^2$ et à l'air avec simulation de perte de section - $\langle 149 \rangle$ . . . . .	83
3.8	Courbes de fluage ( $\sigma = 13MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé $10mA/cm^2$ et à l'air avec simulation de perte de section - $\langle 153 \rangle$ . . . . .	86
3.9	Courbes de fluage ( $\sigma = 13MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé $10mA/cm^2$ pendant $6h, 3h$ et à l'air avec simulation de perte de section - $\langle 153 \rangle$ . . . . .	88
3.10	Vitesse de fluage en fonction de la densité de courant anodique ( $r = 3.5mm, \sigma = 260MPa$ ), (a) $3.5\%NaCl$ (b) $0.45 M CH_3COOH + 0.5 M CH_3COONa$ [Gu <i>et al.</i> , 1994] . . . . .	90
4.1	Représentation schématique de l'orientation cristalline des éprouvettes monocristallines utilisées ainsi que du système de glissement activé . . . . .	97
4.2	Morphologie caractéristique de la surface des éprouvettes après un essai de fluage avec $6h$ de dissolution . . . . .	98
4.3	Morphologie caractéristique de la surface des éprouvettes après un essai de fluage avec simulation de perte de section . . . . .	99
4.4	Morphologie caractéristique de la surface des éprouvettes après un essai de fluage avec $3h$ de dissolution . . . . .	99
4.5	Essai de fluage avec dissolution anodique pendant $6h$ . . . . .	100
4.6	Essai de fluage avec simulation de perte de section pendant $6h$ . . . . .	101

---

4.7	Essai de fluage avec dissolution anodique pendant 3h . . . . .	101
4.8	Panorama de clichés MET de la microstructure de dislocations pour un essai de fluage avec dissolution anodique durant 6h. . . . .	104
4.9	Panorama de clichés MET de la microstructure de dislocations pour un essai de fluage avec simulation de perte de section durant 6h. . . . .	105
4.10	Schéma représentant une structure matrice-veines [Mughrabi, 1980] . . . . .	105
4.11	Panorama de clichés MET de la microstructure de dislocations pour un essai de fluage avec dissolution anodique durant 3h. . . . .	107
4.12	Schéma des différentes étapes du mécanisme de Frank-Read . . . . .	108
4.13	Facteur de concentration de contraintes en fonction de $\sqrt{\frac{a}{r}}$ pour différentes géométries de défauts [Bailon, 2002] . . . . .	111
4.14	Clichés STM de l'évolution de la surface du cuivre $\langle 100 \rangle$ lors de la disso- lution dans 1mM de HCl enregistrés (b) 9, (c) 11, (d) 22, (e) 27, (f) 44min après l'image (a) aux potentiels anodiques (b) $-400mV$ , (c) $-340mV$ , (d) $-210mV$ , (e) $-200$ , (f) $-170mV$ (vs $Ag/AgCl$ ) [Vogt <i>et al.</i> , 1996] . . . . .	112
4.15	Arrangement atomique des faces en contact avec le milieu électrochimique [Balsac, 2007] . . . . .	113
4.16	Cliché MEB du faciès de dissolution après 10min de dissolution à une densité de courant $j = 10mA/cm^2$ . . . . .	113
1	Courbe de relaxation du cuivre polycristallin à $\sigma = 18MPa$ . . . . .	138
2	Courbe de relaxation du cuivre polycristallin à $\sigma = 110MPa$ . . . . .	138
1	Courbe de pré-déformation du cuivre monocristallin orienté pour glissement multiple $\langle 011 \rangle$ . . . . .	139
2	Courbe de pré-déformation du cuivre monocristallin orienté pour glissement simple $\langle 149 \rangle$ . . . . .	140
3	Courbe de pré-déformation du cuivre monocristallin orienté pour glissement simple $\langle 153 \rangle$ . . . . .	140



# Introduction générale

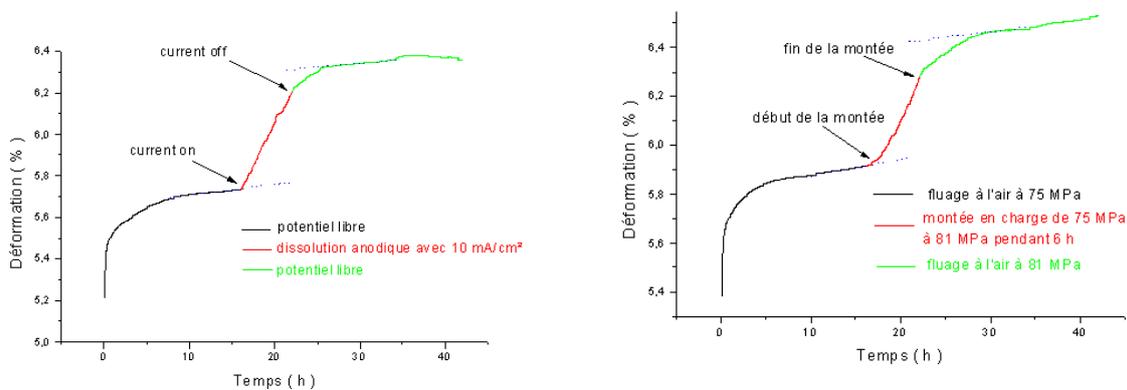
Les phénomènes de Corrosion Sous Contrainte (CSC) sont connus depuis plus d'un siècle. Ils se manifestent par la rupture prématurée d'installations industrielles pour lesquelles sont combinés sollicitations mécaniques monotones et effets électrochimiques. Dans la plupart des cas, ces ruptures présentent un aspect fragile en contradiction avec les propriétés ductiles du matériau en question. Les avancées des dernières décennies ont permis de mieux appréhender la phénoménologie de ces effets pour un certain nombre de couples matériau - milieu particuliers. Les observations de la morphologie ou de la cristallographie de surface et les analogies avec d'autres modes d'endommagement assistés par l'environnement ont donné naissance à une pluralité de modèles. La confrontation de ces modèles a donné et donne lieu à de vifs débats. Au-delà des controverses, il ressort de ces différents modèles un accord sur la nécessité de prendre en compte les interactions corrosion-déformation. En effet, la fissuration par CSC résulte d'effets de couplage entre corrosion et déformation plastique. Les réactions électrochimiques se produisant lors du processus de corrosion sont de deux types : les réactions anodiques impliquant des phénomènes de dissolution-repassivation et les réactions cathodiques faisant intervenir les effets d'hydrogène. Plusieurs modèles de fissuration en CSC tentent d'expliquer la fragilisation des alliages ductiles par une influence de la dissolution de surface sur la plasticité et sa localisation en fond de fissure. Bien que ces phénomènes aient fait l'objet de nombreuses études, les mécanismes précis de couplage entre la dissolution de surface et la mobilité des dislocations restent aujourd'hui mal établis et non quantifiés.

L'équipe Mécanique Physique et Interface (MPI) du centre Sciences des Matériaux et des Structures (SMS) à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne a décidé en 2001 d'étudier de manière expérimentale les interactions dissolution - plasticité lors de la dissolution du cuivre mono et polycristallin à travers un travail de DEA réalisé par Nguyen [Nguyen, 2001]. Ce travail avait pour but de reproduire des résultats historiques [Revie et Uhlig, 1974; Van Der Wekken, 1977] sur des échantillons millimétriques, plus adaptés à une étude quantitative. Ainsi, pour le système matériau - milieu modèle qu'est le cuivre en solution acide acétique - acétate de sodium, cette approche propose de mettre

en oeuvre des techniques classiques (essais mécaniques sur éprouvettes massives mono et polycristallines) afin d'évaluer ces effets d'interactions, en interprétant les données macroscopiques en termes de mécanismes locaux. L'étude expérimentale s'est faite au moyen de deux types d'essais :

- *Dissolution anodique* : une période de dissolution anodique à densité de courant imposée est insérée au milieu d'un essai de fluage à charge constante, en milieu électrochimique.
- *Simulation à l'air* : la perte de masse provoquée par la dissolution est mesurée et traduite en perte de section (Loi de Faraday confirmée par l'expérience). En supposant une vitesse de dissolution constante, on simule lors d'un essai à l'air, la période de dissolution par gradient de contrainte équivalent.

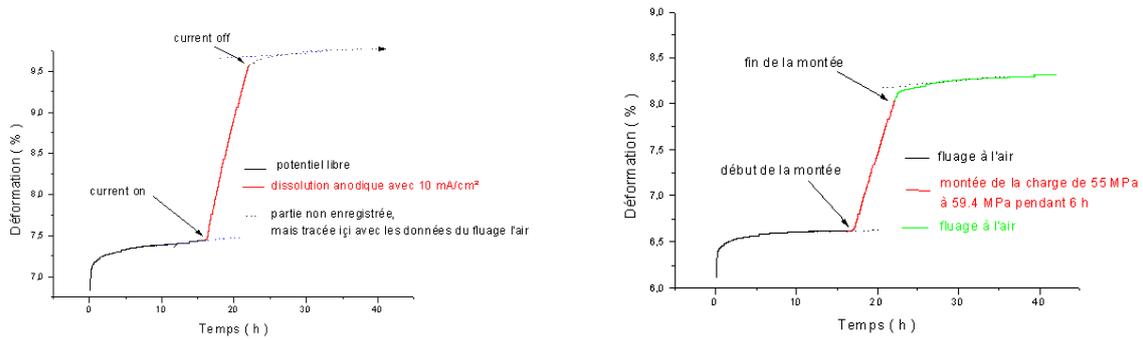
Nous revenons sur les principaux résultats obtenus dans cette étude. Les figures 1, 2 et 3 représentent les courbes de fluage obtenues :



(a) Courbe de fluage du Cu polycristallin, sous une charge de  $75\text{MPa}$ , dans une solution tampon à  $pH = 3.7$  d'acide acétique et d'acétate de sodium, sous  $i_a = 10\text{mA}/\text{cm}^2$  pendant 6h

(b) Courbe de fluage du Cu polycristallin avec simulation de perte de section, sous une charge de  $75\text{MPa}$ , puis  $81\text{MPa}$  à l'air

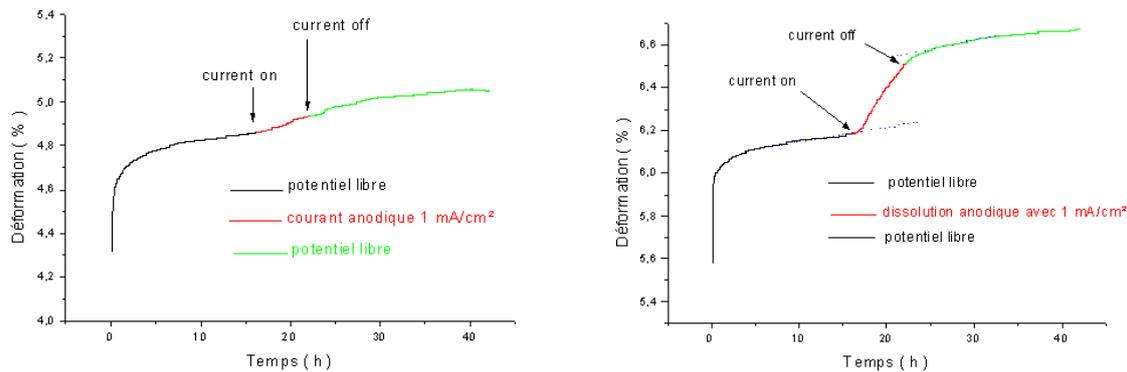
**Figure 1** : Comparatif des courbes de fluage du cuivre polycristallin en milieu électrochimique et à l'air [Nguyen, 2001]



(a) Courbe de fluage du Cu monocristallin, sous une charge de  $55\text{MPa}$ , dans une solution tampon à  $\text{pH} = 3.7$  d'acide acétique et d'acétate de sodium, sous  $i_a = 10\text{mA}/\text{cm}^2$  pendant  $6\text{h}$

(b) Courbe de fluage du Cu monocristallin avec simulation de perte de section, sous une charge de  $55\text{MPa}$ , puis  $60\text{MPa}$  à l'air

**Figure 2 :** Comparatif des courbes de fluage du cuivre monocristallin en milieu électrochimique et à l'air [Nguyen, 2001]



(a) Courbe de fluage du Cu polycristallin, sous une charge de  $75\text{MPa}$ , dans une solution tampon à  $\text{pH} = 3.7$  d'acide acétique et d'acétate de sodium, sous  $i_a = 1\text{mA}/\text{cm}^2$  pendant  $6\text{h}$

(b) Courbe de fluage du Cu monocristallin, sous une charge de  $55\text{MPa}$ , dans une solution tampon à  $\text{pH} = 3.7$  d'acide acétique et d'acétate de sodium, sous  $i_a = 1\text{mA}/\text{cm}^2$  pendant  $6\text{h}$

**Figure 3 :** Comparatif des courbes de fluage du cuivre polycristallin et monocristallin pour une densité de courant de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  [Nguyen, 2001]

Ces travaux sur des éprouvettes massives mettant en évidence l'accélération du fluage lors de la dissolution anodique pour le cuivre mono et polycristallin ont montré que le phénomène provient soit d'un effet mécanique de perte de section, soit d'un effet d'interaction lacunes - dislocations ou des deux à la fois. La comparaison des données fournies par les

essais menés sur des éprouvettes polycristallines de cuivre pur pour un courant anodique de dissolution de  $1mA/cm^2$  et  $10mA/cm^2$  a conduit à conclure que l'effet mécanique dû à la perte de section prédomine sur l'effet d'interactions lacunes - dislocations. Une des explications possibles à ces phénomènes réside dans la présence de joints de grains qui inhibent l'effet de lacunes : la diffusion de celle-ci est entravée par la présence de joints de grains qui peuvent jouer le rôle de pièges pour la diffusion.

Dans un second temps, en reproduisant les mêmes essais sur des éprouvettes monocristallines de cuivre pur orientées pour glissement multiple ( $\langle 110 \rangle$ ), les résultats obtenus ont fait apparaître un effet (autre que la perte de section) très marqué de la dissolution anodique sur l'accélération du fluage. Pour un monocristal avec un courant anodique de  $1mA/cm^2$ , l'effet d'interactions lacunes - dislocations semble intervenir fortement : reprenant l'interprétation de Revie, la diffusion des lacunes en sous-couche de la surface faciliterait la mobilité des dislocations par montée, ce qui entraînerait un adoucissement de la zone juste en dessous de la surface et augmenterait ainsi la vitesse de fluage pendant la durée de dissolution. Pour une densité de courant anodique de  $10mA/cm^2$  appliquée au monocristal, l'effet mécanique et l'effet d'interactions lacunes-dislocations interviendrait en même temps. Une simulation à l'air permet de quantifier la contribution de chacun sur le phénomène d'accélération du fluage lors de la dissolution anodique. Le tableau 1 synthétise les résultats obtenus par Nguyen.

	<b>1 mA/cm<sup>2</sup> pendant 6 h ⇒ 1% de perte de section</b>	<b>10 mA/cm<sup>2</sup> pendant 6 h ⇒ 8% de perte de section</b>
<b>Polycristal</b>	Effet très faible sur l'accélération du fluage	Prédominance de l'effet mécanique
<b>Monocristal</b>	Prédominance de l'effet d'interaction-lacunes-dislocations	Effet mécanique ≈ 64% Effet d'interaction lacunes – dislocations ≈ 36%

**Tableau 1 :** *Prédominance des effets mécaniques et d'interactions lacunes - dislocations sur l'accélération du fluage [Nguyen, 2001]*

Ainsi, ces travaux ont démontré une augmentation de la vitesse de fluage non entièrement expliquée par la perte de section due à la dissolution. Pour les polycristaux, l'effet mécanique de perte de section domine, alors que l'effet d'interactions lacunes - dislocations semble net pour les monocristaux.

L'étude de Nguyen représente le point de départ de ce travail de thèse. Nous reprenons ces travaux pour confirmer les hypothèses émises et nous poursuivons les essais en explorant l'influence d'autres paramètres afin de comprendre les mécanismes régissant le phénomène d'accélération du fluage lors de la dissolution anodique. Un autre objectif de ce travail est de valider ou d'invalider un certain nombre d'hypothèses émises afin de rendre compte de "mystères" expérimentaux non entièrement élucidés à ce jour.

Dans le premier chapitre, les différents modèles nécessaires à la compréhension du rôle de la dissolution dans le processus de CSC sont décrits. L'importance de prendre en compte les interactions entre corrosion et déformation est alors mise en lumière. Nous revenons sur les études expérimentales les plus pertinentes qui ont mis en exergue les effets de la dissolution anodique sur le comportement en fluage de certains alliages cubiques à faces centrées. Nous déterminons ensuite, dans un second chapitre, les propriétés mécaniques et électrochimiques du matériau étudié. Puis nous détaillons les essais mécaniques mis en oeuvre ainsi que les conditions expérimentales retenues pour caractériser les interactions dissolution - plasticité. Les résultats des essais de fluage en conditions de dissolution anodique sont exposés au troisième chapitre. Nous rendons compte de l'influence de différents paramètres (densité de courant, contrainte appliquée, orientation cristalline, etc.) sur les effets d'accélération du fluage. Dans le quatrième chapitre, nous caractérisons microscopiquement des phénomènes macroscopiques mis en évidence. Enfin, nous discutons des mécanismes intervenant lors de l'accélération du fluage durant la dissolution anodique.

# Chapitre 1

## La dissolution anodique en corrosion sous contrainte

## Introduction

En 1928, Rebinder [Rebinder, 1928] découvre et justifie un effet d'adsorption affectant la "résistance" à la déformation des solides. Il explique que cet effet résulte de l'adsorption par la surface du solide d'un agent réactif contenu dans le milieu électrochimique. Selon l'auteur, l'adsorption physico-chimique de l'agent abaisse l'énergie de surface, facilitant ainsi la déformation. Plus tard, ce phénomène est baptisé "effet Rebinder". Pour Karpenko [Karpenko, 1975], la découverte de cet effet donne naissance à une nouvelle discipline scientifique, la "mécanique physico-chimique des matériaux", discipline où se mêlent science des matériaux, physique de l'état solide et chimie. Vers 1950, Andrade [Andrade *et al.*, 1950] décrit des expériences dans lesquelles sont immergés des fils métalliques dans une solution apolaire contenant une faible quantité d'acide oléique. Les résultats révèlent d'une part une augmentation de la vitesse de fluage à une contrainte donnée et d'autre part, une augmentation de la résistivité électrique. L'étude montre aussi que cet effet mécanique peut être obtenu pour des monocristaux de cadmium, uniquement si la surface est contaminée par un film mince d'oxyde. Ce phénomène est alors attribué à la dégradation du film en surface par l'agent actif. Par la suite, de nombreuses études seront menées pour expliquer cet effet. Kramer [Kramer, 1963], Revie et Uhlig [Revie et Uhlig, 1972, 1974; Revie, 1983], Van Der Wekken [Van Der Wekken, 1977], Gu [Gu *et al.*, 1994], ou encore Gao [Gao *et al.*, 2006] se sont tour à tour penchés sur le phénomène d'accélération du fluage assistée par la dissolution anodique. Nous détaillons ces études expérimentales dans la suite.

Dans ce premier chapitre, nous rappelons tout d'abord le rôle de la dissolution anodique dans le processus de corrosion sous contrainte. Pour cela, nous décrivons les principaux modèles de CSC existants faisant intervenir la dissolution. Ceci nous permet de mettre en exergue l'importance des interactions entre dissolution anodique et déformation pour la compréhension des mécanismes d'endommagement. Ensuite, nous abordons l'autre aspect de ce phénomène de "couplage" : les effets de la plasticité sur les cinétiques de dissolution. Enfin, nous établissons une revue synthétique des résultats expérimentaux les plus signifi-

ficatifs concernant les effets macroscopiques et microscopiques observés de la dissolution anodique sur le comportement en fluage isotherme de certains alliages CFC.

## 1.1 Mécanismes basés sur la dissolution seule

Dans ce paragraphe sont rappelés les mécanismes élémentaires se produisant lors de la dissolution anodique. Nous décrivons ensuite un modèle qui s'appuie, à la fois sur le concept d'enlèvement de matière par dissolution, et sur une notion jouant un rôle prépondérant en CSC : la propagation de fissures. Enfin, nous commentons les limites d'une telle approche pour expliquer les phénomènes de CSC.

### 1.1.1 Mécanisme élémentaire de dissolution

Le phénomène de corrosion électrochimique est le résultat du couplage entre une réaction anodique et une réaction cathodique. Dans le cas de la corrosion d'un métal en milieu aqueux, la réaction anodique est assurée par l'oxydation du métal aboutissant à sa dissolution :



Au fur et à mesure de la dissolution du métal, une différence de potentiel électrique s'établit entre le métal et la solution qui a tendance à contrecarrer la dissolution. Ainsi, la réaction cathodique peut être assurée dans un milieu aqueux :

soit par réduction de l'eau



soit par réduction de l'oxygène





L'ensemble de ces deux réactions d'oxydation et de réduction est caractérisé par deux grandeurs électrochimiques :

- le potentiel électrochimique  $E$ , qui correspond à l'écart au potentiel d'équilibre, est créé par la variation d'enthalpie libre,  $-\Delta G$ , des atomes du métal qui passent à l'état d'ions solvatés avec  $-\Delta G = n * e * F$ , où  $n$  est la valence et  $F$  le Faraday (Figure 1.1).
- le courant de dissolution  $I$ , correspondant à la quantité d'atomes dissous par unité de temps, est lié à l'énergie d'activation  $\Delta G^*$  avec  $I \propto \left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right)$ . Ainsi,  $E$  caractérise l'énergie disponible pour la dissolution métal/milieu alors que  $I$  représente la cinétique de cette dissolution. Les réactions anodiques et cathodiques se traduisent par

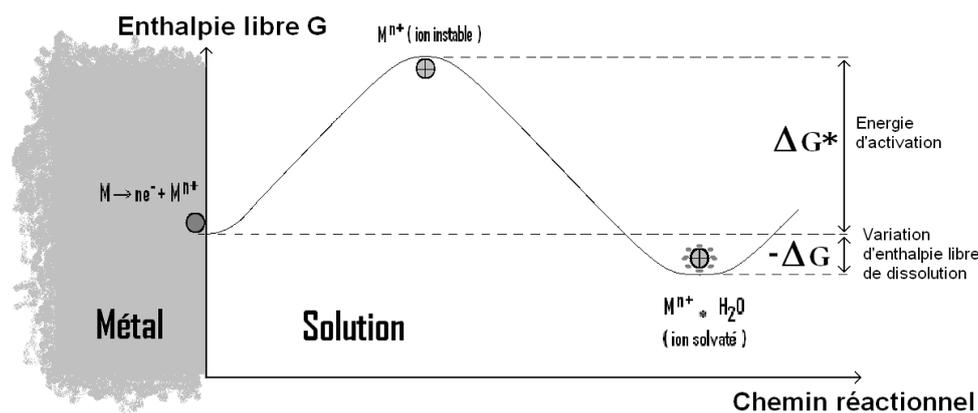
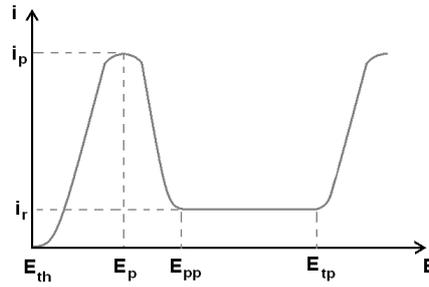


Figure 1.1 : Schématisation de la dissolution anodique d'un métal dans une solution

des courants électriques anodiques  $i_A$  et cathodiques  $i_K$  fonction de la différence de potentiel  $E$  entre le métal et la solution aqueuse. A l'état stationnaire  $i_G = i_K + i_A$  est nul, ce qui détermine le potentiel de corrosion (également appelé potentiel libre ou potentiel d'abandon). En revanche, si l'on s'éloigne de cette valeur de potentiel, on favorise l'une ou l'autre réaction. La figure 1.2 donne sous forme schématique l'évolution du courant anodique en fonction du potentiel électrochimique d'un matériau passivable.



**Figure 1.2 :** Evolution du courant anodique en fonction du potentiel électrochimique d'un matériau passivable

La relation  $E = f(I)$  donne, pour un métal dans une solution donnée, les différents domaines de corrosion. Il est intéressant de considérer le pic d'activité qui correspond au maximum de  $i_p$  ou courant critique de passivation :

- Si  $E < E_{th}$ , la réaction  $H^+ + e^- + M \longrightarrow MH_{ads}$  est favorisée
- Si  $E_{th} < E < E_p$ , la réaction de dissolution généralisée est prépondérante
- Si  $E_p < E < E_{pp}$ , on observe un début de passivation (domaine prépassif)
- Si  $E_{pp} < E < E_{tp}$ , un film stationnaire et protecteur s'établit
- Si  $E_{tp} < E$ , on est dans le domaine transpassif où apparaissent les piqûres.

Ces différents domaines sont d'une grande importance dans les mécanismes d'endommagement en CSC et en fatigue-corrosion [Magnin, 1995]. La réaction de dissolution anodique est généralement suivie d'une hydrolyse des cations :



Ces deux réactions libèrent des protons (ce qui entraîne une chute du pH) qui seront réduits et pourront, par adsorption puis absorption, pénétrer dans le matériau.

## 1.1.2 Modèle de dissolution anodique

La propagation d'une fissure résulte de l'endommagement périodique du film protecteur consécutif à une déformation continue du substrat. Il y a donc dissolution du métal mis à nu, d'où l'idée de "slip dissolution model" proposé par Ford [Ford, (1992)]. Dans ce modèle, la vitesse de propagation s'exprime par :

$$\bar{v}_t = \frac{M}{\rho z F} \cdot \frac{Q_f}{t_f} = \frac{M}{\rho z F} \cdot \frac{Q_f}{\epsilon_f} \dot{\epsilon}_{CT} \quad (1.8)$$

$$t_f = \frac{\epsilon_f}{\dot{\epsilon}_{CT}} \quad (1.9)$$

avec

$t_f$  : temps à la rupture

$\rho$  : densité atomique

$\epsilon_f$  : déformation à la rupture

$F$  : constante de Faraday

$M$  : masse atomique du métal

$Z$  : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydation du métal

$Q_f$  : quantité de charge échangée pendant le transitoire dissolution - repassivation

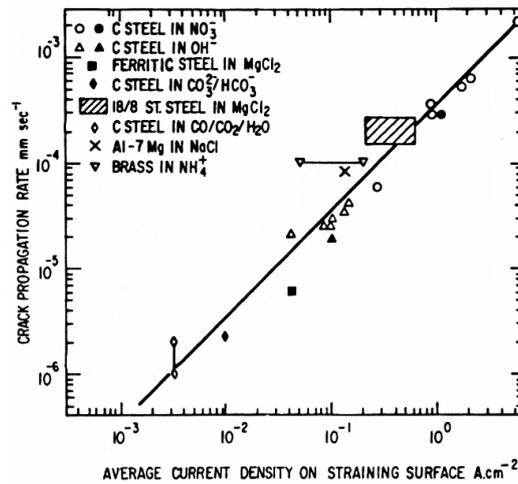
$\dot{\epsilon}_{CT}$  : vitesse de déformation en pointe de fissure

Les paramètres fondamentaux qui gouvernent la propagation sont donc :

- la vitesse de déformation en pointe de fissure,  $\dot{\epsilon}_{CT}$ , qui gouverne notamment la fréquence de rupture du film
- la cinétique de dissolution et de repassivation du métal.

Parkins [Parkins, 1979] est à l'origine de ce modèle. Il fut le premier à mettre en évidence la proportionnalité existante entre les cinétiques de dissolution-repassivation et les vitesses moyennes de propagation de fissure (Figure 1.3).

La difficulté majeure d'application de ce modèle consiste en la détermination de  $\dot{\epsilon}_{CT}$  et de  $Q_f$ . Ce modèle a été l'un des premiers à être développé, mais il ne permet pas de décrire l'ensemble de l'endommagement en CSC. Cependant, il est important de garder à l'esprit



**Figure 1.3 :** *Corrélation entre les vitesses moyennes de fissuration observées et les courants de dissolution anodique mesurés lors des essais de traction à potentiel imposé sur différents systèmes [Parkins, 1979]*

l'idée de proportionnalité entre la vitesse de propagation et la densité de courant. Il donne l'image d'un processus limitant de la CSC et permet d'accéder à un modèle quantitatif.

Ces modèles ont le mérite de proposer une approche électrochimique du concept d'enlèvement de matière. Cependant, cette approche essentiellement électrochimique, ne peut être suffisante. En effet, celle-ci n'explique ni la discontinuité de la fissuration, ni l'aspect cristallographique de la rupture. Enfin, elle paraît réellement insuffisante lorsque l'on considère de nombreuses preuves expérimentales qui soulignent l'effet majeur des interactions corrosion - déformation.

## 1.2 Modèles basés sur les interactions dissolution - plasticité

Nous revenons sur les principaux modèles rendant compte des interactions corrosion-déformation. Différents aspects sont abordés : la mobilité des atomes de surface, l'effet de lacunes, le quasi-clivage assisté par la corrosion et enfin, le quasi-clivage induit par

adoucissement localisé.

### 1.2.1 Mobilité des atomes de surface

Dans ce paragraphe est rappelé un modèle proposé par Galvele [Galvele, 1987]. Celui-ci n'est pas basé directement sur les interactions corrosion-déformation, cependant l'auteur propose une interprétation intéressante du rôle joué par les lacunes lors de la dissolution et nous donne une idée des phénomènes surfaciques qui peuvent se produire à l'interface matériau - milieu. Il suppose que la propagation des fissures en CSC est basée sur la capture de lacunes au niveau du fond de fissure, là où la concentration de contraintes est élevée. Le rôle de l'environnement corrosif est double : il augmente l'autodiffusion de surface du métal et il assure un apport de lacunes à la surface du métal. Suite à la concentration de contraintes en fond de fissure, on observe une réduction de l'énergie libre de formation des lacunes. L'échange entre l'atome de fond de fissure, qui est le plus contraint (et donc le moins stable chimiquement) et une lacune est favorisé. Se produit ensuite une migration des lacunes le long des lèvres de la fissure. Cette diffusion de surface est d'autant plus élevée que la température de fusion du film protecteur est basse et que la contrainte est localement importante. La cinétique du processus est contrôlée par la diffusion des lacunes le long des lèvres de la fissure (Figure 1.4).

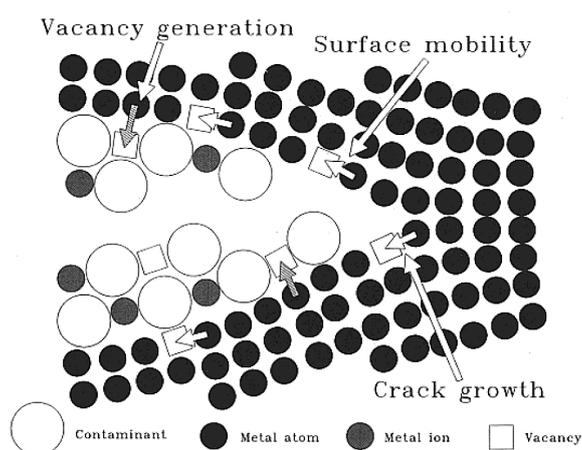


Figure 1.4 : Schématisation du modèle de Galvele [Galvele, 1987]

La vitesse de propagation des fissures est donnée par :

$$\frac{da}{dt} = \frac{D_s}{L} \left[ \exp \left( \frac{\sigma a^3}{kT} \right) - 1 \right] \quad (1.10)$$

avec

$D_s$  : coefficient d'autodiffusion de surface

$a$  : distance atomique

$k$  : constante de Boltzmann

$T$  : température

$L$  : distance de diffusion

$\sigma$  : contrainte maximale en pointe de fissure

Ce modèle donne une première approche concernant les interactions dissolution - plasticité et permet d'estimer la durée de vie des échantillons. En revanche, il faut noter qu'il reste assez restrictif. D'autres effets tels que les effets d'hydrogène peuvent entrer en jeu [Birnbaum et Sofronis, 1994; Chateau *et al.*, 2002]. De plus, il prévoit que la fissure reste perpendiculaire à l'axe de traction, ce qui ne représente pas la majorité des cas. Enfin, il n'est pas en accord avec l'aspect discontinu de la propagation. Néanmoins, ce modèle reste important dans la mesure où il permet d'illustrer, de manière assez simple, un des mécanismes surfaciques susceptible d'intervenir lors de la dissolution anodique.

Il est à noter que ce mécanisme a été remis en cause à plusieurs reprises par Sieradzki et Friedersdorf en 1994 [Sieradski et Friedersdorf, 1994], puis plus récemment, par Gutman [Gutman, 2003, 2004, 2005]. Selon ces auteurs, le "Surface Mobility Mechanism" (SMM) présente plusieurs contradictions dans le développement de son argumentation. Le principal aspect contradictoire tient au fait que Galvele appuie sa démonstration sur un mécanisme de fluage Nabarro-Herring [Herring, 1950]. Après quelques critiques, il remplace ce modèle par un modèle thermodynamique de nucléation de cavités proposé par Hirth et Nix [Hirth et Nix, 1985]. La faille provient du fait qu'il ne peut pas appliquer ces mécanismes traitant de processus volumiques à son modèle mettant en jeu des phénomènes surfaciques. Les deux mécanismes retenus par Galvele mettent en jeu, soit une contrainte

de traction, soit une pression hydrostatique (les deux étant normales aux surfaces) comme une contribution significative à l'auto-diffusion. De telles conditions réunies dans les grains d'un polycristal, ne sont pas valables dans le cas de surfaces libres (mécanismes de CSC) où cette contrainte appliquée n'existe pas [Gibbs, 1906].

### 1.2.2 Modèle lié à l'effet de lacunes

Ce modèle, proposé par Jones [Jones, 1985], a pour but de rendre compte du quasi-clivage observé en CSC et en fatigue-corrosion. Il s'applique à des matériaux recouverts d'un film passif protecteur sollicités dans un domaine de potentiel dans lequel il y a compétition entre dépassivation et repassivation. L'auteur suggère que la dissolution anodique provoque un adoucissement local du matériau sur les sites où le film passif se rompt, réduisant ainsi la contrainte nécessaire à la fissuration (figure 1.5).

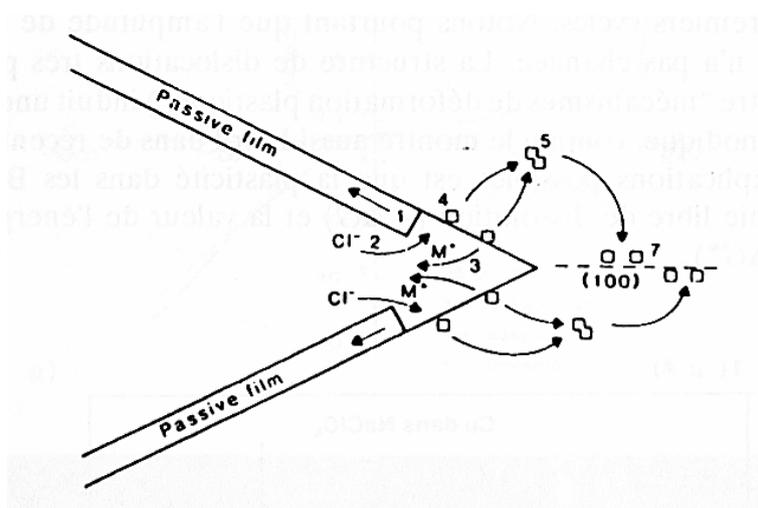


Figure 1.5 : Schéma des différentes étapes du modèle de Jones [Jones, 1985]

1. Rupture du film protecteur par émergence des plans de glissement lors de l'accommodation plastique en fond de fissure.
2. Retard de la repassivation du métal due à l'adsorption d'ions Cl<sup>-</sup>.
3. Dissolution anodique localisée en fond de fissure, accentuée par un effet de "couplage"

galvanique" entre le métal mis à nu et le film protecteur.

4. Formation de lacunes en sous-couche qui atténue le durcissement en surface et augmente la mobilité des dislocations. De plus, d'après l'auteur, les possibilités de glissement sont restreintes du fait de la triaxialité de contraintes en fond de fissure. Cette restriction du glissement, combinée à l'atténuation du durcissement, favorise la rupture fragile.
5. Formation de bilacunes dont la diffusion est, selon Jones, plus rapide que celle des lacunes.
6. Accumulation des bilacunes sur les plans prismatiques (100) et (110).
7. Amorçage des fissures sur ces plans. Les possibilités de glissement étant restreintes, il y a propagation par clivage, puis arrêt. La séquence peut alors recommencer.

Ce modèle est l'un des premiers à proposer une interaction entre corrosion et déformation. Il met en jeu la proportionnalité entre la vitesse de fissuration et l'amplitude de la dissolution ainsi que l'importance du film en CSC. Notons tout de même que ce mécanisme demeure contesté. La première raison évoquée est liée au rôle accordé aux bilacunes. En effet, une diffusion très massive de bilacunes n'a encore jamais été observée expérimentalement. La seconde raison est due au fait qu'il fait intervenir dans le mécanisme une notion de "couplage galvanique". Cet aspect est très discuté du fait des faibles distances mises en jeu.

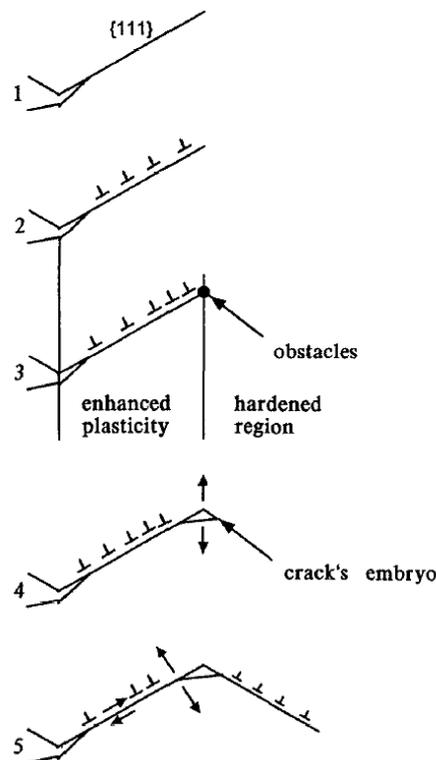
Notons que de nombreux travaux ont été réalisés sur les microcouplages galvaniques. En effet, Krawiec et collaborateurs [Krawiec *et al.*, 2004, 2006a,b], Webb et Alkire [Webb *et al.*, 2001a,b; Webb et Alkire, 2002a,b,c] ou encore Bohni et collaborateurs [Bohni *et al.*, 1995; Suter *et al.*, 2001] ont mené des essais à l'aide de micro-capillaires pour mettre à jour ces effets de couplages galvaniques. Il en ressort que dans le cas du 304L, des inclusions de MnS de quelques microns peuvent se comporter comme une cathode, alors que la matrice les entourant peut présenter un comportement anodique.

### 1.2.3 Modèle de quasi-clivage assisté par la corrosion

Flanagan et Lichter ont proposé le modèle de quasi-clivage assisté par la corrosion [Flanagan *et al.*, 1993]. Ils s'appuient sur des travaux réalisés sur des monocristaux de Cu-25Au sollicités dans NaCl 0.6M. D'après les auteurs, la gamme de potentiel choisie interdit toute fragilisation par l'hydrogène. Les fissures de corrosion sous contrainte se forment par ouverture soudaine d'une barrière de Lomer-Cottrell suite à la dissolution active qui se produit le long des lignes de glissement dans lesquelles la barrière s'est formée. Les auteurs ont constaté que la fissuration différait suivant le sens de propagation de la fissure. La fissuration est continue dans le plan (110) dans toutes les directions autres que  $\langle 001 \rangle$ . Dans ces cas là, les plans de glissement n'ont pas d'arrêt commune avec le fond de fissure et l'état de contrainte du verrou est modifié par le processus de corrosion qui a lieu en fond de fissure. En effet, la dissolution sélective d'atomes à la pointe de la fissure a pour effet de réduire le facteur d'intensité de contrainte critique  $k_{IC}$  [Flanagan *et al.*, 1993]. De plus, cette dissolution accrue le long des bandes de glissement induit une augmentation de la contrainte de cisaillement [Flanagan *et al.*, 1994]. Les effets combinés sont localement suffisants pour induire une fissure fragile sur (110). En revanche, dans la direction (110) $\langle 001 \rangle$ , la fissuration est discontinue. En effet, les plans de glissement sont en zone avec le fond de fissure. L'émission de dislocation et la relaxation par formation de bandes de cisaillement favorisent l'émoussement de la fissure et, par conséquent, la possibilité qu'elle soit arrêtée. Les auteurs ont enregistré une importante corrélation entre les transitoires de courant et ceux de la force [Flanagan *et al.*, 1994]. Ils montrent que la CSC est le fruit de plusieurs microclivages dont chacun permet d'augmenter la contrainte en fond de fissure et stimule l'émission des dislocations. La fissure croît jusqu'à ce qu'une source externe de dislocations soit activée. Ceci se traduit par l'émoussement puis l'arrêt de la fissure.

### 1.2.4 Modèle de quasi-clivage induit par adoucissement localisé (CEPM Magnin)

Ce modèle, proposé par T. Magnin [Magnin *et al.*, 1996], est applicable à tous les alliages ductiles, passivables et de structures cubiques à faces centrées. Il s'appuie sur les effets d'adoucissement observés en fatigue-corrosion en condition de dissolution anodique. Les différentes étapes du modèle sont les suivantes (Figure 1.6) :



**Figure 1.6 :** Schéma des différentes étapes du "Corrosion Enhanced Plasticity Model" [Magnin *et al.*, 1996]

1. La déformation plastique en pointe de fissure génère des marches de glissement qui rompent localement le film passif. La dissolution se localise alors sur les plans de glissement non protégés. Ce phénomène est couplé à une production d'hydrogène de corrosion en fond de fissure par réaction cathodique.
2. Les lacunes, produites par la dissolution en sous-couche, et l'hydrogène, adsorbé

sur la surface mise à nu, diffusent le long du plan de glissement et augmentent la plasticité en pointe de fissure conduisant ainsi à un adoucissement local du matériau. L'injection de lacunes en sous-couche, suite à la dissolution et l'adsorption, ainsi que l'adsorption d'hydrogène rendent les dislocations de type A plus mobiles, de telle sorte que l'émoussement de la fissure (dislocations B) est réduit (Figure 1.7). Ainsi, le rôle de la corrosion est essentiel mais indirect : elle provoque une augmentation locale de la plasticité.

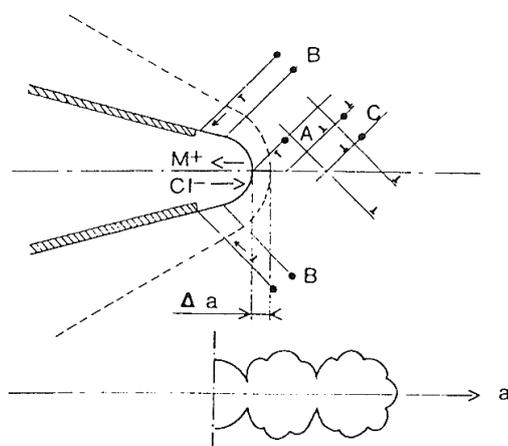


Figure 1.7 : Arrangement des dislocations en fond de fissure [Magnin et al., 1996]

3. Cet adoucissement étant très localisé en pointe de fissure, il apparaît deux zones : une adoucie en fond de fissure, et une durcie (par l'érouissage initial ou consécutif à la forte plasticité en fond de fissure) située plus en avant. Les dislocations émises sur les plans (111) interagissent avec les obstacles présents dans la zone durcie. Ceux-ci peuvent être des précipités, des joints de grains ou des dislocations émises lors de la mise en charge du matériau (amas de dislocations, barrières de Lomer, etc). C'est ce dernier type d'obstacles qui est à l'origine de la formation d'une interface mobile entre les zones adoucies (par les lacunes et l'hydrogène) et durcies (par ces enchevêtrements de dislocations). Cette interface correspond au front de diffusion de l'hydrogène et des lacunes; front constituant la limite de la zone durcie. Des

dislocations, émises massivement en pointe de fissure, se propagent rapidement dans la zone adoucie et forment un empilement sur la zone durcie. Ainsi, l'interface sur laquelle s'appuie l'empilement joue un rôle d'obstacle mobile.

4. Si l'obstacle est suffisamment fort, la valeur locale du facteur d'intensité de contrainte  $k_{IC}$  peut être atteinte en tête d'empilement. L'énergie de cohésion de la facette où se produit l'empilement peut être abaissée par la présence d'hydrogène, ce qui facilite l'obtention du  $k_{IC}$ . Se forme alors sur l'obstacle un embryon de fissure par le mécanisme de Stroh [Stroh, 1954]. Ce mécanisme d'ouverture de fissure est basé sur le critère de Griffith. Il prévoit que lorsque la contrainte en tête d'un empilement de dislocation n'est pas relaxée par la déformation plastique, l'énergie se dissipe sous forme d'énergie de surface par la création d'une microfissure.
5. L'énergie de cohésion du plan (111) est diminuée par l'hydrogène, la rupture intervient alors le long de ce plan entre l'embryon de fissure et la fissure principale.
6. Le processus peut alors recommencer sur le plan symétrique et on assiste à des changements réguliers des plans de fissuration (111).

Ce modèle permet de rendre compte de la synergie qui existe entre le phénomène de corrosion et celui de déformation. De cette synergie résulte une localisation de la déformation sur les plans de glissement à la pointe de la fissure, ce qui empêche l'émoussement et la rupture ductile. De plus, le modèle permet de bien comprendre que la fissuration est discontinue alors que la sollicitation est monotone. Cette discontinuité a été observée à l'échelle du micron et cette distance correspond à celle qui sépare les amas de dislocations observés par la microscopie électronique en transmission dans du 316L [Magnin *et al.*, 1990].

Notons que le point le plus discuté de ces deux derniers modèles est la résistance nécessaire des obstacles sur lesquels se déclenche le clivage. En effet, un verrou de Lömer possède une résistance de  $0.02\mu$  [Chateau, 1999]. Celle-ci est bien supérieure à la contrainte d'écoulement des métaux CFC "purs". Dans de telles conditions, nous pouvons prédire une relaxation plastique environnante. Cette relaxation a pour effet de retarder, voire

inhiber complètement la rupture par micro-clivage.

Les différents modèles présentés proposent une approche à la fois électrochimique et mécanique des phénomènes entrant en jeu dans la fissuration par corrosion sous contrainte. Cette dualité est nécessaire pour étudier ces phénomènes de manière convenable. Cependant, notons que certains de ces mécanismes (voire la plupart) ne font pas l'unanimité. En effet, que ce soit le modèle de mobilité des atomes de surface de Galvele, ou encore le modèle lié à l'effet de lacunes proposé par Jones, des études ultérieures ont démontré une certaine fragilité de l'argumentation. Quand bien même, ils ont le mérite de proposer des approches différentes et nécessaires à l'étude des interactions dissolution-plasticité.

## 1.3 Effet de la plasticité sur la dissolution

La fissuration par corrosion sous contrainte étant un phénomène d'endommagement résultant de l'action conjointe d'un environnement corrosif et de sollicitations mécaniques, il paraît nécessaire de ne pas négliger l'influence de la déformation plastique sur les processus de dissolution et d'adsorption. Dans ce paragraphe, nous décrivons cette influence sous différents aspects : le champ élastique, la structure de dislocations ou encore la rugosité de surface.

### 1.3.1 Effet de la pression hydrostatique

Dans le cas des processus de dissolution anodique, il a été montré que le potentiel chimique est modifié par la contrainte hydrostatique [Johnson, 1981; Larche et Cahn, 1985; Sofronis, 1995; Monroe et Newman, 2004]. Ce fait est expliqué dans le cas particulier d'un élément situé à l'interface d'un solide et d'un liquide selon un développement de Gutman [Gutman, 1994]. Le travail d'origine mécanique  $\delta W$  peut être décomposé en deux termes :  $\delta W = \delta W_s + \delta W_d = \sigma_m \delta V + \bar{\sigma} \delta S$  avec  $\delta W_s$  le travail associé au changement de volume,  $\delta W_d$  le travail associé au changement de forme,  $\bar{\sigma}$  une tension de surface,  $\sigma_m$  la pression

hydrostatique,  $\delta V$  et  $\delta S$  l'accroissement de volume et de surface. Le tenseur hydrostatique induit une variation de volume sans changement de forme, alors que le tenseur déviateur conduit à un changement de forme sans variation de volume. Si l'on considère une réaction électrochimique à l'équilibre mettant en jeu une interface hétérogène entre un solide et un liquide, le terme d'énergie de surface est présent dans le bilan énergétique du solide et du liquide. Par conséquent, ce terme n'intervient pas dans l'expression de l'enthalpie libre du système liquide - solide; seule la composante hydrostatique aura des conséquences sur l'équilibre du système. Pour déterminer la relation entre le potentiel chimique des atomes du volume d'un solide et celui des atomes de la surface participant à un processus hétérogène, il faut considérer l'état des contraintes à la surface du métal. Le potentiel chimique d'un solide peu compressible peut être exprimé en fonction du volume molaire ( $V_M$ ) et de la pression  $P$  :  $\Delta\mu = \int_{P_0}^P V_M dP = V_M \Delta P$  où  $P_0$  est une pression de référence. Cette relation montre qu'une pression hydrostatique modifie le potentiel chimique du solide, plus particulièrement pour les atomes de surface lors d'une réaction de corrosion. En utilisant l'hypothèse d'incompressibilité, le potentiel chimique de l'espèce  $i$  à dissoudre est donné par :

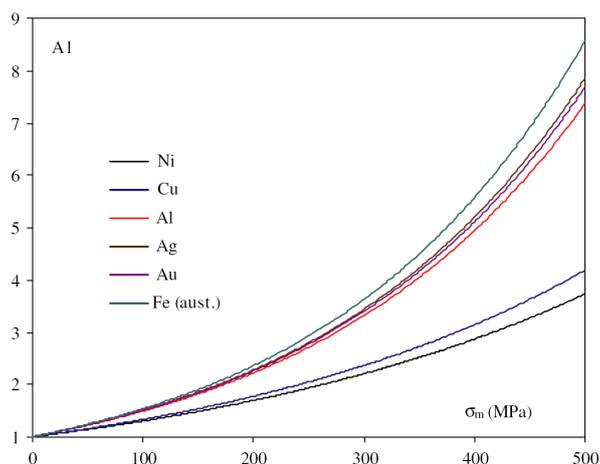
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + \sigma_m V_m \quad (1.11)$$

avec  $\mu_i^0$  : l'énergie standard de la réaction,  $a_i$  : l'activité de l'espèce  $i$ ,  $\sigma_m$  : la contrainte hydrostatique,  $V_m$  : le volume molaire. Par conséquent, le rapport entre la densité de courant d'un matériau contraint et celle d'un matériau non contraint est égal à :

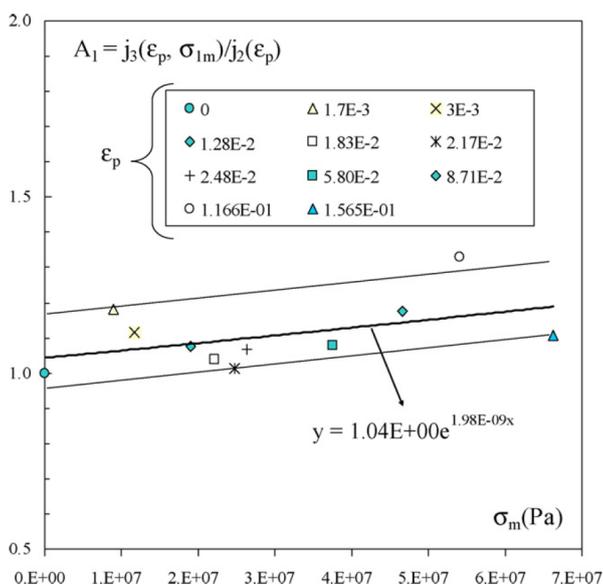
$$A_1 = \exp\left(\frac{\sigma_m V_m}{RT}\right) \quad (1.12)$$

Cette approche théorique [Sahal *et al.*, 2006] prévoit une augmentation de la densité de courant liée au processus de dissolution qui peut être évaluée pour certains métaux de structure CFC comme le montre la figure 1.8.

Il est important de noter qu'il existe peu de résultats expérimentaux pour les métaux CFC, essentiellement en raison de leur trop faible limite d'élasticité. En effet, cette limite



**Figure 1.8 :** Facteur de contrainte hydrostatique  $A_1$  en fonction de la contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  pour différents métaux CFC [Sahal et al., 2006]



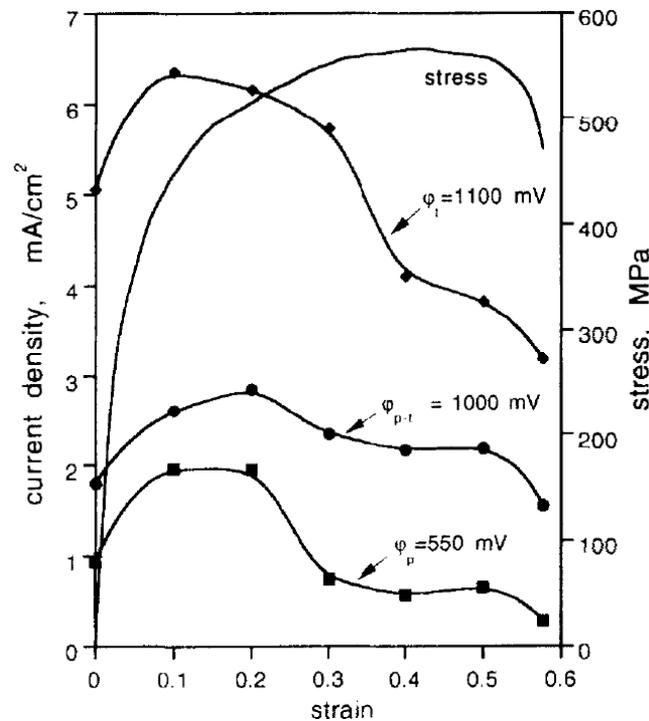
**Figure 1.9 :** Evolution du facteur  $A_1 = j_3(\epsilon_p, \sigma_{1m})/j_2(\epsilon_p)$  en fonction de la pression hydrostatique  $\sigma_m$  pour différentes déformations [Large et al., 2007]

étant faible, le niveau de pression hydrostatique obtenu sous contrainte dans le régime élastique n'est pas suffisant pour valider l'expression de  $A_1$ . Cependant, Large et collaborateurs [Large *et al.*, 2007] ont utilisé l'écroutissage pour augmenter l'étendue du domaine élastique. Ceci permet d'avoir des valeurs de  $\sigma_m$  allant jusqu'à 66 Mpa dans le cas du

système modèle nickel en milieu  $H_2SO_4$  (Figure 1.9), et ainsi évaluer la contribution de la pression hydrostatique à la dissolution anodique.

### 1.3.2 Effet de la distribution et de la densité de dislocations

Les premières études concernant le rôle de la déformation plastique sur la polarisation anodique (effet mécano-chimique) ont été menées par Gutman et collaborateurs [Gutman *et al.*, 1996] sur un acier 316L dans une solution  $0.1N Na_2SO_4 + 5\% H_2SO_4$ .



**Figure 1.10 :** Densité de courant passif  $\Phi_p = 550mV$ , densité de courant transpassif  $\Phi_t = 1100mV$ , densité de courant passif-transpassif  $\Phi_{t-p} = 1000mV$  en fonction de la déformation [Gutman *et al.*, 1996]

Ces travaux mettent en évidence une corrélation entre un effet mécano-chimique et les différents stades d'érouissages (Figure 1.10). En ce sens, les essais réalisés mettent en exergue une augmentation de la densité de courant avec la densité de dislocations dès le début du stade II d'érouissage. En effet, à ce stade, se forment des jonctions, des empile-

ments de dislocations, le tout s'enchevêtrant jusqu'à l'obtention d'une structure presque immobile. Puis, on observe une diminution du courant anodique dès lors que l'on amorce le stade III. Les structures précédemment formées vont être détruites au profit de cellules de dislocations, présentant une configuration de plus basse énergie menant à une relaxation des microcontraintes. Plus récemment, dans le cadre d'une approche thermodynamique Sahal et collaborateurs [Sahal *et al.*, 2006] montrent que l'étape de transfert du complexe métallique lors de la dissolution du nickel en milieu  $H_2SO_4$  est fortement dépendante de l'état thermodynamique du solide considéré. L'influence de la densité et de la distribution des dislocations a été interprétée en termes de variation d'entropie du système induite par la présence de dislocations, et d'énergie élastique associée aux contraintes internes à longues distance développées par les structures de dislocation (amas, murs, cellules, etc.). L'expression du terme d'amplification de la densité de courant à l'étape de transfert est :

$$A_4 = f_w \exp\left(\frac{\tilde{\sigma}_w V_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{K\sqrt{\rho_w}}{RT}\right) + (1 - f_w) \exp\left(\frac{\tilde{\sigma}_c V_m}{RT}\right) \exp\left(\frac{K\sqrt{\rho_c}}{RT}\right) \quad (1.13)$$

Avec  $K$  une constante,  $\tilde{\sigma}_w$  et  $\tilde{\sigma}_c$  les contraintes hydrostatiques internes dans chacune des phases de la structure hétérogène. A l'aide de l'évolution des valeurs moyennes des densités de dislocations ( $\rho_w$  et  $\rho_c$ ) et de la fraction de mur de dislocations ( $f_w$ ) déterminée au MET en fonction de la déformation plastique, il est possible de déterminer  $A_4$  [Sahal *et al.*, 2006; Feaugas, 1999; Feaugas et Haddou, 2003]. Grâce à cette approche, il est possible de corréler processus de dissolution, état thermodynamique et densité et distribution de dislocations.

### 1.3.3 Effet de la rugosité de surface

L'influence de la morphologie de la surface sur les processus de corrosion a été étudiée dans le cas du cuivre par Li [Li et Li, 2006]. Dans ces travaux, les vitesses de corrosion pour des échantillons de cuivre ayant différentes rugosités de surface, caractérisées par l'énergie d'extraction des électrons, ont été déterminées en analysant les essais de polarisation en milieu NaCl à 3.5% par la méthode de Tafel. La figure 1.11 représente la vitesse de corrosion en fonction de la rugosité. Dans cette étude, on observe clairement que la vitesse de

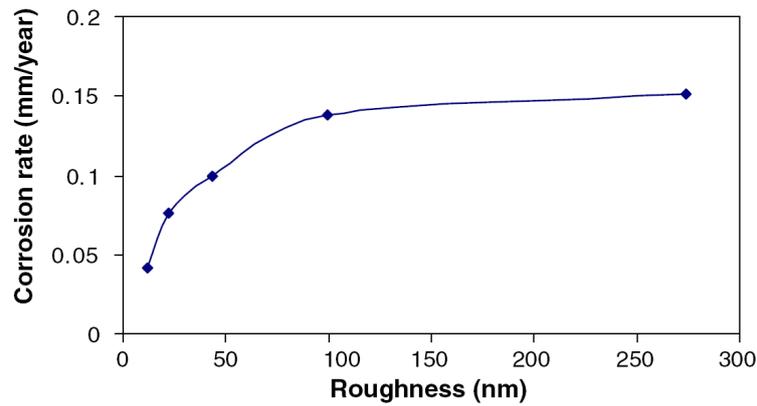


Figure 1.11 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la rugosité [Li et Li, 2006]

corrosion augmente avec la rugosité. Ces résultats viennent confirmer une tendance dégagée précédemment par Sasaki et Burstein [Sasaki et Burstein, 1996] puis Hong et Nagumo [Hong et Nagumo, 1997] lors d'études sur des aciers 304L en milieu 0.6M NaCl. Les résultats montrent que plus grande est la rugosité de surface de l'échantillon, plus bas sera le potentiel de piquuration, potentiel auquel des piqûres métastables commencent à se former à la surface du matériau. La figure 1.12 montre l'évolution du potentiel de piquuration en fonction de la granulométrie du papier utilisé pour polir l'échantillon. A titre d'exemple,

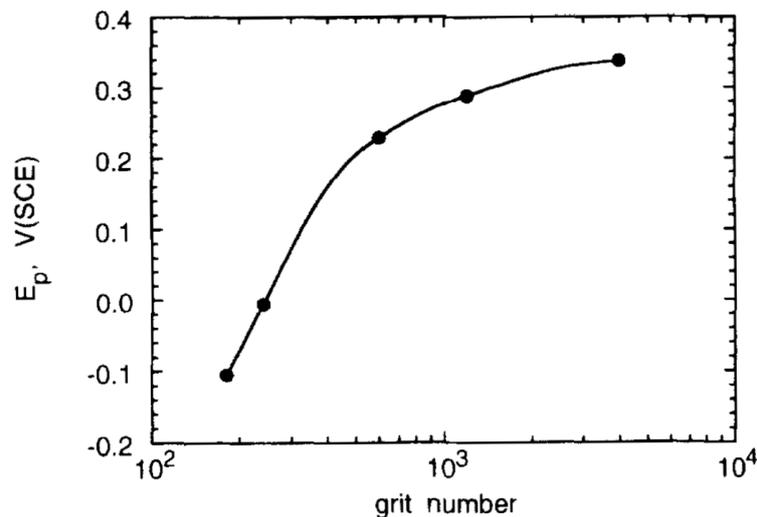
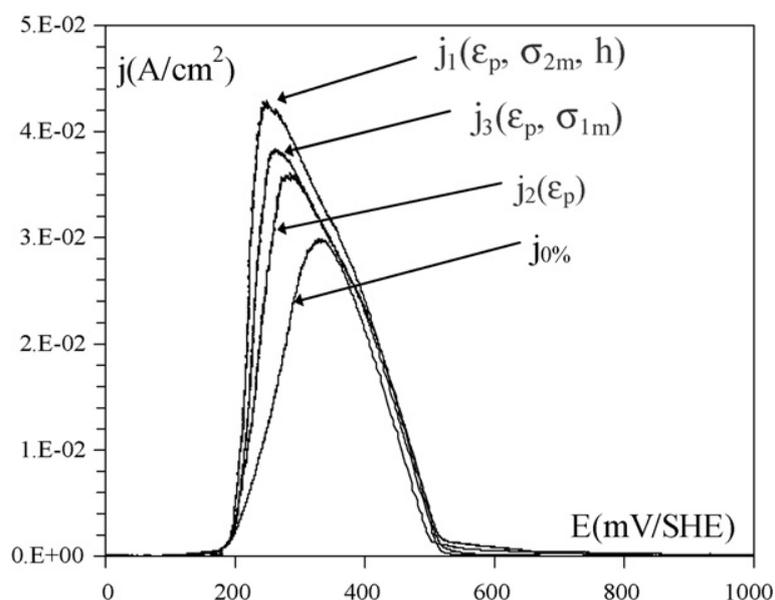


Figure 1.12 : Evolution du potentiel de piquuration en fonction de la granulométrie du papier utilisé pour polir les échantillons [Sasaki et Burstein, 1996]

ces études ont aussi démontré sur du cuivre, que s'y l'on augmente la rugosité de 16nm à 275nm, ce qui correspond à une réduction de 5% de l'énergie d'extraction des électrons, on obtient une augmentation de la vitesse de corrosion de 200%. Plus récemment Large et collaborateurs [Large *et al.*, 2007] ont mis au point des essais in situ qui développent une déformation plastique à l'origine d'une rugosité liée à l'émergence des bandes de glissement dans le cas du système modèle nickel en milieu  $H_2SO_4$ . Ils montrent que l'effet de ce facteur est beaucoup plus significatif que celui de la pression hydrostatique ou de la densité et la distribution des dislocations, abordés précédemment. En effet, pour 5.8% de



**Figure 1.13 :** Courbes de polarisations à 0% et 5.8% de déformation pour différent états de surfaces et de contraintes [Large, 2007]

déformation plastique, ceux-ci observent une augmentation significative de la densité de courant  $j_1$  en comparaison avec une densité de courant  $j_2$  pour état mécanique similaire, mais dont la surface est repolie après déformation (Figure 1.13). Par conséquent, ces résultats montrent que la rugosité de surface favorise le processus de dissolution en relation avec l'état électronique de la surface.

Les différentes études présentées précédemment nous montrent qu'il est indispensable

de tenir compte des effets de l'état mécanique sur réactivité de surface des métaux CFC en milieu aqueux. En effet, nous avons pu observer que les effets possibles peuvent se manifester de manière très marquée. Que ce soient la densité et la distribution des dislocations, le champ élastique ou encore la rugosité de surface, chacun de ces effets apporte une contribution. Il est primordial de ne pas les négliger pour comprendre les interactions entre processus de corrosion et comportement mécanique des métaux.

## 1.4 Accélération du fluage assistée par la dissolution anodique

La plupart des modèles qualitatifs présentés dans ce chapitre justifient la fragilisation par une interaction dissolution-plasticité. Toutefois, l'influence exacte de la dissolution sur la mobilité des dislocations reste controversée et demanderait encore la mise en oeuvre et l'interprétation d'essais plus spécifiques. En 1983, Revie [Revie, 1983] a effectué une synthèse de la plupart des études significatives portant sur l'influence de la dissolution anodique sur la déformation plastique des métaux, un phénomène caractéristique de ces interactions. Il conclut que, tenant compte de la pluralité des variables entrant en jeu lors de ce phénomène, il est difficile de donner une explication. Dans cette partie nous allons voir, au travers de quelques exemples, que ces interactions corrosion-déformation sont primordiales et ont donné naissance à plusieurs hypothèses pour expliquer ces phénomènes.

### 1.4.1 Effet de diffusion de lacunes

Revie et Uhlig [Revie et Uhlig, 1974] étudient l'influence de la dissolution anodique sur le fluage de fils de cuivre pur, polycristallin, plongés dans une solution tampon à  $pH = 3.7$  d'acide acétique (0.45N) et d'acétate de sodium (0.05N). L'appareil de fluage (Figure 1.14) est porté à une contrainte constante de 90 MPa. Après 1h de fluage préalable à potentiel libre, le courant anodique de dissolution ( $0.9mA/cm^2$ ) est appliqué pendant une durée de 40 min.

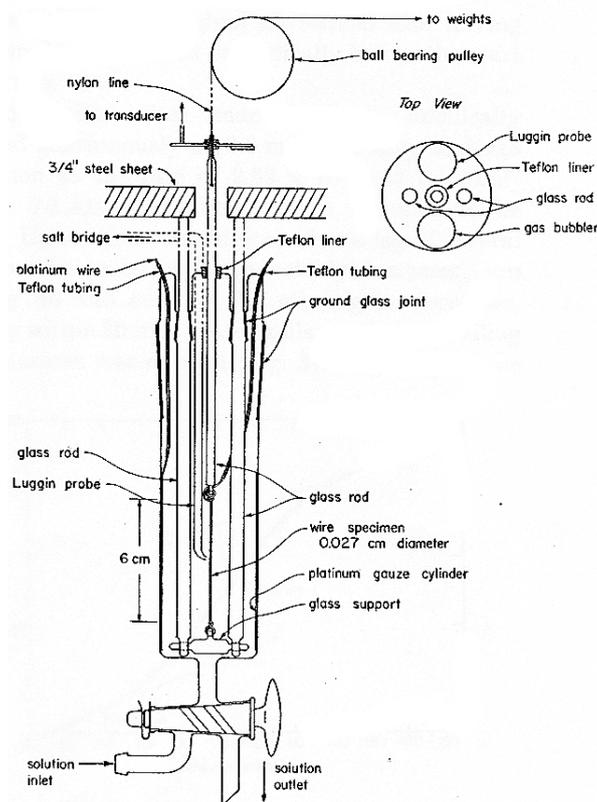


Figure 1.14 : Schéma du montage utilisé par Revie et Uhlig [Revie et Uhlig, 1974]

Lorsque le fil est soumis à la dissolution par application d'une densité de courant anodique, on observe une accélération du fluage par un changement de pente sur la courbe, comme le montre la figure 1.15. On constate également un retard dans la réponse du fluage lors de l'application et de la coupure du courant anodique : ce retard est de quelques minutes après l'application du courant et passe à 30 minutes après la coupure. En l'absence de courant anodique, l'allongement au bout de 40 min est de 0.02 mm. Si l'on applique le courant, l'allongement au bout de 40 min est de 0.14 mm, correspondant à une augmentation d'allongement d'environ 600% pendant cette durée. D'après Uhlig et Revie, le retard de la réponse du fluage lors de l'application et de la coupure du courant est dû à un mécanisme de diffusion. La dissolution à la surface du métal par application d'une densité de courant anodique induit une sursaturation de lacunes en sous-couche à la surface du matériau, particulièrement des bilacunes. Selon les auteurs, ces bilacunes diffusent dans le

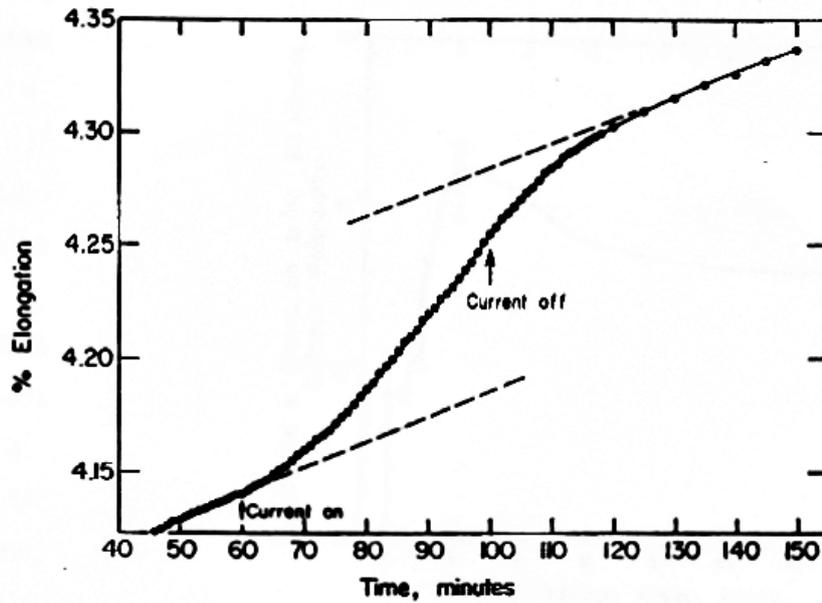


Figure 1.15 : Effet d'une polarisation anodique sur la vitesse de fluage du cuivre [Revie et Uhlig, 1974]

métal favorisant le mécanisme de montée des dislocations près de la surface, et facilitent ainsi le glissement des dislocations autour des barrières empêchant la déformation plastique; ce qui atténue l'écrouissage, et par conséquent, augmente la vitesse de fluage. Le décalage dans le temps entre la coupure du courant de dissolution et le retour à la vitesse initiale du fluage correspond, selon eux, au temps nécessaire pour annihiler les bilacunes par le mécanisme de montée des dislocations. Ce mécanisme de diffusion proposé est mis en évidence par le fait que le phénomène est d'autant plus important que la taille des grains est grande. En effet, ils observent une amplification du phénomène dès lors que l'on augmente la taille des grains, diminuant ainsi le nombre de joints de grains pouvant jouer le rôle de pièges de diffusion pour les bilacunes. Les travaux préalables de Pickerring et Wagner [Pickerring et Wagner, 1967] sur l'alliage Cu-Au montrent que les lacunes, spécialement les bilacunes, qui diffusent plus rapidement que les simples lacunes, sont créées lorsque l'alliage Cu-Au subit une dissolution sélective de Cu dans une solution électrolytique. Les bilacunes diffusant vers le coeur de l'alliage entraînent une diffusion inverse des atomes de Cu à la surface de l'alliage. Un mécanisme similaire est avancé par Revie

[Revie et Uhlig, 1972] dans le cas de la dezincification avec une dissolution préférentielle du zinc dans le laiton.

### 1.4.2 Effet de perte de section

Les interprétations de Van der Wekken [Van Der Wekken, 1977] sur l'accélération du fluage lors de la dissolution anodique sont basées sur deux axes principaux. Il évalue dans un premier temps la relation entre la température et la durée du décalage de la réponse du fluage lors de l'application et de la coupure du courant anodique de dissolution, puisque, selon Revie et Uhlig, le retard de la réponse est dû à un mécanisme de diffusion, un phénomène thermiquement activé. Les conditions expérimentales et le dispositif sont les mêmes que pour les expériences de Revie et Uhlig, à l'exception de l'utilisation des monocristaux  $\langle 100 \rangle$  pour des essais en température et de l'utilisation, pour les polycristaux et monocristaux, d'un dispositif qui permet de maintenir la contrainte constante en baissant la charge en fonction de la diminution de la section (figure 1.16). Les échantillons

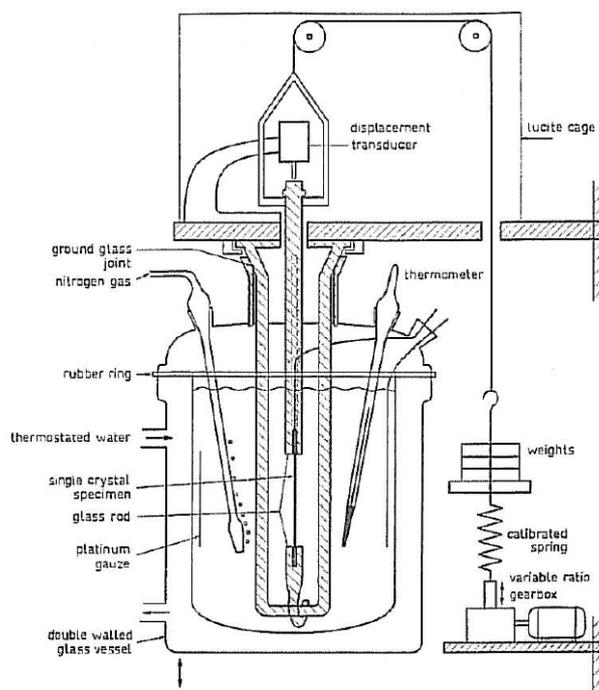


Figure 1.16 : Schéma du montage utilisé par Van Der Wekken [Van Der Wekken, 1977]

1.4. Accélération du fluage assistée par la dissolution anodique

sont soumis à des séries successives de 160 min pendant lesquelles le courant anodique de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  est alternativement appliqué et coupé. Van der Wekken constate que les valeurs

$T(^{\circ}\text{C})$	Transition at beginning of a 160 min test interval ( $r$ corresponds to $I = 1\text{ mA}$ $i \approx 1.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ )	$\dot{\epsilon}_b$ ( $10^{-6}/\text{min}$ )	$\dot{\epsilon}_e$ ( $10^{-6}/\text{min}$ )	$f = \frac{\dot{\epsilon}_e}{\dot{\epsilon}_b}$	$\theta(\text{min})$
10.0	$i \rightarrow 0$	1.1	0.096	1/12.8	28
	$0 \rightarrow i$	0.096	1.2	14	28
	$i \rightarrow 0$	1.2	0.096	1/12.5	32
20.3	$i \rightarrow 0$	1.65	0.25	1/6.6	34
	$0 \rightarrow i$	0.25	2.1	8.4	48
	$i \rightarrow 0$	2.1	0.3	1/7	34
30.8	$0 \rightarrow i$	0.3	2.7	9	46
	$i \rightarrow 0$	2.7	0.34	1/8	45
	$0 \rightarrow i$	0.34	3.1	9.1	38
41.2	$0 \rightarrow i$	0.3	4.1	13.7	60
	$i \rightarrow 0$	4.1	0.5	1/8.2	40
	$0 \rightarrow i$	0.5	4.4	8.8	40

**Figure 1.17 :** Réponse en fluage d'un fil monocristallin  $\langle 100 \rangle$  à charge constante sous polarisation anodique à différentes températures ( $r = 0.5\text{mm}$  ;  $\sigma = 4\text{kgf}/\text{mm}^2$  ;  $i = 1.1\text{mA}/\text{cm}^2$  [Van Der Wekken, 1977])

de retard lors de l'application et de la coupure du courant ne varient pas de façon significative lorsque la température augmente. Pour l'auteur, si le retard de la réponse du fluage était basé sur la diffusion des bilacunes, on pourrait s'attendre à ce que le mécanisme soit plus rapide pour les températures les plus élevées. Il estime un retard environ 40 fois plus important à  $40^{\circ}\text{C}$  qu'à  $10^{\circ}\text{C}$ , compte tenu du fait que l'énergie de migration des bilacunes est de  $0.7\text{ eV}$ . Or, celui-ci ne constate pas un écart de cet ordre de grandeur. Il conclut que le mécanisme de diffusion ne peut pas être une explication du retard. De plus, il met en oeuvre des essais où il maintient la contrainte constante en compensant la diminution de la section par la baisse de la charge. Dès lors, l'effet de l'accélération du fluage par la dissolution anodique n'existe plus.

Dans un second temps, il propose un modèle qualitatif du rôle de la réduction de section de l'échantillon sur le fluage pendant la dissolution anodique. Pour un échantillon cylindrique, la quantité de métal dissoute  $dm$  par unité de longueur pendant un temps  $dt$  est

donnée par la loi de Faraday :

$$dm = 2\pi r \frac{M}{zF} i dt \quad (1.14)$$

Avec

$r$  : le rayon de l'échantillon

$M$  : la masse molaire

$z$  : la valence de l'ion dissout du métal

$F$  : la constante de Faraday

$i$  : la densité de courant anodique

Et la perte de section  $dA$  correspondante à  $dm$  dissoute est :

$$dA = -\frac{dm}{\rho} \quad (1.15)$$

$\rho$  : densité du métal

La variation de contrainte correspondant à  $dA$  est :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dA}{A} \quad (1.16)$$

En combinant on obtient :

$$d\sigma = ci dt \quad (1.17)$$

avec

$$c = \frac{2\sigma V_M}{r zF} \quad (1.18)$$

et  $V_m = \frac{M}{\rho}$  : volume molaire du métal.

Par ailleurs, Lichtman et collaborateurs [Lichtman *et al.*, 1964] proposent, en première approximation, une expression linéaire de  $d\sigma$  pour le fluage des monocristaux comme suit :

$$d\sigma = \lambda d\varepsilon + \eta d\dot{\varepsilon} - \kappa dt \quad (1.19)$$

avec :  $\varepsilon$  : la déformation

$\lambda = d\sigma/d\varepsilon$  : le coefficient d'écrouissage

$\eta = d\sigma/d\dot{\varepsilon}$  : le coefficient de viscosité

$\kappa = d\sigma/dt$  : le coefficient de restauration A contrainte constante,  $d\sigma = 0$ , l'équation 1.19 devient :

$$\lambda d\varepsilon + \eta d\dot{\varepsilon} - \kappa dt = 0 \quad (1.20)$$

Pour de faibles intervalles, l'équation peut être appliquée au fluage des polycristaux. En intégrant l'équation (1.20), la réponse du fluage sous une contrainte constante est donnée par :

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_1 t + \theta(\dot{\varepsilon}_0 - \dot{\varepsilon}_1) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right) \quad (1.21)$$

Pour la constante de temps  $\theta = \eta/\lambda$ , la vitesse initiale de fluage est  $\dot{\varepsilon}_0 = \sigma/\eta$  et  $\dot{\varepsilon}_1 = \kappa/\lambda$  est la vitesse de fluage secondaire, indépendante de la valeur de la contrainte. Pendant la dissolution anodique à force constante, l'effet de l'augmentation de la contrainte sur l'accélération du fluage peut être pris en compte en substituant l'équation (1.17) dans l'équation (1.20), on a alors :

$$\lambda d\varepsilon + \eta d\dot{\varepsilon} - (\kappa + ci)dt = 0 \quad (1.22)$$

Le courant anodique est appliqué pendant le fluage secondaire à un temps  $t_1$ , correspondant à une déformation  $\varepsilon_1$  et à une vitesse de déformation constante  $\dot{\varepsilon}_1$  ; ce qui donne une solution  $\varepsilon$  à l'équation (1.22) :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \dot{\varepsilon}_2(t - t_1) + \theta(\dot{\varepsilon}_1 - \dot{\varepsilon}_2) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t - t_1}{\theta}\right) \right) \quad (1.23)$$

Où  $\theta = \eta/\lambda$ ,  $\dot{\varepsilon}_1 = \kappa/\lambda$  et  $\dot{\varepsilon}_2 = \frac{\kappa+ci}{\lambda}$ . A  $t = t_2$  et  $t_2 - t_1 \gg \theta$  la vitesse de fluage peut être considérée comme constante et la vitesse de fluage  $\dot{\varepsilon}_2$  est supérieure à  $\dot{\varepsilon}_1$  d'un facteur  $f = \frac{\kappa+ci}{\kappa}$ . L'équation (1.23) peut être obtenue en remplaçant le coefficient de restauration  $\kappa$  dans l'équation (1.20) par  $\kappa + ci$ . Or le fluage secondaire peut être décrit comme un équilibre entre les mécanismes d'écrouissage et de restauration. Par conséquent, l'effet de

la dissolution anodique, pendant cette période, peut être considéré comme équivalent à un taux de restauration plus grand : la vitesse de fluage pendant la dissolution est augmentée d'un facteur  $f = \frac{\kappa+ci}{\kappa}$ , suite à une diminution de section et donc à une augmentation de contrainte à vitesse constante. D'après Van der Wekken, c'est ce qui se passe en pratique, car les vitesses de fluage secondaire ne sont pas indépendantes du niveau de contrainte, bien que la théorie prédise le contraire (équation (1.20)). Ainsi, l'accélération du fluage observée lors de la dissolution anodique à force constante est essentiellement la réponse à une augmentation à taux constant de la contrainte proportionnelle à la diminution de la section de l'échantillon. Ce modèle permet également de prédire un régime transitoire entre les deux modes stationnaires de fluage, transitoire dont la durée explique l'effet "retard" interprété en termes de temps de diffusion de bilacunes par Revie.

### 1.4.3 Interactions lacunes-dislocations

#### Affaiblissement des jonctions en volume

Kramer [Kramer, 1964] a constaté une diminution de l'énergie d'activation pour la déformation plastique en testant plusieurs systèmes matériau-milieu tels que l'aluminium dans une solution alcool méthylique-acide nitrique ou encore l'or en solution aqua regia à 3°C, dans des conditions de dissolution. Ces études montrent qu'il existe une corrélation entre la diminution de l'énergie d'activation et la vitesse de dissolution du métal. Meletis [Meletis *et al.*, 1992] propose une interprétation à ce phénomène basée sur les précédentes proposition de Forty [Forty, 1959] et Jones [Jones, 1985]. Les lacunes produites par la dissolution anodique aux marches de glissement [Staehele, 1971] sont injectées dans le métal et interagissent avec les dislocations dans la zone de fissuration qui subséquentment vont voir leur arrangement modifié. Les interactions lacunes-dislocations ont été traitées à plusieurs reprises [Bullough et Newman, 1970; Doyama et Cotterill, 1968; Balluffi et Granato, 1979], à la fois dans la maille, autour du coeur de la dislocation, et dans la région du coeur consistant en une étroite zone où le réseau atomique est distordu. Les auteurs s'accordent sur le fait que l'énergie de migration des lacunes est positive et varie de

0.2 eV à 0.7 eV [Pickering et Wagner, 1967] dans les deux régions citées. Cela présente un intérêt particulier dans la mesure où ces valeurs indiquent que les lacunes peuvent migrer plus facilement vers la région de coeur de la dislocation. Ainsi, l'incorporation de lacunes dans les plans des dislocations et dans les régions de coeur, faciliterait et augmenterait l'activité des dislocations qui en retour causeraient un relâchement local de la contrainte [Meletis *et al.*, 1992]. L'augmentation de la mobilité des dislocations s'explique donc par le fait que les lacunes facilitent (moins d'énergie requise) la montée et le glissement des dislocations autour des obstacles de la forêt ou encore des barrières de Lomer-Cottrell.

### **Augmentation de la densité de dislocation en surface**

Meletis et ses collaborateurs ont également traité un autre aspect : l'augmentation de la densité de dislocations dans la zone proche de la surface. Les lacunes qui ont interagi avec les dislocations tendent à favoriser un arrangement coplanaire de celles-ci. Ceci peut être envisagé par un mécanisme d'annihilation des intersections dislocation - dislocation et des crans de dislocations par les lacunes. En effet, ces sites peuvent agir comme des sites où disparaissent les lacunes par absorption. L'apport continu de lacunes dans ces sites est dû à la sursaturation de lacunes produites en sous-surface par la dissolution. Ainsi l'injection de lacunes et leur interaction avec les dislocations généreraient une grande densité de dislocations en subsurface [Kramer, 1964; Kaufman et Fink, 1988; Kasul *et al.*, 1990].

### **Fluage-montée des dislocations**

Gu et collaborateurs [Gu *et al.*, 1994] se sont intéressés à l'effet d'accélération du fluage en condition de dissolution anodique pour des échantillons massifs de CuZn en milieu tampon à  $pH = 3.7$  d'acide acétique (0.45N) et d'acétate de sodium (0.05N). Selon ces auteurs, la dissolution du métal va générer une sursaturation de lacunes en sous-surface. Une diffusion directionnelle des lacunes au joint de grains sous contrainte peut provoquer du fluage-diffusion. De plus, la sursaturation de lacunes générée par la dissolution anodique

peut diffuser vers les dislocations isolées, résultant en une autre forme de fluage-diffusion. Ces deux types de fluage-diffusion peuvent être calculés de manière quantitative. Nous nous intéressons ici au deuxième type de fluage diffusion énoncé par les auteurs. La vitesse de fluage résultant de la montée des dislocations induite par la diffusion des lacunes en sursaturations peut être calculée. Selon Hirth [Hirth, 1982], la déformation induite par la montée des dislocations coin est  $d\epsilon/dt = \rho bv$ , où  $\rho$  est la densité de dislocations mobiles,  $v$  la vitesse de diffusion des lacunes en sursaturation après que la concentration en lacunes ait atteint une valeur stable :

$$v = \frac{2\pi D_s}{b \ln(R/b)} \times \left( \frac{\Delta C}{C_0} \right) \quad (1.24)$$

où  $D_s$  est le coefficient de diffusion des lacunes,  $b$  le vecteur de burgers,  $2R$  la distance moyenne entre dislocations et  $C_0$  la concentration initiale de lacunes à contrainte  $\sigma$  :

$$C_0 = \exp\left(-\frac{U_f - \Delta ST}{KT}\right) \times \exp\left(\frac{\sigma b^3}{KT}\right) \quad (1.25)$$

$\Delta C$  est la concentration de lacunes résultant de la polarisation anodique, qui peut être calculée :

$$\Delta C = \frac{\Delta n^*}{n} = \frac{2\pi r L \alpha N \Delta t i}{Fz} \div \left( \frac{\pi r^2 L d N}{M} \right) = \frac{2\alpha M \Delta t i}{Fz r d} \quad (1.26)$$

avec  $m$  la masse molaire et  $d$  la densité du métal. Par conséquent, la vitesse de fluage résultant de la montée des dislocations induit par la sursaturation de lacunes est :

$$\left( \frac{d\epsilon}{dt} \right)^* = \rho bv = \frac{4\pi p \alpha M D_s \Delta t}{d C_0 F z \ln(R/b)} \times \left( \frac{i}{r} \right) \quad (1.27)$$

Considérons que le rapport de l'aire occupée par la sursaturation de lacunes et la section de l'éprouvette est  $2\Delta r/r$ , la vitesse de fluage de l'éprouvette résultant de la montée des dislocations induite par la sursaturation de lacunes peut alors s'écrire :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \left( \frac{d\epsilon}{dt} \right)^* \times \left( \frac{2\Delta r}{r} \right) = A \frac{i}{r^2} \quad (1.28)$$

avec  $A = \frac{8\pi\rho\alpha MD_s \Delta t \Delta r}{dC_0 F z \ln(R/b)}$ . Selon les auteurs, les vitesses de fluage calculées sont en parfait accord avec les vitesses de fluage mesurées lors de leurs essais.

Nous avons pu voir qu'il existe de nombreuses études traitant du phénomène d'accélération du fluage assistée par la dissolution anodique. En effet, alors que certains expliquent ce phénomène par un mécanisme de diffusion de lacunes, d'autres y voient un simple effet de perte de section. Mécanisme volumique, surfacique, diffusion de bilacunes en volume, plusieurs explications sont envisagées, mais aucune ne fait l'unanimité.

## Conclusion

Les études présentées montrent que la modélisation de la fragilisation par corrosion sous contrainte ne peut faire abstraction d'un ou plusieurs mécanismes d'interactions dissolution - plasticité. Il est évident que la quantification des modèles faisant intervenir ces mécanismes passe par la quantification de ceux-ci. La multitude des modèles et des études présentées laissent entrevoir la difficulté de la compréhension des interactions entre la dissolution et la plasticité dans les métaux CFC. On voit qu'aucun des modèles précités ne peut servir de modèle unifié de corrosion sous contrainte. En effet, la diversité des paramètres et des systèmes possibles rend l'étude de ce phénomène très complexe. D'une part les modèles dits "quantitatifs" mettent en jeu des paramètres qui sont intrinsèquement dépendants des conditions expérimentales et du système matériau-milieu. Certes, ils permettent de prédire la vitesse de propagation d'une fissure amorcée, mais en aucun cas ils ne permettent la prédiction de l'amorçage. D'autre part, les modèles dits "qualitatifs" proposent de nouveaux concepts comme la propagation discontinue, la rupture par clivage. Cependant, ces derniers résultent de l'observation détaillée du phénomène. Par exemple, les observations fractographiques précises ont permis de proposer le concept de micro-clivage. La détermination précise de la relation qui existe entre d'une part les mécanismes connus que sont le clivage des matériaux CFC à l'ambiante, le rôle des dislocations dans la plasticité et d'autre part, la dissolution ainsi que la formation des films passifs

constitue l'étape ultime et nécessaire sur la voie de la quantification. Nous l'avons vu, de nombreux travaux ont été menés par le passé dans ce domaine, cependant les mécanismes dégagés ont suscité et suscitent encore de nombreuses interrogations. Dans ce travail de thèse nous proposons de mettre en oeuvre des techniques classiques (essais mécaniques sur éprouvettes massives monocristallines et polycristallines) afin d'évaluer ces effets d'interactions en interprétant les données macroscopiques en terme de mécanismes locaux. Pour cela, nous nous intéresserons à l'effet d'accélération du fluage assistée par la dissolution anodique.

Le chapitre suivant détaille les techniques expérimentales mises en oeuvre.

# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

## **Introduction**

Ce chapitre est dédié aux techniques expérimentales utilisées dans notre étude. Notre approche se distingue par l'utilisation systématique d'éprouvettes massives de cuivre monocristallin sollicitées en fluage et en condition de dissolution anodique. Ce type d'échantillons nous permet de contrôler les systèmes de glissements activés lors de la déformation.

Le couple matériau-milieu utilisé est décrit dans ce chapitre. Il s'agit du cuivre mono et polycristallin en milieu acide acétique - acétate de sodium sollicité en fluage, sous courant anodique imposé. Ce couple a été choisi en raison de l'expérience précédemment acquise sur son comportement lors des études portant sur les interactions dissolution-plasticité dans les alliages CFC. Ce système à l'avantage de mettre en exergue les effets de l'environnement sur la plasticité, tout en s'affranchissant des effets de dissolution-repassivation. En effet, dans les conditions choisies, la formation d'un film passif n'est pas attendue.

Tout d'abord, nous présentons le matériau utilisé au niveau microstructural et au niveau des propriétés électrochimiques. Puis, nous revenons sur le comportement mécanique du cuivre mono et polycristallin en traction et en fluage à l'air. Nous détaillons ensuite le montage ainsi que les conditions et la méthodologie expérimentale utilisée. Enfin, dans la dernière partie, nous présentons quelques techniques de caractérisation qui ont été prépondérantes dans le cadre de ce travail, et qui permettent d'obtenir des informations nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu.

## **2.1 Cuivre pur en milieu acide sous courant anodique imposé**

### **2.1.1 Cuivre OFHC polycristallin**

Le matériau étudié est un cuivre polycristallin OFHC (Oxygen Free High Conductivity) de haute pureté (99.99%). Ce matériau nous a été livré par Tréfinmétaux S.A. sous

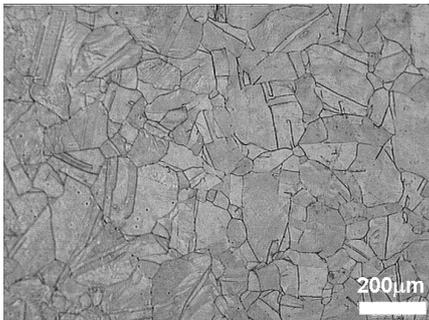
forme de barres cylindriques écrouies (3/4 dur) de 20mm de diamètre et de 3m de longueur. Les résultats des analyses de composition concernant les éléments qui peuvent modifier les propriétés mécaniques et électrochimiques du matériau sont consignés dans le tableau 2.1 :

Elément	O	S	Sb	As	P
Concentration massique (ppm)	<10	<10	<100	<10	100

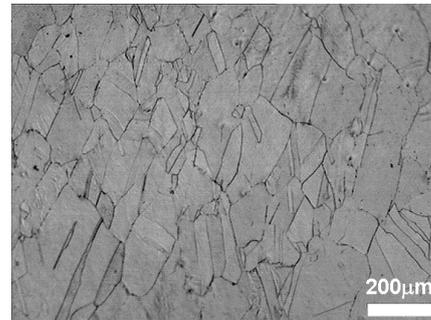
**Tableau 2.1 :** *Composition chimique du cuivre OFHC*

### 2.1.1.1 Etat brut

La figure 2.1 présente les micrographies obtenues sur les échantillons de cuivre à l'état brut de réception, après un polissage mécanique (jusqu'au P4000) suivi d'un polissage électrolytique (solution Electrolyte D2 Struers sous 20V, pendant 20s). La microstructure des grains est révélée ensuite par attaque chimique d'une solution composée de 3.5g  $FeCl_3$  + 25mL  $HCl$  + 75mL  $C_2H_5OH$  pendant 5s.



(a) Coupe transversale



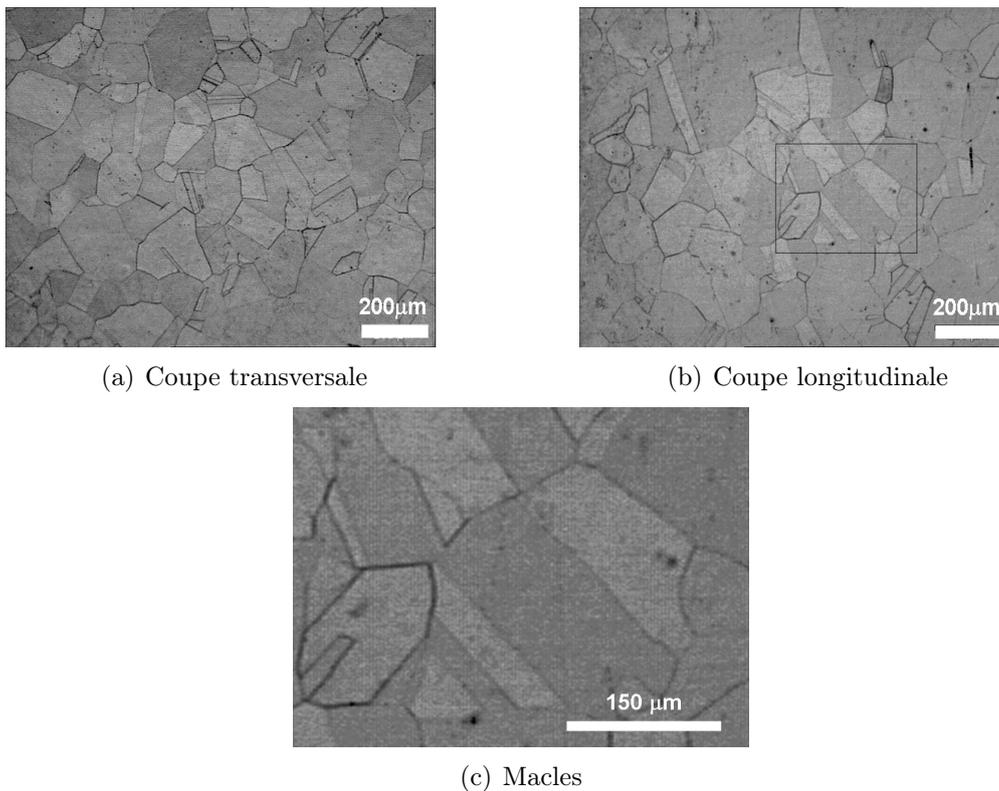
(b) Coupe longitudinale

**Figure 2.1 :** *Microstructure du cuivre brut de réception*

Pour ces échantillons, l'analyse d'image donne une taille de moyenne de grain de 100 $\mu m$ . La microstructure du matériau est formée de grains légèrement allongés dans le sens long. Notons la présence de macles à l'état brut de réception.

### 2.1.1.2 Etat recuit

Un traitement thermique d'une heure à 800°C, sous ampoule ( $P_{Ar} = 1atm$ ), est effectué sur chaque éprouvette. Cette opération vise à restaurer et recristalliser le matériau. Elle permet également au matériau de libérer d'éventuelles contraintes résiduelles liées à l'usinage mécanique des éprouvettes.



**Figure 2.2 :** *Microstructure du cuivre après traitement thermique*

Après traitement thermique, la microstructure du matériau est formée de grains équiaxes. La taille moyenne de grain obtenue par analyse d'image est de 200µm (Figure 2.2). Le cuivre présente une faible énergie de défaut d'empilement  $\Gamma = 45mJ.m^{-2}$  [Couzinié *et al.*, 2005]. Ceci favorise la formation de macles, par déformation ou par traitement thermique. Ces macles de traitement thermique sont ainsi très présentes dans la microstructure, sous forme de larges bandes à l'intérieur des grains, comme le montre la figure 2.2.

## 2.1.2 Cuivre OFHC monocristallin

Une grande partie du présent travail est réalisée sur des monocristaux de cuivre. Ils constituent un matériau modèle pour lequel les mécanismes de déformation sont plus commodes à étudier. En utilisant des monocristaux, nous maîtrisons les conditions de glissement d'une orientation à l'autre. Cela nous intéresse tout particulièrement pour comprendre l'influence de ce paramètre en corrosion et CSC. Les orientations cristallographiques choisies, sont  $\langle 011 \rangle$ ,  $\langle 149 \rangle$  et  $\langle 153 \rangle$  (figure 2.3). Nous reviendrons plus en détails sur le choix de ces différentes orientations dans le chapitre suivant.

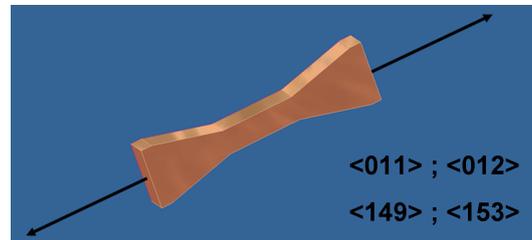


Figure 2.3 : Orientation des monocristaux selon l'axe de traction

### Méthode de fabrication

Les monocristaux sont réalisés par solidification dirigée en nacelle horizontale [Boos *et al.*, 1971] au laboratoire des métaux purs du centre SMS de l'ENSMSE. Le principe est présenté ci dessous (voir figure 2.4) :

- L'orientation cristallographique du germe est déterminée par diffraction des rayons X en utilisant la technique de Laue en retour qui donne une précision de l'ordre du degré.
- Le germe est scellé dans une position désirée, en tête de nacelle à côté du barreau polycristallin. C'est grâce à l'orientation du germe et à la désorientation imposée au scellement, que l'on peut imposer une croissance cristalline contrôlée.
- L'ensemble germe-barreau-nacelle est placé dans un four. Grâce à un enroulement en molybdène, on effectue une montée en température sous vide ( $10^{-5}$  Torr) jusqu'à

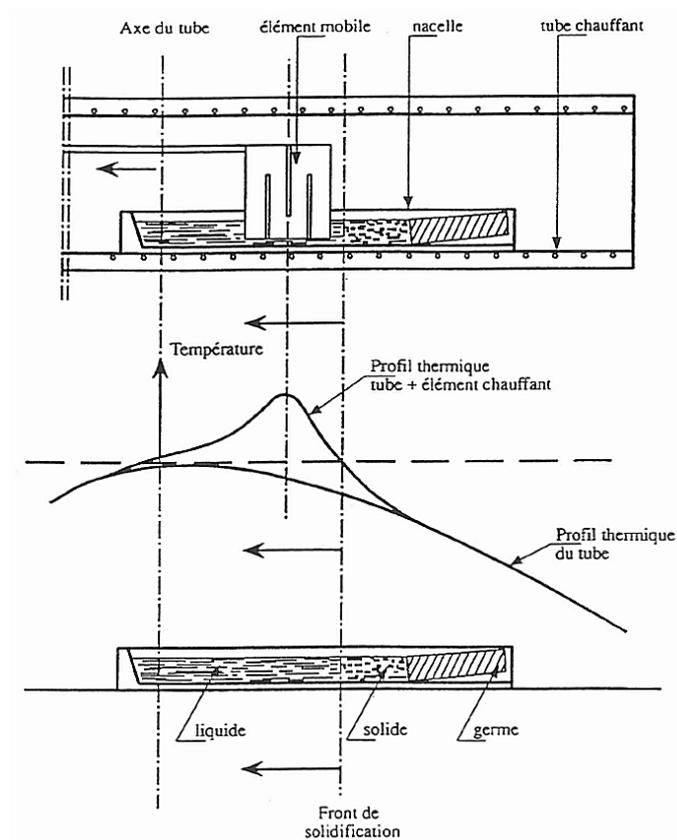


Figure 2.4 : Profil thermique du four de fabrication des monocristaux

une température proche de la fusion.

- Le barreau est fondu à l'aide d'un anneau chauffant mobile situé à l'intérieur de l'enroulement. La fusion a lieu jusqu'au niveau du germe de façon à réaliser la soudure entre le germe et le métal liquide.
- Les puissances dissipées dans l'enroulement et l'anneau sont réglées de manière à rendre solidaire le front de solidification et l'anneau mobile.
- La vitesse de déplacement de l'anneau fixe la vitesse de solidification :  $1,5\text{mm/h}$ . Cette vitesse permet d'obtenir des barreaux monocristallins sur une longueur d'environ  $10\text{cm}$  (largeur  $20\text{mm}$ , hauteur  $15\text{mm}$ ).
- Une fois le barreau monocristallin obtenu, nous vérifions par diffraction que la direction de croissance a bien été respectée.

### 2.1.3 Milieu, électrochimie

Pour les essais en milieu électrochimique nous utilisons une solution tampon d'acide acétique (0.45M) et d'acétate de sodium (0.05M) à pH= 3,7. Nous avons choisi d'utiliser ce type de solution pour trois raisons. La première tient au fait que ce soit une solution tampon. En effet, cette propriété permet de s'affranchir d'une possible variation de pH au cours des essais de dissolution anodique du cuivre. Ensuite, nous nous situons dans un domaine de pH dans lequel aucun film passif ne se forme (figure 2.5). Ainsi, nous limitons le nombre de phénomènes électrochimiques se produisant à l'interface matériau - milieu lors de la dissolution. Enfin, en utilisant ce type de solution, nous nous replaçons dans des conditions similaires aux expériences historiques présentées au chapitre précédent. La préparation de cette solution est détaillée par les auteurs mentionnés précédemment [Revie et Uhlig, 1974; Van Der Wekken, 1977; Kramer, 1963].

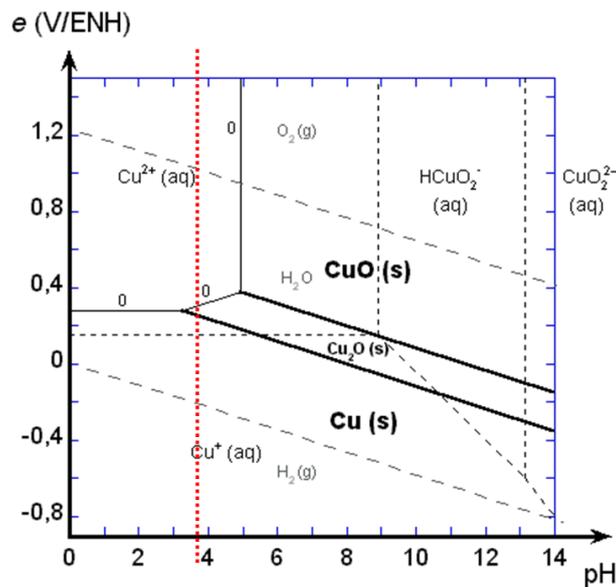


Figure 2.5 : Diagramme de pourbaix du cuivre

Les courbes de polarisation décrivent le comportement électrochimique du matériau dans l'électrolyte. Ces courbes intensité-potentiel sont obtenues en effectuant un balayage en potentiel de  $-1500\text{mV}$  à  $+1500\text{mV}$  avec une vitesse de balayage de  $0.25\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette

vitesse est suffisamment faible pour permettre d'observer les réactions dont la cinétique est lente et d'approcher des conditions stationnaires. La polarisation est réalisée à l'aide d'un montage classique à trois électrodes (voir figure 2.6).

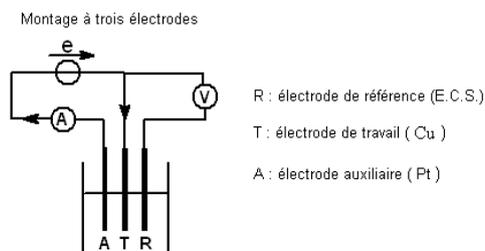


Figure 2.6 : Schéma du montage à trois électrodes

Les courbes de polarisation sont représentées sur la figure 2.7 dans le cas d'un milieu électrochimique aéré et dans le cas d'un milieu désaéré.

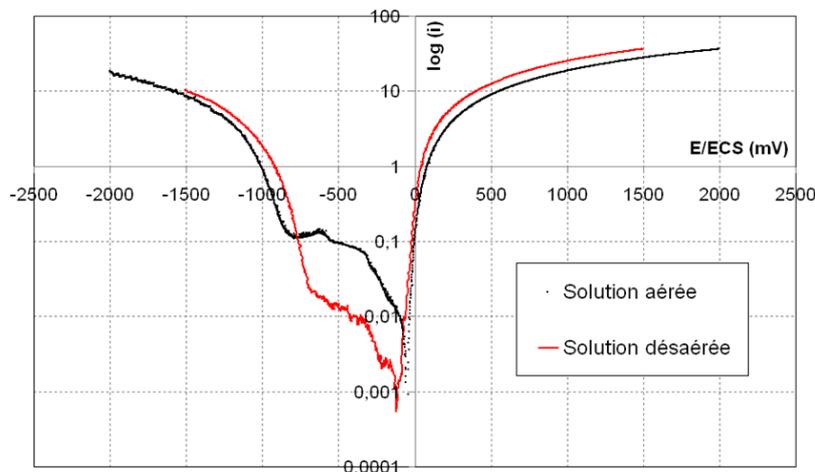


Figure 2.7 : Courbe de polarisation du cuivre polycristallin en milieu acide acétique - acétate de sodium à  $pH = 3,7$ . On vérifie l'absence de palier de passivité sur la branche anodique

D'après ces courbes, nous obtenons les valeurs suivantes de potentiel de corrosion :

- En milieu aéré :  $E_{corr} = -45mV/ECS$
- En milieu désaéré :  $E_{corr} = -109mV/ECS$

Notons qu'en milieu électrochimique désaéré, la réduction d'oxygène et d'hydrogène dans la branche cathodique provoque une diminution de la densité de courant. Ces résultats montrent que la présence, ou l'absence, d'oxygène n'influence pas la branche anodique des courbes de polarisation. Ainsi, dans le cadre de nos travaux, les essais de fluage en condition de dissolution anodique seront effectués en milieu électrochimique aéré.

## 2.2 Essais mécaniques

### 2.2.1 Eprouvettes et préparation

Plusieurs géométries d'éprouvettes de traction et de fluage (à l'air ou en milieu électrochimique) sont utilisées. Elles diffèrent dans leur géométrie par la manière de les fixer dans les montages. Cependant, la méthode de préparation avant essais est identique pour tous les types d'éprouvettes. Le protocole est le suivant :

- Polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs allant du P320 au P4000 sur chaque face
- Rinçage à l'éthanol dans un bain à ultrasons
- Second polissage mécanique par plusieurs solutions diamantées allant de  $6\mu m$  au quart de micron
- Rinçage à l'éthanol dans un bain à ultrasons à chaque étape
- Polissage électrolytique (solution Electrolyte D2 Struers sous 20V, pendant 20s)
- Pour les polycristaux, traitement thermique d'homogénéisation ( $1h$  à  $800^{\circ}C$  pour restaurer et recristalliser)
- Pour les monocristaux, traitement thermique de relaxation des contraintes résiduelles dues à la découpe des éprouvettes par électroérosion. Celui-ci est composé de trois étapes : une montée en température jusqu'à  $800^{\circ}C$  en  $1h40min$ , un maintien en température ( $1h$  à  $800^{\circ}C$ ) et un temps de descente de  $16h$  garantissant une vitesse de refroidissement de  $50^{\circ}C/h$  jusqu'à la température ambiante
- Bref polissage électrolytique (solution Electrolyte D2 Struers sous 20V, pendant 10s)

pour éliminer les contraintes résiduelles

### Eprouvettes polycristallines de traction

Les éprouvettes à têtes vissées ont été développées dans l'optique de faciliter le montage des essais et d'obtenir un champ de contrainte uniforme dans la partie utile. Leur usinage a été réalisé par tournage à l'atelier de L'ENSMSE. Ces éprouvettes sont représentées sur la figure 2.8.

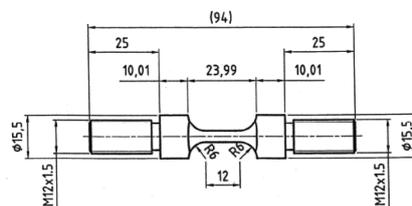


Figure 2.8 : Plan des éprouvettes de traction à têtes vissées

### Eprouvettes polycristallines de fluage

Les éprouvettes de fluage à têtes vissées sont utilisées afin de faciliter le montage des essais et d'obtenir un champ de contrainte uniforme dans la partie utile. Elles possèdent un fût cylindrique de 5mm de diamètre et une longueur utile de 25mm. Leur usinage a été réalisé par tournage au sein de l'atelier de L'ENSMSE. Elles sont représentées sur la figure 2.9.

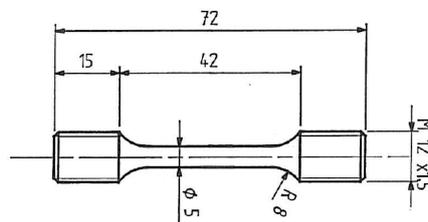
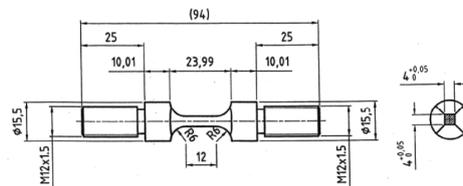


Figure 2.9 : Plan des éprouvettes de fluage à têtes vissées

## Eprouvettes polycristallines de fluage en milieu électrochimique

Les éprouvettes à têtes vissées sont quasiment identiques à celles utilisées pour les essais de traction sur polycristaux. La seule différence réside dans le fait que le fût n'est pas cylindrique mais de section carrée. Leur usinage est, par conséquent, plus complexe du fait de la présence d'un fût de section carrée sur une éprouvette de géométrie initialement cylindrique. L'usinage par tournage, puis fraisage, a été réalisé au sein de l'atelier de l'ENSMSE. Cette géométrie d'éprouvettes est choisie dans le but de se placer dans des conditions similaires à celles utilisées pour les monocristaux.



**Figure 2.10 :** Plan des éprouvettes de fluage en milieu électrochimique, fût carré à têtes vissées

## Eprouvettes monocristallines

Les éprouvettes prismatiques sont celles utilisées le plus couramment dans notre laboratoire pour les essais de CSC. Elles ont des dimensions compactes, ce qui facilite leur réalisation lorsque le matériau d'essai est disponible en faible quantité. Leur géométrie est, de plus, adaptée à la réalisation d'éprouvettes monocristallines. Leur montage est cependant délicat et nécessite l'utilisation d'une clé dynamométrique pour permettre une bonne reproductibilité des essais. La découpe des échantillons a été réalisée par la société Vialette Erosion basée au Chambon-Feugerolles. Ses éprouvettes sont représentées sur la figure 2.11.

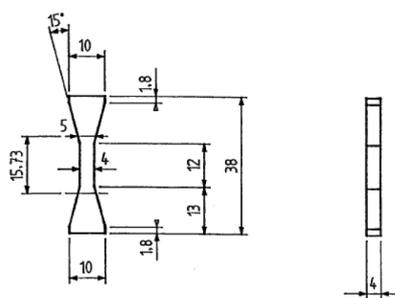


Figure 2.11 : Plan des éprouvettes à géométrie prismatique

## 2.2.2 Essais de traction uniaxiale

Les essais de traction à l'air et à température ambiante des éprouvettes mono et polycristallines sont réalisés à l'aide une machine de traction à bâti 4 colonnes SCHENK, munie d'une électronique INSTRON 8861 et de cellules de force 5 et 100 KN. Cette machine peut être pilotée et programmée soit à l'aide d'un logiciel de commande (FASTTRACK), soit directement à partir du pupitre. Le déplacement est mesuré à l'aide d'un capteur extensométrique placé directement sur le fût de l'éprouvette de traction. La sensibilité du capteur est de  $0.0001\text{mm}$ . Par convention de test, la déformation est calculée par rapport à une longueur utile de  $12\text{mm}$  dans le cas des éprouvettes monocristallines et polycristallines (voir figures 2.8 et 2.11).

### 2.2.2.1 Résultats préliminaires : polycristaux

La figure 2.12 présente les courbes de traction du cuivre polycristallin à l'air et à température ambiante pour différentes vitesses de déformation.

Sur ces courbes, on vérifie que le cuivre polycristallin est extrêmement ductile. La striction, très importante, est de l'ordre de 75%. L'allongement relatif à rupture est proche de 50%. La rupture est de type ductile, à cupules (Figure 2.13). Comme pour de nombreux métaux à structure CFC, la limite d'élasticité est difficile à déterminer. Nous avons mesuré  $Rp_{0.2} = 10\text{MPa}$  et  $R_m \approx 200\text{MPa}$  à température ambiante, ce qui montre que les éprouvettes sont convenablement recuites.

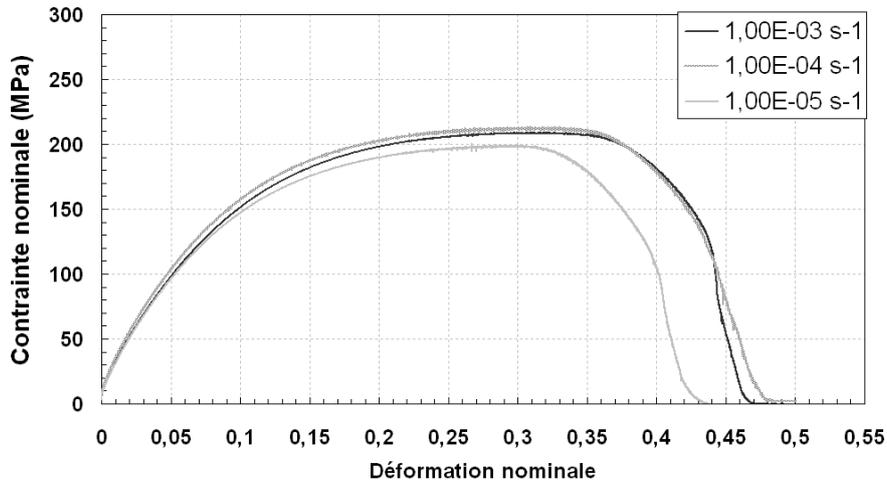


Figure 2.12 : Influence de la vitesse de déformation en traction uniaxiale

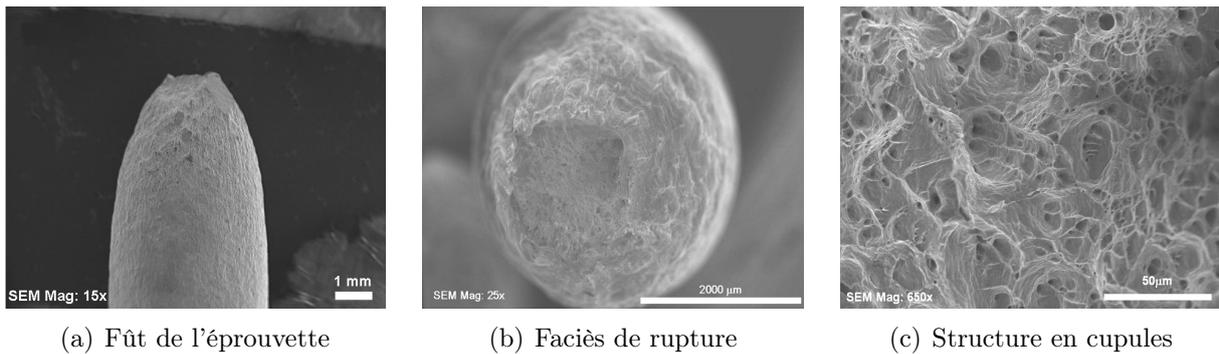


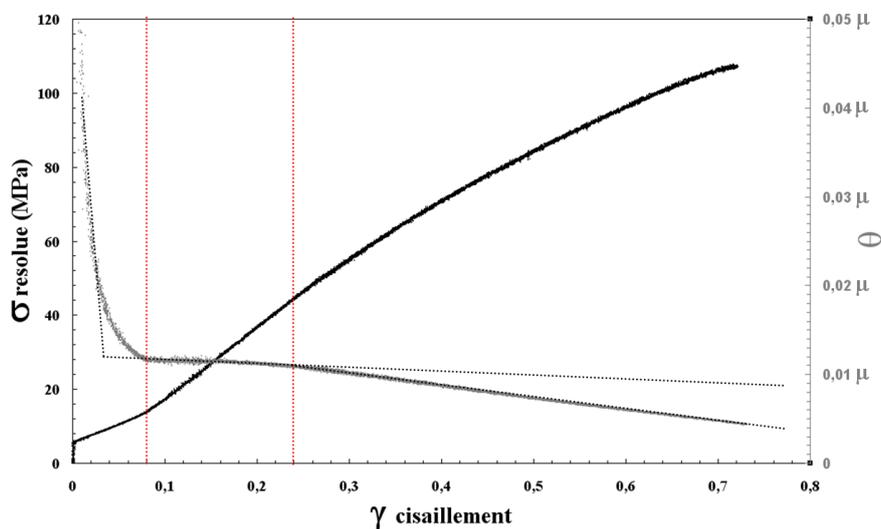
Figure 2.13 : Clichés MEB de l'éprouvette rompue

Pour compléter ces essais, nous avons déterminé le module de Young  $E = 118\text{GPa}$  et le coefficient de Poisson  $\nu = 0.34$  par la méthode ultra-sonore [Vinh et Soudee, 1969]. La bibliographie, en accord avec nos résultats, nous fournit des valeurs de  $E = 120\text{GPa}$  pour le module de Young et de  $\nu = 0.33$  pour le coefficient de Poisson [CICLA, 1992].

### 2.2.2.2 Résultat préliminaire : monocristaux

La figure 2.14 représente les courbes contrainte résolue - déformation de cisaillement et taux d'érouissage - déformation de cisaillement pour le cuivre monocristallin orienté

pour glissement multiple  $\langle 011 \rangle$ .



**Figure 2.14 :** Courbe de traction Cu monocristallin  $\langle 011 \rangle$

Comme pour le polycristal, les courbes montrent une très forte ductilité. La limite élastique se situe aux alentours de  $R_E = 6\text{MPa}$  et  $R_m \approx 115\text{MPa}$  à l'ambiante. En nous intéressant à la courbe d'écroutissage, nous pouvons observer trois stades de déformation.

Le stade I, dit stade de glissement facile, correspond au stade où le système de glissement de plus haut facteur de Schmidt est activé. Ici, nous observons un "pseudo stade I" pour l'orientation  $\langle 011 \rangle$  selon l'axe de traction. Nous avons quatre systèmes de glissement activés en même temps et ayant pour facteur de Schmidt 0.41 :  $(111)[-101]$ ,  $(111)[-110]$ ,  $(-111)[101]$  et  $(-111)[110]$ . A ce stade, l'homogénéisation de la déformation mène à une diminution du taux d'écroutissage  $\theta$ . Aucune structure de dislocations n'est observée. Notons que l'on peut observer un ralentissement de la diminution du taux d'écroutissage dès 1% de déformation (figure 2.14). Ce retard s'explique par le fait que les quatre systèmes de glissement commencent à interagir et à former des jonctions.

Au stade II, stade de durcissement linéaire, le glissement multiple est activé. Il y a

formation de jonctions et d'accumulations de dislocations sessiles. Le taux d'érouissage reste constant lors de ce stade.

Le stade III, dit de durcissement parabolique, correspond au stade où les cellules de dislocations deviennent prépondérantes. Les lignes de glissement deviennent sinueuses, témoignant d'un glissement dévié. A ce stade, les cellules sont formées de murs denses en dislocations avec, au centre, une faible densité de dislocations.

### 2.2.3 Essais de fluage à l'air

Les essais de fluage, à l'air et à température ambiante des éprouvettes polycristallines sont réalisés sur la même machine que pour les essais de traction. Le déplacement est mesuré à l'aide d'un capteur extensométrique placé directement sur le fût de l'éprouvette de traction. La sensibilité du capteur est de  $0.0001\text{mm}$ . Par convention de test, la déformation est calculée par rapport à une longueur utile de  $25\text{mm}$ . L'essai de fluage se décompose en deux parties ; tout d'abord, une montée en charge à une vitesse contrôlée de  $\dot{\epsilon} = 10^{-4}\text{s}^{-1}$ , jusqu'à une contrainte souhaitée. Puis, on impose un maintien en force pendant 50h. Les courbes de fluage à différentes contraintes et à température ambiante sont représentées sur la figure 2.15.

De même manière, nous pouvons évaluer l'apport de la contrainte en représentant la vitesse de fluage en fonction de la contrainte appliquée (figure 2.16).

L'effet de la contrainte n'est pas facilement séparable des effets de la microstructure, puisque la sous-structure de fluage dépend essentiellement de la contrainte. En prenant soin de travailler à même température, en balayant un large domaine de contraintes pour cette température et en faisant l'hypothèse que les éprouvettes sont identiques d'un essai à l'autre, on peut chercher à représenter les mesures par une loi empirique de la forme :  $\dot{\epsilon} = \sigma^n f(T)$  où le coefficient  $n$  reste constant sur une large plage de contraintes (un ou deux ordres de grandeur). Dans notre cas  $T=\text{cte}$ , on a alors  $\ln(\dot{\epsilon}) = n \ln(\sigma) + K$ . Si on trace  $\ln(\dot{\epsilon}) = f[\ln(\sigma)]$  on obtient la pente  $n$  de la courbe ainsi que  $K = \text{cte}$  l'ordonnée à l'origine. Dans notre cas, on détermine  $n = 1.61$ . Ainsi, pour le cuivre OFHC polycristallin ayant

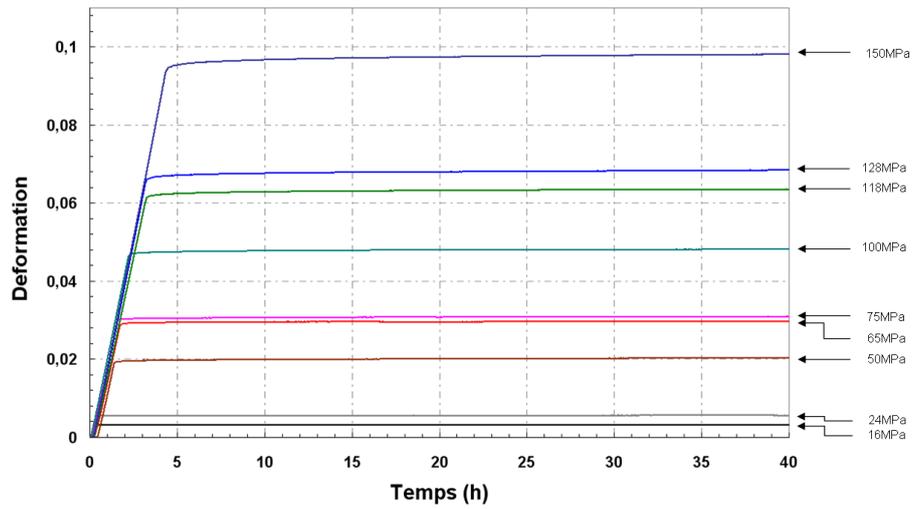


Figure 2.15 : Courbes de fluage à différentes contraintes et à température ambiante pour le cuivre OFHC polycristallin

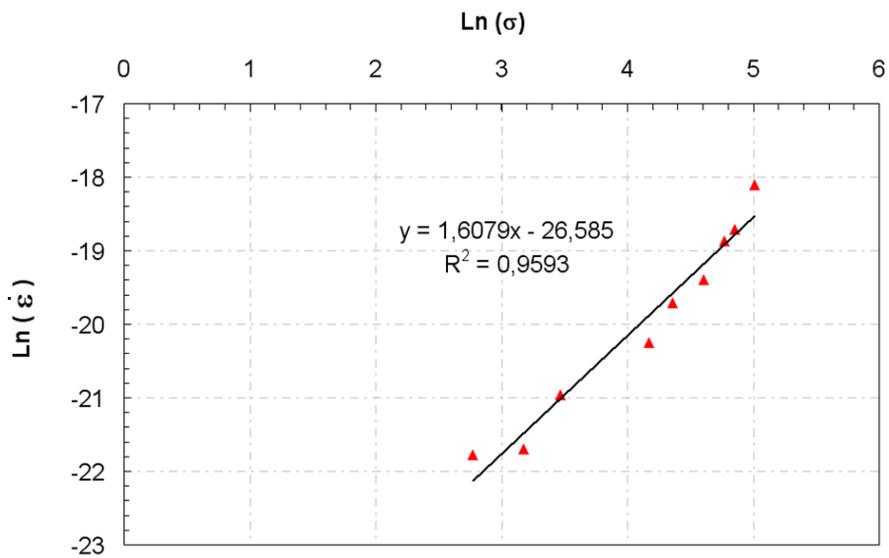


Figure 2.16 : Influence de la contrainte sur la vitesse de fluage secondaire du cuivre polycristallin à l'ambiante (Echelle logarithmique)

une taille de grains de  $200\mu m$  sollicité en fluage à l'ambiante, la loi empirique déterminée prend la forme  $\dot{\epsilon} = \sigma^{1.61} f(T)$  autour de la température ambiante.

## 2.2.4 Essais de fluage en milieu électrochimique : méthodologie expérimentale

Afin d'étudier l'influence de la dissolution anodique sur l'accélération du fluage du cuivre en milieu électrochimique, nous avons défini une méthodologie d'essais. Ces essais constituent la contribution principale de ce travail de thèse. Pour bâtir le montage nous nous sommes basés sur les expériences historiques [Revie et Uhlig, 1974; Van Der Wekken, 1977; Kramer, 1963], en les transposant aux méthodes utilisées dans notre laboratoire d'essais mécaniques.

### 2.2.4.1 Montage expérimental

Les essais de fluage sont également réalisés sur la même machine que pour les essais de traction. Un schéma simplifié du montage est représenté sur la figure 2.17.

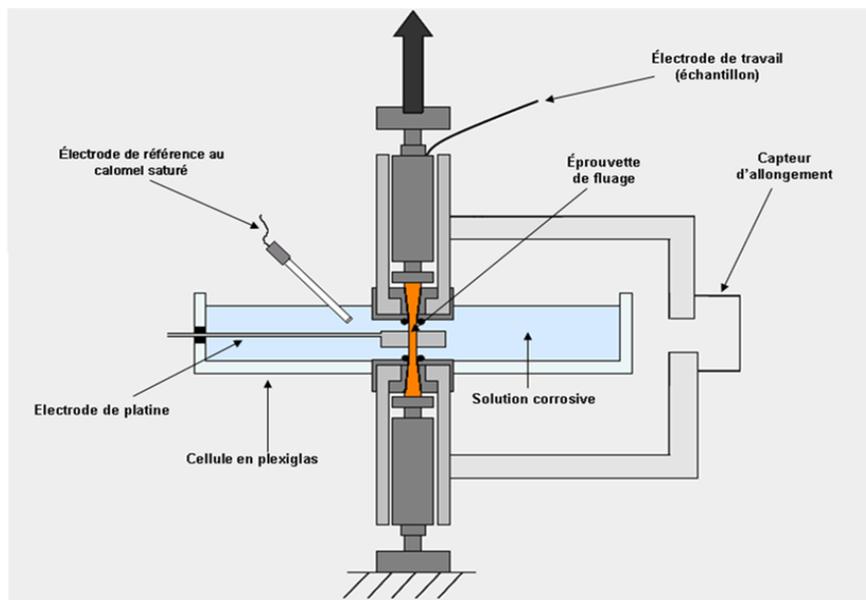


Figure 2.17 : Schéma du montage expérimental de fluage en condition de dissolution anodique

Les éprouvettes polycristallines sont simplement vissées dans un montage en zircalloy oxydé. Pour les échantillons monocristallins, l'éprouvette est fixée par un système de coquilles et de poussoirs, le tout serré au moyen d'une clé dynamométrique.

Les éprouvettes sont isolées électriquement du montage lui-même pour éviter les couplages galvaniques ainsi que les courants parasites possibles parcourant la machine de traction. L'isolation se fait par l'intermédiaire d'éléments de montage en céramique.

Notons la présence de rotules au-dessus et en-dessous du montage pour permettre une libre rotation du cristal lors de la déformation. La déformation est mesurée à l'aide de deux capteurs de déplacement LVDT (Linear Variable Differential Transformer) HBM W1T3.

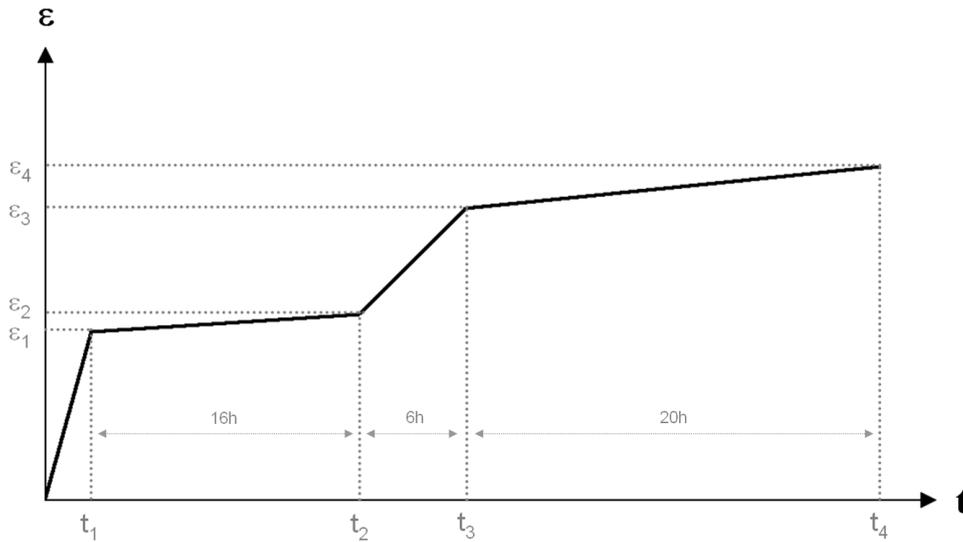
La solution tampon (300mL) se situe dans une cellule en plexiglas. L'étanchéité du montage est assurée par des joints toriques en Viton renforcés par un cordon de silicone liquide. On impose le courant anodique à l'aide d'un potentiostat-galvanostat Radiometer Analytical VoltaLab 21. L'électrode de référence est au calomel saturé. La contre électrode est en platine et entoure complètement l'éprouvette. On suit le courant et le potentiel tout au long des essais.

Chaque fût d'éprouvette est recouvert en partie d'une laque puis d'un vernis, permettant de délimiter une surface en contact avec le milieu électrochimique. Quelques détails sur la préparation sont évoqués au paragraphe 2.3.1.2.

#### 2.2.4.2 Essais de dissolution anodique sous chargement constant

Le premier type d'essais mettant en évidence un effet d'accélération du fluage est schématisé par la figure 2.18 en cinq étapes.

1.  $t_0$  à  $t_1$  : Montée en charge  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$  à une contrainte donnée à potentiel libre  $(\sigma_1, \epsilon_1)$
2.  $t_1$  à  $t_2$  : Maintien en force pendant  $16h$  à potentiel libre jusqu'à  $(\sigma_1, \epsilon_2)$
3.  $t_2$  : Application du courant de dissolution anodique  $(\sigma_1; \epsilon_2)$
4.  $t_3$  : Coupure du courant de dissolution anodique après  $6h$   $(\sigma_1; \epsilon_3)$



**Figure 2.18 :** Schéma d'un essai de fluage en condition de dissolution anodique

5.  $t_3$  à  $t_4$  : Maintien en force pendant  $20h$  à potentiel libre jusqu'à  $(\sigma_1; \epsilon_4)$

Nous évaluons la perte de section et donc l'augmentation de la contrainte au cours de chaque essai. Pour cela, nous appliquons la méthode utilisée par Van Der Wekken [Van Der Wekken, 1977] détaillée au chapitre précédent. Les masses correspondantes sont relevées avant et après chaque essai. Cette augmentation de la contrainte, et donc de diminution de section, peut alors être prise en compte au moyen des essais de simulation de perte de section.

### 2.2.4.3 Essais de simulation de perte de section

Le deuxième type d'essais permet d'évaluer la contribution de la perte de section à cet effet d'accélération. On utilise les conditions expérimentales citées précédemment, seuls deux paramètres sont modifiés : le milieu tampon est remplacé par l'air et on substitue la dissolution anodique par une augmentation de la contrainte appliquée afin de simuler la perte de section due à la dissolution anodique. Cette procédure suppose que la vitesse de dissolution et la perte de section correspondante sont linéaires dans le temps. Ceci a été vérifié expérimentalement et est décrit au chapitre III. Les différentes étapes de ces essais

sont détaillées ci-dessous.

1.  $t_0$  à  $t_1$  : Montée en charge à une contrainte donnée  $(\sigma_1, \epsilon_1)$
2.  $t_1$  à  $t_2$  : Maintien en force pendant  $16h$  jusqu'à  $(\sigma_1, \epsilon_2)$
3.  $t_2$  : Application d'une rampe en contrainte  $(\sigma_1; \epsilon_2)$
4.  $t_3$  : Fin de la rampe en contrainte après  $6h$   $(\sigma_3; \epsilon_3)$
5.  $t_3$  à  $t_4$  : Maintien en force pendant  $20h$  à potentiel libre jusqu'à  $(\sigma_3; \epsilon_4)$

#### 2.2.4.4 Paramètres étudiés

Lors des essais de fluage, les influences de plusieurs paramètres sont évaluées. Dans le cas du cuivre polycristallin, les paramètres variants sont :

- La contrainte initiale (et donc la déformation initiale) :  $\sigma_{i1} = 75MPa$  et  $\sigma_{i2} = 100MPa$
- La densité de courant appliquée :  $i_1 = 1mA/cm^2$  et  $i_2 = 10mA/cm^2$

Dans le cas du cuivre monocristallin, les paramètres variants sont :

- La contrainte initiale (et donc la déformation initiale) :  $\sigma_{i1} = 12MPa$  et  $\sigma_{i2} = 55MPa$
- L'orientation cristalline :  $\langle 011 \rangle$  ,  $\langle 149 \rangle$  et  $\langle 153 \rangle$

## 2.3 Techniques de caractérisation

Nous avons cherché à caractériser l'état de déformation mécanique lors de nos essais de fluage en condition de dissolution anodique. Pour cela, plusieurs techniques sont disponibles à l'ENSMSE. Nous présentons ici deux techniques parmi celles utilisées pour interpréter nos essais. Nous nous intéressons à la microscopie à force atomique et à la microscopie électronique en transmission.

### 2.3.1 Microscopie à force atomique, AFM

L'analyse de l'organisation et de la structure des bandes de glissement à la surface des monocristaux est possible par AFM. La résolution spatiale de cette technique en fait un outil tout à fait approprié pour caractériser la distribution, la répartition et la hauteur des bandes de glissement. Ainsi, des informations en surface sont récoltées. Cette technique a déjà été utilisée au sein de notre laboratoire dans le cadre d'une précédente étude de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation par Savoie [Savoie, 2007; Fournier *et al.*, 2007].

#### 2.3.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est basé sur les variations d'interactions entre une sonde et une surface. La sonde est constituée d'un levier souple terminé par une pointe très fine, dont le rayon à l'extrémité est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Cette sonde contrôle la distance entre la pointe et la surface. Leur interaction est fortement dépendante de cette distance. Lorsque la pointe est approchée de la surface, une force (de quelques nanonewtons) est exercée sur la pointe, ce qui entraîne une déflexion du levier. Cette déviation est enregistrée sur un système de détection optique grâce aux déplacements d'un faisceau laser. Il est focalisé à l'extrémité du levier sur sa face supérieure, puis réfléchi vers un système de détection optique constitué de photodiodes. La position du levier dans le plan  $(x; y)$  est contrôlée précisément au moyen d'actionneurs piezo-électriques. Le balayage de la surface dans le plan  $(x; y)$  et le suivi de la hauteur de celle-ci permettent de reconstituer sa topographie. Le schéma 2.19 représente le principe de fonctionnement.

L'appareil utilisé est un thermo-microscope Topometrix Explorer situé au sein du centre SMS de l'ENSMSE. Le microscope fonctionne en mode contact. Dans ce mode, la pointe est physiquement constamment au contact de la surface durant le balayage. La pointe est soumise à une force répulsive. Les dimensions du microlevier utilisé sont  $125\mu m \pm 10\mu m$  de longueur,  $30\mu m \pm 5\mu m$  de largeur moyenne et  $4\mu m \pm 1\mu m$  d'épaisseur. La pointe en silicium présente une hauteur de  $17\mu m \pm 2\mu m$  et un rayon  $< 10nm$ . Les

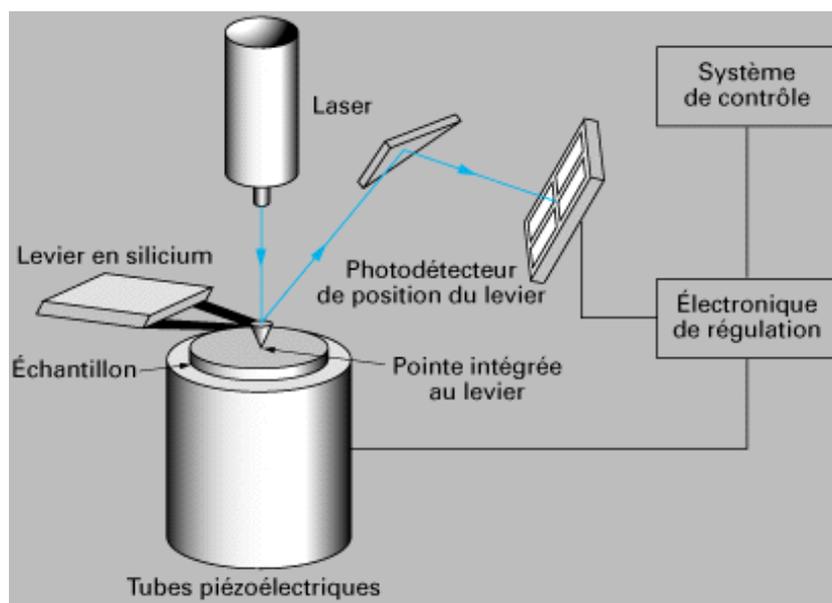


Figure 2.19 : Schéma du principe de fonctionnement d'un AFM

plages maximales d'observation sont de  $100\mu m \times 100\mu m$ .

### 2.3.1.2 Préparation des échantillons

Les observations à l'AFM ont été essentiellement réalisées sur des monocristaux de cuivre orientés pour glissement simple (éprouvettes prismatiques). La qualité de la préparation des éprouvettes a été primordiale. En effet, la caractérisation de bandes de glissement nécessite un état de surface avant déformation parfaitement plan. Cet état de départ permet de visualiser et mesurer des hauteurs de l'ordre de quelques nanomètres.

Les éprouvettes subissent des essais de fluage en milieu électrochimique en condition de dissolution anodique. Nous avons donc protégé deux des quatre faces exposées au milieu électrochimique. En procédant ainsi, on s'affranchit des dégâts causés par la dissolution en observant les bandes de glissement sur les faces en regard de celle exposées (glissement simple). Pour cela, nous avons recouvert deux faces par une couche de laque métallographique, puis par une couche de verni acrylique. Notons la nécessité de la couche de laque afin d'éviter l'oxydation de la face par le verni acrylique, celle-ci étant polie miroir et donc extrêmement réactive. La démarche est schématisée figure 2.20.

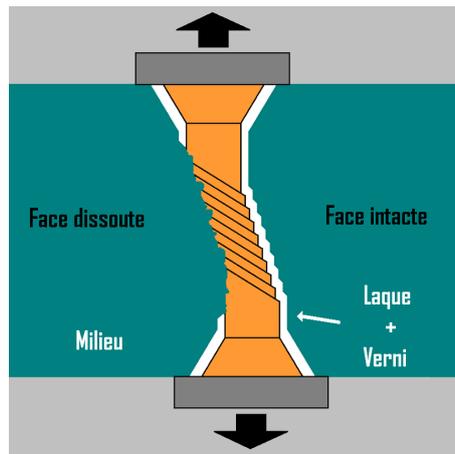


Figure 2.20 : Schéma illustrant la procédure de protection

## 2.3.2 Microscopie électronique en transmission, MET

L'étude des interactions dissolution-plasticité implique l'étude de la microstructure de déformation, ou encore structure de dislocations. La technique adéquate pour ce genre d'étude est la microscopie électronique en transmission. L'AFM permet de caractériser la déformation en surface, et le MET nous donne des informations en volume. Les travaux ont été réalisés au Laboratoire d'Etude des Matériaux en Milieux Agressifs de l'Université de La Rochelle, avec l'aide du Pr. Feaugas.

### 2.3.2.1 Principe général

Un faisceau d'électrons, extrait d'un filament de  $W$  ou  $LaB_6$  par chauffage, est accéléré par une forte tension au niveau du canon. Il est ensuite focalisé par des champs magnétiques. La physique de la formation de l'image est alors analogue à celle de l'optique photonique. En première approximation, c'est avec l'optique géométrique que l'on étudie la formation de l'image en microscopie électronique en transmission.

Pour la formation d'une image, on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille objectif qui est la plus proche de l'échantillon. En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images. Par définition du plan focal de la lentille, les rayons s'y ras-

semblent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une figure de diffraction, caractéristique de la périodicité du réseau. À partir du plan focal, la propagation des rayons les "recombine" en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'image se forme alors dans un plan dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Ce dernier est généralement fixe pour la lentille objectif, les lentilles inférieures permettant d'imager, soit le plan image de la lentille objectif en mode image, soit le plan focal image de la lentille objectif en mode diffraction. Sur le schéma ci-dessous (figure 2.21) sont tracés des rayons se propageant selon trois directions différentes. L'utilisation d'un diaphragme permet de sélectionner une seule tache

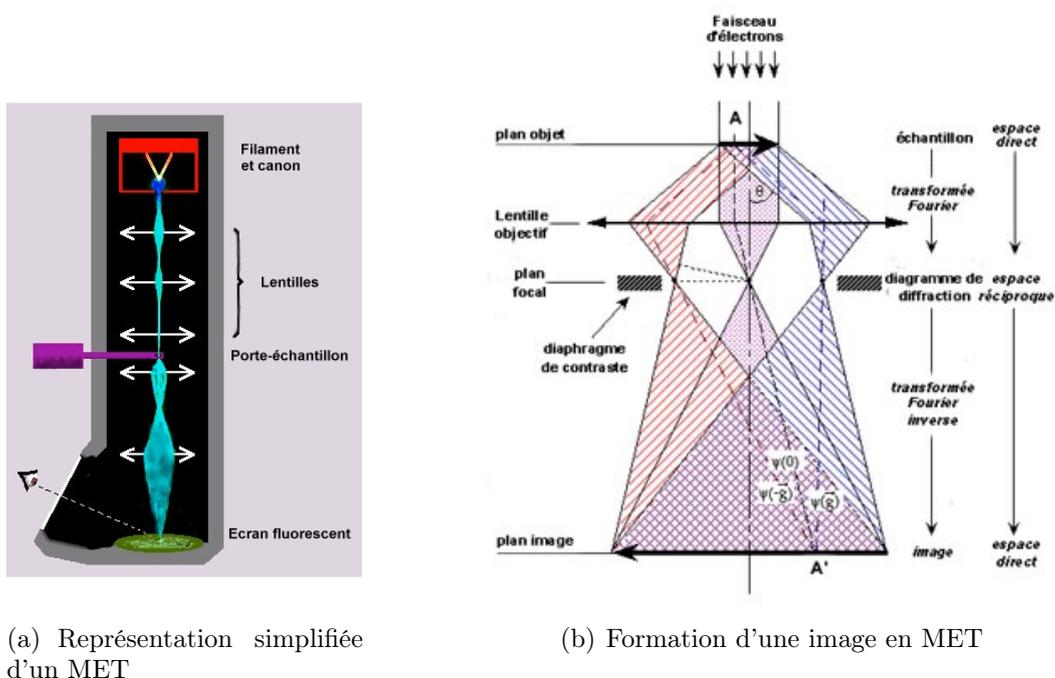


Figure 2.21 : Principe de fonctionnement d'un MET

de diffraction. Ainsi, nous visualisons une image formée uniquement d'électrons ayant diffracté sur une famille de plan. Par ce moyen, nous obtenons une information cristalline très sélective. Dans le champ observé, un défaut de structure déforme localement le réseau. La matrice entourant le défaut ne remplit plus les conditions de Bragg et des défauts tels que les dislocations deviennent observables.

### 2.3.2.2 Préparation des lames minces

L'observation en transmission nécessite une très faible épaisseur de l'échantillon. La préparation des lames minces se décompose ainsi :

- Découpe des fûts des éprouvettes de cuivre monocristallin à l'aide d'une scie à fil diamanté pour obtenir des pavés ( $4mm \times 4mm$ ) d'épaisseur  $500\mu m$
- Polissage mécanique de chaque face à l'aide de papiers abrasifs P2400 et P4000 jusqu'à atteindre une épaisseur de  $125\mu m$
- Prélèvement par poinçonnage de disques de diamètre  $3mm$
- Pré-amincissement avec un GATAN 656 Dimple Grinder, de manière à localiser le trou au centre de la lame
- Amincissement final à l'aide d'un TenuPol-5 Twin Jet. La température est de  $-7^{\circ}C$ , sous  $8.5V$  avec des flux de 8 pendant 1min30s puis 3 jusqu'à obtention du trou (luminosité 16)
- Rinçage des lames minces au méthanol dans cinq bains successifs
- Séchage par évaporation sur du papier filtre

## Conclusion

L'objectif principal de ce travail est l'étude des interactions dissolution - plasticité dans les alliages CFC. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à un système expérimental matériau - milieu modèle : le cuivre mono et polycristallin en milieu acide acétique / acétate de sodium, sollicité en fluage sous courant anodique imposé.

Dans ce chapitre, nous avons détaillé le comportement mécanique du cuivre en traction et en fluage à l'air. Nous vérifions ainsi la ductilité du matériau. Les courbes à l'air nous donnent une référence et un point de comparaison pour les essais en milieu électrochimique traités aux chapitres suivants. Les propriétés électrochimiques du cuivre en milieu acide sont également déterminées. Nous avons vérifié la non passivation du matériau à  $pH = 3,7$  pour le courant de dissolution imposé. Par la suite, nous avons détaillé le montage ainsi

que les conditions expérimentales mises en oeuvre pour les essais de fluage en milieu électrochimique. Enfin, quelques techniques de caractérisation mises en oeuvre ainsi que la préparation des échantillons utilisés sont présentées.

Par la pluralité des essais et des techniques expérimentales, nous avons cherché à caractériser quantitativement la déformation. En surface ou en volume, le but est de la relier aux effets d'environnement afin de mieux comprendre les interactions corrosion - déformation. Ainsi, par des méthodes classiques de métallurgie physique et en choisissant des paramètres pertinents (matériau, milieu électrochimique et conditions expérimentales), il est possible d'obtenir des résultats précis contribuant à la compréhension des mécanismes intervenant lors des interactions entre la dissolution et la plasticité.

Le chapitre suivant expose les résultats des essais mécaniques mis en oeuvre pour étudier ces interactions.

## Chapitre 3

# Influence de la dissolution anodique sur le comportement en fluage du cuivre

## **Introduction**

Au premier chapitre nous avons pu voir que de nombreux travaux ont porté sur l'étude des interactions corrosion - déformation dans les matériaux CFC. Cette multitude d'études a entraîné presque autant d'interprétations possibles. L'étude plus spécifique des effets de la dissolution anodique sur le comportement en fluage des alliages CFC a été réalisée par plusieurs auteurs. Dès les années soixante, Kramer [Kramer, 1963] réalise des essais de fluage en milieu électrochimique et introduit la notion de couche détritique. Selon l'auteur, l'effet d'accélération du fluage sous courant anodique imposé est attribué à la dissolution de cette couche de surface dense en dislocations par rapport au coeur du matériau. En 1974, Revie et Uhlig [Revie et Uhlig, 1974] interprètent ces phénomènes d'accélération par un mécanisme de diffusion de bilacunes en volume. Cette diffusion favoriserait la montée des dislocations par un affaiblissement des jonctions et obstacles de la forêt, résultant ainsi d'une accélération du fluage. Quelques années plus tard, un autre axe de réflexion a été introduit par Van Der Wekken [Van Der Wekken, 1977]. L'auteur attribue l'accélération à un simple effet de perte de section lors de la dissolution, provoquant ainsi une augmentation de la contrainte et subséquemment une augmentation de la vitesse de fluage. Ces exemples illustrent la multitude d'explications possibles à ces phénomènes par ailleurs bien établis expérimentalement. L'objectif de ce chapitre est de confronter nos résultats obtenus lors d'essais mécaniques aux différentes interprétations possibles.

Dans une première partie, nous présentons les résultats des essais de fluage en milieu électrochimique sous courant anodique imposé sur des éprouvettes polycristallines de cuivre OFHC. Les résultats concernant les influences de la densité de courant et de la contrainte sont exposés. Puis, nous nous intéressons à ces effets sur des éprouvettes massives monocristallines. Plusieurs séries d'essais sont réalisées sur des monocristaux orientés pour glissement simple sollicités au stade I et sur des monocristaux orientés pour glissement multiple sollicités au stade II. Dans la dernière partie de ce chapitre nous discutons des différents résultats expérimentaux obtenus. Nous les comparons à ceux obtenus dans

les précédentes études et tentons d'interpréter ces résultats afin de dégager de possibles mécanismes.

## 3.1 Cuivre OFHC polycristallin

Les premiers essais sont réalisés sur des éprouvettes de cuivre polycristallin. Dans ces expériences, nous reproduisons les essais de Van Der Wekken et Revie et Uhlig afin de pouvoir les comparer. A la différence de ceux-ci, les essais de fluage sont réalisés sur des éprouvettes massives présentées au chapitre précédent, et non sur des fils.

### 3.1.1 Essais en milieu électrochimique

Les résultats présentés sont obtenus à l'aide du montage de fluage en milieu électrochimique présenté précédemment. Deux séries d'essais sont réalisées pour deux densités de courant :  $1mA/cm^2$  et  $10mA/cm^2$ . Ces essais sont effectués à température ambiante sur une durée totale de  $42h$ . La contrainte appliquée est de  $75MPa$ , ce qui correspond à une déformation  $\varepsilon = 0.036$ . Une série supplémentaire est réalisée pour une contrainte de  $100MPa$ , ce qui correspond à une déformation  $\varepsilon = 0.047$ . Les figures 3.1 et 3.2 présentent les courbes de fluage. Les deux séries sont effectuées en utilisant la même vitesse de mise en pré-charge :  $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}s^{-1}$ . Ces figures représentent les résultats de déformation en fonction du temps.

Tout d'abord, lorsqu'un courant de dissolution anodique est imposé, nous pouvons observer qu'il y a bien une augmentation de la vitesse de fluage pour tous les essais réalisés. Seul l'essai à  $\sigma = 75MPa$  pour une densité de courant de  $i = 1mA/cm^2$  ne présente pas d'accélération vraiment significative. Nous constatons sur ces figures que l'augmentation de la vitesse de fluage est faible lorsque nous appliquons une densité courant de  $1mA/cm^2$ . En revanche pour une densité de courant de  $10mA/cm^2$  ces courbes mettent en évidence une forte accélération par un changement de pente important. Nous pouvons également

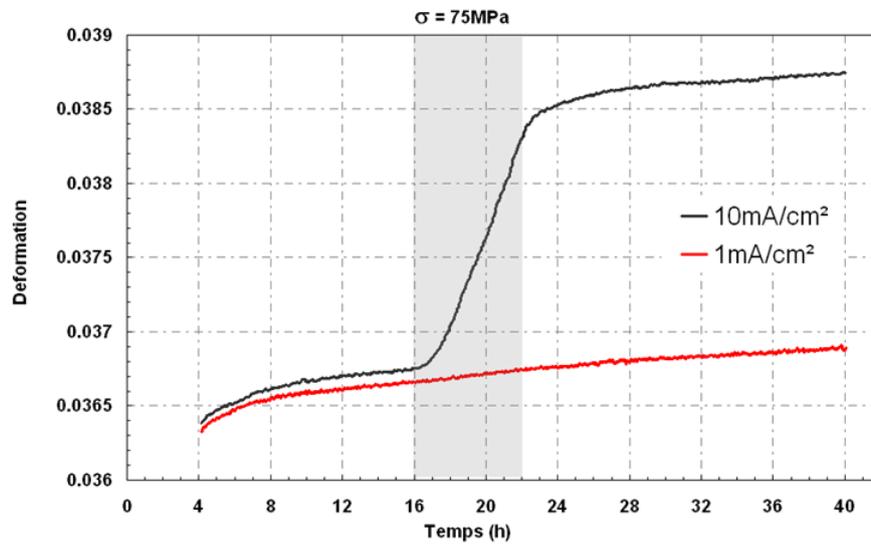


Figure 3.1 : Courbes de fluage ( $\sigma = 75 \text{ MPa}$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé à 1 et  $10 \text{ mA/cm}^2$  pendant 6h en milieu d'essai

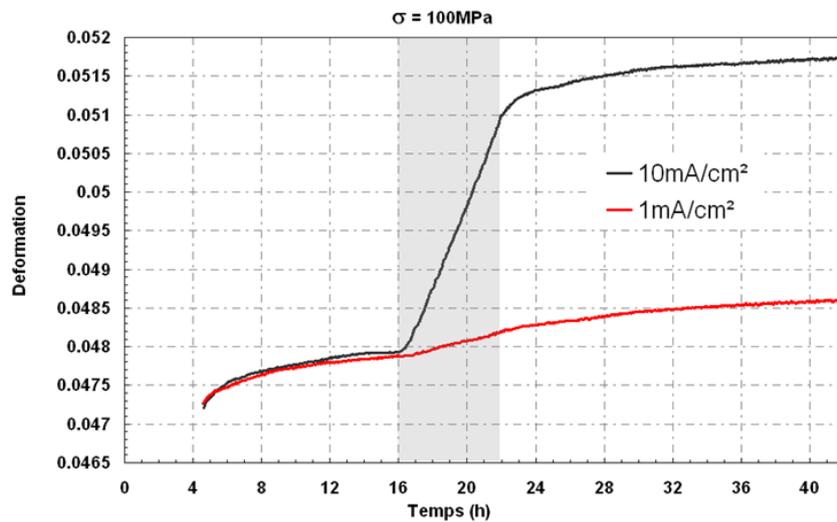


Figure 3.2 : Courbes de fluage ( $\sigma = 100 \text{ MPa}$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé à 1 et  $10 \text{ mA/cm}^2$  pendant 6h en milieu d'essai

observer un retour à la vitesse initiale de fluage à la coupure du courant. Cependant, ce retour n'est pas immédiat. Il existe un retard dans la réponse du fluage. Notons que le potentiel ne varie quasiment pas au cours de l'essai (dérive de  $6mV$ ).

Les valeurs des vitesses de déformation et leurs comparaisons sont consignées dans le tableau 3.1.

Soit :

- $\sigma$  la contrainte appliquée lors de l'essai
- $\varepsilon_0$  la déformation initiale au début de l'essai
- $\dot{\varepsilon}_1$ ,  $\dot{\varepsilon}_2$  et  $\dot{\varepsilon}_3$  respectivement les vitesses de déformation avant, pendant et après l'application du courant anodique de dissolution
- $i$  la densité de courant appliquée ( $1mA/cm^2$  ou  $10mA/cm^2$ )
- $\Delta\varepsilon$  la déformation induite par la dissolution anodique relevée entre l'application et la coupure du courant
- $\theta_1$  et  $\theta_2$  les temps de retard à l'application et à la coupure du courant (voir 3.1.3 pour méthode de mesure)

$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_0$	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\dot{\varepsilon}_1$ (s <sup>-1</sup> )×10 <sup>-9</sup>	$\dot{\varepsilon}_2$ (s <sup>-1</sup> )×10 <sup>-9</sup>	$\dot{\varepsilon}_3$ (s <sup>-1</sup> )×10 <sup>-9</sup>	$f_2 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_3}$	$f_1 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}$	$\Delta\varepsilon$	$\theta_1$	$\theta_2$
75	0.036	1	3.39	4.06	1.93	1.2	2.1	0.0001	-	-
		10	3.25	85.3	2.43	26.2	35.1	0.0015	45	90
100	0.047	1	5.81	15.2	4.06	2.6	3.8	0.0003	-	-
		10	5.11	152	4.36	29.7	34.8	0.0029	27	45

**Tableau 3.1 :** Tableau comparatif des différents essais sur des polycristaux de cuivre OFHC

### Influence de la contrainte

Les valeurs du tableau 3.1 nous montrent que plus la contrainte est élevée, plus l'accélération du fluage est importante. Nous pouvons observer un rapport de 2 entre les vitesses de fluage secondaire à  $75MPa$  et à  $100MPa$ . De plus, la déformation  $\Delta\varepsilon$  engendrée par

la dissolution anodique est aussi double pour l'essai à  $100MPa$ . Il est donc important de noter que la contrainte initiale, et donc le taux de déformation initiale, tiennent un rôle important dans l'accélération du fluage. Des résultats similaires ont été obtenus par Moskovitz [Moskovitz, 1977] lors d'essais sur le comportement en fluage de fils d'acier 310 en milieu  $30\%FeCl_2 - 6H_2O$  à la température ambiante.

### Influence de la densité de courant

Nous constatons que la vitesse de fluage initiale  $\dot{\epsilon}_1$  est identique pour les deux essais à  $1mA/cm^2$  et  $10mA/cm^2$  pour  $75MPa$  et pour  $100MPa$ . Nous relevons une vitesse de fluage du même ordre de grandeur que pour les essais à l'air présentés au chapitre II. Dès l'application d'une densité de courant de  $10mA/cm^2$ , la vitesse de fluage est multipliée par 30. Dans le cas des essais à  $1mA/cm^2$ , l'accélération du fluage est plus délicate à constater (valeurs de  $f_1$  et  $f_2$  proches de l'unité). Pour cette densité de courant, l'effet d'accélération du fluage est faible, alors que cet effet existe de manière significative pour un courant de dissolution de  $10mA/cm^2$ . A l'arrêt du courant, nous retrouvons une vitesse de fluage  $\dot{\epsilon}_3$  du même ordre de grandeur qu'au départ de l'essai, mais avec un temps de retard  $\theta_2$ .

La densité de courant a donc une influence prépondérante sur l'accélération du fluage. En passant d'un courant de  $1mA/cm^2$  à  $10mA/cm^2$  on multiplie les vitesses de fluage et la déformation pendant la dissolution anodique par un facteur d'environ 10. Plus la densité de courant est élevée, plus les vitesses de fluage seront élevées.

Pour un courant de  $10mA/cm^2$ , l'effet de la dissolution sur le fluage est constaté. Il est donc judicieux de déterminer la perte de section engendrée ainsi que l'augmentation de contrainte correspondante. Par la suite, nous proposons un test permettant de tenir compte de cette augmentation de la contrainte.

### 3.1.2 Essais de simulation de perte de section

La détermination de la perte de section lors des essais sous courant anodique imposé est calculée à partir de la différence de masse de l'éprouvette avant et après l'essai. La pesée est réalisée à l'aide d'une balance de précision au dixième de milligramme. La méthode de calcul est présentée ci dessous.

Soit,

$m_i$  : la masse de l'éprouvette avant essai

$m_f$  : la masse de l'éprouvette après essai

$S$  : la surface exposée à la dissolution anodique

$\rho$  : la masse volumique du cuivre

$a$  : le côté de l'éprouvette de section carrée

La perte de masse s'écrit :

$$\delta = m_i - m_f \quad (3.1)$$

Le volume de matière dissoute est :

$$V = \frac{\delta}{\rho} \quad (3.2)$$

L'épaisseur dissoute est :

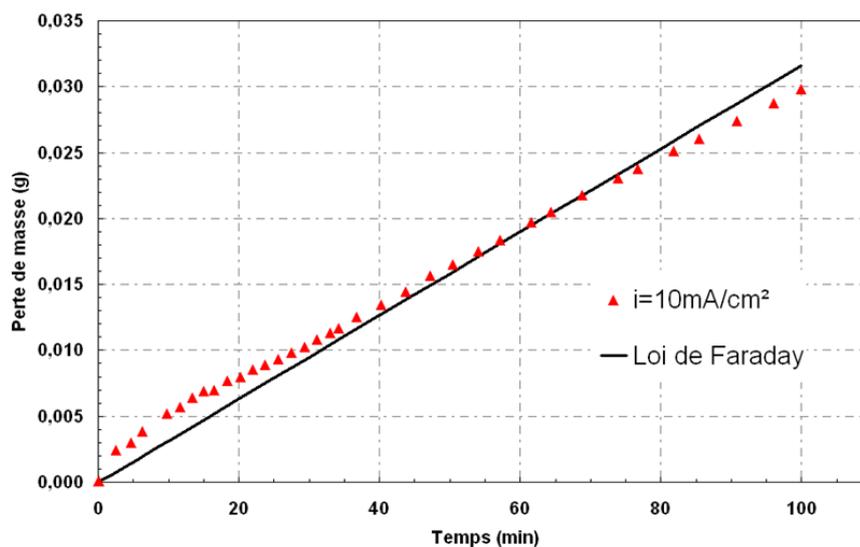
$$e = \frac{V}{S} \quad (3.3)$$

La section dissoute est :

$$S = 4 \cdot e \cdot a \quad (3.4)$$

Nous vérifions expérimentalement la loi de Faraday dans le cas du cuivre polycristallin en milieu acide acétique - acétate de sodium, sans contrainte. La perte de masse en fonction du temps est représentée figure 3.3 pour une densité de courant de  $10mA/cm^2$ .

Cette courbe de dissolution confirme bien que la loi de Faraday est vérifiée. En effet nous



**Figure 3.3 :** Vitesse de dissolution mesurée par perte de masse du cuivre polycristallin en milieu acide acétique - acétate de sodium ( $pH = 3.7$ ) pour une densité de courant de  $10mA/cm^2$

n’observons qu’un très faible écart entre la courbe théorique représentant cette loi et la courbe de dissolution expérimentale. De cette manière nous pouvons donc évaluer et vérifier la linéarité de la perte de masse, la perte de section, et ainsi l’augmentation de la contrainte lors des essais sous courant anodique imposé.

Le tableau 3.2 rassemble les valeurs de perte de masse pour les essais de fluage sous courant anodique imposé à  $\sigma = 100MPa$ . Les valeurs de perte de masse sont mesurées et estimées par la loi de Faraday.

$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Perte de masse calculée par loi de Faraday (mg)	Perte de masse constatée (mg)	Perte de section associée (%)	Augmentation de la contrainte (%)
1	11.4	12.5	0.8	0.8
10	114	120.7	8.1	8.1

**Tableau 3.2 :** Valeurs de perte de masse pour les essais à  $\sigma = 100MPa$  à  $1mA/cm^2$  et  $10mA/cm^2$

Nous constatons que cette loi qui relie la quantité de la matière dissoute à l’intensité du courant anodique est respectée expérimentalement. Il existe une proportionnalité entre la

densité de courant appliquée et la quantité de la matière dissoute.

Notons que les rapports  $f_1$  et  $f_2$  des vitesses de fluage du tableau 3.1 pour les essais avec une densité de courant de  $10mA/cm^2$  sur celles de  $1mA/cm^2$  sont du même ordre de grandeur que des rapports des pertes de masses et donc de pertes de sections ( $\approx 10$ ).

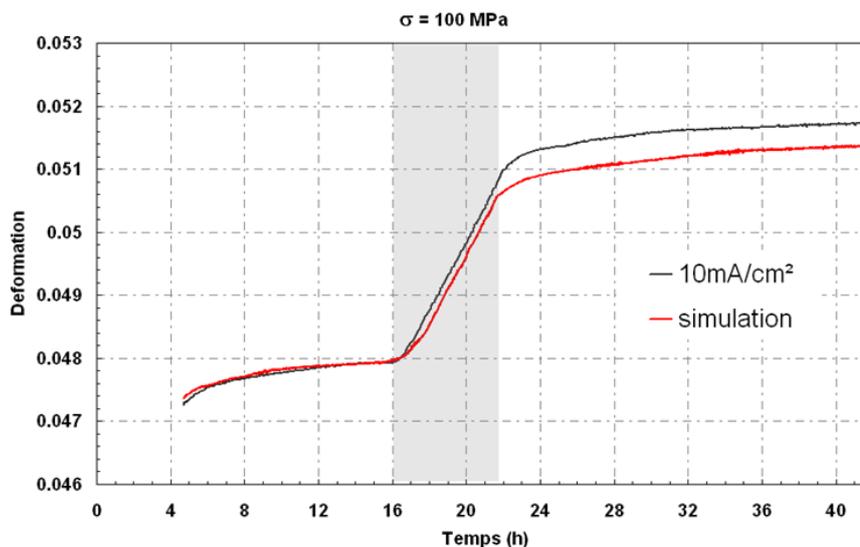
Afin de mettre en évidence expérimentalement cet effet de perte de section, et donc de l'augmentation de contrainte sur la réponse du fluage lors de la dissolution anodique, un test de simulation à l'air est proposé. Les conditions de ce test à l'air simulant l'essai en solution sont détaillées dans le chapitre précédent. Succintement, il consiste à effectuer un fluage pendant une durée équivalente à celle réalisée en solution. Puis, pour simuler la période de dissolution, une rampe en contrainte est appliquée en augmentant la charge d'un pourcentage correspondant à celui de la perte de section calculée (ici 8.1% pour  $10mA/cm^2$  pendant 6h).

La figure 3.4 présente la courbe de fluage en milieu électrochimique sous courant anodique imposé à  $10mA/cm^2$  et la courbe de simulation de perte de section. Le tableau 3.3 consigne les valeurs de vitesses de fluage et leurs comparaisons pour les deux types d'essais.

$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_0$	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\dot{\varepsilon}_1$ (s <sup>-1</sup> )×10 <sup>-9</sup>	$\dot{\varepsilon}_2$ (s <sup>-1</sup> )×10 <sup>-9</sup>	$\dot{\varepsilon}_3$ (s <sup>-1</sup> )×10 <sup>-9</sup>	$f_1 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}$	$f_2 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_3}$	$\Delta\varepsilon$	$\theta_1$	$\theta_2$	
100	0.047	10	5.11	152	4.36	29.7	34.8	0.0029	27	45	(a)
		Simulation	5.56	148	4.17	26.7	35.5	0.0027	35	70	(b)
		$\frac{(b)}{(a)}$	1.09	0.97	0.96	0.90	1.02	0.93	1.30	1.56	

**Tableau 3.3 :** Tableau comparatif des essais à l'air et en milieu électrochimique -  $\sigma = 100MPa$

La figure 3.4 et le tableau 3.3 mettent en évidence une grande similitude entre les essais à l'air et en milieu électrochimique (Rapports entre les vitesses proches de 1). Nous constatons que les vitesses de fluage  $\dot{\varepsilon}_1$ ,  $\dot{\varepsilon}_2$  et  $\dot{\varepsilon}_3$  sont quasi-identiques pour les deux types



**Figure 3.4 :** Courbes de fluage ( $\sigma = 100\text{MPa}$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  et à l'air avec simulation de perte de section

d'essais. Il en est de même pour les rapports  $f_1$  et  $f_2$ , reflétant l'accélération du fluage sous courant anodique imposé ou sous une rampe de contrainte. Le gain en déformation  $\Delta\varepsilon$  pendant la période de dissolution correspond également au gain lors de la rampe en contrainte. En revanche, nous constatons tout de même un écart pour les temps de réponse  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , qui sont légèrement plus courts pour les essais en milieu électrochimique.

### 3.1.3 Interprétation des résultats

Les essais présentés dans cette partie affichent des vitesses de fluage secondaire avant dissolution imposée de l'ordre de  $\dot{\varepsilon} = 10^{-9}\text{s}^{-1}$ . Ces vitesses de fluage correspondent à celles mesurées pour les essais à l'air. A l'application du courant de dissolution, nous observons une augmentation linéaire de la vitesse de fluage pour une densité de courant de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Si l'on considère le modèle proposé par Van Der Wekken exposé au premier chapitre, en accord avec l'équation 3.5, la réponse théorique du fluage à l'application et à la coupure

du courant se présente sous la forme :

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_1 t + \theta(\dot{\varepsilon}_0 - \dot{\varepsilon}_1) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right) \quad (3.5)$$

Cette réponse consiste en un terme linéaire et un terme proportionnel à  $(1 - \exp(-\frac{t}{\theta}))$ . Ce second terme tend asymptotiquement vers une constante. Considérant qu'après un certain temps de retard, le fluage atteint un régime permanent,  $\theta$  peut être déterminé graphiquement en déterminant le temps pour lequel la contribution non linéaire à la réponse du fluage atteint une fraction  $(1 - \frac{1}{e})$  de sa valeur finale. En faisant varier la contrainte de  $75MPa$  à  $100MPa$  nous n'observons pas de changement significatif de  $\theta$ . En accord avec les résultats de Van Der Wekken, nous pouvons déduire que le modèle basé sur une perte de section semble décrire la réponse du fluage au passage d'un courant anodique de manière satisfaisante dans le cas du cuivre polycristallin.

De plus, si nous comparons les courbes en milieu électrochimique sous courant anodique imposé et les courbes de simulation de perte de section, nous constatons que celles-ci sont quasi-identiques. En effet, les vitesses de fluage, les augmentations de vitesses de fluage et les déformations induites par la dissolution ou par la rampe en contrainte sont analogues.

Au vu de ces résultats, nous pouvons déduire que pour les éprouvettes de cuivre polycristallin sollicité en fluage sous courant anodique imposé, l'effet de perte de section est largement prédominant sur un autre effet possible. Dans ce cas précis, il permet de décrire convenablement le phénomène d'accélération du fluage. Cette conclusion est en accord avec le travail de Nguyen présenté en introduction et à l'origine de cette étude.

## 3.2 Cuivre OFHC monocristallin

Les courbes de fluage du cuivre polycristallin en milieu électrochimique sous courant anodique imposé présentent un effet de perte de section très prononcé pour des densités

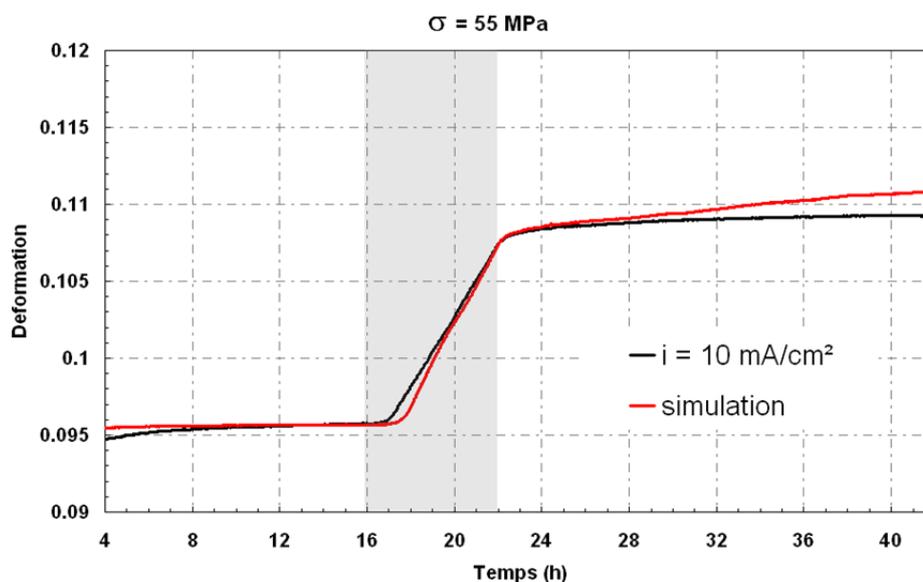
de courant de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ . L'effet de diffusion de lacunes évoqué précédemment, quant à lui, paraît être inexistant. Cependant, selon Revie et Uhlig la microstructure du matériau constitue un paramètre prépondérant dans l'évaluation des effets d'interaction dissolution - plasticité. Selon leur étude, la présence de joints de grains dans le matériau influence la visibilité d'un possible effet de diffusion de lacunes. Ainsi, il semble pertinent d'effectuer des essais de fluage sur des éprouvettes de cuivre monocristallin.

### **3.2.1 Glissement multiple : monocristaux de cuivre orientés $\langle 011 \rangle$**

Nous reproduisons les essais de fluage à courant anodique imposé effectués par Nguyen [Nguyen, 2001]. Nous utilisons des monocristaux orientés pour glissement multiple  $\langle 011 \rangle$  pour confirmer la tendance observée lors de son étude : l'effet de perte de section n'explique pas totalement le phénomène d'accélération du fluage lors de la dissolution anodique. Il existe un autre effet.

#### **Essais de fluage en milieu électrochimique sous courant anodique imposé et simulation de perte de section**

Nous conservons la manière de procéder retenue pour les polycristaux, c'est-à-dire, 42h de fluage avec au milieu une période de 6h de dissolution ou une rampe en contrainte simulant la perte de section. Pour l'orientation  $\langle 011 \rangle$ , deux séries d'essais sont réalisées à contraintes différentes :  $19\text{MPa}$  et  $55\text{MPa}$ , correspondant à des déformations respectives de  $\varepsilon = 0.027$  et  $\varepsilon = 0.095$ . Ces essais sont réalisés à température ambiante. Les deux séries sont effectuées en utilisant la même vitesse de mise en charge  $\dot{\varepsilon} = 10^{-4}\text{s}^{-1}$ . Les figures 3.5 et 3.6 présentent les résultats de déformation en fonction du temps.

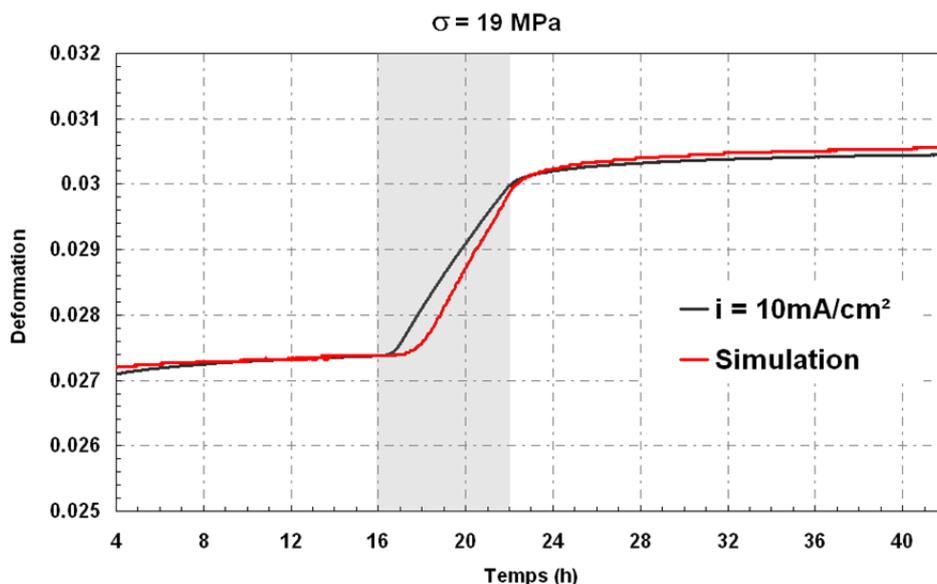


**Figure 3.5 :** Courbes de fluage ( $\sigma = 55\text{MPa}$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  et à l'air avec simulation de perte de section -  $\langle 011 \rangle$

$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_0$	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\dot{\varepsilon}_1$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_2$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_3$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$f_1 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}$	$f_2 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_3}$	$\Delta\varepsilon$	$\theta_1$	$\theta_2$
55	0.095	10	10.6	644	6.86	60.7	93.8	0.0116	37	64
		Simulation	5.35	691	31.3	129.1	22	0.0117	56	37

**Tableau 3.4 :** Tableau comparatif des essais à l'air et en milieu électrochimique -  $\langle 011 \rangle$  -  $\sigma = 55\text{MPa}$

Le comportement général pour les essais en milieu électrochimique à  $\sigma = 19\text{MPa}$  et à  $\sigma = 55\text{MPa}$  est semblable. De plus, comme dans le cas des polycristaux, la contrainte influe sur les vitesses de fluage : plus la contrainte est élevée, plus les vitesses de fluage sont élevées. En effet, en passant d'un essai à  $19\text{MPa}$  à un essai à  $55\text{MPa}$ , on multiplie  $\dot{\varepsilon}_2$  et  $\Delta\varepsilon$  par 5. Si nous comparons les essais en milieu électrochimique et à l'air, nous n'observons que peu de différences. En effet, les valeurs des vitesses de fluage et les valeurs de gain en déformation pendant la dissolution sont identiques. Ainsi, les courbes de fluage simulant



**Figure 3.6 :** Courbes de fluage ( $\sigma = 19\text{MPa}$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  et à l'air avec simulation de perte de section -  $\langle 011 \rangle$

$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_0$	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\dot{\varepsilon}_1$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_2$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_3$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$f_1 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}$	$f_2 = \frac{\dot{\varepsilon}_3}{\dot{\varepsilon}_2}$	$\Delta\varepsilon$	$\theta_1$	$\theta_2$
19	0.027	10	3.24	134	2.02	41.4	66.3	0.0026	23	100
		Simulation	4.07	161	4.25	39.6	37.9	0.0025	65	100

**Tableau 3.5 :** Tableau comparatif des essais à l'air et en milieu électrochimique -  $\langle 011 \rangle$  -  $\sigma = 19\text{MPa}$

la perte de section lors de la dissolution anodique sont pratiquement superposables aux courbes en milieu électrochimique. Pour ces conditions expérimentales l'effet de perte de section est prédominant. Il apparaît que le modèle énoncé par Van Der Wekken, valable pour les polycristaux, puisse s'appliquer dans le cas du cuivre monocristallin orienté pour glissement multiple sollicité au stade II sous courant anodique imposé.

L'effet observé par Nguyen sur ce type de monocristaux n'est pas reproduit dans notre cas (cf. Introduction). Pour comprendre ces différences, nous avons réétudié les courbes de

prédéformation avant essais de fluage obtenus par Nguyen en 2001. Il s'avère que les monocristaux avaient une limite élastique  $R_{e0.2} = 40\text{Mpa}$ . Dans notre cas nous avons obtenu une limite élastique inférieure à  $10\text{Mpa}$  (cf. chapitre précédent). Dans ces conditions il semblerait que les échantillons utilisés par Nguyen n'aient pas subi de traitement de recuit avant les essais mécaniques. Ce traitement s'avère être d'une importance primordiale pour éliminer les contraintes de surfaces induites par la découpe par électro-érosion. Des mesures de dureté ont été réalisées sur les monocristaux avant et après traitement thermique. Ceux-ci révèlent une diminution de la dureté Vickers de  $HV_{50g} = 60$  à  $HV_{50g} = 40$  après traitement thermique. Ces résultats mettent en évidence la présence d'une couche écrouie en surface due à la découpe par électro-érosion. Par conséquent, nous pouvons déduire que l'effet d'accélération du fluage complémentaire observé par Nguyen était provoqué par un adoucissement induit par la dissolution de cette couche écrouie.

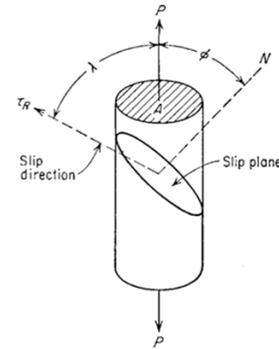
### 3.2.2 Monocristaux orientés pour glissement simple

Les résultats précédents mettent en évidence le fait que l'effet de perte de section explique le phénomène d'accélération du fluage sous courant anodique imposé dans les cas des polycristaux et des monocristaux orientés pour glissement multiple au stade II. Pour confirmer cette tendance, nous effectuons des essais similaires pour un système sollicité au stade I de déformation. Lors de ce stade de déformation, un unique système de glissement est activé. La déformation est alors contrôlée par un mécanisme de multiplication des dislocations par activation des boucles de Frank-Read [Read, 1953]. Ainsi, si nous sollicitons un monocristal à une contrainte assez faible (au-delà de la limite élastique) pour se situer au stade I, nous pouvons obtenir ces conditions expérimentales. Pour les matériaux CFC d'énergie de faute moyenne (dont le cuivre), ce stade est très peu étendu. Le seul moyen de réaliser ces essais est d'utiliser des éprouvettes monocristallines orientées pour glissement simple présentant un stade I "visible". Le mode de fabrication de ce type d'éprouvettes est détaillé au chapitre précédent.

### 3.2.2.1 Orientation $\langle 149 \rangle$

La première orientation testée est  $\langle 149 \rangle$  selon l'axe de traction. Cette orientation est communément appelée "orientation pour glissement simple". Les valeurs des facteurs de Schmid des systèmes de glissement pour l'orientation  $\langle 149 \rangle$  sont consignées dans le tableau 3.6.

Direction de sollicitation [ 1 4 9 ]						
Système de glissement						
Plan	Direction	$\phi=(\text{sollicitation;plan})$	$\lambda=(\text{sollicitation;direction})$	$\cos \phi$	$\cos \lambda$	Fact. de Schmid
(111)	[ -1 0 1 ]	35,26	55,15	0,82	0,57	0,47
	[ 0 1 -1 ]	35,26	110,92	0,82	-0,36	-0,29
	[ -1 1 0 ]	35,26	77,63	0,82	0,21	0,17
(1-11)	[ -1 0 1 ]	69,52	55,15	0,35	0,57	0,20
	[ 0 1 1 ]	69,52	21,80	0,35	0,93	0,32
	[ 1 1 0 ]	69,52	69,08	0,35	0,36	0,12
(-111)	[ 1 0 1 ]	45,58	44,42	0,70	0,71	0,50
	[ 0 1 -1 ]	45,58	110,92	0,70	-0,36	-0,25
	[ 1 1 0 ]	45,58	69,08	0,70	0,36	0,25
(11-1)	[ 1 0 1 ]	103,49	44,42	-0,23	0,71	-0,17
	[ 0 1 1 ]	103,49	21,80	-0,23	0,93	-0,22
	[ -1 1 0 ]	103,49	77,63	-0,23	0,21	-0,05



**Tableau 3.6 :** Valeurs des facteurs de Schmid des systèmes de glissement pour l'orientation  $\langle 149 \rangle$

Si l'on a [149] comme axe de traction, le système de glissement (-111)[101] possède un facteur de Schmid égal à 0.5. Le glissement est maximal sur ce système car le plan (-111) est incliné à  $\approx 45^\circ$  par rapport à l'axe de traction. Cependant, ceci ne signifie pas que les autres systèmes ne sont pas actifs. En effet, le système (111)[-101] a un facteur de Schmid de 0.47 qui permet un glissement aisé. En revanche, les autres systèmes participent moins au glissement car leur facteur de Schmid est inférieur à 0.3.

### Essais de fluage en milieu électrochimique sous courant anodique imposé et simulation de perte de section

La contrainte imposée pour ces essais de fluage est de  $9\text{Mpa}$ , juste au-dessus de la limite élastique ( $R_e = 7\text{Mpa}$ ) suffisante pour se trouver au stade I. Nous conservons la

manière de procéder retenue pour les polycristaux, c'est-à-dire, 42h de fluage avec au milieu une période de 6h de dissolution ou une rampe en contrainte simulant la perte de section. Les courbes présentées figure 3.7 représentent la réponse en fluage pour ces essais en milieu électrochimique et à l'air.

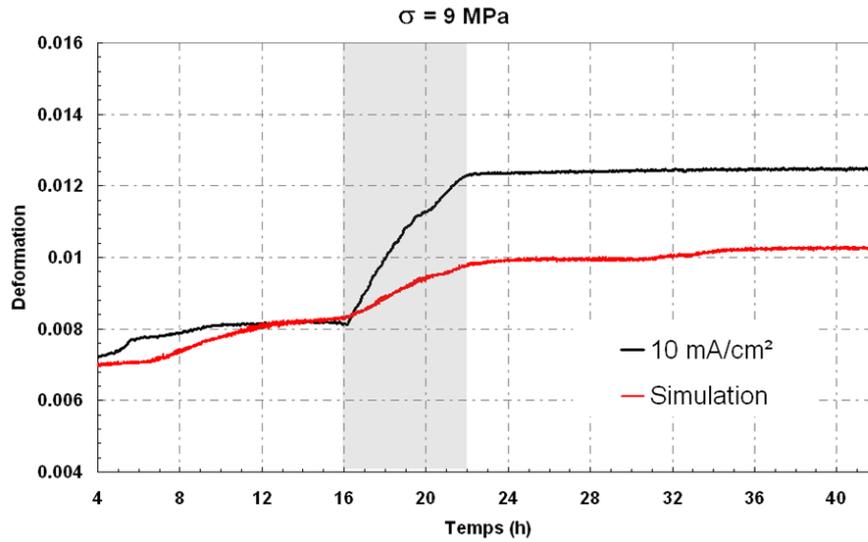


Figure 3.7 : Courbes de fluage ( $\sigma = 9MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé  $10mA/cm^2$  et à l'air avec simulation de perte de section - <149>

$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_0$	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\dot{\varepsilon}_1$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_2$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_3$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$f_1 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}$	$f_2 = \frac{\dot{\varepsilon}_3}{\dot{\varepsilon}_2}$	$\Delta\varepsilon$	$\theta_1$	$\theta_2$
9	0.007	10	3.41	174	0.87	51	200	0.0041	12	12
		Simulation	13.4	68.1	1.6	5	42.6	0.0015	23	70

Tableau 3.7 : Tableau comparatif des essais à l'air et en milieu électrochimique - <149> -  $\sigma = 9MPa$

Nous pouvons observer que les courbes de fluage présentent bien un effet de la dissolution anodique sur le comportement en fluage. En effet, nous observons une accélération du fluage à l'application du courant en milieu. Un retard de la réponse du fluage avant et après coupure du courant anodique est également observé. Ensuite, le tableau 3.7 nous donne des valeurs de vitesses de fluage avant et après dissolution de l'ordre de  $\dot{\epsilon} = 10^{-9} s^{-1}$ . Ces valeurs concordent avec celles mesurées pour les essais sur le cuivre polycristallin.

Contrairement aux essais sur les polycristaux et sur les monocristaux orientés pour glissement multiple, la simulation de perte de section ne reproduit pas totalement l'effet de la dissolution sur la réponse en fluage. En comparant les vitesses de fluage  $\dot{\epsilon}_2$  en milieu électrochimique et à l'air lors de la dissolution et de la rampe en contrainte, nous observons une valeur de vitesse de fluage environ deux fois supérieure en milieu électrochimique. De la même manière, nous pouvons noter un gain en déformation durant la période de dissolution de  $\Delta\epsilon = 0.0041$  pour l'essai en milieu électrochimique contre  $\Delta\epsilon = 0.0015$  à l'air. Ainsi, en première approche, nous pouvons affirmer que l'accélération du fluage due à la dissolution anodique pour des éprouvettes monocristallines orientées pour glissement simple sollicitées au stade I n'est pas uniquement due à un effet de perte de section. Il n'y contribue qu'à 50%.

### **3.2.2.2 Orientation $\langle 153 \rangle$**

Une seconde série d'essais est réalisée sur des éprouvettes monocristallines orientées  $\langle 153 \rangle$  selon l'axe de traction. Les valeurs des facteurs de Schmid de tous les systèmes de glissement pour l'orientation  $\langle 153 \rangle$  sont consignées dans le tableau 3.8.

Pour une traction suivant un axe  $[153]$ , le système de glissement  $(-111)[110]$  possède un facteur de Schmid égal à 0.49. Le glissement est facilité sur ce système car le plan  $(-111)$  est incliné à  $\approx 47^\circ$  par rapport à l'axe de traction. Le système  $(111)[-110]$  a un facteur de Schmid de 0.42 qui permet un glissement aisé. En revanche, les autres systèmes participent moins au glissement car leur facteur de Schmid est inférieur à 0.3.

Direction de sollicitation [ 1 5 3 ]						
Système de glissement						
Plan	Direction	$\phi=(\text{sollicitation};\text{plan})$	$\lambda=(\text{sollicitation};\text{direction})$	$\cos \phi$	$\cos \lambda$	Fact. de Schmid
( 1 1 1 )	[ -1 0 1 ]	28,49	76,17	0,88	0,24	0,21
	[ 0 1 -1 ]	28,49	76,17	0,88	0,24	0,21
	[ -1 1 0 ]	28,49	61,44	0,88	0,48	0,42
( 1 -1 1 )	[ -1 0 1 ]	95,60	76,17	-0,10	0,24	-0,02
	[ 0 1 1 ]	95,60	17,62	-0,10	0,95	-0,09
	[ 1 1 0 ]	95,60	44,18	-0,10	0,72	-0,07
( -1 1 1 )	[ 1 0 1 ]	46,91	61,44	0,68	0,48	0,33
	[ 0 1 -1 ]	46,91	76,17	0,68	0,24	0,16
	[ 1 1 0 ]	46,91	44,18	0,68	0,72	0,49
( 1 1 -1 )	[ 1 0 1 ]	72,98	61,44	0,29	0,48	0,14
	[ 0 1 1 ]	72,98	17,62	0,29	0,95	0,28
	[ -1 1 0 ]	72,98	61,44	0,29	0,48	0,14

**Tableau 3.8 :** Valeurs des facteurs de Schmid des systèmes de glissement pour l'orientation  $\langle 153 \rangle$

### Essais de fluage en milieu électrochimique sous courant anodique imposé et simulation de perte de section

Nous effectuons une série d'essais sur ces éprouvettes à  $\sigma = 13MPa$ . Cette contrainte est adéquate pour se situer au stade I de déformation. Pour ces essais, nous protégeons deux des quatre faces par le procédé décrit au chapitre précédent. Cette opération vise à conserver deux surfaces "propres" afin de procéder ultérieurement à des observations des bandes de glissement en microscopie à force atomique. La densité de courant appliquée est de  $10mA/cm^2$ , permettant ainsi de comparer ces essais à ceux présentés précédemment. De plus, nous effectuons un essai à l'air dans les mêmes conditions, en remplaçant la période de dissolution anodique par une rampe en contrainte simulant la perte de section. La figure 3.8 représente les courbes de déformation en fonction du temps pour les deux types d'essais. Le tableau 3.9 consigne les valeurs des vitesses de fluage et leurs comparaisons pour les deux types d'essais.

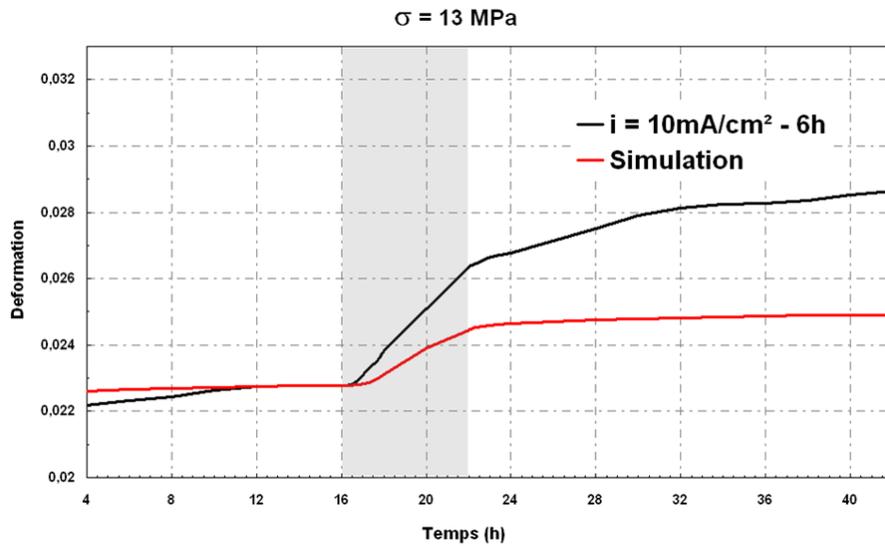


Figure 3.8 : Courbes de fluage ( $\sigma = 13MPa$ ) en milieu acide acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé  $10mA/cm^2$  et à l'air avec simulation de perte de section - <153>

$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_0$	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\dot{\varepsilon}_1$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_2$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_3$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$f_1 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}$	$f_2 = \frac{\dot{\varepsilon}_3}{\dot{\varepsilon}_2}$	$\Delta\varepsilon$	$\theta_1$	$\theta_2$
13	0.022	10	2.99	176	20.7	58.9	8.5	0.0035	25	30
		Simulation	1.89	91.3	1.39	48.3	65.7	0.0016	54	65

Tableau 3.9 : Tableau comparatif des essais à l'air et en milieu électrochimique - <153> -  $\sigma = 13MPa$

Le tableau 3.9 nous donne des valeurs de vitesses de fluage avant et après dissolution toujours de l'ordre de  $\dot{\epsilon} = 10^{-9} s^{-1}$ . Ces valeurs concordent avec celles mesurées pour tous les essais effectués. Comme pour les essais sur des éprouvettes orientées <149> la simulation de perte de section ne reproduit pas totalement l'effet de la dissolution sur la réponse en fluage. En effet, si nous comparons les vitesses de fluage  $\dot{\epsilon}_2$  en milieu électrochimique et à l'air lors de la dissolution et de la rampe en contrainte, nous observons encore une fois une valeur de vitesse de fluage et un gain en déformation pendant la dissolution deux fois supérieur en milieu électrochimique par rapport aux essais à l'air. Ainsi, ces essais viennent confirmer la tendance dégagée précédemment : la perte de section n'explique pas la totalité de l'effet d'accélération de fluage lors de la dissolution anodique ; un autre phénomène contribue à l'accélération du fluage lors de la dissolution.

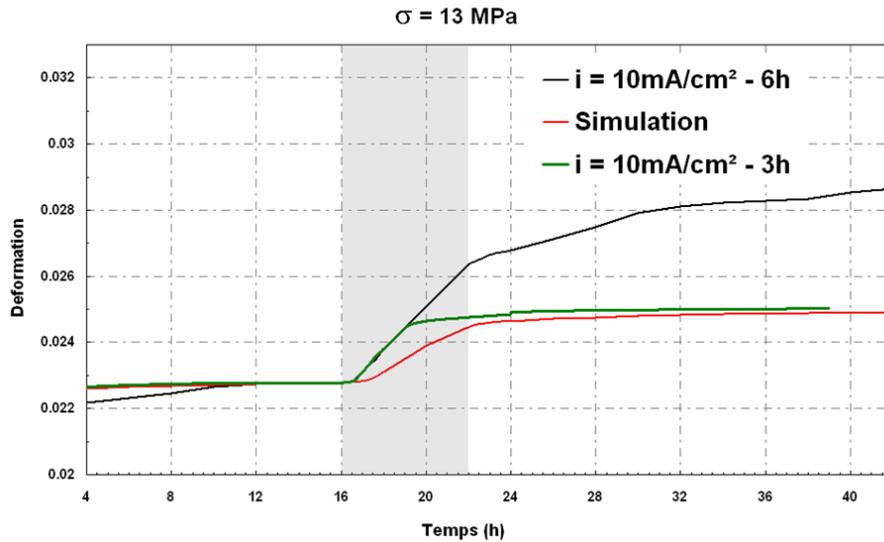
### Essais de fluage complémentaires

Nous réalisons un essai complémentaire en milieu électrochimique permettant de confirmer ces résultats. Pour cet essai, le protocole suivi est le suivant :

1. Montée en charge à  $13 MPa$  à potentiel libre
2. Maintien en force pendant  $16h$  à potentiel libre
3. Application du courant de dissolution anodique de  $10 mA/cm^2$
4. Coupure du courant de dissolution anodique après **3h**
5. Maintien en force pendant  $20h$  à potentiel libre

En premier lieu, ce type d'essai permet de confirmer les vitesses de fluage obtenues en milieu électrochimique pour les monocristaux <153>. Le temps de dissolution de  $3h$  permet l'obtention de la même déformation plastique que pour l'essai de simulation de perte de section (vitesse double en milieu électrochimique par rapport à l'air). De cette manière, nous pouvons comparer deux éprouvettes ayant cumulé la même déformation plastique, le seul paramètre variant étant que l'un a subi une dissolution et l'autre une simulation de perte de section. Ainsi, en microscopie à force atomique, nous pouvons observer la distribution et la morphologie des bandes de glissement pour les deux types d'essais et ainsi

évaluer le mécanisme intervenant lors de la dissolution anodique. La figure 3.9 représente les courbes de fluage pour les essais en milieu électrochimique avec une dissolution anodique de 6h, 3h et l'essai à l'air de simulation de perte de section. Le tableau 3.10 consigne les valeurs des vitesses de fluage et leurs comparaisons pour les trois types d'essais.



**Figure 3.9 :** Courbes de fluage ( $\sigma = 13\text{MPa}$ ) en milieu acétique - acétate de sodium sous courant anodique imposé  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  pendant 6h, 3h et à l'air avec simulation de perte de section - <153>

$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon_0$	$i$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\dot{\varepsilon}_1$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_2$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$\dot{\varepsilon}_3$ (s <sup>-1</sup> ) $\times 10^{-9}$	$f_1 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}_1}$	$f_2 = \frac{\dot{\varepsilon}_3}{\dot{\varepsilon}_2}$	$\Delta\varepsilon$	$\theta_1$	$\theta_2$
		10 (6h)	2.99	176	20.7	58.9	8.5	0.0035	25	30
13	0.022	Simulation	1.89	91.3	1.39	48.3	65.7	0.0016	54	65
		10 (3h)	3.14	180	3.73	57.3	48.3	0.0016	25	50

**Tableau 3.10 :** Tableau comparatif des essais sous courant anodique imposé  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  pendant 6h, 3h et à l'air avec simulation de perte de section - <153>

La figure 3.9 et le tableau 3.10 confirment bien que les deux essais en milieu électrochi-

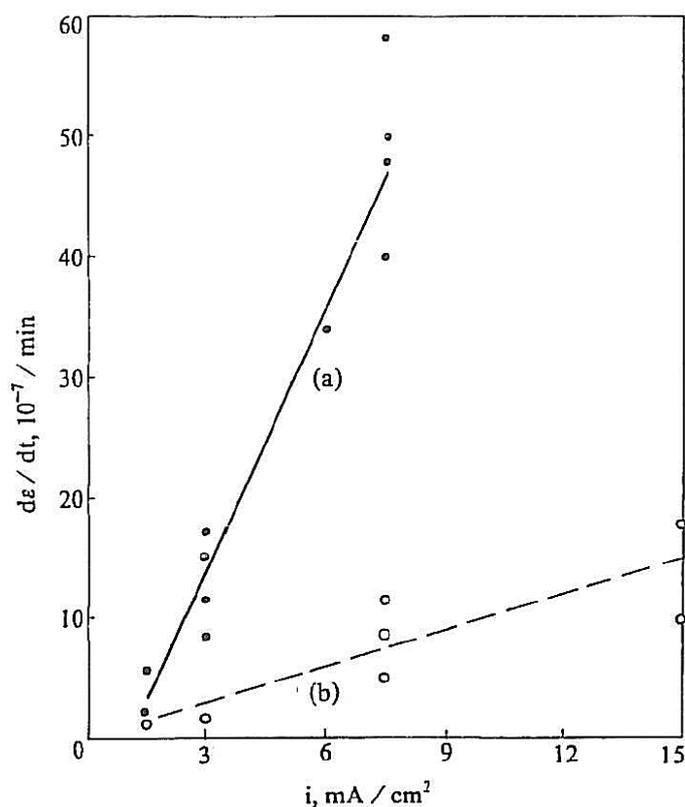
mique présentent les mêmes vitesses de fluage. D'autre part, nous avons bien un gain en déformation de  $\Delta\varepsilon = 0.0016$  pour une dissolution anodique de  $3h$ . Cette valeur est obtenue en  $3h$  lors de la dissolution alors que nous l'obtenons en  $6h$  dans le cas de la simulation à l'air. Cela confirme que la vitesse de fluage lors de la dissolution anodique est double par rapport à celle à l'air.

Ce type d'essais vient renforcer l'idée que l'accélération du fluage pour des éprouvettes monocristallines orientées pour glissement simple n'est pas uniquement dûe à la perte de section. Selon les résultats obtenus, nous pouvons affirmer que la perte de section explique 50% du phénomène.

### 3.3 Discussion

Les données expérimentales présentées dans ce chapitre montrent clairement que les résultats concernant l'effet de la dissolution anodique sur le comportement en fluage peuvent différer selon les conditions expérimentales (polycristaux, monocristaux, stade I, stade II, etc). En effet, nous constatons que dans le cas du cuivre polycristallin, l'effet d'accélération lors de l'application du courant peut trouver une interprétation dans le phénomène de perte de section durant la dissolution anodique suivant une loi de Faraday. Des résultats complémentaires obtenus sur des monocristaux orientés pour glissement multiple sollicités au stade II viennent confirmer cette tendance. Ainsi, nous observons qu'en simulant la perte de section lors de la dissolution anodique, nous obtenons des courbes superposables en milieu électrochimique et à l'air. Ces résultats tendent à confirmer l'hypothèse énoncée par Van der Wekken justifiant l'accélération du fluage. De plus, il s'avère que les temps de retard  $\theta_1$  et  $\theta_2$  relevés en milieu électrochimique et les temps de relaxation pour des essais à l'air (voir Annexe A) sont du même ordre de grandeur. Le modèle développé par l'auteur pour des fils semble correspondre à la réalité expérimentale dans le cas d'éprouvettes massives. De plus, nous mettons en évidence une augmentation de la vitesse de fluage en fonction de la densité de courant et de la contrainte. De tels résultats avaient été obtenus par Uhlig et collaborateurs [Revie et Uhlig, 1972; Uhlig, 1976] sur des fils de cuivre et

de fer et par Huang [Huang, 1992] sur des aciers austénitiques en milieu chloruré à 55°C. Enfin, Gu [Gu *et al.*, 1994] a confirmé ces effets par des études du laiton dans un milieu acide acétique - acétate de sodium semblable à celui utilisé lors de nos expériences (voir figure 3.10).



**Figure 3.10 :** Vitesse de fluage en fonction de la densité de courant anodique ( $r = 3.5\text{mm}$ ,  $\sigma = 260\text{MPa}$ ), (a) 3.5%NaCl (b) 0.45 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  [Gu *et al.*, 1994]

En revanche, nous démontrons expérimentalement que dans le cas du cuivre monocristallin orienté pour glissement simple sollicité au stade I, l'effet d'accélération du fluage ne peut pas totalement être expliqué par cet effet de perte de section. Ainsi, en comparant les essais en milieu électrochimique aux essais simulant la perte de section, nous avons observé une différence significative des réponses en fluage. La perte de section explique 50% de l'effet d'accélération du fluage lors de la dissolution anodique. En réalisant des

---

essais similaires sur une autre orientation pour glissement simple au stade I, nous sommes arrivés aux mêmes conclusions.

Ainsi, pour le cuivre OFHC, l'accélération du fluage en condition de dissolution anodique pourrait être expliquée par un effet de perte de section dans le cas :

- de polycristaux sollicités au stade II de déformation
- de monocristaux orientés pour glissement multiple sollicités au stade II de déformation

En revanche, dans le cas de monocristaux de cuivre orientés pour glissement simple et sollicités au stade I, un autre effet est mis en évidence.

De ces résultats nous pouvons déduire de manière globale que l'accélération du fluage sous courant anodique imposé n'est pas uniquement dûe à un effet de perte de section. Certes, dans le cas des essais sur les polycristaux et sur les monocristaux orientés pour glissement multiple, celle-ci semble expliquer l'accélération du fluage et être prédominante. Cependant, les résultats expérimentaux obtenus sur des monocristaux orientés pour glissement simple nous permettent d'affirmer qu'il existe un autre effet. Ce dernier est masqué lorsque plusieurs systèmes de glissement sont activés et que la contrainte d'écoulement est principalement contrôlée par les interactions entre ces systèmes. Pour tenter de déterminer la nature de cet effet, nous revenons sur les principales hypothèses découlant des études précédentes.

### 3.3.1 Dissolution d'une couche détritique

L'une des premières hypothèses justifiant les effets d'une dissolution anodique sur le comportement mécanique des CFC a été introduite en 1963 par Kramer [Kramer, 1963, 1974] lors de travaux sur des fils d'or en solution aqua regia. Selon l'auteur, l'accélération du fluage lors de la dissolution anodique serait dûe à la dissolution d'une couche détritique, dense en dislocations en surface par rapport au volume. Nous avons pu observer qu'une explication similaire a permis de rendre compte de l'effet d'accélération du fluage des

monocristaux  $\langle 011 \rangle$  sollicités au stade II dans le cas de l'étude menée par Nguyen. En effet, la présence d'une couche écrouie en surface due à la découpe par électro-érosion a été mise en évidence. En revanche, après un traitement thermique adéquat (cf chapitre précédent) cet effet disparaît. Il s'agit là d'une propriété extrinsèque à l'essai, non due à la déformation. L'hypothèse de Kramer demeure largement discutée. En effet, de nombreuses études ont été menées pour la valider. Cependant il n'existe aucune preuve expérimentale de l'existence d'une telle couche. Plusieurs études par microscopie en transmission ont été menées successivement par Swann [Swann, 1966], Essmann et collaborateurs. [Essmann *et al.*, 1968], Kolb et Macherauch [Kolb et Macherauch, 1962], Fourie [Fourie, 1967], Lukas et collaborateurs [Lukas *et al.*, 1966], Mughrabi [Mughrabi, 1976] et East [East, 1971] sans jamais pouvoir établir l'existence d'une telle couche due à la déformation. Lors de leurs essais Essmann et collaborateurs ont examiné des polycristaux de cuivre déformés et constaté, a contrario, une zone dénudée en dislocations atteignant  $0.1\mu m$  à partir de la surface. Lukas et collaborateurs ont confirmé la présence d'une zone similaire par MET sur des monocristaux et polycristaux de cuivre sollicités en fatigue.

Ainsi au vu de ces résultats, il semble difficile de conclure que l'accélération du fluage sous courant anodique imposé soit due à la dissolution d'une telle couche détritique.

### 3.3.2 Mécanisme de diffusion de bilacunes

Revie et Uhlig ont mis en avant un mécanisme de diffusion de lacunes. La dissolution de surface du métal par application d'une densité de courant anodique induit une sursaturation de lacunes en sous-couche à la surface du matériau, particulièrement des bilacunes. Selon les auteurs, ces bilacunes diffusent en volume dans le métal favorisant le mécanisme de montée des dislocations près de la surface. Ces bilacunes faciliteraient ainsi le glissement des dislocations autour des crans de dislocation et obstacle de la forêt empêchant la déformation plastique ; ce qui atténue l'écrouissage et, par conséquent, augmente la vitesse de fluage. Ce modèle demeure très contesté car une diffusion massive de lacunes ou de bilacunes n'a encore jamais été constatée. En première approche, par un

simple calcul de diffusion nous pouvons estimer la distance de diffusion des lacunes :

$$\Delta r = (2D_s \Delta t)^{1/2} \quad (3.6)$$

Avec  $\Delta r$  la distance de diffusion des lacunes pendant  $\Delta t$  et  $D_s$  le coefficient de diffusion des bilacunes dans le cuivre. Si l'on se reporte à la littérature, la valeur du coefficient de diffusion varie entre  $D_s = 1.28 \cdot 10^{-13} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour une estimation basse [Galvele, 1987] et  $D_s = 1.3 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les estimations les plus hautes [Ramsteiner *et al.*, 1965; Pickering et Wagner, 1967]. En tenant compte de cet écart nous obtenons une distance de diffusion des lacunes pour une période de 6h variant entre  $0.75 \mu\text{m}$  et  $2.5 \mu\text{m}$ . Dans le cas d'un système contraint, ces valeurs sont probablement plus élevées en raison de taux de diffusion supérieurs induits par la déformation plastique [Revie, 1983]. Cette distance de diffusion paraît cependant insuffisante pour considérer un mécanisme de diffusion de lacunes "en volume" pour des éprouvettes massives de  $4 \times 4 \text{mm}$  de section. De plus, un argument en défaveur de ce modèle est qu'aucun effet de la dissolution n'a été observé sur les monocristaux orientés pour glissement multiple. Même s'il paraît important de ne pas négliger un possible effet des lacunes sur l'endommagement mécanique lors de la dissolution anodique, ce calcul de diffusion permet de se rendre compte que le mécanisme de diffusion de bilacunes en volume semble difficile à retenir et qu'il s'agira plus d'un mécanisme surfacique.

## Conclusion

Nous avons présenté les résultats des essais de fluage en milieu électrochimique sous courant anodique imposé sur des éprouvettes polycristallines. Nous avons pu observer qu'en condition de dissolution anodique, l'accélération du fluage est avérée. Durant la dissolution, la perte de matière intervient selon une loi de Faraday. Grâce à cette loi et par pesée nous avons évalué la perte de section et proposé un essai de fluage à l'air simulant la perte de section par une augmentation de la contrainte correspondante. L'augmentation

de la vitesse de fluage semble être principalement causée par la perte de section engendrée par la dissolution. De plus, les résultats des courbes de fluage mettent en avant une influence de la contrainte et de la densité de courant appliquée sur la réponse en fluage. Plus la contrainte et la densité de courant sont élevées, plus les vitesses de fluage sont élevées. Les "temps de retard" mesurés à l'application du courant de dissolution sont de plus parfaitement compatibles avec les temps caractéristiques de relaxation mesurés à l'air et correspondent donc, conformément à l'explication proposée par Van Der Wekken, à la durée des transitoires entre deux régimes stationnaires de fluage.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à ces effets sur des éprouvettes massives monocristallines. Plusieurs séries d'essais ont été réalisées sur des monocristaux orientés pour glissement simple sollicités au stade I et sur des monocristaux orientés pour glissement multiple sollicités au stade II. La tendance dégagée pour les polycristaux se vérifie dans le cas de monocristaux orientés pour glissement multiple. Les résultats montrent, en revanche, que la perte de section ne contribue qu'à 50% pour l'effet d'accélération du fluage dans le stade I de monocristaux orientés pour glissement simple.

Ainsi, les différents résultats expérimentaux démontrent que dans le cas du cuivre l'influence de la dissolution anodique sur le comportement en fluage ne peut se résumer à un unique effet de perte de section. L'hypothèse de dissolution d'une couche détritique de Kramer et le modèle de diffusion de bilacunes en volume de Revie et Uhlig semblent pouvoir être rejetés. Pour expliquer la cause de cet effet complémentaire il paraît judicieux de s'intéresser aux différents mécanismes surfaciques intervenant lors de la dissolution.

Le chapitre suivant propose une approche de ces phénomènes par microscopie à force atomique et microscopie électronique en transmission.

# Chapitre 4

## Approche microscopique des interactions dissolution - plasticité

## **Introduction**

Dans le chapitre précédent, les résultats des essais de fluage sur du cuivre polycristallin et monocristallin ont été présentés. En condition de dissolution anodique, l'accélération du fluage est mise en évidence. La perte de section semble pouvoir expliquer ce phénomène dans le cas de polycristaux et de monocristaux orientés pour glissement multiple. En revanche, nous avons pu observer que la perte de section ne justifie pas totalement l'effet du courant anodique sur le comportement en fluage du cuivre monocristallin orienté pour glissement simple.

Afin de compléter l'étude des propriétés macroscopiques exposées au chapitre précédent, une approche microscopique est conduite. L'analyse de l'organisation et de la structure des bandes de glissement à la surface des monocristaux est réalisée par Microscopie à Force Atomique. Par ailleurs, l'étude des interactions dissolution-plasticité implique l'étude de la microstructure de déformation, ou encore structure de dislocations. Pour cette étude nous utilisons la Microscopie Electronique en Transmission. Ainsi l'AFM permet de caractériser la déformation de manière surfacique, et le MET nous donne des informations volumiques.

Dans un premier temps, nous présentons les résultats sur l'état de la surface des échantillons obtenus par AFM. Nous déterminons le nombre, la hauteur et la répartition des bandes de glissement pour les trois types d'essais (dissolution anodique  $3h$ ,  $6h$  et simulation de perte de section). Puis, nous nous intéressons à la microstructure de déformation. Pour cela, des micrographies réalisées au MET sont présentées. Enfin, nous discutons l'effet de la dissolution anodique en termes de multiplication des dislocations, de concentration de contraintes et de mobilité des dislocations.

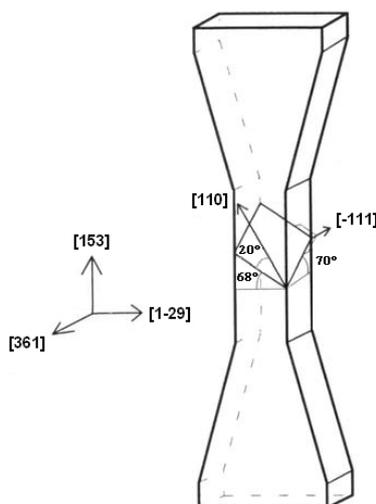
### **4.1 Caractéristiques des bandes de déformation**

Dans le stade I des monocristaux orientés pour glissement simple, un seul système de glissement est principalement actif. Les informations recueillies en surface, par exemple

par AFM, peuvent donc être interprétées directement en termes de mécanismes et de dynamique de multiplication. Nous réalisons une étude topographique par AFM de la surface des échantillons monocristallins après essais mécaniques. La technique de préparation des éprouvettes permettant ces observations est détaillée au chapitre II. Nous comparons les hauteurs, la morphologie et la répartition des bandes de glissement pour trois types d'essais : fluage en condition de dissolution anodique pendant  $3h$  (cf chapitre précédent),  $6h$  et fluage avec simulation de perte de section pendant  $6h$ .

### 4.1.1 Cristallographie du système

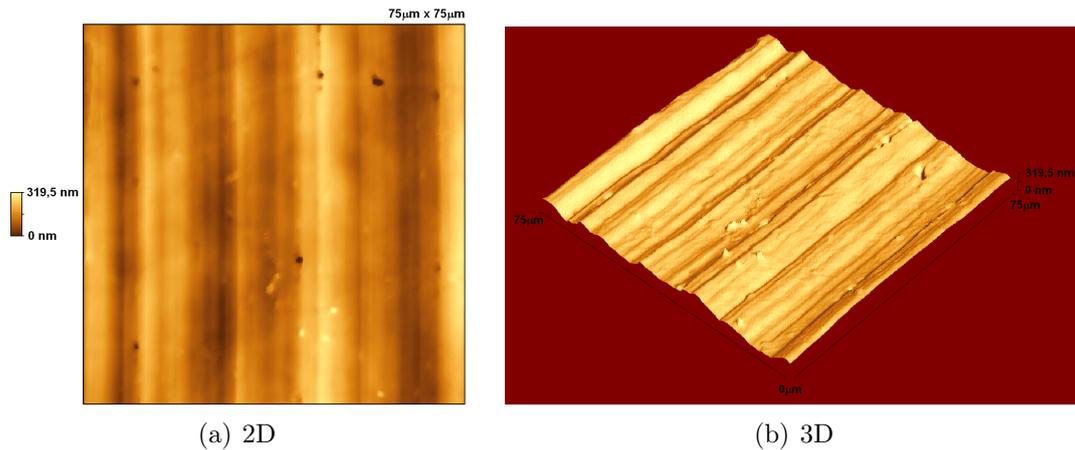
Nous avons vu précédemment que les essais sont réalisés sur des monocristaux orientés pour glissement simple ( $\langle 153 \rangle$ ). Pour une traction suivant un axe  $[153]$ , le système de glissement  $(-111)[110]$  possède un facteur de Schmid égal à 0.49. Le glissement est facilité sur ce système car le plan  $(-111)$  est incliné à  $\approx 47^\circ$  par rapport à l'axe de traction. La figure 4.1 montre l'orientation du système de glissement activé par rapport à l'axe de sollicitation de l'éprouvette. L'orientation des faces de l'éprouvette est déterminée par EBSD (Electron BackScattered Diffusion).



**Figure 4.1** : Représentation schématique de l'orientation cristalline des éprouvettes monocristallines utilisées ainsi que du système de glissement activé

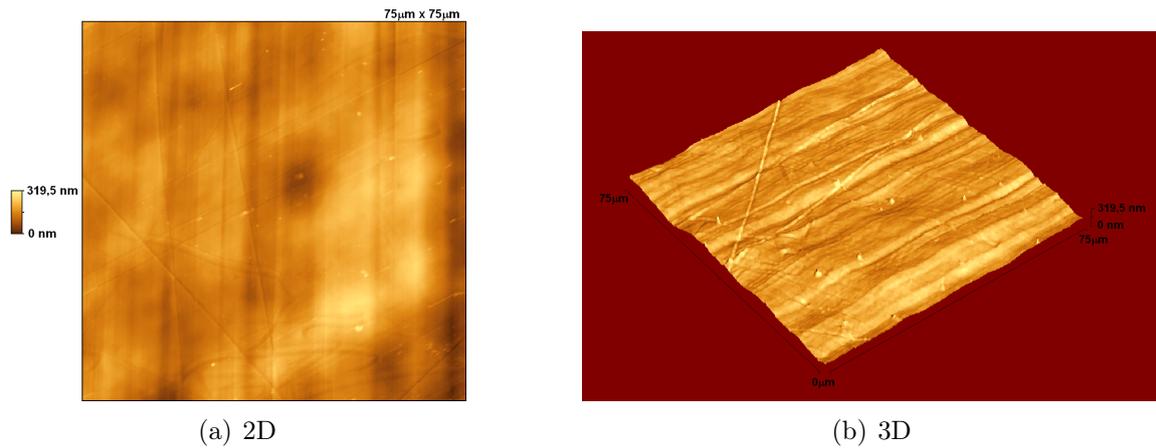
### 4.1.2 Nombre de bandes

Dans un premier temps le nombre de bandes de déformation à la surface de chaque échantillon est déterminé. Pour cela, le "comptage" est effectué sur une dizaine de clichés ( $100 \times 100 \mu m$  ou  $50 \times 50 \mu m$ ) réalisés de manière aléatoire sur la surface de chaque éprouvette. Cela permet d'obtenir un profil de la hauteur de la surface balayée en fonction de la distance, sur laquelle chaque émergence est caractérisée par un pic de hauteur  $h_{app}$  allant jusqu'à une centaine de nanomètres. Par extrapolation, le nombre de bandes obtenues par surface examinée est alors rapporté à l'aire totale d'une face. Les figures 4.2, 4.3 et 4.4 représentent pour chaque type d'essai un exemple de cliché illustrant la morphologie de la surface en 2 et 3 dimensions.

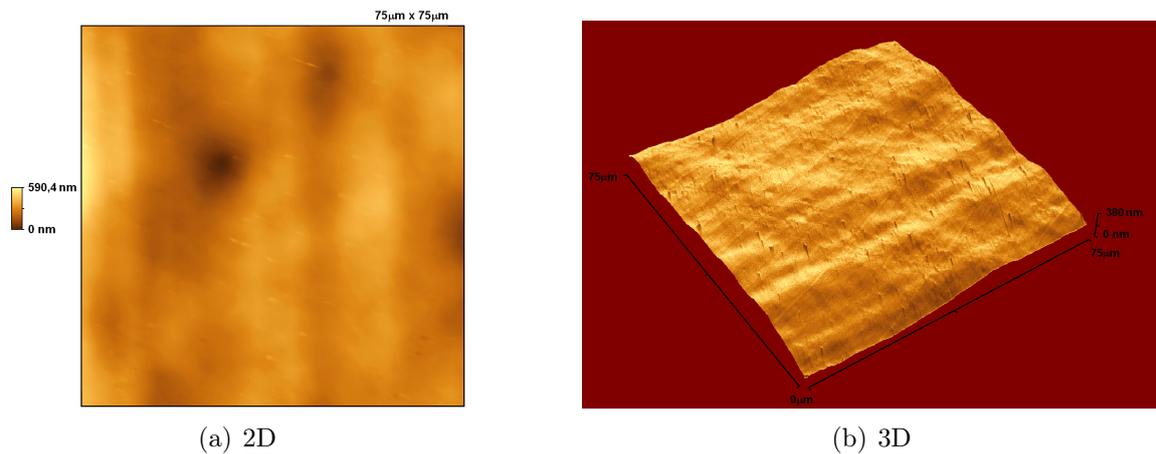


**Figure 4.2 :** Morphologie caractéristique de la surface des éprouvettes après un essai de fluage avec 6h de dissolution

#### 4.1. Caractéristiques des bandes de déformation



**Figure 4.3 :** Morphologie caractéristique de la surface des éprouvettes après un essai de fluage avec simulation de perte de section



**Figure 4.4 :** Morphologie caractéristique de la surface des éprouvettes après un essai de fluage avec 3h de dissolution

Le nombre d'émergences à la surface des éprouvettes est récapitulé dans le tableau suivant (tableau 4.1) :

Essai	Nombre de bandes de déformation (par face)
Dissolution anodique 6h	$4280 \pm 90$
Simulation de perte de section	$3520 \pm 60$
Dissolution anodique 3h	$2040 \pm 110$

**Tableau 4.1 :** Nombre d'émergences selon le type d'essai

Ces clichés permettent de se rendre compte que les émergences sont plus nombreuses pour les essais de fluage en milieu électrochimique à courant anodique imposé pendant  $6h$ . En effet, nous décomptons environ 4280 bandes de déformation pour ce type d'essai. D'autre part, nous pouvons dénombrer 3520 émergences pour les essais de simulation de perte de section à l'air pour une même contrainte. Enfin, 2040 bandes sont comptabilisées pour les essais sous dissolution anodique pendant  $3h$ . A l'analyse de ces résultats, notons que le nombre d'émergences est double pour un essai en condition de dissolution anodique pendant  $6h$  par rapport à celui de  $3h$ . En outre, en comparant les deux essais à même contrainte et même déformation (simulation de perte de section et dissolution  $3h$ ) nous pouvons observer une différence notable quant au nombre de ces émergences. Ainsi, l'essai de fluage avec simulation de perte de section engendre la formation d'un nombre supérieur de bandes de glissement que pour l'essai en milieu électrochimique.

### 4.1.3 Hauteur et répartition

Afin de caractériser ces structures de déformation, nous nous intéressons maintenant à la hauteur et à la répartition des émergences. Les figures 4.5, 4.6 et 4.7 présentent un profil type de la surface des éprouvettes, ainsi que le diagramme de répartition pour chaque essai. Ces profils ( $x; z$ ) sont obtenus en moyennant les profils réalisés sur la totalité d'un cliché AFM (balayage en  $y$ ).

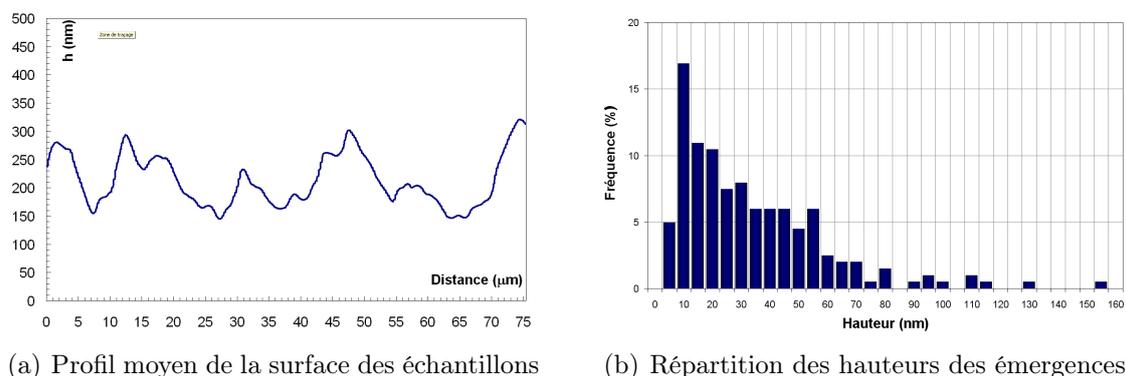
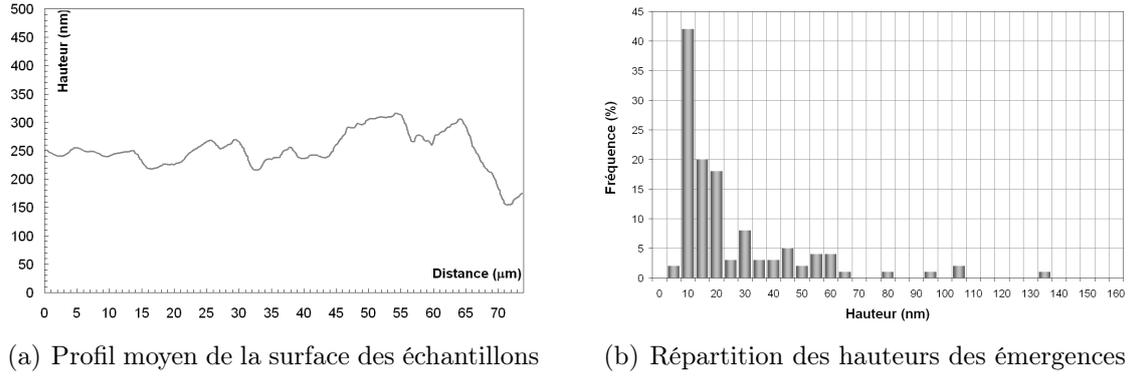
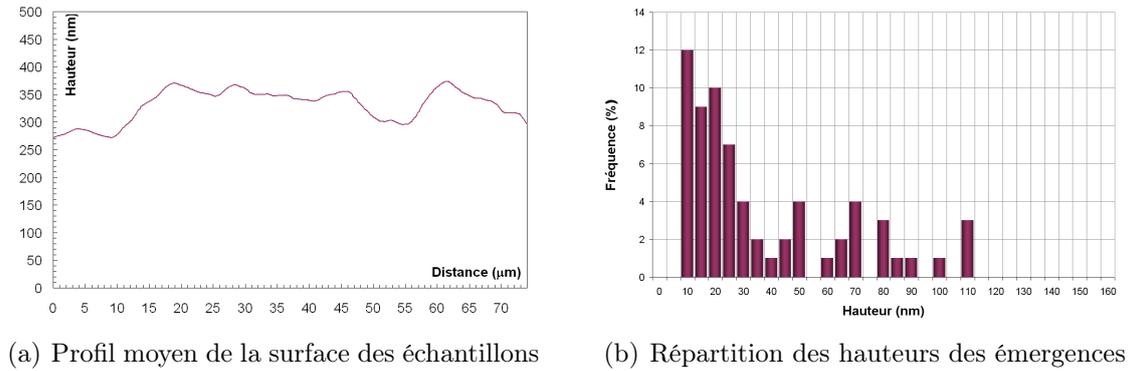


Figure 4.5 : Essai de fluage avec dissolution anodique pendant  $6h$



**Figure 4.6 :** *Essai de fluage avec simulation de perte de section pendant 6h*



**Figure 4.7 :** *Essai de fluage avec dissolution anodique pendant 3h*

Dans le cas de nos essais, les éprouvettes monocristallines sont orientées  $\langle 153 \rangle$  selon l'axe de sollicitation. Le glissement simple s'effectue dans un plan  $(-111)$  selon la direction  $[110]$ . Nous avons vu précédemment que la face explorée est une face  $\langle 361 \rangle$ . L'angle entre le plan  $(361)$  est le plan de glissement  $(-111)$  est de  $\alpha = 70^\circ$ . La hauteur des émergences est alors calculée en divisant  $h_{app}$  par la valeur de  $\sin(70^\circ)$ . Nous pouvons alors calculer le nombre de dislocations ( $n_d$ ) par émergence en tenant compte de l'angle entre la surface  $(361)$  et la direction de glissement  $[110]$  correspondant à une émergence suivant la relation :

$$n_d = \frac{h_{relle}}{b \times \cos(20, 23^\circ)} \quad (4.1)$$

avec  $b$  la norme du vecteur de Burger associé à la maille du cuivre. Les hauteurs moyennes des émergences et le nombre de dislocations qui leur sont associées sont récapitulées dans le tableau suivant (tableau 4.2) :

Type d'essai	$\langle h_{app} \rangle$ (nm)	Ecart type (nm)	$\langle h_r \rangle$ (nm)	$n_d$
Dissolution anodique 6h	<b>33</b>	<b>25</b>	<b>35</b>	<b>145</b>
Simulation de perte de section	<b>20</b>	<b>14</b>	<b>21</b>	<b>87</b>
Dissolution anodique 3h	<b>34</b>	<b>28</b>	<b>36</b>	<b>150</b>

**Tableau 4.2 :** Hauteurs moyennes des émergences en nm et en nombre de dislocations

Nous pouvons constater que la hauteur des émergences diffère selon les conditions expérimentales. En effet, pour les essais en milieu électrochimique sous courant anodique imposé nous déterminons une hauteur moyenne d'émergences de l'ordre de  $35nm$ , alors que dans le cas des essais de simulation à l'air la hauteur moyenne de ces bandes de déformation n'excède pas  $20nm$ . Ainsi, la dissolution anodique engendre la formation d'émergences plus hautes en milieu électrochimique qu'à l'air. Au regard des diagrammes de répartition des hauteurs apparentes, nous constatons que celles-ci s'étendent de  $5nm$  à  $150nm$  pour les trois types d'essais. Notons une forte fréquence d'apparition pour une hauteur apparente de  $\approx 10nm$  pour les essais à l'air.

#### 4.1.4 Localisation de la déformation

Nous avons pu évaluer le nombre  $n_d$  de dislocations associées à une émergence, et le nombre d'émergences par face. De la même manière, nous pouvons calculer le nombre total de dislocations qui ont émergé sur une face des éprouvettes. Rappelons que les mesures de profils ont été faites sur les faces de même indices de Miller pour tous les types d'essais (face  $\langle 361 \rangle$ ). Ainsi, le nombre total de dislocations par face s'écrit :

$$N_d = n_d \times n_e \quad (4.2)$$

avec  $N_d$  le nombre de dislocations émergentes sur une face  $\langle 361 \rangle$ ,  $n_d$  le nombre de dislocations par émergence et  $n_e$  le nombre d'émergences par face  $\langle 361 \rangle$ . Les résultats sont consignés dans le tableau 4.3 :

Type d'essai	$n_d$	$n_e$	$N_d$
Dissolution anodique 6h	<b>145</b>	~ <b>4280</b>	~ <b>620600</b>
Simulation de perte de section	<b>87</b>	~ <b>3520</b>	~ <b>306240</b>
Dissolution anodique 3h	<b>150</b>	~ <b>2040</b>	~ <b>306000</b>

**Tableau 4.3** : Nombre de dislocations selon le type d'essai

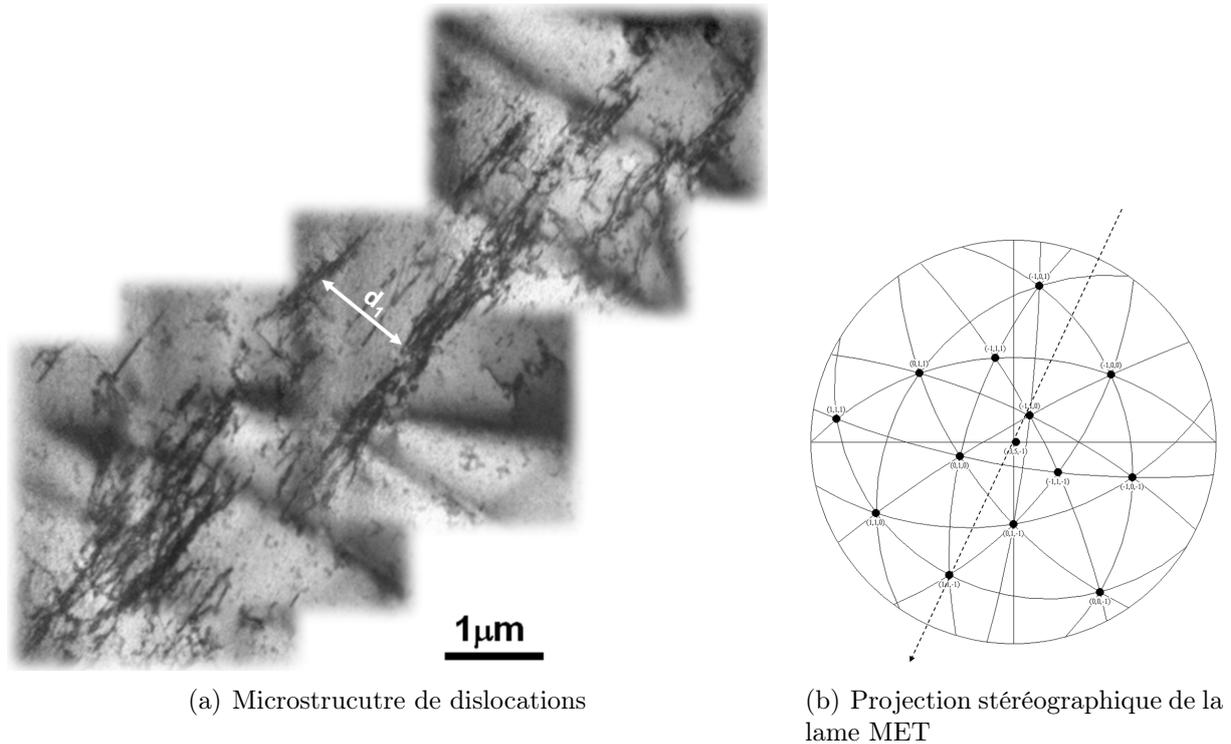
Nous pouvons constater que pour l'essai en milieu électrochimique avec  $6h$  de dissolution, le nombre de dislocations total émergentes est double par rapport au deux autres types d'essai. Nous remarquons également la cohérence de  $N_d$  pour les essais à même contrainte et même déformation. De plus, il est intéressant de noter que l'essai en milieu électrochimique pendant  $3h$  présente le même nombre total de dislocations mais celles-ci sont réparties sur moins d'émergences pour une même déformation. La dissolution induit donc une localisation de la déformation.

## 4.2 Microstructures de dislocations

Afin d'interpréter les effets de la dissolution anodique sur les mécanismes de déformation, nous analysons par MET les microstructures de dislocations des matériaux ayant subi un fluage en condition de dissolution anodique et un fluage avec simulation de perte de section. Nous présentons ici les premiers résultats de cette étude réalisée en collaboration avec le Pr. X. Feaugas (LEMMA - Université de la Rochelle).

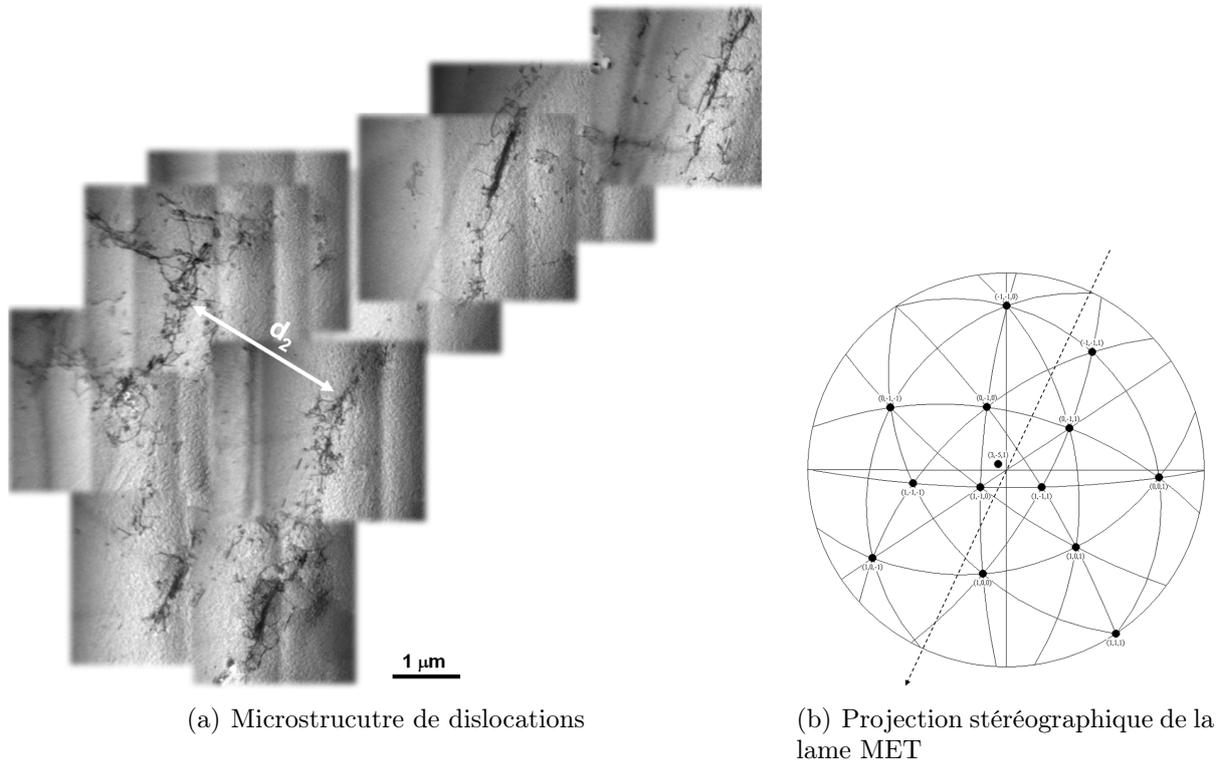
### 4.2.1 Essais à même contrainte

Les figures 4.8 et 4.9 illustrent la différence de microstructure de dislocations observée pour une même contrainte dans le cas des essais en milieu électrochimique (dissolution 6h) et à l'air.

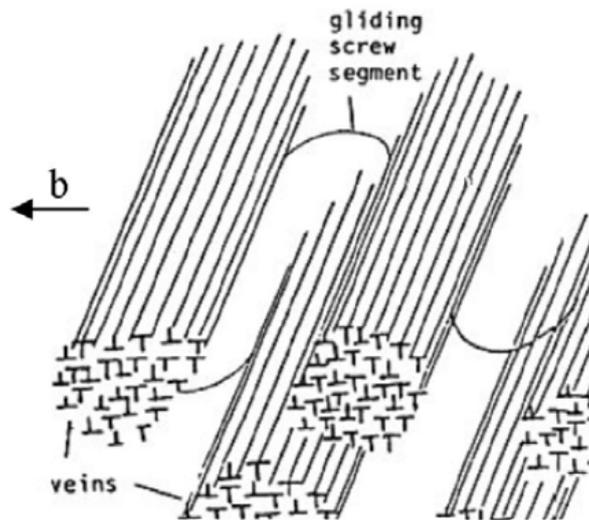


**Figure 4.8 :** Panorama de clichés MET de la microstructure de dislocations pour un essai de fluage avec dissolution anodique durant 6h.

Ces figures mettent en lumière le fait que pour de telles conditions expérimentales le cuivre monocristallin orienté pour glissement simple sollicité en fluage au stade I présente une microstructure de dislocations sous forme dite "matrice-veines" [Mughrabi, 1978]. Nous observons la formation d'une structure de veines dans laquelle une forte densité de dislocations coin est stockée sous forme d'amas. Ces veines denses délimitent des canaux très pauvres en dislocations. La figure 4.10 représente cette structure. Dans nos essais, la largeur de ces canaux est de  $d_1 \approx 1\mu\text{m}$  pour un essai réalisé en milieu électrochimique et de  $d_2 \approx 2.5\mu\text{m}$  pour un essai à l'air. Nous pouvons noter que ces distances diffèrent



**Figure 4.9 :** Panorama de clichés MET de la microstructure de dislocations pour un essai de fluage avec simulation de perte de section durant 6h.



**Figure 4.10 :** Schéma représentant une structure matrice-veines [Mughrabi, 1980]

un peu des distances déduites par AFM. La principale différence provient du fait que les résultats proposés dans la partie précédente sont des moyennes et que les résultats obtenus au MET, de part leur nature, ont un caractère local. En revanche, nous pouvons noter que la tendance est respectée. En effet le MET permet de mettre en évidence des murs plus denses ( $\sim 300\text{ nm}$ ) induisant des bandes plus hautes visibles en AFM, et des murs plus proches induisant des émergences plus nombreuses dans le cas des essais en milieu électrochimique. Il y a cohérence entre les résultats obtenus par MET et ceux obtenus par AFM.

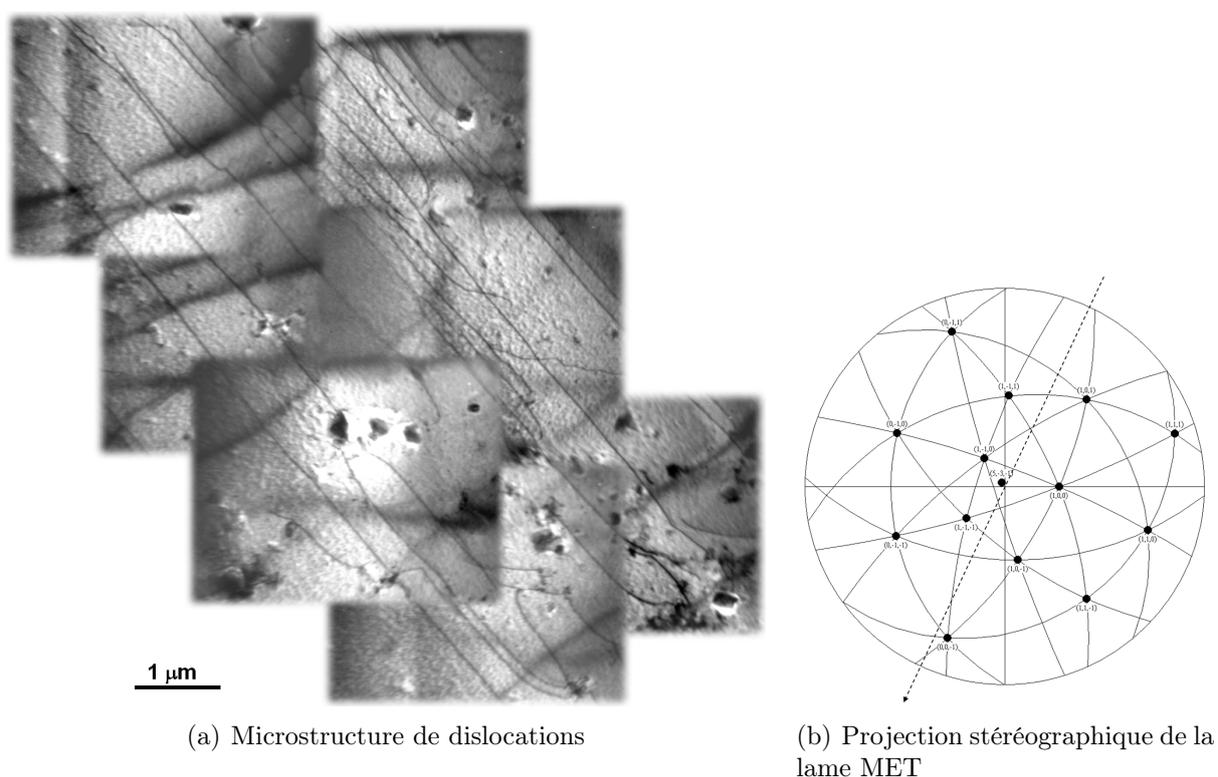
### 4.2.2 Essais à même contrainte et déformation

Nous avons réalisé des clichés sur des lames prélevées dans les éprouvettes sollicitées en fluage en milieu électrochimique mais pour un temps de dissolution de  $3h$ , soit la même déformation cumulée que la simulation à l'air. La figure 4.11 représente la microstructure de dislocations observée sur ce type d'éprouvette.

La microstructure de dislocations est un peu différente pour ce type d'essai. En effet, celle-ci présente un arrangement de dislocations rectilignes bien séparées les unes des autres. La distance séparant les lignes de dislocations est en moyenne de  $700\text{ nm}$ . En comparant les figures 4.9 et 4.11 nous pouvons constater que pour une même contrainte et même déformation l'effet de la dissolution est très marqué. A ce stade, le courant anodique imposé semble retarder la formation des veines de dislocations constatée pour un essai à l'air.

## 4.3 Discussion

Au regard des différents résultats obtenus à l'échelle microscopique, nous pouvons constater que la dissolution anodique a un effet marqué sur les mécanismes de déformation des monocristaux orientés pour glissement simple sollicités en fluage au stade I. A ce stade, la déformation est contrôlée par la multiplication des dislocations selon un mécanisme



**Figure 4.11 :** *Panorama de clichés MET de la microstructure de dislocations pour un essai de fluage avec dissolution anodique durant 3h.*

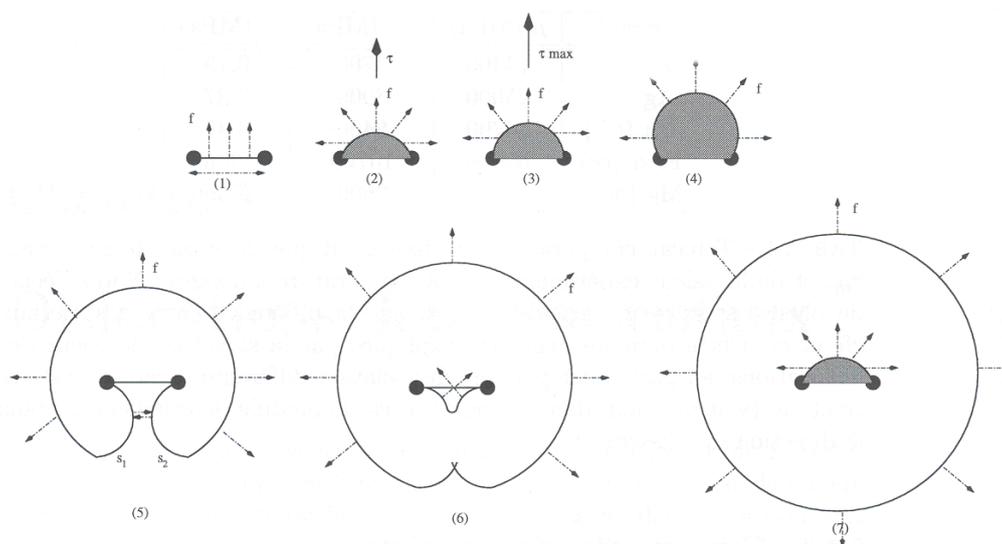
d'activation des sources de Frank-Read. L'effet complémentaire de la dissolution anodique est donc un mécanisme de multiplication des dislocations. De ces résultats, nous pouvons extraire deux hypothèses cohérentes pour justifier cet effet :

- La dissolution anodique engendre une multiplication de dislocations plus importante par les sources existantes.
- La dissolution anodique engendre la création de nouvelles sources de dislocations.

Les résultats obtenus pour les essais à même contrainte et même déformation démontrent que la première hypothèse tient un rôle prépondérant. Nous proposons de valider ces hypothèses en introduisant les notions de multiplication de dislocations, concentrations de contraintes et mobilité de dislocations.

### 4.3.1 Multiplication des dislocations

Le mécanisme de multiplication le plus répandu (et le plus efficace) est connu sous le nom de moulin de Frank-Read (ou activation de source de Frank-Read). La figure 4.12 schématise les différentes étapes de ce mécanisme.



**Figure 4.12 :** Schéma des différentes étapes du mécanisme de Frank-Read

Considérons une dislocation  $\Delta$  mobile dans son plan de glissement  $P$ , ancrée par deux autres dislocations, sessiles, dont les lignes traversent  $P$ . Détaillons les étapes de l'émission d'une boucle de dislocation à partir de la source.

- Quand aucune contrainte n'est appliquée, le segment est rectiligne (le rayon de courbure  $\rho$  est infini)
- Sous l'action d'un cisaillement  $\tau$ , le segment se courbe. En assimilant le segment courbé à un arc de cercle, on peut reprendre la formule  $\frac{T}{\rho} = b\tau_b$  où  $T \approx \mu b^2$ . Le rayon de courbure minimal est  $\rho = l/2$  où  $l$  est la distance entre les points d'ancrage. Dans le cadre de ce modèle simple, ce rayon de courbure donne la contrainte maximale nécessaire à l'expansion de la boucle.
- Se forme ensuite une spirale car les segments les plus proches des points d'ancrage ont une vitesse angulaire plus élevée que le reste de la boucle.

- Les deux segments  $s_1$  et  $s_2$  s'attirent élastiquement car ils ont le même vecteur de burger (qui est constant tout au long de la ligne et définit le cisaillement plastique à l'intérieur de la boucle), mais une orientation de ligne opposée.
- $s_1$  et  $s_2$  s'annihilent, ce qui libère une boucle et reconstitue le segment de départ. Le processus peut reprendre. Une source de Frank-Read peut donc émettre, si la contrainte le permet (le champ de contrainte de la boucle émise s'oppose à la formation d'une nouvelle boucle), une série de boucles de dislocations concentriques.

Dans le cas du cuivre pur, nous pouvons estimer la contrainte critique  $\tau_c$  pour l'activation des sources de Frank-Read :

$$\tau_c = \frac{\mu b}{l} \quad (4.3)$$

avec, dans le cas du cuivre pur  $\mu = 40700 \text{ MPa}$ ,  $b = 2.56 \text{ \AA}$  et  $l = 1 \mu\text{m}$  on a  $\tau_c \approx 10 \text{ MPa}$ , valeur du même ordre de grandeur que la limite d'élasticité déterminée au chapitre II.

Dans un monocristal que nous considérons comme un cristal "quasi-parfait" ( $\rho_i < 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , pas de joints de grains ni sous-joints), la multiplication des dislocations se produit préférentiellement à la surface du cristal. Les sources de dislocations sur, ou près de la surface sont activées plus facilement que celles situées à coeur. Dans cette configuration, la moitié de la longueur de la dislocation émise disparaît en formant une marche à la surface [Vellaikal et Washburn, 1969]. L'énergie nécessaire à la formation de la boucle est moindre. Nous pouvons ajouter à ce phénomène la dissolution. Celle-ci engendre la formation de marches, de crans et de trous à la surface; autant de lieux propices à la formation de dislocations. En outre, l'existence de possibles concentrations de contraintes à la surface induites par de tels défauts peut renforcer et entretenir ce mécanisme. Nous proposons de revenir sur ces phénomènes de concentration de contraintes.

### 4.3.2 Facteur de concentration de contraintes

En mécanique de la rupture, nous pouvons calculer analytiquement la solution élastique au problème d'une fissure infiniment mince, dans un milieu électrochimique continu,

soumis à un chargement extérieur (contrainte imposée loin de la fissure). Cette solution diverge près de la pointe de la fissure :

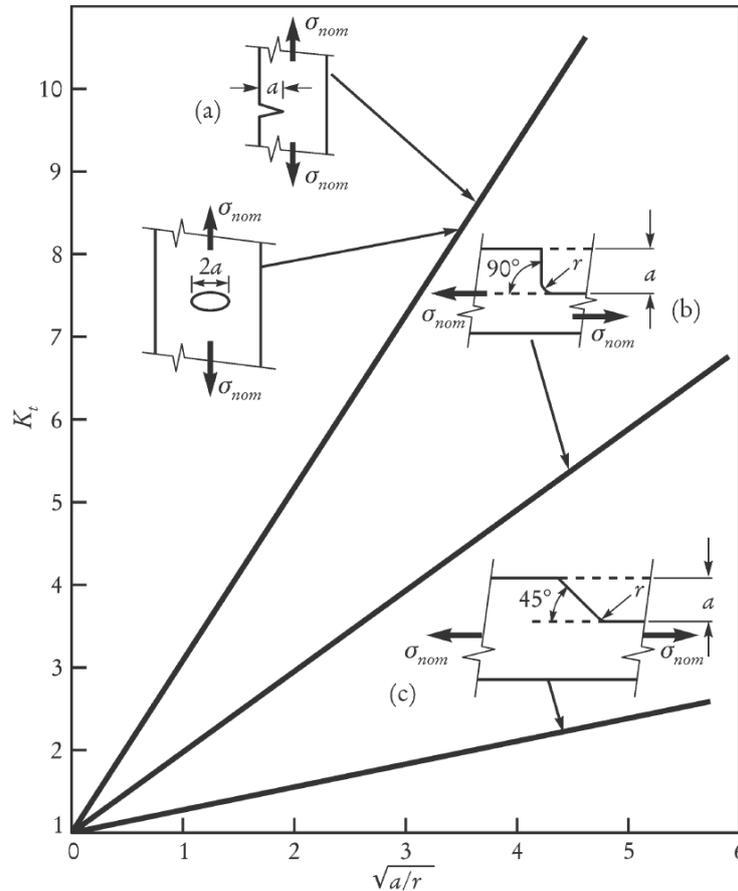
$$\sigma(r, \theta) \sim \frac{\sigma_{ext} \sqrt{\pi a}}{\sqrt{r}} f(\theta) \quad (4.4)$$

avec  $a$  la longueur de la fissure,  $\sigma_{ext}$  la contrainte imposée loin de la fissure,  $\theta$  l'angle habituel en coordonnées polaires et  $r$  la distance où est considérée la contrainte locale et la pointe de la fissure. De fait, quelle que soit la contrainte macroscopique, loin de la fissure, la contrainte devient infiniment grande près de la pointe de la fissure. Physiquement, la contrainte n'est jamais infinie : des contraintes très élevées sont atteintes localement en pointe de la fissure et des dislocations sont créées. La création de ces dislocations permet la relaxation locale des contraintes. Ceci a lieu dans les matériaux ductiles, facilement déformables plastiquement. Le cuivre pur monocristallin s'avère être un bon candidat pour ce type de mécanisme.

Il existe le même type de phénomène au bord d'un trou ou d'une marche. Dans ces cas, la contrainte ne diverge pas mais est plusieurs fois multipliée au bord du défaut. Il peut y avoir alors émission de dislocations à partir d'un trou ou d'une marche en surface. Pour un défaut elliptique, le facteur de concentration de contraintes s'écrit sous la forme :

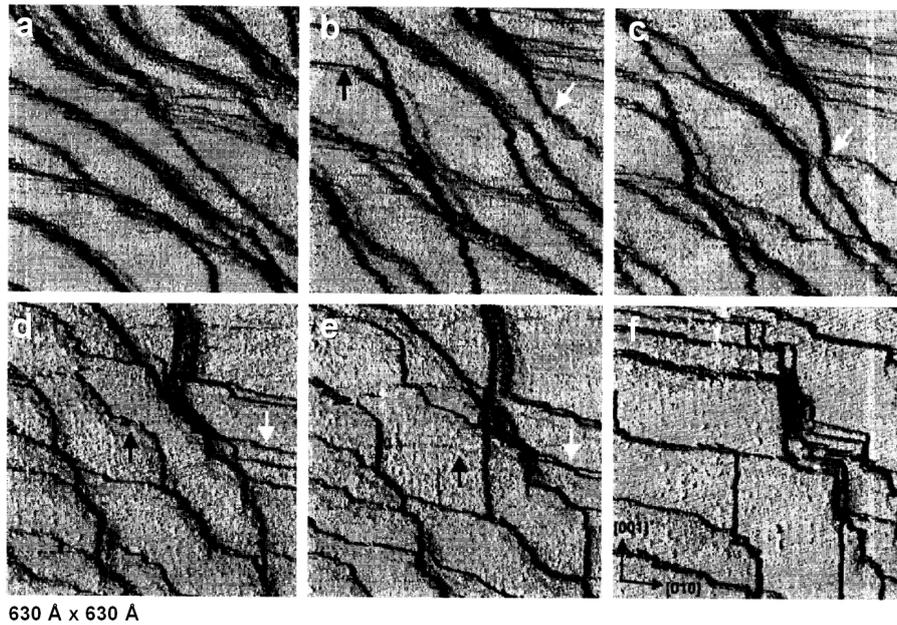
$$K_t = 2\sqrt{\frac{a}{r}} \quad (4.5)$$

avec  $a$  la longueur du défaut et  $r$  son rayon de courbure. La figure 4.13 représente le facteur de concentration de contraintes en fonction de  $\sqrt{\frac{a}{r}}$  pour différentes géométries de défauts.



**Figure 4.13 :** Facteur de concentration de contraintes en fonction de  $\sqrt{\frac{a}{r}}$  pour différentes géométries de défauts [Bailon, 2002]

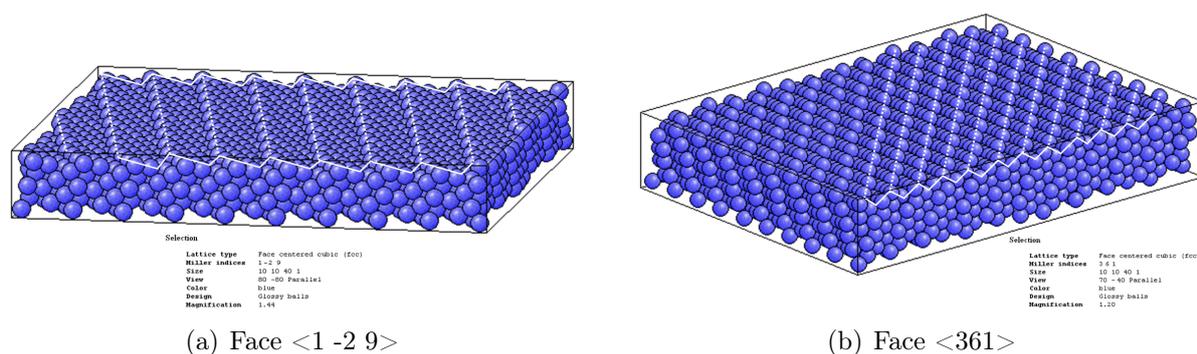
Dans le cadre de notre étude nous pouvons interpréter ce phénomène en terme de concentration de contraintes aux points "critiques" de la surface des éprouvettes. En effet, plusieurs études [Armstrong et Muller, 1989; Mandler et Bard, 1989] démontrent que lors de la dissolution du cuivre monocristallin, il y a formation de facettes micrométriques à la surface des échantillons. La dissolution se fait selon les plans de bas indices  $hkl$  [Wu *et al.*, 1991]. Vogt et collaborateurs [Vogt *et al.*, 1996, 1998] ont réalisé plusieurs travaux visant à caractériser les premiers stades de dissolution du cuivre monocristallin en milieu  $HCl$  par microscopie à effet tunnel (STM). La figure 4.14 présente une série de clichés STM illustrant les changements au cours du temps de la morphologie de surface du cuivre  $\langle 100 \rangle$  dans  $1mM$  de  $HCl$ .



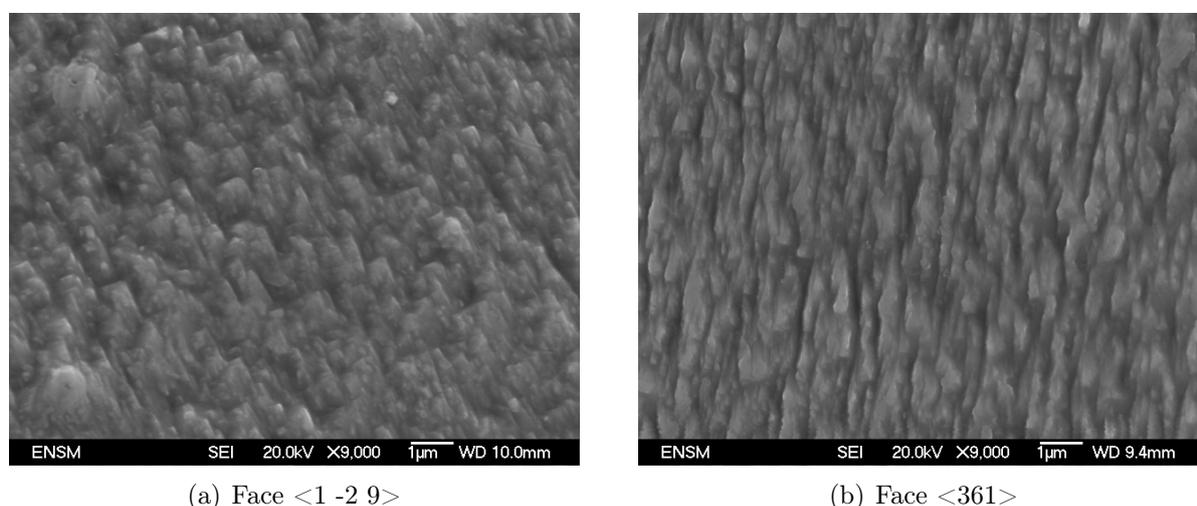
**Figure 4.14 :** Clichés STM de l'évolution de la surface du cuivre  $\langle 100 \rangle$  lors de la dissolution dans 1mM de HCl enregistrés (b) 9, (c) 11, (d) 22, (e) 27, (f) 44min après l'image (a) aux potentiels anodiques (b)  $-400\text{mV}$ , (c)  $-340\text{mV}$ , (d)  $-210\text{mV}$ , (e)  $-200$ , (f)  $-170\text{mV}$  (vs Ag/AgCl) [Vogt et al., 1996]

Ces clichés permettent de se rendre compte de la manière dont se comporte le cuivre monocristallin à la dissolution anodique en milieu acide. Il y a formation de facettes et de marches, ce qui crée autant de lieux propices à une concentration de contraintes.

Des clichés MEB (canon à émission de champ) ont été réalisés sur les faces  $\langle 361 \rangle$  et  $\langle 1-29 \rangle$  d'un monocristal orienté  $\langle 153 \rangle$ . La figure 4.15 représente les arrangements atomiques de ces faces. La figure 4.16 représente les faciès de dissolution des faces en contact avec le milieu électrochimique lors de nos essais après 10min à un courant imposé  $j = 10\text{mA}/\text{cm}^2$ .



**Figure 4.15 :** Arrangement atomique des faces en contact avec le milieu électrochimique [Balsac, 2007]



**Figure 4.16 :** Cliché MEB du faciès de dissolution après 10min de dissolution à une densité de courant  $j = 10mA/cm^2$ .

Sur ces images, nous pouvons aisément observer la périodicité du motif engendré par la dissolution. Nous constatons la formation de facettes cristallographiques, et ce, dès 10min de dissolution anodique. Quelle que soit l'orientation initiale de la face exposée ( $\langle 361 \rangle$  ou  $\langle 1 -2 9 \rangle$ ), nous retrouvons une morphologie géométrique très marquée après passage du courant. Ces sites vont être des lieux privilégiés pour la concentration de contraintes. La contrainte à ces endroits "critiques" sera multipliée par le facteur de concentration de contraintes dépendant de la géométrie de ces facettes et il y aura une plus forte émission de dislocations pour accommoder la déformation. De plus, la période des motifs ( $\approx 1\mu m$ )

est du même ordre de grandeur que celle des microstructures de déformation observées en MET.

### 4.3.3 Mobilité des dislocations

Nous nous intéressons maintenant au déplacement des dislocations au sein du matériau. Pour cela la loi d'Orowan qui relie la vitesse de déformation à la vitesse moyenne des dislocations et à leur densité s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \rho_m b v \quad (4.6)$$

avec  $\rho_m$  la densité de dislocations mobiles,  $b$  la norme du vecteur de burger dans le cuivre et  $v$  la vitesse moyenne des dislocations. Sleswyk [Sleswyk, 1958] a introduit la notion de mouvement discontinu, saccadé, des dislocations, remettant ainsi en cause l'idée de déplacement quasi-visqueux des dislocations. Le mouvement des dislocations procède par sauts instantanés thermiquement activés entre obstacles de la forêt. En considérant le temps de vol entre obstacles comme négligeable devant le temps d'attente,  $t_a$ , requis pour le franchissement d'un obstacle, la vitesse des dislocations est alors définie par l'expression suivante :

$$v = \frac{L}{t_a} \quad (4.7)$$

avec  $L$  la distance moyenne entre obstacles. Par conséquent, la loi d'Orowan peut s'écrire :

$$\dot{\epsilon} = \rho_m b v = \rho_m b \frac{L}{t_a} \quad (4.8)$$

Dans le cas de notre étude, la vitesse de déformation peut s'écrire :

$\dot{\epsilon}_1 = \rho_{m1} b \frac{L_1}{t_{a1}}$  pour les essais de fluage en condition de dissolution anodique pendant  $6h$ .

$\dot{\epsilon}_2 = \rho_{m2} b \frac{L_2}{t_{a2}}$  pour les essais de fluage avec simulation de perte de section pendant  $6h$ .

$\dot{\epsilon}_3 = \rho_{m3} b \frac{L_3}{t_{a3}}$  pour les essais de fluage en condition de dissolution anodique pendant  $3h$ .

En comparant nos essais en terme de vitesse de déformation, les rapport s'écrivent :

$$\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2} = \frac{\rho_{m1}v_1}{\rho_{m2}v_2} \quad , \quad \frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_3} = \frac{\rho_{m1}v_1}{\rho_{m3}v_3} \quad \text{et} \quad \frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_3} = \frac{\rho_{m2}v_2}{\rho_{m3}v_3} \quad (4.9)$$

D'après les valeurs obtenues au chapitre précédent, le rapport des densités de dislocations mobiles devient :

$$\frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2} = \frac{\rho_{m1}v_1}{\rho_{m2}v_2} = \frac{N_{d1}v_1}{N_{d2}v_2} \Leftrightarrow \frac{2.99 \times 10^{-9}}{1.89 \times 10^{-9}} = \frac{620600}{306240} \cdot \frac{v_1}{v_2} \Leftrightarrow v_1 = 0.78 v_2 \quad (4.10)$$

De la même manière, on obtient :

$$v_1 = 0.47 v_3 \quad \text{et} \quad v_2 = 0.60 v_3 \quad (4.11)$$

Ces résultats s'accordent bien avec les observations faites au MET. Si l'on compare les figures 4.8 et 4.9, nous observons bien des distances entre veines inférieures en milieu électrochimique par rapport à l'air. Dans le cas du modèle matrice-veines, les veines peuvent jouer le rôle de point d'ancrage lors du déplacement des lignes de dislocation. La tension de ligne va donc être inversement proportionnelle à la distance entre ces veines. On aura  $T_1 > T_2$  traduisant le fait que les dislocations auront plus de difficultés pour se déplacer dans le cas de l'essai en milieu électrochimique. Ce résultats sont cohérent avec les vitesses moyennes obtenues ( $v_1 < v_2$ ). Notons que ces deux essais sont à même contrainte mais à une déformation double pour les essais en milieu électrochimique.

En revanche, si l'on compare les deux essais à même contrainte et même déformation, nous pouvons observer que les dislocations ont une vitesse moyenne plus élevée pour un essai de fluage en milieu électrochimique qu'à l'air ( $v_3 > v_2$ ). Pour une densité de dislocations quasi-identique, ces dernières vont être plus mobiles dans le cas d'un essai en milieu électrochimique. Ces résultats s'accordent bien avec les observations faites au MET. En effet les figures 4.11 et 4.9 montrent une structure avec des dislocations parsemées pour un essai en milieu électrochimique et une structure avec matrice-veines pour un essai à l'air. Ainsi pour une même contrainte les dislocations vont avoir plus de facilité à se déplacer

dans le premier cas, engendrant une vitesse moyenne plus grande. Les observations MET correspondant à l'essai de 3h en milieu électrochimique montrent une très faible densité de dislocations stockées. Dans cet essai, les sources actives émettent des dislocations qui se déplacent librement dans le cristal et créent des marches en surface de hauteurs plus importantes qu'à l'air. La densité critique pour la formation de la structure de veines n'est pas atteinte et les sources initialement actives fournissent toute la densité mobile nécessaire. Pour la même durée à l'air et après 6h en milieu électrochimique, la structure de veines est formée et "durcit" les plans initialement actifs. De nouvelles sources sont activées et on observe par AFM une augmentation de la densité de marches. L'ancrage des mobiles sur les murs de dislocations réduit leur mobilité. Sous une même contrainte, la vitesse de déformation est obtenue en augmentant la contrainte d'écoulement.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats d'une approche microscopique des phénomènes d'interactions dissolution-plasticité. Pour ce faire, la microscopie à force atomique et la microscopie électronique en transmission ont été mises en oeuvre.

Les résultats obtenus par AFM mettent en lumière un rôle marqué de la dissolution anodique sur le comportement en fluage des monocristaux de cuivre. En effet, pour des essais à même contrainte et de même durée nous avons pu constater que la dissolution anodique engendre la formation de marches de glissement plus hautes et plus nombreuses en milieu qu'à l'air. De même, en comparant des essais à même contrainte et déformation nous avons pu remarquer une localisation de la déformation plastique. En effet, nous avons pu constater que pour une densité de dislocations quasi-identique, les marches de glissement sont moins nombreuses mais plus hautes en milieu électrochimique qu'à l'air.

Dans une seconde partie, nous sommes intéressés aux résultats obtenus par MET. Ceux-ci nous renseignent sur la microstructure de dislocations. Nous avons déterminé pour des essais de fluage au stade I, la formation d'une structure sous forme de matrice (veines et canaux). La comparaison des essais à même contrainte et de même durée nous

a permis de confirmer les résultats obtenus à l'AFM. Pour ces essais, le courant anodique imposé engendre la formation de veines plus denses induisant des bandes plus hautes, et des veines plus proches induisant des émergences plus nombreuses dans le cas des essais en milieu électrochimique. En outre, en comparant les essais à même contrainte et déformation nous avons mis en évidence un retard de la formation de ces structures de matrice dans le cas des essais en milieu électrochimique.

Puis, nous avons discuté du rôle de la dissolution anodique en terme de multiplication des dislocations. Nous avons mis en lumière le fait qu'un mécanisme surfacique de multiplication semble être prépondérant. Ces mécanismes sont entretenus par un phénomène de concentration de contraintes due à la géométrie de la surface engendrée par la dissolution. Enfin, en comparant les vitesses moyennes des dislocations pour des essais à même contrainte et déformation, nous avons mis en évidence une augmentation de cette vitesse par la dissolution anodique.



# Conclusion générale

La corrosion sous contrainte est un mode d'endommagement sévère. La compréhension des mécanismes régissant ces phénomènes constitue un enjeu industriel majeur. Dans un premier chapitre nous avons présenté de nombreuses études portant sur les effets de la dissolution en CSC. Ces modèles montrent que la modélisation de la fragilisation par corrosion sous contrainte ne peut faire abstraction du mécanisme d'interaction dissolution - plasticité. La multitude des modèles et des études existants laissent entrevoir la difficulté à prédire de tels phénomènes. Nous avons distingué deux catégories de modèles : les modèles dits "quantitatifs" qui mettent en jeu des paramètres qui sont intrinsèquement dépendants des conditions expérimentales et du système matériau - milieu, et des modèles dits "qualitatifs" proposant de nouveaux concepts comme la propagation discontinue, la rupture par clivage. Nous avons pu constater qu'aucun de ces modèles ne peut servir de modèle unifié de la CSC. La détermination précise de la relation qui existe entre d'une part les mécanismes connus que sont le clivage, le rôle des dislocations dans la plasticité et d'autre part, la dissolution ainsi que la formation des films passifs constitue une étape que l'on ne peut pas négliger pour quantifier ces phénomènes. Nous avons vu que de nombreuses études ont été menées par le passé dans ce domaine. Cependant, les mécanismes dégagés sont aujourd'hui encore la source de nombreuses discussions.

Dans ce travail de thèse nous vous avons proposé de mettre en oeuvre des techniques classiques afin d'évaluer ces effets d'interactions en interprétant les données macroscopiques en termes de mécanismes locaux. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à un système expérimental matériau - milieu modèle : le cuivre mono et polycristallin en milieu acide acétique - acétate de sodium, sollicité en fluage sous courant anodique imposé. Dans le chapitre II de ce mémoire nous avons détaillé le comportement mécanique du cuivre à l'air. Les courbes à l'air nous donnent une référence et un point de comparaison pour les essais en milieu électrochimique traités par la suite. Les propriétés électrochimiques du cuivre en milieu acide ont été également déterminées. Nous avons vérifié la non passivation du matériau à  $pH = 3,7$  pour le courant de dissolution imposé. Par la suite, nous avons détaillé le montage ainsi que les conditions expérimentales mises en oeuvre pour

---

les essais de fluage en milieu électrochimique. Par la pluralité des essais et des techniques expérimentales, nous avons cherché à caractériser quantitativement la déformation. En surface ou en volume, le but est de la relier aux effets d'environnement afin de mieux comprendre les interactions corrosion - déformation.

Dans le chapitre III nous avons présenté les résultats des essais de fluage en milieu électrochimique sous courant anodique imposé sur des éprouvettes polycristallines. Nous avons pu observer qu'en condition de dissolution anodique, l'accélération du fluage est avérée. Durant la dissolution, la perte de matière intervient selon une loi de Faraday. Grâce à cette loi et par pesée nous avons évalué la perte de section et proposé un essai de fluage à l'air simulant la perte de section par une augmentation de la contrainte correspondante. Les résultats obtenus sur les polycristaux ont mis en évidence le fait que l'augmentation de la vitesse de fluage est principalement causée par la perte de section engendrée par la dissolution. De plus, les résultats mettent en avant une influence de la contrainte et de la densité de courant appliqué sur la réponse en fluage. Plus la contrainte et la densité de courant sont élevées, plus les vitesses de fluage sont élevées. Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à ces effets sur des éprouvettes massives monocristallines. Plusieurs séries d'essais ont été réalisées sur des monocristaux orientés pour glissement multiple sollicités au stade II et sur des monocristaux orientés pour glissement simple sollicités au stade I. La tendance dégagée pour les polycristaux se vérifie dans le cas de monocristaux orientés pour glissement multiple, contrairement aux résultats dégagés par Nguyen dans une étude préliminaire. Nous avons pu voir que les propriétés de surface tiennent un rôle prépondérant dans ces mécanismes de dissolution. En revanche, les résultats obtenus sur des monocristaux orientés pour glissement simple sollicités au stade I montrent que la perte de section ne contribue qu'à hauteur de 50% environ à l'effet d'accélération du fluage. Ainsi, les différents résultats expérimentaux ont démontré que, dans le cas du cuivre, l'influence de la dissolution anodique sur le comportement en fluage ne peut se résumer à un unique effet de perte de section. L'hypothèse de dissolution d'une couche détritique de Kramer a été rejetée. De la même manière, le modèle de diffusion de bilacunes

en volume de Revie et Uhlig semblent pouvoir être rejeté pour des échantillons massifs. La distance de diffusion des lacunes ou bilacunes et l'absence d'un quelconque effet dans le stade II des monocristaux orientés pour glissement multiple nous a permis de rejeter définitivement cette hypothèse. Les "temps de retard" mesurés à l'application du courant de dissolution sont de plus parfaitement compatibles avec les temps caractéristiques de relaxation mesurés à l'air et correspondent donc, conformément à l'explication proposée par Van der Wekken, à la durée des transitoires entre deux régimes stationnaires de fluage.

Pour expliquer l'effet complémentaire observé sur les monocristaux orientés pour glissement simple, nous nous sommes intéressés dans le chapitre IV aux différents mécanismes surfaciques intervenant lors de la dissolution. Nous avons présenté les résultats d'une approche par microscopie des phénomènes d'interactions dissolution-plasticité. Les résultats obtenus par AFM mettent en lumière un rôle marqué de la dissolution anodique sur le comportement en fluage des monocristaux de cuivre sollicités au stade I. En effet, pour des essais à même contrainte et de même durée nous avons pu constater que la dissolution anodique engendre la formation de marches de glissement plus hautes et plus nombreuses en milieu électrochimique qu'à l'air. De même, en comparant des essais à même contrainte et déformation nous avons pu remarquer une localisation accrue de la déformation plastique. Nous avons pu constater que pour une densité de dislocations quasi-identique, les bandes de glissement sont moins nombreuses mais plus hautes en milieu électrochimique qu'à l'air. Dans une seconde partie, nous avons exposé les résultats obtenus par MET. Nous avons déterminé pour des essais de fluage au stade I, la formation d'une structure sous forme de matrice (veines et canaux) pour les essais de  $6h$  (air et milieu électrochimique). En revanche, au bout de  $3h$  de dissolution, la densité critique pour former des structures de matrice n'est pas atteinte. Dans ce cas, les sources initialement activées fournissent les mobiles nécessaires. Le stockage de densité est limité et les dislocations mobiles émergent, formant des marches plus hautes et plus espacées que lors des essais de  $6h$ . La comparaison des essais à même contrainte et de même durée nous a permis de confirmer les résultats obtenus à l'AFM. Pour ces essais, le courant anodique imposé

---

engendre la formation de veines plus denses induisant des bandes plus hautes, et de veines plus proches induisant des émergences plus nombreuses dans le cas des essais en milieu électrochimique. En outre, en comparant les essais à même contrainte et déformation nous avons mis en évidence un retard de la formation de ces structures de matrice dans le cas des essais en milieu électrochimique. Nous avons discuté du rôle de la dissolution anodique en termes de multiplication des dislocations. Un mécanisme surfacique de multiplication supplémentaire a été mis en lumière. Ce mécanisme semble pouvoir être entretenu par un phénomène de concentration de contraintes induit par la dissolution. Enfin, en comparant les vitesses moyennes des dislocations pour des essais à même contrainte et déformation, nous avons mis en évidence une augmentation de cette vitesse par la dissolution anodique. Dans le cas précis de monocristaux orientés pour glissement simple sollicités au stade I en condition de dissolution anodique, celle-ci a trois effets principaux :

- activer les surfaces en contact avec le milieu électrochimique, facilitant ainsi la génération de boucles de dislocations depuis une surface non passivée
- former des marches par dissolution, lieux propices à la concentration de contraintes alimentant ainsi un mécanisme de multiplication supplémentaire
- engendrer un retard dans la formation de structures dislocations matrice-veines, et ainsi augmenter la mobilité de celles-ci (effet indirect)

Les travaux de Fonlupt [Fonlupt, 2004; Fonlupt *et al.*, 2005] ont démontré que dans le cas d'un système  $CuAl_9Ni_3Fe_2$  en milieu A3, lorsque le processus de corrosion sous contrainte est majoritairement contrôlé par des phénomènes de dissolution, la fissuration va suivre préférentiellement les chemins où la vitesse de déformation est maximale. L'amorçage et la propagation des fissures ne sont possibles que si la vitesse de déformation est non nulle. Une étude micromécanique de Tinnes et collaborateurs [Tinnes, 2006; Tinnes *et al.*, 2009] a confirmé ces résultats. Nous parlons alors de fissuration contrôlée par un mécanisme de dissolution assistée par la vitesse de déformation.

Dans le cadre de notre étude, nous avons démontré que dans certains cas l'effet de la dissolution anodique sur la déformation n'est pas uniquement un effet de perte de sec-

tion comme pouvait le prévoir Van Der Wekken. Les manifestations macroscopiques étant faibles, en se plaçant dans des conditions adéquates nous avons pu isoler ces effets. Pour ce faire nous nous sommes placés dans le stade I de monocristaux orientés pour glissement simple. Les différents résultats obtenus par essais mécaniques et par observations microscopiques mettent en évidence un effet supplémentaire de la dissolution anodique sur la multiplication des dislocations en surface. La dissolution induit la formation de sources plus nombreuses et plus actives. Nous avons mis en évidence une localisation de la déformation impliquant des émergences plus hautes, modifiant la réactivité de la surface. D'autre part, les travaux de Large sur du nickel en milieu  $H_2SO_4$  ont montré que dans le cas de la dissolution d'une surface active (pas de film passif), les propriétés de la surface influent sur les cinétiques de dissolution. Parmi les facteurs influençant cette dissolution, la rugosité semble être un paramètre prépondérant. Il va donc y avoir établissement d'un processus synergique entre d'une part la dissolution qui engendre une rugosité de surface plus grande par multiplication, et d'autre part la rugosité de surface qui va promouvoir les processus de dissolution.

Qualitativement, nous pouvons dire que la déformation localisée en pointe de fissure va être déclenchée par la dépassivation de la surface et amplifiée par les mécanismes décrits précédemment. Nous pouvons rapprocher ce mécanisme au mécanisme de rupture proposé par Lynch [Lynch, 1988], non pas pour le mécanisme d'adsorption de l'hydrogène, mais dans la mesure où la dissolution va créer des zones de micro-ductilité à partir desquelles l'émission de dislocations va être facilitée en pointe de fissure.

Aucun effet de lacunes produites par la dissolution n'a été observé sur nos échantillons de traction de taille millimétrique. Cependant, un tel effet reste envisageable sur de très courtes distances en pointe de fissure de CSC. L'analyse quantitative de la microcristallographie de rupture par CSC de monocristaux de cuivre pur, conduite en 1999 par Château [Chateau, 1999], avait conduit leur auteur à favoriser le modèle de Jones pour la CSC du cuivre pur.

Les mécanismes avancés restent qualitatifs dans la mesure où les densités de courant en pointe de fissure sont mal connues. L'apport de la modélisation et des simulations nu-

---

mériques pour quantifier ces phénomènes en dehors de systèmes modèles s'avère nécessaire pour une approche plus quantitative. Une récente étude de Razafindrazaka [Razafindrazaka, 2008] en simulation par dynamique des dislocations discrètes de la localisation de la déformation plastique a montré des résultats prometteurs en terme de prédiction dans le cas de systèmes plus complexes.

## Bibliographie

- E.N. da C. ANDRADE, R.F.Y. RANDALL et M.J. MAKIN : The rebinder effect. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 63:990–995, 1950.
- M. J. ARMSTRONG et R. H. MULLER : Stm observations of electrodeposited copper under potential control and open circuit. *Journal Of The Electrochemical Society*, 136:584–585, 1989.
- J.P. BAILON : Cours programme de genie des materiaux - ecole polytechnique de montreal  
<http://web2.uqat.ca/seegat/mat> <http://web2.uqat.ca/seegat/Mat>
- R.W. BALLUFI et A.V. GRANATO : *Dislocation in solids*, volume 4, chapitre 13, pages 21–131. North Holland, North holland, 1979.
- BALSAC : Balsac web distribution. Online batch application, 2007.
- H.K. BIRNBAUM et P. SOFRONIS : Hydrogen enhanced localized plasticity -a mechanism for hydrogen-related fracture. *Materials Science and Engineering : A*, 176:191–202, 1994.
- H. BOHNI, T. SUTER et A. SCHREYER : Microtechniques and nanotechniques tio study localized corrosion. *Electrochimica Acta*, 4040:1361–1368, 1995. ISSN 0013-4686.
- J.Y. BOOS, B. DUQUAIRE, F. FAURE, F. LEROY, C. RANSON et J. RIEU : Preparation par solidification controlee en nacelle horizontale de mono et bicristaux metalliques orientes. *Memoires scientifiques de la revue de la metallurgie*, 6:443, 1971.
- R. BULLOUGH et R.C. NEWMAN : The kinetics of migration of point defects to dislocations. *Reports on progress in physics*, 33:101–148, 1970.
- J. P. CHATEAU : *Vers une quantification des mecanismes de CSC : simulations numeriques des interactions hydrogene - dislocations en pointe de fissure*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Superieure des Mines de Saint Etienne, 1999.

- J.P. CHATEAU, D. DELAFOSSE et T. MAGNIN : Numerical simulations of hydrogen-dislocation interactions in fcc stainless steels : part i : hydrogen-dislocation interactions in bulk crystals. *Acta Materialia*, 50:1507–1522, 2002.
- CICLA : *Les propriétés du cuivre et de ses alliages*. Centre d'information du cuivre laitons et alliages, 1992.
- J.P. COUZINIE, B. DECAMPS et L. PRIESTER : Interaction of dissociated lattice dislocations with a  $\sigma=3$  grain boundary in copper. *International Journal of Plasticity*, 21(4):759–775, 2005.
- M. DOYAMA et R.M.J. COTTERILL : -. *Suppl. Trans. Jpn. Inst. Met.*, 9:55, 1968.
- G.H. EAST : *An Experimental Investigation of Laminar Slip in Copper Crystals*. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1971.
- V. ESSMANN, M. RAPP et M. WILKENS : Die versetzungsanordnung in plastisch verformten kupfer-vielkristallen. *Acta Metallurgica*, 16:1275–1287, 1968.
- X. FEAUGAS : On the origin of the tensile flow stress in the stainless steel aisi 316l at 300 k : back stress and effective stress. *Acta Materialia*, 47(13):3617–3632, octobre 1999.
- X. FEAUGAS et H. HADDOU : Grain-size effects on tensile behavior of nickel and aisi 316l stainless steel. *Metallurgical And Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science*, 34A(10):2329–2340, octobre 2003.
- W.F. FLANAGAN, M. WANG, M. ZHU et B.D. LICHTER : A fully plastic microcracking model for transgranular stress-corrosion cracking in planar-slip materials. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 25(7):1391–1401, 1994.
- W.F. FLANAGAN, L.J. ZHONG et B.D. LICHTER : A mechanism for transgranular stress-corrosion cracking. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 24(3):553–559, 1993.

- S. FONLUPT : *Corrosion sous contrainte de cupro-aluminiums complexes en milieu marin*.  
Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2004.
- S. FONLUPT, B. BAYLE, D. DELAFOSSE et J.L. HEUZE : Role of second phases in the stress corrosion cracking of a nickel-aluminium bronze in saline water. *Corrosion Science*, 47:2792–2806, 2005.
- F.P. FORD : *Slip dissolution model*, pages 307–344. Desjardins, D. and Oltra, R., Bommannes, France, 23-28 septembre 1990 (1992).
- A.J. FORTY : Physical metallurgy of stress corrosion fracture. *Interscience*, 6:99, 1959.
- J.T. FOURIE : The plastic deformation of thin copper single crystals : Ii. an electron microscope study of the surface structure. *Canadian journal of physics*, 45:777, 1967.
- L. FOURNIER, M. SAVOIE et D. DELAFOSSE : Influence of localized deformation on a-286 austenitic stainless steel stress corrosion cracking in pwr primary water. *Journal of Nuclear Materials*, 366:187–197, 2007.
- J.R. GALVELE : A stress-corrosion cracking mechanism based on surface mobility. *Corrosion Science*, 27(1):1–33, 1987.
- Y. GAO, S. WEN et F. PAN : Creep rate sensitivities of materials by a depth-sensing indentation technique. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 13 (4):308–312, 2006.
- J.W. GIBBS : *The scientific papers*, volume 1. Longmans and Green, 1906.
- B. GU, W.Y. CHU, W. CHU, L.J. QIAO et C.M. HSIAO : The effect of anodic polarization on the ambient creep of brass. *Corrosion Science*, 36(8):1437–1445, 1994.
- E.M. GUTMAN : *Mechanochemistry of solid surfaces*. World scientific, 1994.
- E.M. GUTMAN : Notes on the discussion concerning the "surface mobility mechanism" of stress corrosion cracking. *Corrosion Science*, 45(9):2105–2117, 2003.

- 
- E.M. GUTMAN : Comments on the "stress corrosion cracking of zirconium and zircaloy-4 in halide aqueous solutions" by s.b. farina, g.s. duffo, j.r. galvele. *Corrosion Science*, 46(7):1801–1806, 2004.
- E.M. GUTMAN : An inconsistency in "surface mobility mechanism" of stress corrosion cracking. *Corrosion*, 61(3):197–200, mars 2005.
- E.M. GUTMAN, G. SOLOVIOFF et D. ELIEZER : The mechanochemical behavior of type 316l stainless steel. *Corrosion Science*, 38(7):1141–1145, 1996.
- C. HERRING : Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *The Journal of Applied Physics*, 21:437, 1950.
- J.P. HIRTH : *Theory of Dislocations*. John Wiley and Sons, 1982.
- J.P. HIRTH et W.D. NIX : Analysis of cavity nucleation in solids subjected to external and internal-stresses. *Acta Metallurgica*, 33(3):359–368, 1985.
- T. HONG et M. NAGUMO : Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of type 301 stainless steel. *Corrosion Science*, 39(9):1665–1672, septembre 1997.
- Y.L. HUANG : *Thesis*. Thèse de doctorat, Institute of corrosion and protection of metals. Chinese academy of science, 1992.
- W.C. JOHNSON : Comment on chemical-potentials in solids. *Scripta Metallurgica*, 15(11):1259–1264, 1981.
- D.A. JONES : A unified mechanism of stress-corrosion and corrosion fatigue cracking. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 16(6):1133–1141, 1985.
- G.V. KARPENKO : The 45th anniversary of the rebinder effect. *Soviet Materials Science*, 10(1):–, 1975.

- D.B. KASUL, C.L. WHITE et L.A. HELDT : Environment induced cracking of metals. *In* -, Houston, 1990. NACE.
- M.J. KAUFMAN et J.L. FINK : Evidence for localized ductile fracture in the brittle transgranular stress-corrosion cracking of ductile fcc alloys. *Acta Metallurgica*, 36(8): 2213–2228, 1988.
- K. KOLB et E. MACHERAUCH : The flow stress of surface layers of polycrystalline nickel and its influence on the residual stresses in deformed specimens. *Phil. Mag*, 7:415, 1962.
- I.R. KRAMER : The effect of surface removal on the plastic flow characteristics of metals. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 227:1003–1010, 1963.
- I.R. KRAMER : Effect of the surface on activation energy and activated volume for plastic deformation of fcc metals. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, 230:990–1000, 1964.
- I.R. KRAMER : Comment on "effect of applied potential and surface dissolution on the creep behavior of copper". *Scripta Metallurgica*, 8(11):1231–1233, 1974.
- H. KRAWIEC, V. VIGNAL, O. HEINTZ et R. OLTRA : Influence of the dissolution of mns inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels. *Electrochimica Acta*, 51(16):3235–3243, avril 2006a.
- H. KRAWIEC, V. VIGNAL et R. OLTRA : Use of the electrochemical microcell technique and the svet for monitoring pitting corrosion at mns inclusions. *Electrochemistry Communications*, 6(7):655–660, juillet 2004.
- H. KRAWIEC, V. VIGNAL, R. OLTRA et O. HEINTZ : Influence of the chemical dissolution of mns inclusions on the composition of passive films and the local electrochemical behaviour of stainless steels. *In* Philippe MARCUS et Vincent MAURICE, éditeurs : *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, pages 567–572. Elsevier Science, Amsterdam, 2006b.

- 
- F.C. LARCHE et J.W. CAHN : The interactions of composition and stress in crystalline solids. *Acta Metallurgica*, 33(3):331–357, 1985.
- D. LARGE : *Influence d'un champ mecanique sur la reactivite anodique du nickel polycristallin en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : une demarche in situ*. Thèse de doctorat, Universite de la Rochelle, 2007.
- D. LARGE, R. SABOT et X. FEAUGAS : Influence of stress-strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in h<sub>2</sub>so<sub>4</sub> solution : An original in situ method. *Electrochimica Acta*, 52(27):7746–7753, octobre 2007.
- W. LI et D.Y. LI : Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior. *Acta Materialia*, 54(2):445–452, janvier 2006.
- W.I. LICHTMAN, P.A. REBINDER et G.V. KARPENKO : *Der einfluss grenzflächenaktiver stoffe auf die deformation von metallen*. Academic press, 1964.
- P. LUKAS, M. KLESNIL, J. KREJCI et P. RYS : Substructure of persistent slip bands in cyclically deformed copper. *physica status solidi (b)*, 15:71, 1966.
- S.P. LYNCH : Environmentally assisted cracking : Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process. *Acta Metallurgica*, 36:2639–2661, 1988.
- T. MAGNIN : Recent advances for corrosion-fatigue mechanisms. *ISIJ International*, 35(3):223–233, 1995.
- T. MAGNIN, A. CHAMBREUIL et B. BAYLE : The corrosion-enhanced plasticity model for stress corrosion cracking in ductile fcc alloys. *Acta Materialia*, 44(4):1457–1470, 1996.
- T. MAGNIN, R. CHIERAGATTI et R. OLTRA : Mechanism of brittle-fracture in a ductile 316 alloy during stress-corrosion. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 38(7):1313–1319, 1990.

- D. MANDLER et A. J. BARD : Scanning electrochemical microscopy - the application of the feedback mode for high-resolution copper etching. *Journal Of The Electrochemical Society*, 136:3143–3144, 1989.
- E.I. MELETIS, K. LIAN et W. HUANG : *Vacancy-dislocation interactions and transgranular stress corrosion cracking*, page 69. Les Editions de physique, Fontainebleau, France, 5-7 octobre 1992 1992.
- C. MONROE et J. NEWMAN : The effect of interfacial deformation on electrodeposition kinetics. *Journal Of The Electrochemical Society*, 151(6):A880–A886, 2004.
- J.A. MOSKOVITZ : *Corrosion Fatigue behavior in austenitic-ferritic stainless steels*. Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1977.
- H. MUGHRABI : Fourth international conference on the strength of metals and alloys. *In Proceedings*, 1976.
- H. MUGHRABI : The cyclic hardening and saturation behaviour of copper single crystals. *Materials Science and Engineering*, 33:207, 1978.
- H. MUGHRABI : Microscopic mechanisms of metal fatigue. *In The fifth International Conference on the Strength of Materials*, 1980.
- C. NGUYEN : Interactions lacunes / dislocations lors de la dissolution du cuivre - effet d'accélération du fluage. Mémoire de D.E.A., Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2001.
- R.N. PARKINS : Environment sensitive fracture and its prevention. *British Corrosion Journal*, 14(1):5–14, 1979.
- H.W. PICKERING et C. WAGNER : Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(7):698, 1967.
- F. RAMSTEINER, G. LAMPERT, A. SEEGER et W. SCHULE : Die erholung des elektrischen widerstandes in abgeschrecktem kupfer. *physica status solidi (b)*, 8(3):863–879, 1965.

- M. RAZAFINDRAZAKA : *Simulation par dynamique 2.5D des dislocations discretes de la localisation de la deformation plastique au joint de grain du 316L irradie*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2008.
- W.T. READ : *Dislocations in crystals*. , 1953.
- P.A. REBINDER : Materials for the seventh session of russian physicists. *In -*, page 29, Moscou, 1928.
- R. W. REVIE : Effects of dissolution on plastic-deformation and cracking of metals. *Progress in Surface Science*, 14(1):53–111, 1983.
- R.W. REVIE et H.H. UHLIG : Further evidence regarding the dezincification mechanism. *Corrosion Science*, 12(8):669–671, 1972.
- R.W. REVIE et H.H. UHLIG : Effect of applied potential and surface dissolution on the creep behavior of copper. *Acta Metallurgica*, 22(5):619–627, 1974.
- M. SAHAL, J. CREUS, R. SABOT et X. FEAUGAS : The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel. *Acta Materialia*, 54(8):2157–2167, 2006.
- K. SASAKI et G.T. BURSTEIN : The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential. *Corrosion Science*, 38(12):2111–2120, décembre 1996.
- M. SAVOIE : *Influence de la localisation de la deformation sur la corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable austenitique A-286 en milieu primaire REP*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale supérieure des Mines de Saint Etienne, 2007.
- K. SIERADSKI et F.J. FRIEDERSDORF : Notes on the surface mobility mechanism of stress-corrosion cracking. *Corrosion Science*, 36(4):669–675, 1994.
- A.W. SLEESWYK : Slow strain-hardening of ingot iron. *Acta Metallurgica*, 6:598–603, 1958.

- P. SOFRONIS : The influence of mobility of dissolved hydrogen on the elastic response of a metal. *Journal Of The Mechanics And Physics Of Solids*, 43(9):1385–1407, septembre 1995.
- R.W. STAEHLE : The theory of stress corrosion cracking in alloys. *In -*, page 223, Brussels, 1971. NATO.
- A.N. STROH : The formation of cracks as a result of plastic flow. *In Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, volume 223, pages 404–414. The Royal Society, 1954.
- T SUTER, EG WEBB, H BOHNI et RC ALKIRE : Pit initiation on stainless steels in 1 m nacl with and without mechanical stress. *Journal of the electrochemical society*, 148 (5):B174–B18, MAY 2001.
- P.R. SWANN : The dislocation distribution near the surface of deformed copper. *Acta Metallurgica*, 14:900, 1966.
- J.-P. TINNES : *Fragilisation et processus anodiques en Corrosion Sous Contrainte : etude des parametres micro-mecaniques influents*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- J.-P. TINNES, C. BOSCH et D. DELAFOSSE : The influence of micro-mechanical parameters on propagation of stress corrosion cracks. *In The European Corrosion Congress*, 2009.
- H.H. UHLIG : Effect of surface dissolution on plastic-deformation of iron and steel. *Journal of the electrochemical society*, 123(11):1699–1701, 1976.
- C.J. VAN DER WEKKEN : Effect of surface dissolution on creep rate of copper. *Acta Metallurgica*, 25(10):1201–1207, 1977.
- G. VELLAIKAL et J. WASHBURN : Preyield plastic deformation in copper polycrystals. *Journal of applied physics*, 40:2280, 1969.

- T. VINH et M. SOUDEE : Determination des propriétés viscoélastiques des matériaux par les ultrasons et les hyperfréquences. Monographie, Delegation Générale à la Recherche Scientifique et Technique Institut Supérieur des matériaux et de la construction mécanique, Saint-Ouen, FRANCE, 1969.
- M.R. VOGT, A. LACHENWITZER, O.M. MAGNUSSEN et R. J. BEHM : In-situ stm study of the initial stages of corrosion of cu(100) electrodes in sulfuric and hydrochloric acid solution. *Surface Science*, 399(1):49–69, 1998.
- M.R. VOGT, F.A. MOLLER, C.M. SCHILZ, O. M. MAGNUSSEN et R.J. BEHM : Adsorbate-induced step faceting of cu(100) electrodes in hcl. *Surface Science*, 367(2):L33–L41, 1996.
- E.G. WEBB et R.C. ALKIRE : Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel - i. electrochemical microcell measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(6):B272–B279, JUN 2002a.
- E.G. WEBB et R.C. ALKIRE : Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel - ii. detection of local ph, sulfide, and thiosulfate. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(6):B280–B285, JUN 2002b.
- E.G. WEBB et R.C. ALKIRE : Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel - iii. mathematical model. *Journal of the electrochemical society*, 149(6):B286–B295, JUN 2002c.
- E.G. WEBB, C.H. PAIK et R.C. ALKIRE : Local detection of dissolved sulfur species from inclusions in stainless steel using ag microelectrode. *Electrochemical and Solid State letters*, 4(4):B15–B18, APR 2001a.
- E.G. WEBB, T. SUTER et R.C. ALKIRE : Microelectrochemical measurements of the dissolution of single mns inclusions, and the prediction of the critical conditions for pit initiation on stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(5):B186–B195, MAY 2001b.

Y.C. WU, H.W. PICKERING, D.S. GREGORY, S. GEH et T. SAKURAI : Real time scanning tunneling microscopy of anodic dissolution of copper. *Surface Science*, 246(1-3):468–476, 1991.

# Annexe A

## Courbes de relaxation du cuivre polycristallin

Les essais de relaxation à l'air et à température ambiante des éprouvettes polycristallines sont réalisés à l'aide d'une machine de traction à bâti 4 colonnes SCHENK, munie d'une électronique INSTRON 8861 et d'une cellule de force  $100KN$ . Le déplacement est mesuré au moyen d'un capteur extensométrique placé directement sur le fût de l'éprouvette de traction. La sensibilité du capteur est de  $0.0001mm$ . L'essai de relaxation consiste à réaliser :

- dans un premier temps, une mise en charge à vitesse de déformation totale imposée ; ce chargement s'arrête à une valeur de déformation (et de contrainte) totale choisie au départ
- dans un second temps, la déformation totale atteinte en fin de chargement est maintenue constante : la relaxation des contraintes a lieu.

Le suivi de l'essai de relaxation consiste à enregistrer la décroissance de la contrainte avec le temps. Les figures 1 et 2 représentent les courbes de relaxation du cuivre polycristallin à  $18MPa$  et  $110MPa$ . Ces courbes de relaxation affichent des temps de relaxation entre 15 et 20min pour atteindre une valeur de contrainte constante. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les temps de retard observés lors de l'application du courant dans les essais de fluage en milieu en condition de dissolution anodique présentés au chapitre III.

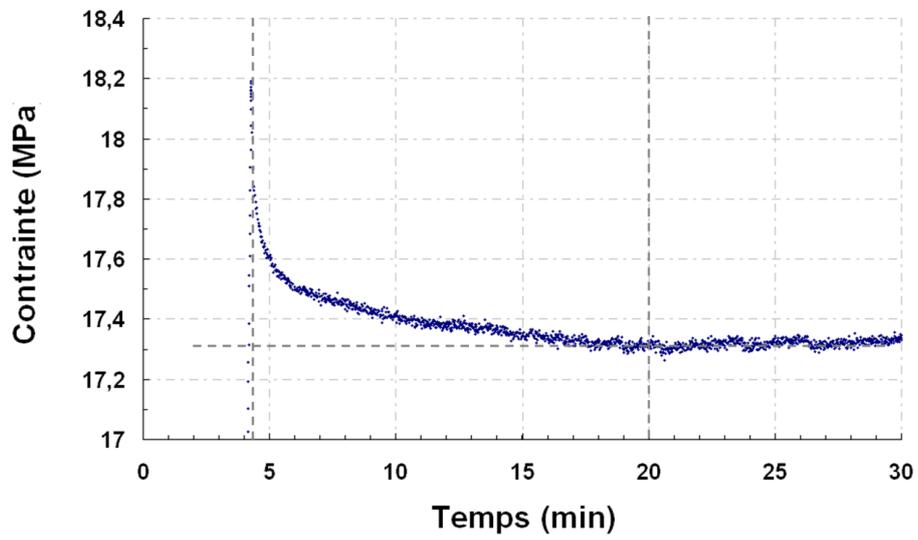


Figure 1 : Courbe de relaxation du cuivre polycristallin à  $\sigma = 18MPa$

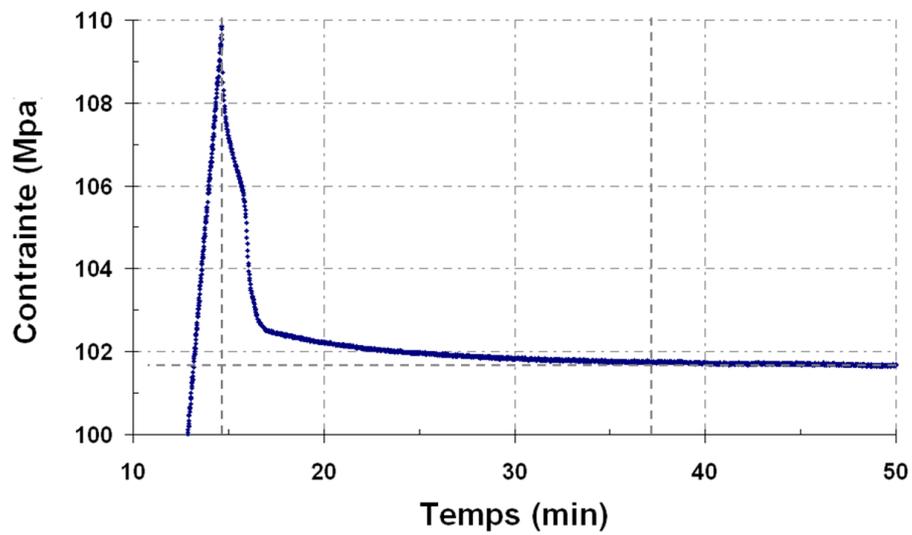
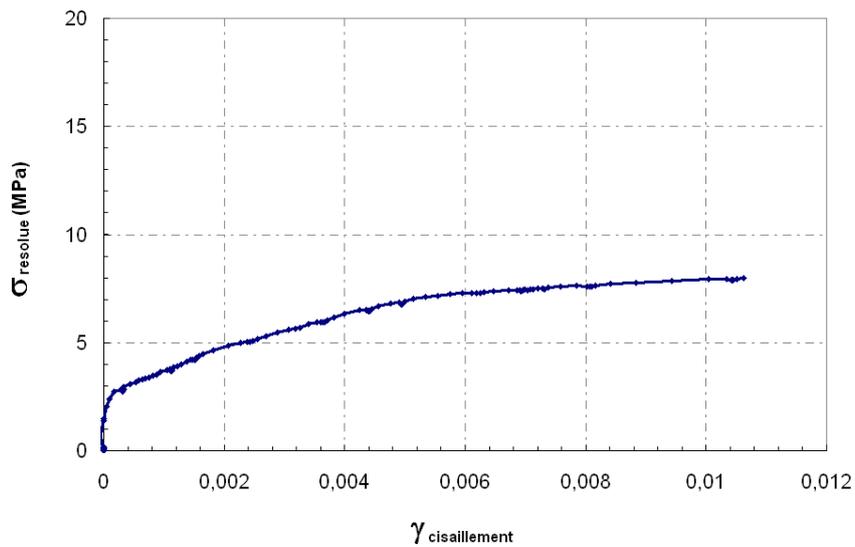


Figure 2 : Courbe de relaxation du cuivre polycristallin à  $\sigma = 110MPa$

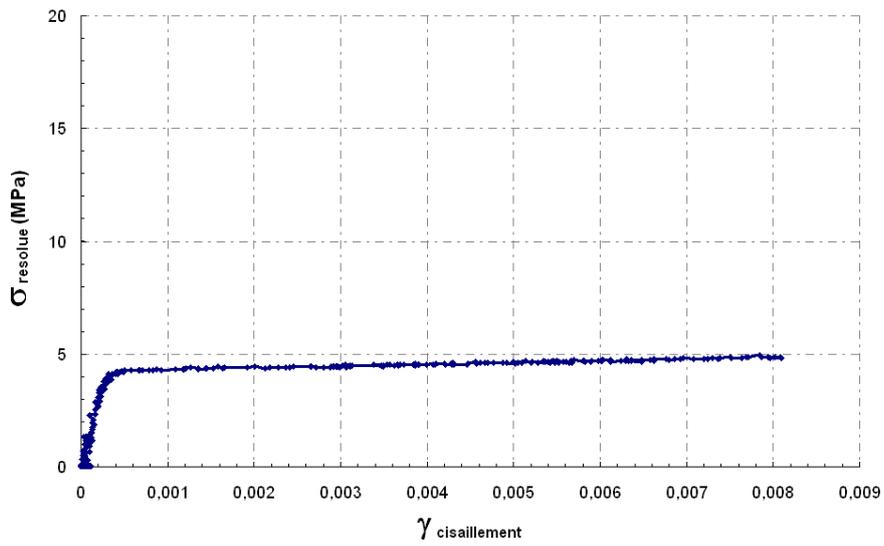
# Annexe B

## Courbes de pré-déformation du cuivre monocristallin

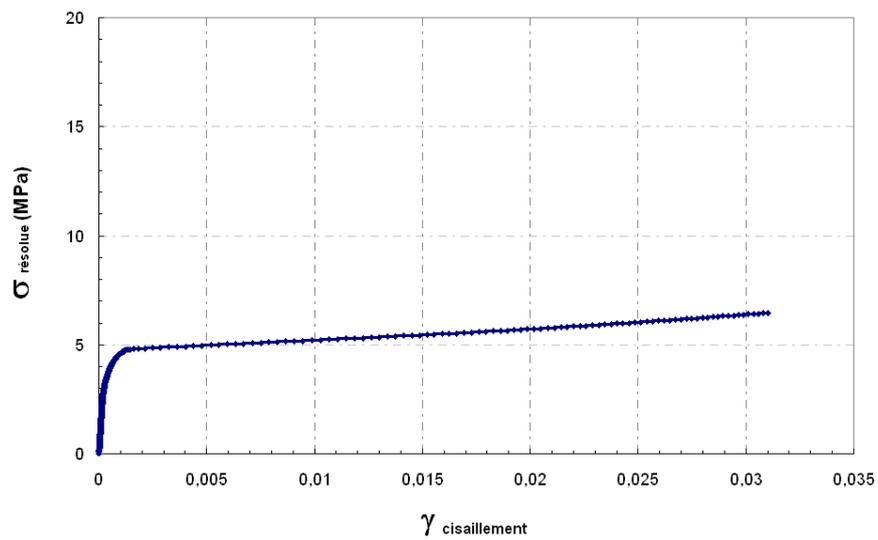
Les figures 1, 2 et 3 représentent les courbes de pré-déformation pour les essais de fluage en milieu sur les monocristaux présentés au chapitre III.



**Figure 1 :** *Courbe de pré-déformation du cuivre monocristallin orienté pour glissement multiple  $\langle 011 \rangle$*



**Figure 2 :** *Courbe de pré-déformation du cuivre monocristallin orienté pour glissement simple <149>*



**Figure 3 :** *Courbe de pré-déformation du cuivre monocristallin orienté pour glissement simple <153>*





École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne

**Order number:** 513 SGM

**Author:** Laurent TON-THAT

**Title:** Dissolution / plasticity interactions in faces centred cubic alloys – Creep behaviour of copper single and polycrystals assisted by anodic dissolution

**Speciality:** Materials Science and Engineering

**Keywords:** Anodic dissolution, creep, copper, single crystals, stage I, dislocations, multiplication, surface reactivity, stress concentration, slip lines

**Abstract:**

We studied the influence of anodic dissolution on the ambient creep behaviour of copper single crystals and polycrystals in acetic acid – sodium acetate buffer solution. The results show that accelerated creep rates of polycrystals and multiple glide single crystals are essentially due to the loss of section caused by anodic dissolution according to Faraday's law (mechanical effect). On the other hand, results on single crystals oriented for single glide shows that the mechanical effect justify the accelerated creep rates of single crystals at a level of 50%. Results of microscopic investigations - Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy – highlighted a surface dislocations multiplication mechanism.

École Nationale Supérieure des Mines  
de Saint-Étienne

**Numéro d'ordre:** 513 SGM

**Auteur:** Laurent TON-THAT

**Titre:** Interactions dissolution / plasticité dans les alliages cubiques à faces centrées – Fluage du cuivre mono et polycristallin assisté par la dissolution anodique

**Spécialité:** Sciences et Génie des Matériaux

**Mots clés:** Dissolution anodique, fluage, cuivre, monocristaux, stade I, dislocations, multiplication, réactivité de surface, concentration de contraintes, lignes de glissement

**Résumé:**

Nous avons étudié l'influence de la dissolution anodique sur le comportement en fluage à température ambiante du cuivre mono et polycristallin en solution tampon acide acétique - acétate de sodium. Les résultats montrent que l'accélération du fluage dans le cas du cuivre monocristallin orienté pour glissement multiple et dans le cas du cuivre polycristallin est essentiellement dûe à la perte de section causée par la dissolution anodique selon la loi de Faraday (effet mécanique). En outre, les résultats sur des monocristaux orientés pour glissement simple montrent que cet effet mécanique justifie l'effet d'accélération à hauteur de 50%. Les résultats d'une approche microscopique – microscopie à force atomique et microscopie électronique en transmission – mettent en lumière un mécanisme de multiplication des dislocations en surface.