



**HAL**  
open science

# Nanostructuration d'un composite Cu-Fe par déformation intense : vers un mélange forcé à l'échelle atomique

Xavier Queleennec

► **To cite this version:**

Xavier Queleennec. Nanostructuration d'un composite Cu-Fe par déformation intense : vers un mélange forcé à l'échelle atomique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2008. Français. NNT: . tel-00648688

**HAL Id: tel-00648688**

**<https://theses.hal.science/tel-00648688>**

Submitted on 6 Dec 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.

**UNIVERSITE DE ROUEN**  
**UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

N° attribué par la bibliothèque

**THESE**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE ROUEN**  
**Discipline : Physique – Sciences des matériaux**

**Xavier Queennec**

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

Directeur de thèse : Alain Menand

Encadrant : Xavier Sauvage

## **Remerciements**

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	p.1
<b><u>Chapitre I : Contexte de l'étude.</u></b>	p.4
<b>Introduction</b>	p.4
<b><u>I. Formation d'alliages hors équilibre par déformation plastique.</u></b>	p.5
1. Les systèmes immiscibles.	p.5
2. Les alliages hors équilibre obtenus par broyage de poudres.	p.7
a) Le broyage de poudres hautes énergies.	p.7
b) Le système Cu-Fe, un système modèle.	p.9
(i) Analyses globales.	p.10
(ii) Caractérisation à l'échelle microscopique.	p.12
(iii) Domaines de coexistence des phases CC et CFC.	p.14
c) Les modèles de la formation de solutions solides hors équilibre.	p.15
3. Les limites du broyage de poudres pour la compréhension des mécanismes physiques à l'origine de l'interdiffusion forcée.	p.20
4. Transformations de phases et formation d'alliages dans des matériaux hyperdéformés.	p.22
<b><u>II. La déformation plastique intense (ou SPD : severe plastic deformation).</u></b>	p.24
1. Les principales techniques de déformation plastique intense.	p.24
a) Extrusion coudée à aire égale (ou ECAP : Equal Channel Angular Pressing).	p.25
b) Laminage accumulé (ou ARB : Accumulated Roll Bonding).	p.27
c) Torsion sous pression intense (ou HPT : High Pressure Torsion).	p.29
2. Evolution de la microstructure de matériaux monophasés au cours d'une déformation plastique intense par HPT.	p.31
a) Evolution de la taille de grains.	p.31
b) Etat de saturation de la microstructure.	p.34
c) Paramètres influençant l'état de saturation.	p.36

- d) Homogénéité de la déformation en HPT. p.37
- 3. La déformation plastique intense et les matériaux biphasés. p.38
  - a) Formation de composites à matrices métalliques. p.38
  - b) Formation de solutions solides hors équilibre. p.41

### **III. Les composites métal/métal obtenus par co-déformation.** p.44

- 1. Les composites à matrice de cuivre. p.44
  - a) Nanocomposites « in-situ ». p.45
  - b) Nanocomposites continus. p.46
- 2. Propriétés physiques des DMMC. p.49
- 3. Texture cristallographique des DMMC. p.54
  - a) Les textures développées en tréfilage. p.54
  - b) Effet de la texture sur la microstructure. p.55
- 4. Stabilité thermique des DMMC. p.57
- 5. DMMC à matrices autres que le cuivre. p.59

**Conclusions** p.62

## **Chapitre II : Techniques expérimentales.** p.63

**Introduction** p.63

### **Partie A: Elaboration du nanocomposite Cu-Fe par tréfilage et ré-empilements successifs.** p.64

**Introduction** p.64

#### **I. Fabrication d'un nanocomposite multi-filamentaires Cu-Fe.** p.65

- 1. Déformation par tréfilage. p.65
- 2. Procédé de fabrication d'un nanocomposite multi-filamentaires. p.66
  - a) Etapes de tréfilage. p.66
  - b) Paramètres de la déformation. p.67
- 3. Microstructure du composite au cours du procédé de fabrication. p.69
  - a) Etape 1. p.70

b) Etape 2.	p.70
c) Etape 3.	p.71
d) Etape 4.	p.72
e) Etape 5.	p.73
4. Caractérisation microstructurale du nanocomposite Cu-Fe.	p.77
a) Morphologie des grains.	p.77
b) Texture des grains en tréfilage.	p.78
c) Tubes de cuivre.	p.81
<b>II. <u>Déformation du nanocomposite Cu-Fe par HPT : les paramètres de déformation utilisés.</u></b>	p.82
<b><u>Partie B:      Techniques d'analyses et de caractérisation.</u></b>	p.85
<b>Introduction</b>	p.85
<b>I. <u>Techniques d'analyses globales.</u></b>	p.86
1. Les différentes techniques.	p.86
2. La spectroscopie Mössbauer.	p.87
a) Principe de la spectroscopie Mössbauer.	p.87
b) Les interactions hyperfines.	p.89
c) Dispositif expérimental.	p.91
(i) Source d'émission des photons Mössbauer.	p.91
(ii) Montage utilisé.	p.91
d) Données exploitées en spectroscopie Mössbauer.	p.92
(i) Signal de la ferrite.	p.93
(ii) Signal du fer en solution solide.	p.93
(iii) Signal de l'austénite.	p.93
<b>II. <u>Techniques d'analyses microscopiques.</u></b>	p.94
1. Les différentes techniques.	p.94
2. La sonde atomique tomographique.	p.95
a) Principe de la technique.	p.95

b) Dispositif expérimental.	p.54
c) Mise en place des impulsions.	p.76
d) Spectres de masse.	p.98
e) Reconstruction 3D et résolution spatiale.	p.100
f) Evaporation préférentielle.	p.103
g) Mesures de concentrations.	p.104
h) Effet de grandissements locaux.	p.104
i) Profils de concentrations.	p.105
<b>Conclusions</b>	p.108

## **Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion.**

<b>Introduction</b>	p.109
<b>I. <u>Mise en évidence de la formation d'une solution solide Cu-Fe.</u></b>	p.110
1. Etude en diffraction des rayons X.	p.110
a) Intensité du signal de la phase Fe- $\alpha$ .	p.111
b) Décalage des pics du cuivre.	p.113
2. Apparition d'une phase hors-équilibre (spectroscopie Mössbauer).	p.115
a) Spectres Mössbauer multi-composantes.	p.115
b) Evolution des spectres Mössbauer avec la déformation.	p.118
c) Quantification de l'intensité Mössbauer du signal paramagnétique.	p.119
3. Effet du gradient de déformation.	p.121
a) Propriétés mécaniques et rayon de déformation.	p.121
b) Effet de la température de déformation sur la microdureté.	p.123
c) Microdureté et taux de déformation.	p.124
d) Localisation de la solution solide Cu-Fe.	p.125
<b>II. <u>Caractérisation de l'évolution microstructurale du composite déformé par HPT.</u></b>	p.128
1. Microstructure dans les premiers tours de HPT.	p.128
a) Organisation des filaments de fer.	p.128
b) Morphologie des grains.	p.131

2.	Perte du caractère filamentaire.	p.136
a)	Structure à grains équiaxes.	p.136
b)	Résidus de la structure filamentaire après un grand nombre de tours.	p.139
c)	Analyses EDX des zones nanogranulaires de cuivre (14 et 25 tours de HPT).	p.140
3.	Effet de la température de déformation sur la microstructure.	p.142
4.	Evolution de la taille des éléments caractéristiques de la microstructure avec la déformation.	p.145
a)	Filaments de ferrite.	p.145
b)	Canaux de cuivre.	p.147
<b>III.</b>	<b><u>Analyse à l'échelle atomique de l'interdiffusion de Cu et Fe.</u></b>	p.150
1.	Premiers stades de la déformation et structure lamellaire.	p.150
a)	Influence de la taille des filaments sur les gradients de diffusion.	p.150
b)	Effet de la déformation sur les gradients de diffusion.	p.154
c)	Comparaison des données obtenues par analyse en mode laser et en mode électrique.	p.156
(i)	Raisons et modalités de la comparaison.	p.156
(ii)	Evaporation préférentielle et mesures de concentrations.	p.157
(iii)	Effet du grandissement local sur l'épaisseur des filaments.	p.158
(iv)	Effet du grandissement local sur les gradients de concentrations.	p.160
2.	Déstabilisation de la structure lamellaire Cu-Fe et interdiffusion.	p.161
3.	Une solution solide Cu-Fe à caractère homogène.	p.163
4.	Influence de la température de déformation.	p.166
<b>IV.</b>	<b><u>Mécanisme de formation de la solution solide hors-équilibre Cu-Fe.</u></b>	p.170
1.	Résumé des évolutions microstructurales du nanocomposite Cu-Fe en HPT.	p.170
2.	Une transformation de Fe- $\alpha$ en Fe- $\gamma$ ?	p.174
3.	Formation de la structure nanogranulaires équiaxe.	p.174
4.	Taille de grains et force motrice de la dissolution de Fe- $\alpha$ .	p.174



5.	Mécanisme physique de la formation de solutions solides sous déformation intense.	p.176
	a) Transport des atomes de solutés par les dislocations.	p.176
	b) Cisaillement répété des interfaces Fe- $\alpha$ /Cu-cfc ou «mechanical roughening».	p.178
	c) Diffusion accélérée lors de la déformation plastique intense.	p.179
6.	Influence des lacunes en excès produites par la déformation sur la diffusion dans le matériau.	p.180
	a) Modélisation de la production et d'annihilation de lacunes en excès.	p.180
	b) Modification du modèle de création de lacunes.	p.182
	(i) Modification du taux de production de lacunes P.	p.182
	(ii) Calcul de la concentration de lacunes.	p.183
	c) Paramétrage du modèle de production et d'annihilation de lacunes en excès.	p.184
7.	Résultats issus du modèle de production et d'annihilation de lacunes.	p.186
	a) Evolution des concentrations de lacunes.	p.186
	b) Diffusion et concentrations de lacunes.	p.188
	c) Influence de la vitesse de déformation sur la diffusion.	p.189
	d) Influence de la température de déformation sur la diffusion.	p.190
	<b>Conclusions</b>	p.193
	<b>Conclusions générales</b>	p.194
	<b>Références bibliographiques</b>	p.196
	<b>Annexes</b>	p.209

# **Introduction générale**

De nombreux procédés industriels exploitent des méthodes de déformation plastique telles que le laminage, le tréfilage, l'extrusion, l'emboutissage, le pliage ou encore l'usinage. Ces déformations entraînent souvent de fortes modifications de la microstructure du matériau avec une augmentation de la densité de défauts comme les dislocations. Certaines techniques de déformation comme le tréfilage provoquent aussi une importante diminution de la taille de grains. Il en résulte des changements de propriétés mécaniques après la mise en forme. Si la ductilité du matériau diminue lors de l'érouissage, la limite élastique quant à elle augmente. Ces matériaux peuvent donc être mis à profit pour leurs grandes résistances mécaniques. C'est le cas des aciers tréfilés utilisés comme renforts métalliques dans les pneumatiques. La grande quantité de défauts (dislocations, joints de grains...) et les contraintes internes générées par ces techniques d'élaboration peuvent donner lieu à des transformations de phase. Le cas de la dissolution de la cémentite dans les aciers tréfilés en est un bon exemple. Une déformation trop grande provoque une dissolution totale des carbures et dégrade la ductilité des fils. Pour maîtriser et améliorer les propriétés mécaniques de tels matériaux, la compréhension des mécanismes physiques responsables de ces transformations de phase est indispensable.

De techniques de déformation ont été développées afin de produire des matériaux nanostructurés à l'état massif. Les taux de déformation atteints sont bien plus grands que ceux des procédés de mise en forme « classiques ». La première approche fut celle du broyage et compactage de poudres. Cependant, les conditions de déformation lors du broyage sont mal connues, ce qui rend difficile l'étude des mécanismes de la nanostructuration. Plus récemment des techniques dites de « déformation plastique intense », telles que la torsion sous pression intense et l'extrusion coudée, ont permis de produire des matériaux nanostructurés directement à l'état massif. Du fait de leurs conditions expérimentales bien maîtrisées, ces procédés sont idéaux pour tester l'influence des paramètres de déformation sur la nanostructuration. De plus, des transformations de phase comme l'amorphisation ou le mélange forcé d'éléments immiscibles peuvent être rapidement obtenus. Les techniques de « déformation plastique intense » ouvrent donc la voie à l'étude nombreux systèmes forcés.

La transformation de phase induite par déformation plastique intense dont il est question dans ce travail est la formation de mélanges forcés. La formation de solutions solides hors-équilibres par déformation plastique a auparavant été observée dans des poudres broyées comme dans le cas du système Cu-Fe. Des mécanismes ont été évoqués pour expliquer ce

phénomène, notamment par l'action des dislocations ou des lacunes. Cependant de nombreuses questions restent encore ouvertes. Comment la nanostructuration du matériau entraîne la déstabilisation des phases en présence ? Quel est le rôle exact des différents défauts dans la formation de la phase hors-équilibre ? Les paramètres de déformation influencent-ils cette transformation de phase ? La question des mécanismes physiques en jeu est donc encore en discussion. Pour répondre à ces questions, nous nous proposons d'élaborer un mélange forcé Cu-Fe par torsion sous pression intense. L'avantage de cette technique de déformation par rapport au broyage de poudres est que les paramètres de déformation comme la température et la vitesse de déformation sont contrôlés, nous renseignant ainsi sur les conditions de formation de la phase hors équilibre. Cependant, pour étudier la stabilité du système Cu-Fe sous une déformation par torsion sous pression intense, il faut élaborer un matériau massif contenant une répartition homogène de précipités de fer dans le cuivre afin de déformer ces précipités par cisaillement. L'un des moyens pour obtenir un tel matériau est de fabriquer par co-tréfilage un composite à matrice de cuivre avec des renforts filamenteux de ferrite de dimensions nanométriques.

Pour étudier la formation de la solution solide Cu-Fe, nous avons besoin de deux types d'informations : des informations sur la cinétique de la transformation à une échelle globale et des informations sur les évolutions microstructurales lors de cette transformation. Pour le premier type d'information il a été fait appel à la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer, qui est particulièrement adaptée aux systèmes contenant du fer. Le second type d'information a nécessité l'utilisation de techniques de microscopie comme la microscopie électronique en transmission. De plus, les dimensions des filaments de ferrite étant nanométriques, il est pertinent d'analyser ces matériaux par sonde atomique tomographique. Les informations recueillies à l'échelle atomique sur l'interdiffusion sont indispensables pour l'étude de mélange de Cu et Fe et ne peuvent être obtenues par aucune autre technique d'analyse.

Le premier chapitre est consacré à l'exposition du contexte scientifique dans lequel s'inscrit ce travail à travers une étude bibliographique des différents domaines abordés au cours de cette étude. La problématique des alliages hors-équilibre est présentée à travers la formation de solutions solides par broyage de poudres. La déformation plastique intense, envisagée pour former une solution solide Cu-Fe dans un matériau massif, est présentée à travers la torsion sous pression intense et les modifications microstructurales qu'elle engendre. Enfin, le choix du matériau initial se portant sur un nanocomposite élaboré par co-tréfilage, une revue des propriétés de ce type de matériau clôt ce chapitre.

Le second chapitre aborde les aspects techniques de cette étude. Le choix du matériau initial doit répondre à des exigences aux niveaux microstructural et dimensionnel pour être déformé par HPT. Nous verrons comment l'élaboration d'un nanocomposite Cu-Fe par tréfilage et ré-empilements successifs permet de répondre à ces exigences. Avant d'être soumise à une déformation par HPT, la microstructure particulière de ce nanocomposite a été caractérisée pour faire état de référence. Les techniques d'analyse utilisées pour observer les évolutions de cette microstructure après HPT sont présentées, avec une attention particulière portée sur la spectroscopie Mössbauer et la sonde atomique tomographique, techniques qui permettent d'identifier et de caractériser les solutions solides.

Le dernier chapitre expose les résultats obtenus au cours de cette étude. L'analyse à l'échelle globale du nanocomposite déformé par HPT en diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer permet de mettre en évidence la formation d'une solution solide Cu-Fe. Cette transformation de phase peut être associée à des transformations microstructurales grâce aux techniques de microscopie. Pour comprendre la formation de cette nouvelle phase induite par déformation intense, l'interdiffusion est étudiée à l'échelle atomique par sonde atomique tomographique. Ces résultats sont synthétisés puis discutés dans une dernière partie afin d'identifier les mécanismes à l'origine de la formation du mélange forcé. Le rôle majeur des lacunes générées par la déformation plastique y est mis en lumière.

# **Chapitre I:    Contexte de l'étude**

## **Formation de solutions solides hors équilibre d'éléments immiscibles par déformation plastique intense**

### **Introduction**

La formation de solutions solides hors-équilibre entre éléments immiscibles par déformation plastique intense a déjà été mise en évidence à l'aide du broyage de poudres et pour une large gamme de systèmes bimétalliques, dont le système Cu-Fe est présenté comme étant un système modèle. C'est pourquoi nous nous intéresserons aux études menées sur ce sujet. Cependant, dans l'optique d'étudier les mécanismes de formation des solutions solides hors équilibre obtenues par déformation plastique, cette technique de production de matériaux fortement déformés présente certains désavantages comme la méconnaissance des paramètres de déformation. Des procédés plus récentes, appelées «techniques de déformation plastique intense», ne présentent pas ce désavantage. Elles permettent d'atteindre des taux de déformation très élevés sur des matériaux massifs et avec une maîtrise des paramètres expérimentaux. Pour étudier les mécanismes de formation de solutions solides hors équilibre à l'aide de ces techniques, il faut être capable de co-déformer un système bimétallique à l'état massif, et notamment le système Cu-Fe choisi pour cette étude. Pour ce faire il est possible de fabriquer un nanocomposite Cu-Fe dont le cuivre serait la matrice et la ferrite le renfort filamentaire.

# **I. Formation d'alliages hors équilibre par déformation plastique.**

L'effet d'une déformation plastique sur les limites de solubilité dans les alliages métalliques est aujourd'hui encore mal connu. Pour étudier ce phénomène, de nombreuses études dans lesquelles des couples d'éléments immiscibles subissent une forte déformation ont été menées ces vingt dernières années. Les premières expériences ont le plus souvent été réalisées par broyage de poudres, mettant ainsi en évidence la capacité de cette technique à produire des alliages hors équilibre. La grande quantité de résultats obtenue avec cette technique a abouti à la création de modèles pour expliquer la forte augmentation de solubilité observée entre éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique. Bien que les bases théoriques de ces modèles soit différentes, ceux-ci nécessitent de connaître la contrainte et la déformation appliquées. Mais l'un des désavantages du broyage de poudres est que la contrainte appliquée au matériau broyé n'est pas connue et que la déformation est hétérogène. Seul le transfert moyen d'énergie au matériau lors des chocs dus au broyage peut être évalué par modélisation. Cette technique de déformation plastique n'est donc pas adaptée à l'étude des mécanismes physiques fondamentaux d'interdiffusion forcée entre éléments immiscibles. Ce n'est que récemment que des études avec des techniques de déformation dont les paramètres sont mieux contrôlés ont été mises en œuvre. Ces techniques dite de «déformation plastique intense» (severe plastic deformation ou SPD) ont permis notamment d'obtenir des solutions solides hors équilibre pour des matériaux à l'état massif tout en permettant de contrôler parfaitement les paramètres de la déformation.

## **1. Les systèmes immiscibles.**

Il existe de nombreux couples de métaux qui peuvent être classés parmi les systèmes immiscibles (Cu-Fe, Cu-Ta, Ag-Ni, etc.). La thermodynamique de ces systèmes se caractérise par une enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  fortement positive (le plus souvent supérieure à  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [1]).

Pour les systèmes comme Ag-Fe, Ag-Ni, Cu-W ou Ti-Mg cette enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  est très fortement positive [2]. L'énergie du système reste donc positive même à hautes températures car le terme entropique  $\Delta S_m$  ne peut compenser  $\Delta H_m$ . Pour les systèmes comme

Fe-Cu, Fe-Mg ou Ag-Cu, le terme  $\Delta H_m$  est toujours positif mais son amplitude n'est pas suffisante pour que l'énergie de mélange du système reste positive à haute température. Ces systèmes sont donc immiscibles à basse température (le plus souvent à l'état solide) et miscibles à haute température (le plus souvent à l'état liquide) [2].

Dans les deux cas le terme  $\Delta H_m$  favorise la démixion du système pour minimiser l'énergie de ceux-ci [3] avec une limite de solubilité  $X$  qui s'exprime en fonction de  $\Delta H_m$  (dans le cadre d'une solution solide régulière et pour l'hypothèse des faibles solubilités  $X \ll 1$  [4]).

$$X = \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{R.T}\right) \quad (1.1) [4]$$

avec  $\Delta H_m$  l'enthalpie de mélange ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K) et  $R$  la constante des gaz parfaits ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Dans la pratique cet effet est visible sur les diagrammes de phases de ces systèmes avec des solubilités très faibles voir inexistantes (voir diagramme de phase du système Fe-Cu Figure 1.1) à température ambiante. C'est ainsi que de tels systèmes sont couramment qualifiés d'immiscibles.

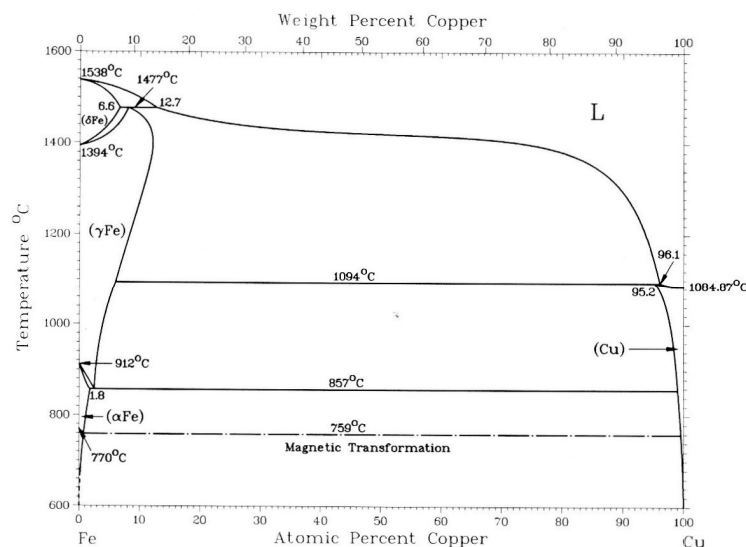


Figure 1.1 : Diagramme de phase du système Fe-Cu. On notera la faible solubilité de Cu dans Fe- $\alpha$  et de Fe dans Cu à basse température [5].

Pour former des alliages à partir d'un couple de métaux immiscibles il faut donc apporter une forte quantité d'énergie au matériau pour dépasser la barrière énergétique que représente  $\Delta H_m$  et qui empêche la formation d'une solution solide à l'état d'équilibre. Cette énergie peut être apportée par exemple sous forme d'une irradiation ou d'une déformation. On parle alors de « systèmes forcés ». Dans le cas des « systèmes forcés » par déformation, la technique qui a été le plus souvent utilisée est le broyage de poudres.

## 2. Les alliages hors équilibre obtenus par broyage de poudres.

Cette technique de synthèse de poudres nanostructurées a fait l'objet de nombreuses études depuis les années 60 [6]. Une gamme assez large de solutions solides a pu être obtenue par la méthode du broyage des poudres, notamment pour les systèmes Ag-Cu [7-10], Ag-Ni [11], Cu-Yd [12], Co-Cu [13], Cu-Cr [14,15], Cu-V [16] ou encore Fe-Cu [17,18], et des modèles expliquant les mécanismes de mise en solution ont été établis à partir de ces expériences .

### a) Le broyage de poudres à hautes énergies.

Le broyage de poudres à hautes énergies a été inventé dans les années 60 par Benjamin [19]. Celui-ci cherchait à produire un superalliage à base nickel en y introduisant une dispersion d'oxydes. Ce mélange devait servir à combiner la haute résistance mécanique de l'oxyde à hautes températures et la haute résistance aux températures intermédiaires des précipités du super alliage de nickel. Il a été montré que des matériaux hors équilibre comme

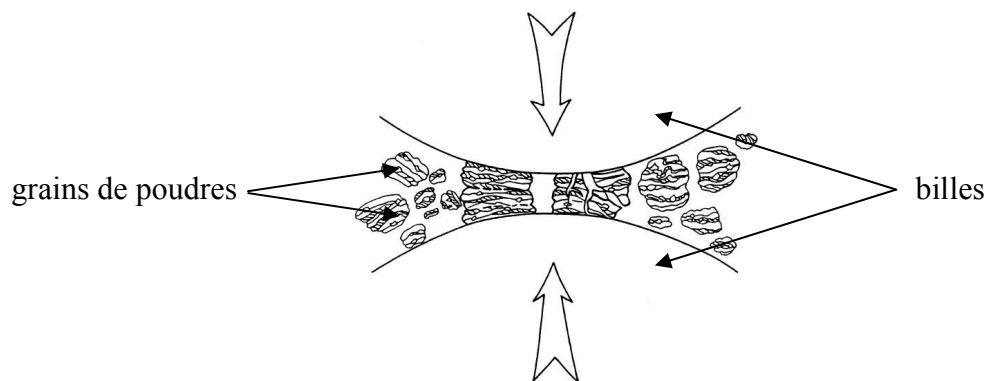


Figure 1.2 : Schéma du principe du broyage de poudres montrant la collision entre deux billes et le broyage de grains de poudres entre celles-ci [6].



des alliages amorphes [20] ou des mélanges entre éléments immiscibles (références citées précédemment) pouvaient être produits et que la forte déformation engendrée lors du broyage des poudres permet la nanostructuration de celles-ci [21].

Le principe du broyage de poudres à hautes énergies est assez simple. Le matériau à déformer se trouve sous la forme de poudres. Il est placé dans une jarre, avec des billes d'un matériau dur (généralement des billes d'acier). En agitant la jarre, les billes sont mises en mouvement ce qui provoque des collisions entre les billes et entre la paroi de la jarre et les billes. La poudre se trouvant entre ces éléments peut alors soit être fracturée en grains de poudres plus petits ou simplement déformées plastiquement (figure 1.2 et 1.3) [6]. Il existe aussi un phénomène de soudure entre grains de poudres lors des collisions conduisant à la formation d'agrégats.

Différents types de broyeurs existent, se différenciant par le type de montage, mais le plus utilisé est le broyeur planétaire. Le mouvement des billes est imposé par une mise en rotation de la jarre contenant la poudre et les billes. Cette jarre repose sur un plateau rotatif dont le sens de rotation est opposé à celui de la jarre. Les forces centrifuges dues aux rotations de la jarre et du plateau créent des trajectoires particulières décrites sur la figure 1.3.

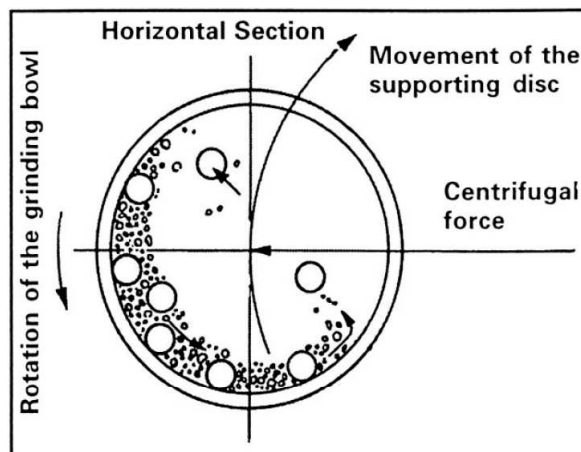


Figure 1.3 : Schéma du principe du broyeur planétaire [6]. Le mouvement du plateau (supporting disc) et de la jarre (grinding bowl) créent des forces centrifuges responsables du mouvement des billes et donc du broyage des poudres.

De nombreux paramètres peuvent influencer l'efficacité du broyage comme les matériaux utilisés pour les jarres et les billes, la vitesse de rotation des jarres et du plateau, le type d'atmosphère utilisée ou encore la taille des grains de poudres initiaux. Mais les deux

paramètres les plus importants sont le temps et la température de broyage [6]. Le temps de broyage détermine le taux de déformation des poudres (bien que celui-ci ne soit pas connu avec exactitude). Les évolutions de microstructure sont donc souvent rattachées à ce paramètre. Il est évident que pour obtenir la microstructure souhaitée le temps de broyage va dépendre de l'efficacité du broyeur et donc des paramètres physiques de celui-ci. La température de broyage influence la taille de grains finale [22] puisque des études ont montrées que la taille de grains augmentait avec la température. Nous verrons par la suite que cette taille de grains est très importante dans le processus de mise en solution d'éléments immiscibles. De plus lorsque la température augmente la quantité d'éléments mis en solution lors du broyage d'éléments immiscibles est moins grande qu'à température ambiante [10, 23, 24]. Pour un mélange de poudres Cu-Ag, une solution solide Cu-37%Ag a été obtenue à température ambiante alors qu'à 200 °C seulement 8 % Ag a pu être mis en solution dans le cuivre [24].

La contrainte ainsi que la déformation appliquée au matériau lors du broyage ne sont pas connues. En effet il est impossible de connaître la contrainte due aux différents types de chocs qui se produisent dans le broyeur, ni la quantité de chocs que subit un grain de poudre. Seule une évaluation de l'énergie mise en œuvre lors du broyage peut être donnée ainsi que le transfert d'énergie vers le matériau lors des chocs du broyage. Ces modèles tiennent compte des différents paramètres du broyeur cités précédemment [25, 26].

Dans la partie suivante nous nous intéresserons à la microstructure des poudres broyées qui présentent un mélange forcé entre éléments immiscibles et plus particulièrement au système Cu-Fe qui est souvent présenté comme un système modèle dans ce domaine [27].

### **b) Le système Cu-Fe, un système modèle.**

De très nombreuses études ont été menées sur le système Cu-Fe en broyage de poudres [17, 18, 28-39] ce qui en fait un système dit modèle dans le domaine de l'étude des mélanges forcés entre éléments immiscibles. Afin de mettre en évidence la mise en solution de ces deux éléments, des techniques d'analyses globales ont été employées. La diffraction des rayons X, la spectroscopie Mössbauer ou le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) permettent de donner une évaluation globale de la quantité de solution solide présente dans le matériau après déformation et ainsi évaluer l'évolution de cette transformation. Mais les informations importantes sur l'homogénéité de la microstructure et de la solution solide ne

peuvent être obtenues que par des techniques d'analyses microscopiques comme la microscopie électronique à transmission ou l'analyse EDX en microscopie électronique.

### (i) Analyses globales.

La première technique utilisée pour mettre en évidence l'existence d'une solution solide formée par broyage de poudres est la diffraction des rayons X. Sur le système Cu-Fe de nombreuses études ont été menées avec cette technique d'analyse sur des mélanges de poudres du type  $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$  pour déterminer l'influence du temps de broyage sur la présence ou non des deux phases CC et CFC au cours du broyage [27-31, 40-44]. Elles montrent qu'en partant d'une poudre avec deux composés (un CC et un CFC) le système évolue avec le temps de broyage vers un système monophasé. Comme le montre la figure 1.4 pour une poudre  $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ , la phase Fe- $\alpha$  n'est plus présente après 100h de broyage. La disparition des pics de diffraction des rayons X de la ferrite au cours du broyage peut aussi être due à la dissolution de la ferrite et la formation d'une solution solide Cu-Fe. Cependant un élargissement important des pics de la ferrite, dû à la formation de grains nanométriques, ou une transformation de Fe- $\alpha$  en Fe- $\gamma$ , dont les pics seraient confondus avec ceux du cuivre, pourrait aussi avoir pour conséquence une perte d'intensité des pics de la ferrite.

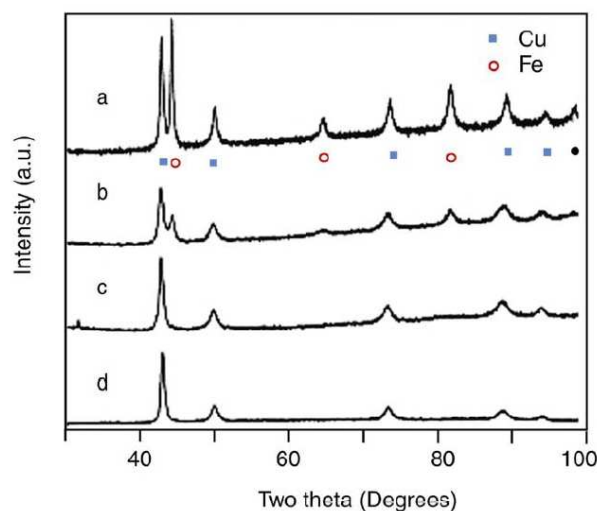


Figure 1.4 : Diagramme de diffraction des rayons X pour une poudre  $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$  avec des temps de broyage de 10h (a), 30 h (b), 50 h (c) et 100 h (d) [27].

D'autres méthodes d'analyses globales comme la spectroscopie Mössbauer et le XANES ne présentent pas ce désavantage. Jiang montre en spectroscopie Mössbauer, technique qui permet de déterminer l'environnement local de chaque atome de fer (voir chapitre 2), qu'au bout de 20 heures de broyage un signal typique d'atomes de fer en solution solide apparaît [27]. Ce type de spectre est de façon évidente différent du spectre obtenu sur des particules de ferrite dont la taille de grains moyenne est de 2,4 nm [45], mettant ainsi en évidence la mise en solution solide de Fe dans le cuivre à l'échelle atomique. De même, des analyses en XANES ont permis de révéler le mélange à l'échelle atomique de Fe et de Cu [42]. L'avantage de cette technique est qu'elle procure des informations simultanées sur la structure cristallographique, la fraction et la composition des phases en présence. Sur la figure 1.5 on peut voir les informations obtenues à partir de cette technique et notamment la fraction de ferrite (CC) et de cuivre (CFC) présente dans le mélange. On notera que ces informations sont cohérentes avec celles obtenues en diffraction des rayons X mais avec un seuil de détection bien meilleur (la diffraction des rayons X n'a pas permis la détection de la solution solide pour les faibles fractions volumiques contrairement au XANES).

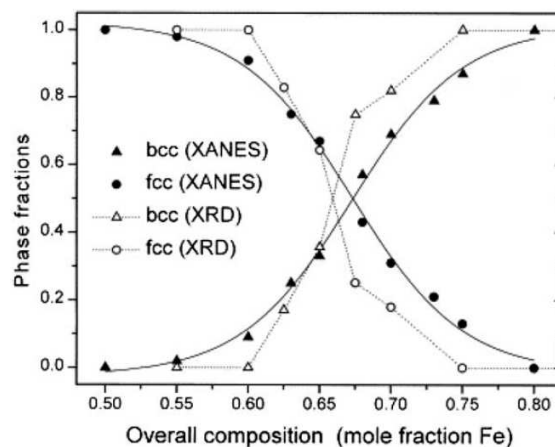


Figure 1.5 : Fractions (phase fractions) de cuivre (fcc) et de ferrite (bcc) pour un échantillon Fe-Cu en fonction de la composition en fer après 12 h de broyage à la température de l'azote liquide (-196 °C) déterminées par analyses des données de diffraction des rayons X et de XANES [42].

Les mesures en XANES et en diffraction des RX étant des mesures moyennes, elles ne fournissent pas d'informations sur l'homogénéité de la solution solide formée d'où la nécessité de mesures à l'échelle microscopique.

## (ii) Caractérisation à l'échelle microscopique.

Un nombre moins important d'études en microscopie électronique à transmission sur les poudres Cu-Fe broyées [17, 31, 46] a permis de mettre en évidence l'évolution de la microstructure du mélange en fonction du temps de broyage. La microstructure finale après un long temps de broyage (plus de 20 heures) est caractérisée par des grains dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (entre 10 et 100 nm pour un mélange  $\text{Fe}_{14}\text{Cu}_{86}$  [31] et entre 10 et 50 nm pour un mélange  $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$  [46]). La différence de taille de grains entre ces échantillons dépend essentiellement de la composition de la poudre initiale et du type de broyage adopté pour chaque expérience. Comme le montre la figure 1.6 une taille de grains très faible peut être atteinte, entre 1 et 10 nm [31]. Le cliché de diffraction électronique (figure 1.6-c) de l'image MET en champ clair d'un mélange  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  broyé 60h (figure 1.6-a) est composé uniquement des réflexions caractéristiques du cuivre CFC. L'absence des réflexions de la ferrite laisse présager de la décomposition totale de  $\text{Fe-}\alpha$ .

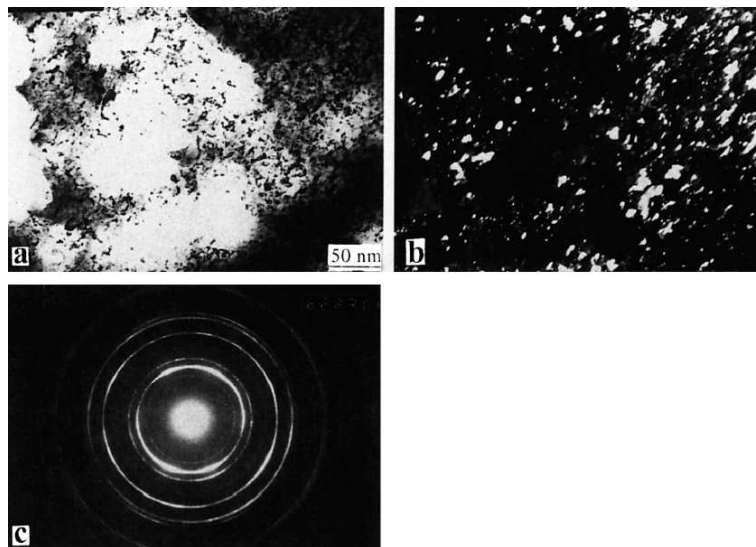


Figure 1.6 : a) Images MET en champ clair d'un mélange de poudre  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  broyé 60 h. b) Images MET en champ sombre révélant une taille de grains allant de 1 à 10 nm. c) Cliché de diffraction avec uniquement les anneaux de la phase CFC du mélange [31].

Selon Huang [31] le processus de déformation par broyage de poudre s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps on observe une forte diminution de la taille de grains, la

déformation étant engendrée par la mobilité des dislocations. Lorsque la taille de grains devient trop faible pour permettre la création et le mouvement de dislocations à l'intérieur des grains, la déformation est accommodée par les joints de grains. Huang observe aussi un nombre important de macles à l'intérieur des grains. L'auteur explique l'existence de ces macles par les très fortes contraintes engendrées par le broyage, contraintes qui seraient supérieures à la contrainte critique de cisaillement pour former des macles. Ce type de défauts n'est pas observé habituellement lors de la déformation du cuivre [47,48] à température ambiante.

Des observations en microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) viennent compléter ces observations [31, 46]. Comme le montre la figure 1.7, des domaines de cristallographie CC sont observés dans le matériau  $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$  broyé, matériau qui possède majoritairement une structure CFC. Ces domaines ont une taille variant entre 1 et 5 nm, ce qui est plus faible que la taille des domaines CFC, et les plus petits de ces cristaux CC sont dépourvus de défauts. Ces grains de très faibles tailles ne sont pas détectés par diffraction des rayons X. L'auteur estime que lorsque la diffraction indique que la totalité de la ferrite a disparue, 0,3 % du volume initial de la ferrite est encore présente dans le matériau [31].

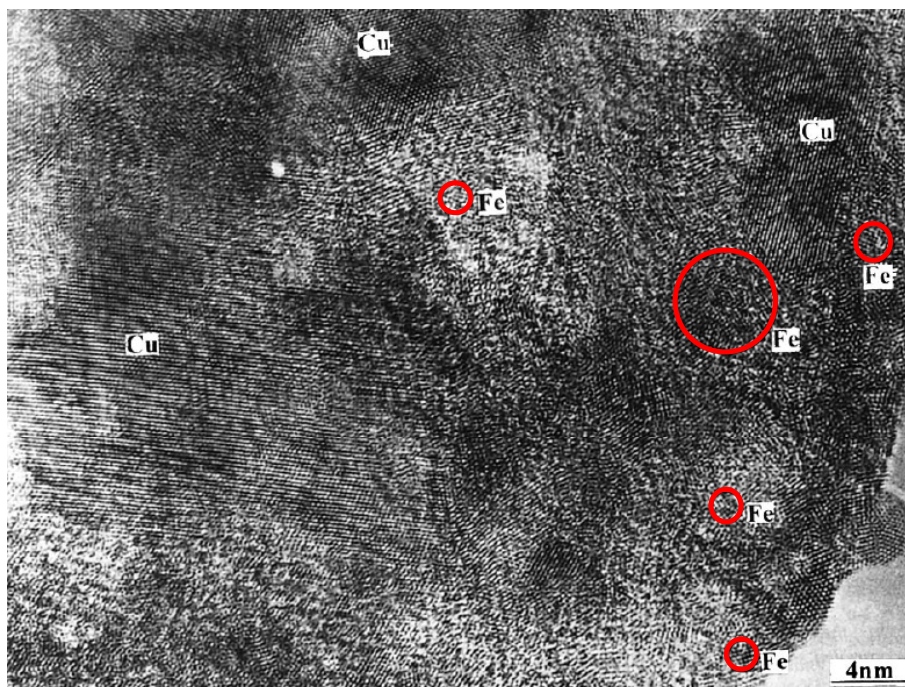


Figure 1.7 : Image en METHR d'un mélange  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  broyé 1 h. Les domaines de ferrite (structure CC) sont indiqués par des cercles rouges [31].

A la vue de ces résultats, Huang a complété son étude avec des analyses par émission X secondaire ou EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) de ses échantillons de MET. La taille du faisceau utilisé comme sonde, proche de 1 nm de diamètre, lui a permis de déterminer la composition de ces échantillons aux joints de grains et à l'intérieur des grains. Les valeurs moyennes de la composition en fer de ces deux types de régions sont sensiblement égales (autour de 17 % pour l'échantillon  $\text{Fe}_{16}\text{Cu}_{84}$ ). En revanche ces mesures présentent une très grande dispersion. Pour les joints de grains la composition en fer varie entre 1,5 et 49,2 % et pour l'intérieur des grains cette composition varie entre 0,5 et 99,2 %. Cela confirme ses observations en METHR de domaine CC, qui sont des nanograins de ferrite non dissous. Le mélange n'est donc pas homogène à l'échelle nanométrique (alors que les techniques d'analyses, comme la diffraction des rayons X, laissaient prévoir la dissolution totale de la phase CC).

### **(iii) Domaines de coexistence des phases CC et CFC.**

Le type de solution solide obtenu pour le système Cu-Fe, après un long temps de broyage, dépend de la proportion des deux poudres introduites dans le broyeur. La figure 1.5 montre l'évolution de la proportion des phases CC (Fe- $\alpha$ ) et CFC (Cu) présentes dans le mélange broyé. Pour les systèmes dont la quantité de poudre de ferrite représente moins de 20 % du mélange initial, le système est monophasé CFC après broyage. De même lorsque la quantité de poudre de ferrite représente plus 75 % le système est monophasé CC après broyage. Entre 60 % et 75 % de ferrite les deux phases peuvent coexister [42]. Ce phénomène est souvent expliqué avec des arguments thermodynamiques. Les calculs de l'enthalpie libre des phases CFC et CC du système Cu-Fe en fonction de la composition du mélange par la méthode CALPHAD [17] laissent prévoir un domaine de coexistence de ces phases, bien que différent du domaine expérimental, ou ces enthalpies libres sont très proches et permettraient donc la coexistence des deux phases (Figure 1.8). Mais ces considérations thermodynamiques ne permettent pas de savoir quels types de mécanismes sont mis en jeu lors de la formation du mélange hors équilibre. Dans le but de répondre à cette question, des modèles ont été développés en s'appuyant sur les résultats et les observations faites sur le broyage de poudres à hautes énergies d'éléments immiscibles.

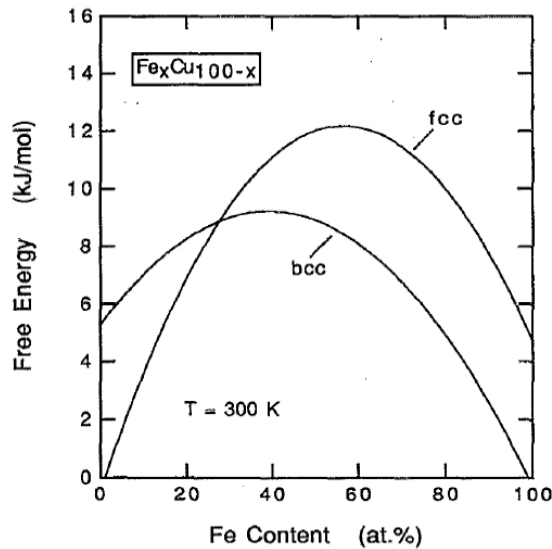


Figure 1.8 : Enthalpies libres (free energy) en fonction de la composition en cuivre du mélange Cu-Fe pour les phases CC et CFC [17] obtenues par la méthode CALPHAD [49].

### c) Les modèles de la formation de solutions solides hors équilibre.

La formation de solutions solides hors équilibre entre éléments immiscibles a souvent été attribuée à la formation de phases nanocristallines lors de la déformation par broyage de poudres. Huang [50] a montré en analysant par microscopie électronique à transmission et par analyses EDX que la concentration en solutés, pour un mélange Cu-Co, augmentait lorsque la taille de grains diminuait. La formation de grains nanométriques lors de la déformation entraîne une augmentation de la proportion de joints de grains dans le matériau. L'énergie stockée aux joints de grains servirait alors de force motrice à la formation d'une solution solide hors équilibre [51]. La forte diffusion aux joints de grains permettrait un échange rapide d'atomes entre grains et d'homogénéiser rapidement le système.

Lors de la déformation, des dislocations sont produites en grande quantité jusqu'à atteindre des densités de dislocations de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm.cm}^{-3}$  [52]. Cette forte densité de dislocations est indiquée comme étant une des causes possibles de la formation de solution solide hors équilibre [53-55]. Eckert [17] et Schwarz [56] proposent des modèles basés sur un mécanisme d'interaction entre le champ de contrainte introduit dans le matériau par les dislocations et les atomes de soluté. La solubilité  $X$  peut être exprimée en fonction de  $\sigma$  par la relation suivante [4]:



$$X / X_0 = \exp\left(\frac{-\sigma(r).V_m}{R.T}\right) \quad (1.2)$$

avec  $X_0$  la solubilité à l'équilibre (%),  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température (K),  $V_m$  le volume molaire du soluté ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ ),  $\sigma(r)$  la contrainte ressentie par un atome de soluté situé à une distance  $r$  du cœur de la dislocation (Pa).

Eckert montre que, pour un système Cu-Fe ayant une densité de dislocations de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à une température de 400 K, l'augmentation de solubilité de Fe dans Cu-cfc est  $X/X_0=3,4$  et celle de Cu dans Fe est  $X/X_0=5,8$ . De plus Estrin [57] montre que la diffusion des solutés est plus rapide le long des dislocations lorsque celles-ci sont courbes plutôt que droites (figure 1.9), ce qui est le plus souvent le cas lorsque la taille de grains devient inférieure à 100 nm à cause de la force d'ancrage des joints de grains sur les dislocations. Plus récemment les travaux de simulation menés par Odunuga [58] en dynamique moléculaire ont mis en évidence cette ségrégation et le mélange d'éléments immiscibles par glissement de dislocations. Cela montre que pour les matériaux nanocristallins obtenus par déformation plastique, la grande quantité de dislocations peut entraîner une augmentation de la solubilité d'éléments immiscibles.

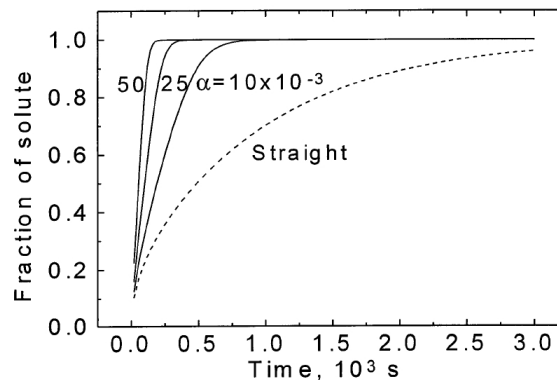


Figure 1.9 : Evolution avec le temps de la concentration (fraction of solute) d'atomes de soluté le long d'une dislocation courbe pour différents paramètres  $\alpha$  (dépendant du type de soluté) et comparaison avec la ségrégation le long d'une dislocation droite (straight) [57].

Gente [13] propose un modèle basé sur l'augmentation de l'énergie d'interface par la création de nouvelles interfaces lors de la réduction de la taille de grains. Le terme d'enthalpie

libre dû aux interfaces devient suffisant pour apporter l'énergie nécessaire à la formation d'une solution solide Cu-Fe [3] lorsque la taille de grains devient inférieure à 1 nm. Mais ce calcul est en désaccord avec l'expérience. A partir des observations faites sur le système Cu-Fe en broyage de poudres, Yavari [32] met en avant un modèle basé sur la déstabilisation thermodynamique de la ferrite au cours du broyage. Il observe que la fragmentation et la forte diminution de taille des particules de ferrite entraînent la création de fragments dont les rayons de courbure à leurs extrémités peuvent atteindre 1 nm. Cette forte réduction de taille et la formation de très faibles rayons de courbure seraient à l'origine d'une forte augmentation de l'enthalpie libre du système. Yavari compare l'énergie nécessaire pour former une solution solide entre ces deux éléments ( $\Delta G_m = 6,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et l'énergie apportée par la formation de très faibles rayons de courbure (relation 1.3).

$$\Delta G_{Fe} = \frac{2.V_m \cdot \sigma_{FeCu}}{r} > \Delta G(c) + (1-c) \cdot \frac{\partial G(c)}{\partial c} + \Delta G_{Fe}(cc \rightarrow cfc) \quad (1.3)$$

avec  $\Delta G_{Fe}$  l'augmentation d'enthalpie libre de la ferrite ( $\text{J.mole}^{-1}$ ),  $\sigma_{FeCu}$  l'énergie d'interface Cu-Fe ( $\text{J.m}^{-2}$ ) estimé à  $1370 \text{ mJ.m}^{-2}$ ,  $r$  le rayon de courbure de l'extrémité des fragments de ferrite ( $m$ ),  $\Delta G(c) + (1-c) \cdot \frac{\partial G(c)}{\partial c}$  l'équation de la tangente  $\Delta G_{Fe}$  (figure 1.10) et  $\Delta G_{Fe}(cc \rightarrow cfc)$  l'augmentation d'enthalpie libre pour passer du fer cubique centré à cubique faces centrées ( $\text{J.mole}^{-1}$ ).

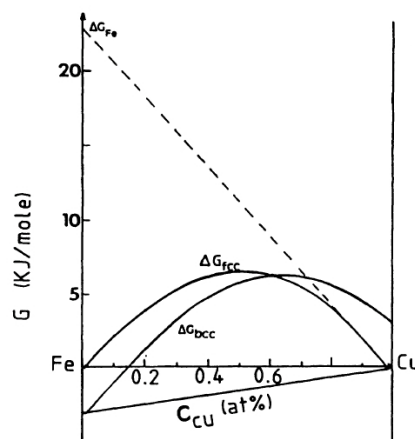


Figure 1.10 : Courbes d'enthalpie libre en fonction de la composition en cuivre du mélange Cu-Fe pour les phases CC et CFC [32] obtenues par la méthode CALPHAD [49] avec la tangente  $\Delta G_{Fe}$  (en pointillés) entre la ferrite augmentée d'une enthalpie libre  $\Delta G_{Fe}$  et la phase cuivre cubique faces centrées.

Yavari déduit de cette comparaison que le rayon minimum pour mettre en solution du fer dans le cuivre est de l'ordre de 1 nm, ce qui est en accord avec ses observations par MET. L'augmentation de la limite de solubilité par un effet Gibbs-Thomson est donc dans ce cas expliquée par les forces de capillarités aux interfaces Cu-Fe, lorsque celles-ci présentent des rayons de courbure très petits.

Un autre modèle permettant d'expliquer la formation de solutions solides hors équilibre par déformation a été apporté par Bellon [33]. Ce modèle est basé sur le mélange de deux espèces chimiques A et B par cisaillement répétés des interfaces (chemical roughening). Par simulation Monte Carlo, Bellon soumet un couple A et B à une déformation. Les constantes physiques comme les potentiels atomiques ou l'énergie de migration des lacunes sont choisies pour représenter le système Cu-Co. Lorsque le système n'est pas soumis à une déformation, l'équilibre entre les deux phases se fait par la diffusion d'une lacune dans le volume de simulation et le système est démixé. Pour une faible déformation (Figure 1.11-a), le cisaillement des interfaces commence à créer une ondulation de celles-ci. Lorsque le cisaillement augmente, les interfaces deviennent plus rugueuses et une fragmentation des phases A et B s'opère. Mais l'augmentation de solubilités reste inférieure à 0,1 % (Figure 1.11-b). Pour les très fort taux de cisaillement (Figure 1.11-c) la quantité d'interfaces devient plus importante et le mélange semble s'opérer. L'expérience de Bellon permet donc de montrer comment un cisaillement répété, comme c'est le cas en broyage de poudres, pourrait

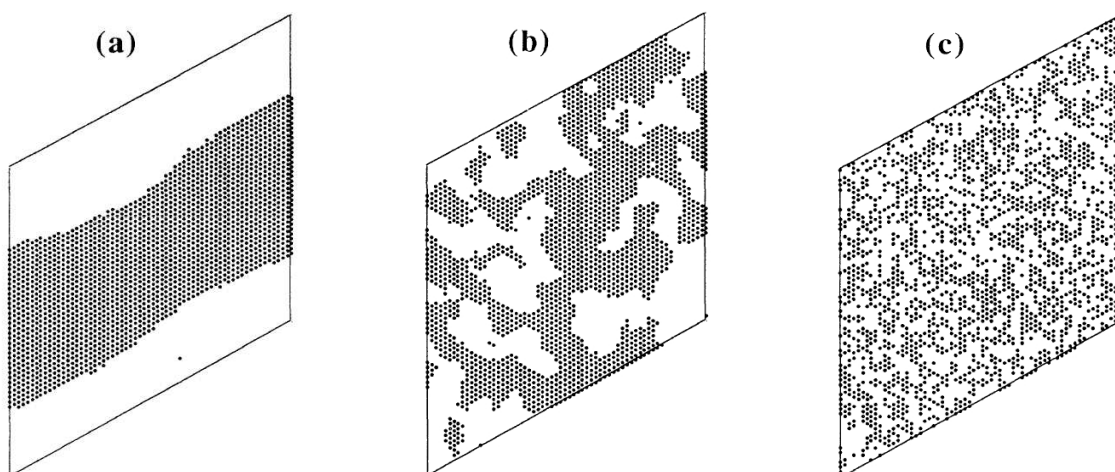


Figure 1.11 : Microstructure dans le plan (111) observée par simulation Monte Carlo pour des contraintes correspondant à un nombre de cisaillements de 250 (a), 30 000 (b) et 40 000 (c) [33] pour une température de 400K.

engendrer le mélange de deux éléments immiscibles. Cependant les taux de cisaillement choisis ne correspondent pas forcément à ceux du broyage de poudres puisque ceux-ci ne sont pas connus, tout comme la vitesse de déformation. De plus, la concentration de lacunes est maintenue constante au cours de l'expérience alors que des expériences ont montrées que sous de très fortes déformations la concentration de lacunes augmentait [59].

Khina [60] a quant à lui établi des simulations basées sur la formation de défauts ponctuels hors équilibre (lacunes et interstitiels) lors d'une forte déformation. Le mécanisme de formation de ces défauts ponctuels est assumé comme étant le résultat de la recombinaison entre dislocations lors du glissement de celles-ci. La formation de ces défauts ponctuels permet alors un accroissement des coefficients de diffusion des espèces chimiques (choisies pour la simulation). Ces défauts peuvent aussi s'éliminer sur les dislocations ou par recombinaisons entre lacunes et interstitiels. Pour tenir compte de ces différents phénomènes Khina [60] écrit les équations de diffusion pour les deux espèces chimiques A et B, les lacunes  $v$  et les interstitiels  $i$  de A et de B. Elles tiennent compte du taux de production de lacunes  $p_v$ , de la recombinaison entre défauts et de l'élimination des défauts sur les dislocations, comme le montre la relation 1.4 pour les lacunes. Les taux de production de défauts ont été déterminés par la théorie de Hirsh-Mott [61] que nous ne détaillerons pas ici.

$$\begin{aligned} \partial C_V / \partial t = & \partial (D_{VB} \cdot \partial C_B / \partial x + D_{VV} \cdot \partial C_V / \partial x) / \partial x + p_v \\ & - z_V \cdot D_V \cdot \Delta C_v \cdot \rho_e - k_{iV} \cdot \Delta C_V (C_{Bi} + C_{Ai}) \end{aligned} \quad (1.4)$$

avec  $D_{ij}$  ( $i,j=A, B, v$ ) les coefficients d'interdiffusion,  $\Delta C_V = C_V - C_V^0$ ,  $C_V^0$  la concentration de lacunes à l'équilibre,  $D_V$  le coefficient de diffusion des lacunes,  $p_v$  le taux de production de lacunes,  $k_{iV}$  le coefficient de recombinaison des défauts ponctuels,  $z_v$  l'efficacité des dislocations comme puits de défauts ponctuels et  $\rho_e$  la densité de dislocations coins.

Khina [60] prend des paramètres physiques pour simuler les systèmes Cu-Al déformés par broyage de poudres. Il trace les profils de diffusion pour ce couple à différents temps de broyage. Il observe alors une forte diffusion du cuivre dans l'aluminium (Figure 1.12) dû à l'accroissement de la concentration de lacunes et des coefficients de diffusion ce qui met en

évidence le rôle important que peuvent jouer les lacunes en excès sur la formation de solutions solides hors équilibre, dans les matériaux fortement déformés.

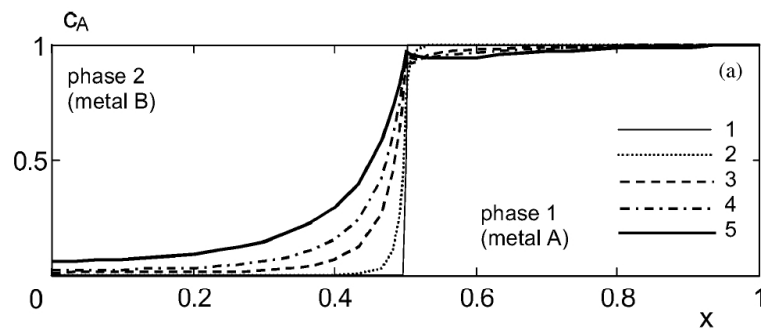


Figure 1.12 : Profils de concentration d'atomes A calculés par Khina [60] pour différents temps:  $t=0$  (ligne 1),  $t=250$  s (ligne 2),  $t=1250$  s (ligne 3),  $t=2000$  s (ligne 4),  $t=4000$  s (ligne 5).

Dans sa revue sur la mise en solution d'éléments immiscibles lors de fortes déformations plastiques, Ma [62] présente un modèle dans lequel il estime le taux de sauts atomiques aux interfaces qui mènent à de l'interdiffusion. Dans ce modèle le taux de sauts atomiques est nul lorsque la contrainte appliquée est nulle. En introduisant une contrainte il trouve que ce taux devient positif lorsque la contrainte de cisaillement devient supérieure à 500 MPa, ce qui ne semble pas difficile à atteindre en broyage de poudres.

De nombreux modèles ont été produits grâce aux expériences menées par broyage de poudres mettant en avant l'importance de la diffusion et du cisaillement pour la formation de solutions solides hors équilibre. Mais ces modèles ne rendent pas compte des conditions réelles de déformation par broyage de poudres du fait de la méconnaissance de la contrainte engendrée, de la vitesse de déformation ou de la température locale lors du broyage.

### **3. Les limites du broyage de poudres pour la compréhension des mécanismes physiques à l'origine de l'interdiffusion forcée.**

Comme le montrent les résultats précédents, le broyage de poudres permet d'obtenir des solutions solides hors équilibre. En revanche les investigations en microscopie électronique montrent clairement qu'elles ne sont généralement pas homogènes. Le mélange final semble être composé d'une solution solide fortement hétérogène de structure CFC, pour les mélanges

Fe-Cu (dont la quantité de poudre de ferrite représente moins de 60 % du mélange initial), avec une faible quantité des grains de structure CC restant [31].

La méthode de broyage de poudres souffre d'autres inconvénients lorsque l'on souhaite étudier la formation de solutions solides hors équilibre obtenues par déformation plastique. Tout d'abord, de nombreuses études pour lesquelles des doutes sur la contamination des échantillons lors de l'élaboration des poudres ont été relevées par Ma [2]. Ces contaminations sont le plus souvent dues aux caractéristiques intrinsèques du broyage de poudres. La pollution peut venir soit de l'atmosphère à l'intérieur du broyeur, soit des outils de broyage [6, 63]. Les fortes frictions des billes lors du broyage entraînent une augmentation de la température qui favorise une contamination des poudres par l'atmosphère utilisée. La friction des billes dans le broyeur entraîne souvent un transfert de matière entre les outils de broyage et la poudre. En effet Huang mesure une composition de 0,3 % en chrome dans une poudre Fe<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> après broyage, ce qu'il attribue à la contamination par les outils de broyage [46].

Un autre désavantage de cette technique d'élaboration est que le matériau final se trouve sous la forme de poudres. Les échantillons doivent donc subir une étape de conditionnement, le plus souvent une agglomération de la poudre sous presse, pour être observés en microscopie électronique à transmission [46]. Ce conditionnement est susceptible d'entraîner des modifications de la microstructure du matériau.

Enfin, l'un des inconvénients majeurs de cette technique est que les paramètres locaux de la déformation ne sont pas maîtrisés. La déformation de la poudre se faisant par friction entre les billes ou entre une bille et la paroi du broyeur, les contraintes engendrées pour créer cette déformation ne sont pas connues tout comme le type de déformation. D'autres paramètres de la déformation sont inconnus comme la vitesse de déformation ou la température de déformation. La connaissance de ces trois paramètres (taux de déformation, vitesse de déformation et température de déformation) est pourtant essentielle si l'on veut identifier les mécanismes physiques à l'origine de la formation de solutions solides hors-équilibre à partir de matériaux immiscibles. C'est pourquoi des études sur la co-déformation de matériaux immiscibles ont été entreprises pour s'affranchir de ces problèmes.

#### 4. Transformations de phases et formation d'alliages dans des matériaux hyperdéformés.

Des techniques de déformation autres que le broyage de poudres ont été utilisées pour observer des transformations de phases sous déformation plastique.

L'un des exemples précurseur dans ce domaine est la déstabilisation de carbures dans des aciers tréfilés. En effet lors du tréfilage d'aciers perlitiques, la forte contrainte engendrée par le passage en filière du matériau crée une déstabilisation des lamelles de cémentite et une disparition progressive de cette phase mise en évidence par spectroscopie Mössbauer [64, 65]. Des études en microscopie électronique [66, 67] ou en sonde atomique tomographique [68-70] ont permis de mettre en évidence l'évolution de cette dissolution en fonction du taux de déformation ainsi que la forte diffusion du carbone dans la phase ferritique.

D'autres types de transformations ont été observés lors de la co-déformation de matériaux immiscibles, comme l'amorphisation locale de Cu-Nb par co-tréfilage [71] (Figure 1.13) ou de Cu-Ag par co-laminage [72], ainsi que la formation de solutions solides cristallines de Cu-Ag par co-tréfilage [73] et de Al-Ni par co-laminage [74].

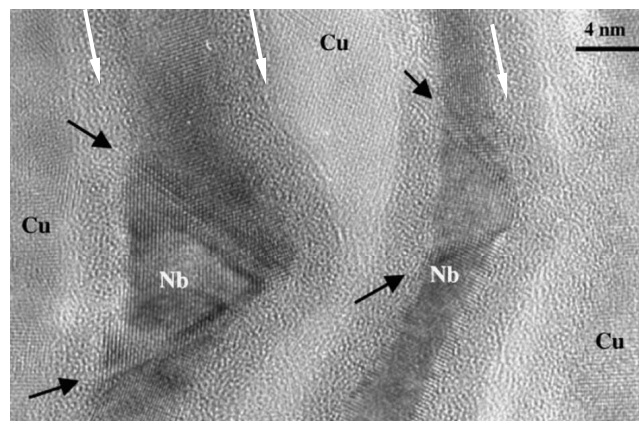


Figure 1.13 : Image en METHR de la section d'un fil de Cu-Nb tréfilé à  $\epsilon=11$  [71]. On peut observer une phase amorphe aux interfaces Cu-Nb (flèches blanches) (les joints de grains dans les fibres de Nb sont indiqués par des flèches noires).

Les exemples cités ne sont pas exhaustifs car il existe d'autres transformations de phases engendrées par une forte déformation. Cependant, pour les études citées précédemment, il

semble que ces transformations de phases n'atteignent pas une homogénéisation complète du système soit à cause des taux de déformation limités, soit à cause de l'effritement des échantillons lorsque le taux de déformation devient trop élevée, ce qui est souvent le cas pour le tréfilage ou le laminage.

Les techniques de déformation plastique permettent donc d'obtenir des solutions solides hors équilibre en co-déformant des matériaux immiscibles. Un grand nombre de résultats obtenus par broyage de poudres montrent que la réduction de la taille des cristallites des deux phases est un facteur important pour l'obtention de ce type de matériau. Cependant cette technique, en plus d'être souvent accusée de produire des matériaux contaminés, ne permet pas de contrôler les paramètres de la déformation locale (paramètres le plus souvent inconnus). Nous allons voir dans la partie suivante qu'il existe des techniques de déformation, appelées techniques de déformation plastique intense, qui permettent également de produire des solutions solides hors équilibre, grâce aux contraintes importantes qu'elles génèrent, tout en fournissant des échantillons massifs non sujets à contaminations. De plus les paramètres de déformation comme le taux de déformation, la vitesse de déformation et la température sont le plus souvent ajustables. Ces modes de déformation présentent donc de nombreux avantages pour étudier les mécanismes physiques qui sont à l'origine du mélange sous contraintes d'éléments immiscibles.



## **II. La déformation plastique intense (ou SPD : severe plastic deformation).**

Les techniques de déformation plastique intense permettent d'obtenir des matériaux dont la taille de grains est comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 100 nm. Ce sont des matériaux dit nanostructurés. Contrairement au broyage de poudres, les taux de déformation engendrés à l'aide de ces techniques, qui peuvent aller de quelques 10 % à plusieurs 10000 %, sont bien maîtrisés. Ces taux de déformation très importants sont le plus souvent obtenus en maintenant le matériau sous une forte pression hydrostatique. De plus les échantillons sont sous formes massives et non sous forme de poudres ce qui facilite la caractérisation de la microstructure des matériaux.

La faible taille de grains ainsi que la grande quantité de défauts présents dans ces matériaux leur confèrent une grande résistance mécanique. L'intérêt que peut présenter ces matériaux pour des applications à hautes résistances mécaniques a fait qu'ils ont été particulièrement étudiés ces vingt dernières années. De nombreuses études ont été menées sur les matériaux monophasés, comme les métaux de pureté commerciale, permettant de mieux comprendre les modes de déformation des métaux soumis à de telles déformations. Plus récemment ces investigations se sont tournées vers les matériaux multiphasés comme les composites à matrice de cuivre ou certains aciers.

Les techniques de déformation plastique intense peuvent aussi être utilisées dans le but de former des solutions solides hors équilibre. Car, Comme il a été montré en broyage de poudres, les très forts taux de déformation ainsi que les faibles tailles de grains atteintes sont des facteurs essentiels pour la mise en solution d'éléments immiscibles.

### **1. Les principales techniques de déformation plastique intense.**

Il existe un grand nombre de techniques de déformation plastique intense. Elles sont le plus souvent dérivées des techniques traditionnelles de déformation comme le laminage ou le tréfilage. On peut citer dans ce domaine l'ARB (Accumulative Roll Bonding) [75], le CCB (Continuous Cyclic Bending) [76] et le CGP (Constrained Groove Pressing) [77, 78] qui sont dérivées du laminage, le CCDC (Cyclic Channel Die Compression) [79-81] qui s'inspire de la déformation par compression tandis que l'ECAP (Equal Channel Angular Pressing) [82-84],

le CEC (Cyclic Extrusion Compression) [85, 86] ou le TE (Twist Extrusion) [87, 88] sont des dérivées de l'extrusion. Seule la torsion sous pression intense (HPT ; High Pressure Torsion) [84, 89, 90] ne provient pas de l'adaptation d'un procédé industriel existant. Les techniques ECAP et HPT sont les deux techniques sur lesquelles le plus grand nombre d'études existe. Nous nous intéresserons aux trois techniques les plus utilisées (ECAP, ARB et HPT) pour déterminer laquelle est la plus adaptée dans le cadre de cette étude.

**a) Extrusion coudée à aire égale (ou ECAP : Equal Channel Angular Pressing).**

Cette technique a été inventée dans les années 80 par Segal [82, 91] dans le but de procéder à une déformation par cisaillement pur. Cette technique a ensuite été reprise dans les années 90 par Valiev [83, 84, 92] pour atteindre des tailles de grains nanométriques. De nombreuses études ont été menées à ce jour sur cette technique qui présente l'avantage de produire des échantillons de larges dimensions. Une revue de ces travaux a récemment été effectuée par Valiev et Langdon [93].

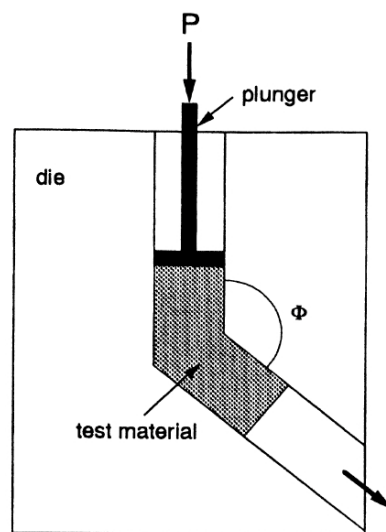


Figure 1.14 : Schéma de principe de l'ECAP. L'échantillon (test material) passe au travers d'une filière (die) coudée avec un angle  $\phi$  par l'application d'une pression via un piston (plunger) [94].

L'ECAP, ou extrusion coudée à aire égale, consiste à forcer le passage d'un matériau en forme de poutre dans une filière coudée, avec un angle  $\phi$ , par extrusion (application d'une

forte pression) (Figure 1.14). Les échantillons ont une longueur comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de millimètres pour une section dont la diagonale est voisine de 20 mm (pour une section carré). Après une passe en filière le matériau ressort théoriquement avec une forme identique puisque la section de la filière est identique tout au cours du processus. La déformation du matériau s'effectue au passage du coude par cisaillement. Les dimensions du matériau restant identiques, il est possible de le passer à nouveau dans la filière autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la taille de grains souhaitée.

Le nombre de passes auquel est soumis le matériau est l'un des paramètres importants qui influence la microstructure finale du matériau. Plus le nombre de passes est élevé et plus le taux de déformation est important. La déformation  $\epsilon_N$  en ECAP peut être estimée à partir de l'équation 1.5 [94].

$$\epsilon_N = N \left\{ \frac{2 \cdot \cot(\phi / 2)}{\sqrt{3}} \right\} \quad (1.5)$$

avec  $\phi$  l'angle du coude de la filière et N le nombre de passes en filière.

Pour un angle  $\phi$  de  $120^\circ$  (angle le plus souvent utilisé),  $\epsilon_N$  est d'environ 1 (soit 100 % de déformation) pour chaque passe effectuée.

Les microstructures obtenues par ECAP ne dépendent pas seulement du nombre de passes, mais également de la manière (autrement appelée routes de déformations) dont elles sont successivement appliquées à l'échantillon. Comme le montre la figure 1.15, il existe 4 routes de déformation en ECAP : route A, route B<sub>A</sub>, route B<sub>C</sub> et route C [95]. La différence

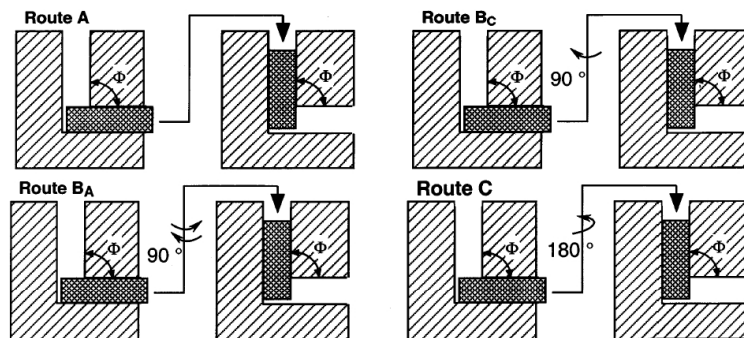


Figure 1.15 : Schéma de principe des 4 routes de déformation par ECAP [95].

entre ces routes de déformation réside dans l'orientation de l'échantillon lors des passes successives dans la filière. Pour la route A l'orientation de l'échantillon reste identique pour chaque passe tandis que pour les autres routes l'échantillon subit une rotation selon l'axe d'extrusion avant d'être à nouveau déformé. De nombreuses études ont mis l'accent sur l'importance du choix de la route de déformation pour atteindre la microstructure la plus isotrope possible [82, 91, 96-98]. Il semble que la route B<sub>C</sub> soit le chemin le plus efficace pour obtenir ces caractéristiques (structure homogène à grains équiaxes nanométriques de forte désorientation). D'autres études ont aussi montrées que les paramètres comme l'angle du coude de filière [99] ou la température de déformation modifient la microstructure finale du matériau [100, 101].

La taille de grains obtenue en ECAP est bien souvent inférieure au micromètre. Elle est le plus souvent comprise entre le micromètre (1,2  $\mu\text{m}$  pour de l'aluminium pur [93] ou 600 nm pour un alliage Al-2% Fe [103]) est quelques centaines de nanomètres (~300 nm pour le cuivre pur [103] ou le nickel pur [104]).

Néanmoins l'un des désavantages de l'ECAP est que, dans la pratique, il existe une zone morte à chaque extrémité de l'échantillon où la déformation n'est pas homogène. Passes après passes, la zone d'intérêt est donc réduite au centre de l'échantillon. De plus il devient très difficile de déformer des échantillons de cette dimension au delà d'une dizaine de passes à cause de la fissuration et de la rupture des échantillons, ce qui limite le taux de déformation applicable. Une technique de SPD permettant d'atteindre des taux de déformation supérieurs à ceux de l'ECAP est l'ARB.

#### **b) Laminage accumulé ou ARB (Accumulated Roll Bonding).**

Cette technique peut être utilisée pour déformer conjointement plusieurs métaux (Figure 1.16) [75]. Avant déformation le matériau se présente sous la forme de feuilles empilées. L'épaisseur de cet empilement est de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  (entre 1 mm et 300  $\mu\text{m}$ ), sa largeur est le plus souvent de 20 mm tandis que sa longueur peut atteindre plusieurs centaines de mm (le plus souvent entre 20 et 300 mm). Le matériau est déformé par laminage jusqu'à obtenir une épaisseur de feuille comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ . Après l'étape de déformation, la feuille est découpée en plusieurs autres feuilles. Les surfaces de ces feuilles sont nettoyées avant qu'elles ne soient empilées. Cet empilement peut alors être de nouveau déformé par

laminage. Les étapes d'empilement et de déformation par laminage constituent un cycle et peuvent être renouvelées plusieurs dizaines de fois [105]. La pression hydrostatique appliquée lors de la déformation est inférieure à 0,8 GPa [106], c'est à dire du même ordre de grandeur que la pression appliquée en ECAP.

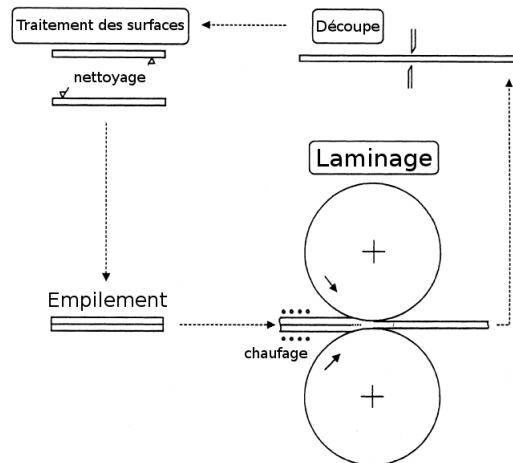


Figure 1.16 : Schéma de principe du laminage accumulé ou ARB d'après le procédé de Saito [75].

La déformation équivalente est exprimée en fonction du nombre de cycle de laminage  $N$ . Pour une réduction d'épaisseur des feuilles de 50 % lors du laminage, le taux de déformation vaut  $\epsilon_N=0,8N$ . Le nombre de cycle de laminage en ARB est théoriquement illimité. Cependant, au bout de quelques dizaines de cycles, il se forme des fissures puis un effritement du matériau avant rupture. Pour 50 cycles de laminage  $\epsilon_N=50$  [75], soit 5000 % de déformation, ce qui est bien plus élevé que les taux de déformation appliqués en ECAP.

Les forts taux de déformation obtenus par ARB permettent de nanostructurer des matériaux monophasés ou multiphasés. Les tailles de grains atteintes lors du laminage de métaux de hautes puretés sont remarquablement petites. Pour du Zr ou du Ti pur la taille de grains moyenne est de 80 nm après 80 cycles de déformation [106, 107]. De même le cuivre exhibe une taille de grains de 140 nm [105]. Avec du nickel pur la taille de grains moyenne est proche de 10 nm [106, 107], ce qui n'a pu être obtenu par aucune autre technique de déformation plastique intense. Il en est de même pour des matériaux multiphasés, comme les

composites à matrice de cuivre qui ont des épaisseurs de lamelles comprises entre 10 et 100 nm selon la seconde phase du composite (Ni, Co [105], Ag, Zr [105, 108]).

L'ARB permet donc de déformer des matériaux métalliques avec des taux de déformation plus importants qu'en ECAP et d'obtenir des matériaux avec des tailles de grains remarquablement petites. Cependant, la déformation étant appliquée par cycles successifs, la déformation n'est pas continue et la vitesse de déformation est donc mal contrôlée. Néanmoins il existe une autre technique de déformation plastique intense qui permet d'atteindre des taux de déformation d'un ordre de grandeur au-dessus de ceux de l'ARB pour des déformations continues. Il s'agit de la torsion sous pression intense ou HPT.

### c) Torsion sous pression intense (ou HPT : High Pressure Torsion).

Les premières techniques de déformation en torsion sous pression intense ont été mises au point dans les années 80 [109, 110] pour étudier les transformations de phases pendant de larges déformations [109] ou pour étudier l'effet d'une forte déformation plastique sur la température de recristallisation [111, 112]. C'est dans les années 90 que la technique dite de HPT a permis la formation de nanostructures homogènes avec des joints de grains fortement désorientés [113-115].

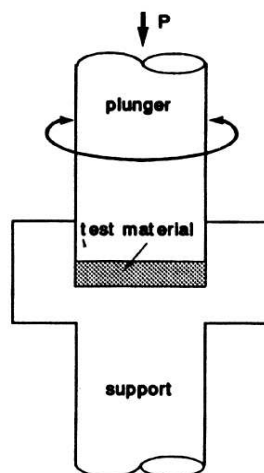


Figure 1.17 : Schéma de principe du HPT. L'échantillon (test material) est placé entre deux enclumes, une fixe (support) et une mobile (plunger) qui crée la torsion. La forte pression P de l'enclume mobile déforme l'échantillon grâce aux forces de frottement [94].

Cette technique consiste à placer un échantillon en forme de disque entre deux enclumes. L'une de ces deux enclumes est fixe pendant que l'autre tourne sur elle-même. L'échantillon est maintenu entre les deux enclumes par une forte pression de quelques GPa (entre 1 et 10 GPa), ce qui permet d'appliquer une déformation en torsion à l'échantillon grâce aux forces de friction entre l'échantillon et les enclumes (Figure 1.17). La déformation se produisant sous forte pression hydrostatique, l'échantillon se déforme sans formation de fissures.

Les échantillons ont le plus souvent une épaisseur voisine du millimètre avec des diamètres pouvant aller de 8 à 20 mm. Au dessus de ces diamètres la pression serait trop importante et difficile à mettre en place. La déformation appliquée à l'échantillon est souvent exprimée en nombre de tours mais il existe une formule permettant de relier ce nombre de tours à un taux de déformation en cisaillement (relation 1.6) [94].

$$\varepsilon_{eq} = \frac{2\pi.r.N}{e.\sqrt{3}} \quad (1.6)$$

avec  $r$  la position radiale dans l'échantillon,  $N$  le nombre de tours de torsion et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon.

Pour un échantillon ayant un rayon de 4 mm et une épaisseur de 0,8 mm,  $\varepsilon_{eq}$  est de 17 après un tour de HPT. Il est donc possible d'atteindre rapidement des taux de déformation de plusieurs centaines (soit plus de 10000 % de déformation). Il est à noter que si la pastille de HPT était plus épaisse cette technique développerait des déformations moins importantes. C'est pourquoi elle est souvent limitée à 1 mm. Les taux de déformation appliqués en HPT sont donc bien plus importants qu'en l'ECAP ou qu'en ARB. Comme le taux de déformation dépend de la position par rapport au centre de l'échantillon (nul au centre du disque et maximum au bord), les échantillons HPT présentent des différences de microstructure le long de l'axe radial. Cependant, après cinq tours de HPT, une structure équiaxe et homogène à grains nanométriques est généralement obtenue pour des métaux purs (sous une pression de 6 GPa) [94, 116]. Lors des essais de HPT, la taille de grains diminue jusqu'à une valeur minimum et reste constante pour des déformations plus importantes. Cette saturation de la taille de grains, phénomène que nous verrons plus en détails par la suite, entraîne une

homogénéisation de la microstructure sur l'ensemble de l'échantillon pour un grand nombre de tours.

Les expériences menées en HPT et en ECAP sur les mêmes types de matériaux semblent montrer que la torsion sous pression intense est plus efficace pour produire des matériaux à grains très fins [116]. Pour une solution solide Al-3% Mg la taille de grains en HPT est de 90 nm [117] tandis qu'elle est de 270 nm en ECAP [118]. De même pour un alliage de Al-2% Fe, l'ECAP permet d'atteindre 600 nm alors qu'en HPT la taille de grains descend à 150 nm [102]. Pour les métaux purs la tendance est identique avec 170 nm de taille de grains en HPT et 350 nm en ECAP pour du nickel de haute pureté [104]. La technique de déformation par HPT a de plus démontré sa capacité à produire des matériaux avec des tailles de grains inférieures à 100 nm notamment pour des alliages d'aluminium [119-121], des nanocomposites de cuivre [122] ou encore des alliages de nickel [123, 124].

La technique de HPT présente de nombreux avantages par rapport à l'ECAP, notamment des taux de déformation bien plus importants et une capacité supérieure pour atteindre de très faibles tailles de grains. Dans le cadre de cette étude, cette technique paraît plus intéressante que l'ECAP. En effet, comme l'on montées les expériences en broyage de poudres pour la fabrication de solutions solides hors équilibre, il faut atteindre des tailles de grains inférieurs à 100 nm, ce qui est courant en HPT. C'est pourquoi dans la suite de cette partie nous nous intéresserons plus particulièrement à l'évolution de la microstructure au cours de la torsion sous pression intense et à l'influence des différents paramètres de la déformation.

## **2. Evolution de la microstructure de métaux monophasés au cours d'une déformation plastique intense par HPT.**

### **a) Evolution de la taille de grains.**

La déformation d'un matériau métallique pur et de bonne ductilité, comme le cuivre ou le nickel, entraîne la formation d'une microstructure à grains équiaxes dont la taille moyenne peut être inférieure à 100 nm, comme le montre la figure 1.18, et avec une faible distribution de taille de grains.



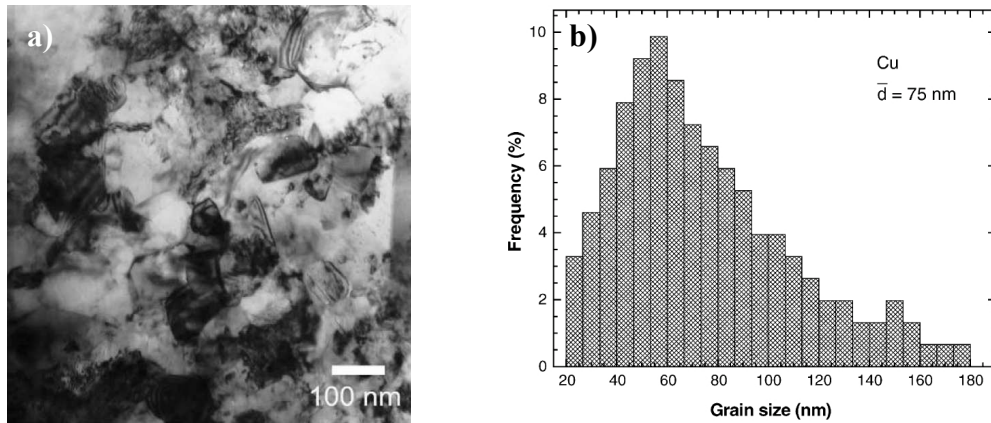


Figure 1.18 : a) Image MET en champ clair de cuivre déformé par HPT (5 tours, P=6 GPa) ainsi que l’histogramme de la distribution de tailles de grains b) [125].

La figure 1.19 permet d’observer l’évolution de la structure de grains par EBSD (electron Back Scattered Diffraction) pour du nickel déformé par HPT [126]. Pour les très faibles déformations, la structure de grains initiale est clairement visible ( $\epsilon_v=0,5$ ). A des taux de déformation intermédiaires ( $\epsilon_v=1$  et 2), une fluctuation des orientations cristallographiques à l’intérieur des grains initiaux met en évidence la formation de domaines faiblement désorientés à l’intérieur des grains. Lorsque la déformation augmente, le processus de fragmentation des grains se poursuit et la taille des domaines cristallographiques diminue tandis que leurs désorientations augmentent ( $\epsilon_v=4$ ). A partir de  $\epsilon_v=8$  les joints entre les domaines cristallographiques deviennent évidents. Ces grains saturent en taille lorsque la déformation continue. Ce régime de saturation est typique des matériaux qui subissent une déformation plastique intense et a été observé pour de nombreux métaux [127-129]. Après analyses des orientations cristallographiques il a été montré, pour du cuivre, que la texture des échantillons déformés par HPT est typique d’une texture de déformation en cisaillement [127].

Lors de fortes déformations plastiques, une grande quantité de dislocations est produite ( $10^{14}$ - $10^{17}$  m<sup>-2</sup>) [115], ce qui favorise une organisation en cellules des dislocations à l’intérieur des grains initiaux [130]. La formation de cellules de dislocations entraîne la fragmentation des grains en domaines cristallographiques plus petits, comme le montre la figure 1.19 à  $\epsilon=2$ . Ces cellules de dislocations sont faiblement désorientées entre elles. La taille des cellules de dislocations va diminuer avec la déformation et la désorientation entre ces cellules va augmenter par le glissement de dislocations à l’intérieur des cellules. L’augmentation de la

désorientation entre cellules entraîne la formation de nouveaux joints de grains à partir des parois de dislocations. La formation d'une structure nanogranulaire par déformation plastique intense se fait donc par la transformation des cellules des dislocations en une structure granulaire dans laquelle la plus grande partie des dislocations est stockée aux interfaces [94].

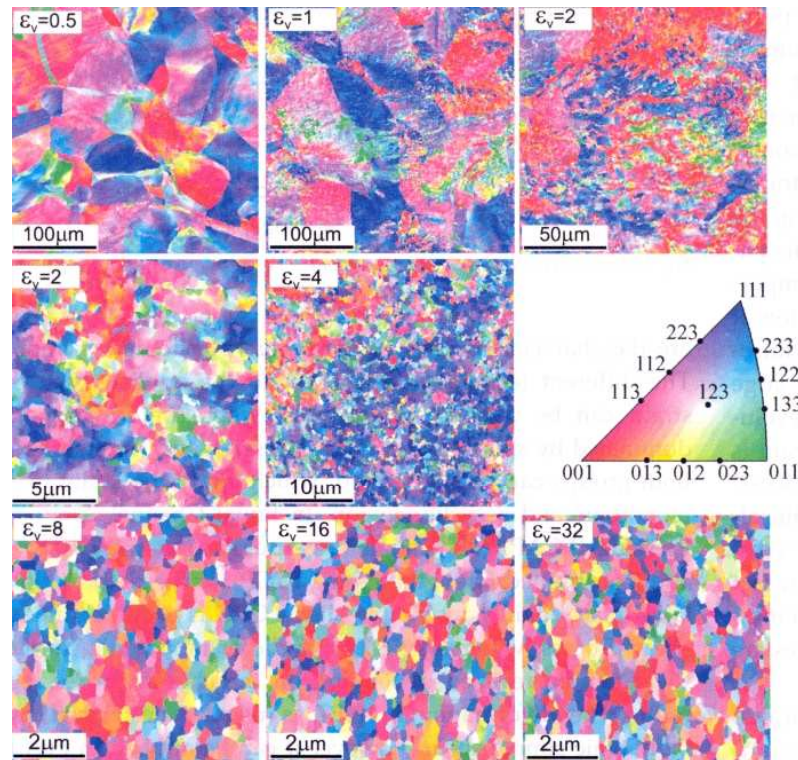


Figure 1.19 : Cartes d'orientations cristallographiques d'images EBSD d'un nickel déformé par HPT à température ambiante pour des taux de déformation équivalents de 0,5, 1, 2, 4, 8, 16 et 32 [126]. Les couleurs représentent les plans cristallographiques parallèles au plan de l'image. Les échelles évoluent avec le taux de déformation et deviennent plus petites pour révéler la microstructure.

Certains auteurs préfèrent ne pas parler de grains et joints de grains pour ce type de matériaux. En effet, les domaines cristallographiques sont séparés entre eux par des arrangements de dislocations résultant du processus de fragmentation des grains initiaux [127]. Les arrangements de dislocations aux interfaces entraînent de fortes distorsions élastiques à l'intérieur des domaines, ce qui peut être mis en évidence par microscopie électronique à transmission [94]. Il ne s'agit donc pas de joints de grains classiques et c'est pourquoi le terme de « joints de grains hors équilibre » est fréquemment utilisé [131].

Cependant cette structure à «joints de grains hors équilibre» est souvent présentée comme étant une distribution aléatoire de joints de grains à fortes désorientations cristallographiques (HAB : high angle boundaries [104, 132-134] ).

Le processus de formation d'une structure nanogranulaire à partir de cellules de dislocations n'explique cependant pas l'existence d'un état de saturation de la taille de grains.

### b) Etat de saturation de la microstructure.

Après un certain taux de déformation, la taille de grains sature et le matériau continue à se déformer sans affinement supplémentaire de la microstructure, comme le montre la figure 1.20 qui présente la taille des domaines cristallographiques en fonction du taux de déformation pour du cuivre déformé à température ambiante. Après quelques tours de HPT (entre 3 et 5) à P=2 GPa la taille de grains sature à environ 200 nm. Malgré la progression de la déformation cette taille de grains reste identique [127].

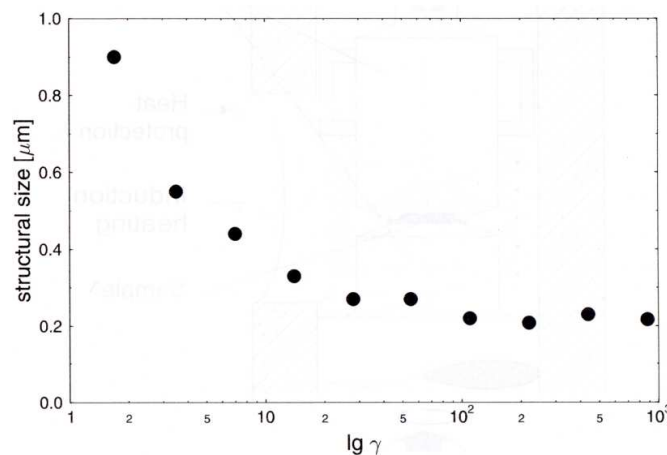


Figure 1.20 : Evolution de la taille des domaines cristallographiques (structural size) en fonction du taux de déformation  $\gamma$  pour du cuivre déformé par HPT à la température ambiante sous 2 GPa de pression [127]. L'échelle en abscisse est une échelle logarithmique.

Pour continuer à déformer le matériau après qu'il ait atteint sa saturation en taille de grains, il faut que le matériau continue à produire des dislocations. De plus, à cet état de déformation, le matériau ne présente plus de durcissement par écrouissage, ce qui permet de penser que la densité de dislocations reste constante après que la taille de grains ait saturé

[126, 127]. Pour maintenir cet état d'équilibre il faut donc qu'une quantité identique de dislocations soit éliminée au cours de la déformation. Lorsque la taille de grains devient inférieure à 100 nm, la production de dislocations à l'intérieur des grains n'est plus le processus de déformation dominant. Les dislocations seraient générées aux joints de grains ou aux interfaces et éliminées par ceux-ci [135]. Pour les tailles de grains voisines de 10 nm, on passerait d'une déformation par glissement des dislocations à une déformation par glissement ou rotation des joints de grains [135]. Une expérience menée par Pippan tente de mettre en évidence le mode de déformation des nanomatériaux [126]. En effet, il trace à l'aide d'un faisceau d'ions (FIB : Focused Ion Beam) une grille sur une face polie d'un échantillon de HPT dont la taille de grains est à saturation (Figure 1.21-a). La déformation de cet échantillon et donc de la grille montre que la déformation se produit par cisaillement et est homogène même à une échelle nanométrique (Figure 1.21-b), contrairement à ce que suppose une déformation par glissement des joints de grains. Cependant le pas de la grille n'est pas suffisamment petit pour mettre en évidence la rotation des grains de quelques dizaines de manomètres si elle est présente.

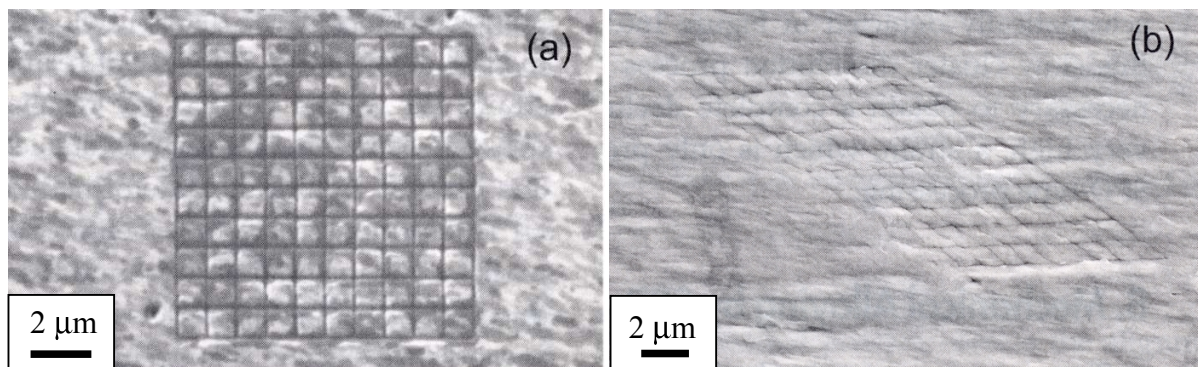


Figure 1.21 : a) Images MEB d'un échantillon de HPT déformé jusqu'au régime de saturation et sur lequel une grille a été gravée à l'aide d'un faisceau d'ions (FIB : Focused Ion Beam). b) Image MEB de cette même grille après une déformation en HPT montrant que la déformation semble homogène à l'échelle nanométrique [126].

Certains auteurs expliquent la saturation de la taille de grains et la déformation homogène du matériau, qui résulte de la compétition entre création et annihilation de dislocations, par un phénomène similaire à la recristallisation dynamique [127, 136]. La recristallisation dynamique se produit pour des températures supérieures à  $0,3T_f$ , avec  $T_f$  la température de

fusion [136]. En HPT la déformation est produite à température ambiante. Pour le cuivre ou l'aluminium de hautes puretés la déformation est alors produite à une température supérieure à  $0,3T_f$ . En revanche pour le fer ou le nickel la température reste en dessous de  $0,3T_f$ . Cette recristallisation dynamique à froid entraînerait la formation continue de nouveaux grains équiaxes lors de la déformation et donc une déformation homogène du matériau.

### **c) Paramètres influençant l'état de saturation.**

La taille de grains à saturation peut être influencée par différents paramètres. Parmi ces paramètres on trouve la pression appliquée pour maintenir la cohésion entre l'échantillon et les enclumes. Il a été montré que la taille de grains restait sensiblement la même lorsque la pression augmentait d'un ordre de grandeur [127, 137] (notamment pour le cuivre avec des pressions de 0,95 MPa et de 9,5 MPa). Les paramètres les plus influents sur la taille de grains obtenue par HPT, pour des matériaux monophasés, sont la température de déformation et les éléments d'alliage.

Pour du cuivre déformé à  $\gamma=145$ , la taille de grains est de 300 nm, 400 nm et 600 nm pour des températures respectives de 25 °C, 120 °C et 200 °C [127]. L'augmentation de la température de déformation entraîne clairement une augmentation de la taille de grains à saturation. Cette influence peut s'expliquer par le processus de recristallisation dynamique, la plus grande mobilité des dislocations lorsque la température augmente entraînant la formation de grains plus gros qu'à température ambiante. Pour l'effet d'alliage sur la taille de grains, la figure 1.22 montre que l'augmentation de la quantité d'éléments d'alliage entraîne la formation de grains plus petits. En effet, la taille de grains est de 150 nm, 70 nm et 30 nm pour respectivement du fer pur (fer ARMCO), un acier ferritique et un acier austénitique déformés à température ambiante jusqu'à saturation [126]. Cette diminution de la taille de grains peut aussi être expliquée par la variation de la taille des cellules de dislocations en inverse de la contrainte d'écoulement plastique du matériau [138]. Les éléments d'alliage entraînant une augmentation de la limite élastique, l'acier ferritique développe des cellules de dislocations avec une taille plus grande que celle de l'acier austénitique. Les cellules de dislocations étant précurseurs à la formation des grains en déformation plastique intense, cela explique les différences de tailles de grains entre le fer ARMCO, l'acier ferritique et l'acier austénitique.

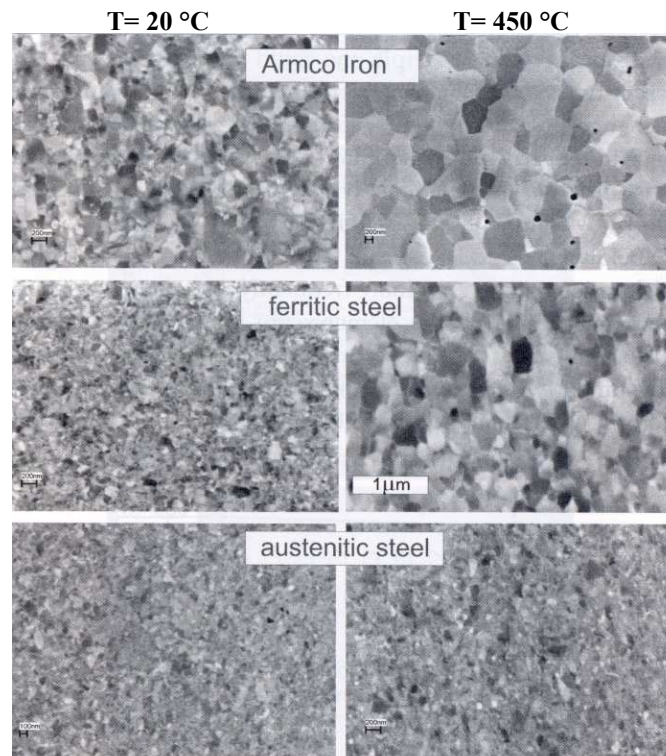


Figure 1.22 : Images MEB en électrons retrodiffusés d'un fer pur (Armco iron), d'un acier ferritique (ferritic steel) et d'un acier austénitique (austenitic steel) déformé, par HPT jusqu'à saturation de la taille de grains à 20 °C et 450 °C [126].

#### **d) Homogénéité de la déformation en HPT.**

Selon la position que l'on étudie sur un échantillon de HPT, le taux de déformation varie (relation 1.6). Au centre du disque le taux de déformation est nul. Le centre de l'échantillon n'est donc en principe pas déformé. Cependant, des études ont montrées qu'après quelques tours de HPT la microstructure de l'échantillon était homogène sur l'ensemble de l'échantillon [94, 116] (ce qui n'est pas en accord avec la relation 1.6). Selon Vorhauer [90] ce type d'observations est dû à des problèmes de montage et notamment à un désalignement de l'axe de torsion avec l'échantillon, ce qui entraîne une déformation au centre de celui-ci. En déformant un disque d'acier austénitique pendant 16 tours de HPT il montre en effet que le centre de l'échantillon subit peu de déformation par rapport au bord de l'échantillon (Figure 1.23-a). Cette inhomogénéité de microstructure est mise en évidence par des mesures de microdureté le long du diamètre de l'échantillon. La dureté de l'échantillon avant déformation

est de 2850 MPa. Après 16 tours celle ci est de 3500 MPa au centre de l'échantillon et de 4320 MPa à 1 mm du centre (Figure 1.23-b). Cette zone de saturation de la dureté se rapproche du centre lorsque le nombre de tours augmente. Il faudrait un très grand nombre de tours pour que le centre atteigne cet état de saturation de la dureté correspondant à la taille de grains minimum pouvant être obtenue.

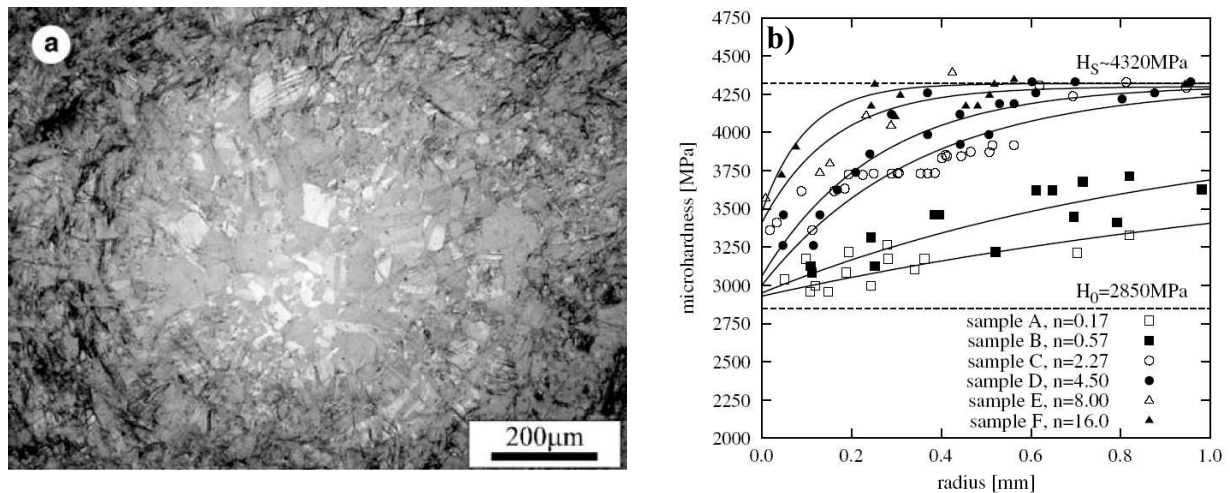


Figure 1.23 : a) Micrographie optique d'un acier austénitique soumis à une déformation de 2 tours en HPT. La taille de grains avant déformation est d'environ 100 µm. b) Variation de la dureté Vickers en fonction de la position de l'essai de dureté sur l'échantillon (rayon) pour différents nombre de tours n. La dureté avant déformation est  $H_0=2850$  MPa et la dureté à saturation est  $H_s=4320$  MPa [90].

### 3. La déformation plastique intense et les matériaux biphasés.

Récemment des études ont été menées sur la déformation de matériaux multiphasés par HPT [139-142] dans le but de fabriquer des composites à matrices métalliques (MMC : Metal Matrix Composite) et il a été montré que la déstabilisation de phases stables est rendue possible [143, 144], comme pour le broyage de poudres.

#### a) Formation de composites à matrices métalliques.

On a vu que la torsion sous pression intense était capable de nanostructurer des matériaux monophasés comme les métaux purs. Il est aussi possible d'obtenir une nanostructuration

dans le cas des matériaux biphasés. Sur la figure 1.24 on peut voir la fabrication d'un nanocomposite W-25% Cu par HPT [140]. Avant déformation les particules de tungstène sont réparties dans la matrice de cuivre avant de subir une forte réduction de taille et une fragmentation dans des zones où la déformation semble se localiser. Pour les très forts taux de déformation, toutes les particules de tungstène ont été fragmentées ce qui a permis la fabrication d'un nanocomposite W-Cu avec une taille d'environ 10 nm pour les particules de tungstène. Des observations similaires ont été faites lors de la déformation d'un composite Cu+0,5%pd Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [141]. La microstructure finale de ce composite est faite d'une matrice de cuivre, dont la taille de grains est de 80 nm, dans laquelle se trouve réparties de façon homogène des particules de 20 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces deux cas montrent bien qu'il est possible d'obtenir une forte réduction de la taille de grains de la matrice ainsi qu'une forte réduction de la taille des particules de renfort dans les MMC. De plus la taille de grains de la matrice (80 nm pour le composite Cu+0.5%pd Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) subit une réduction de taille supplémentaire à celle du cuivre pur déformé seul et dans les mêmes conditions (environ 150 nm).

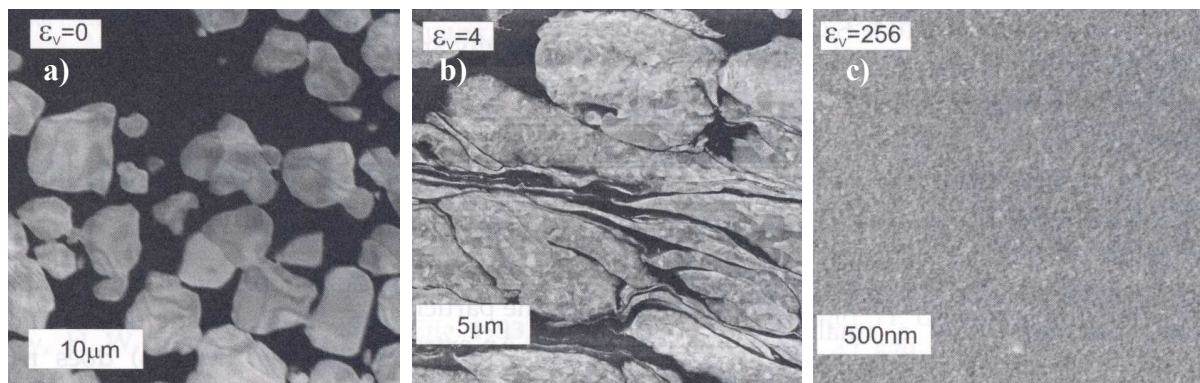


Figure 1.24 : Images MEB en électrons retrodiffusés d'un composite W-25%Cu avant déformation par HPT ( $\epsilon_v=0$ ) a), après une déformation  $\epsilon_v=4$  b) et après une déformation  $\epsilon_v=256$  c) [140]. Le tungstène apparaît en clair sur les images a) et b).

La déformation d'aciers perlitiques par HPT [145, 146] entraîne le même type de phénomène avec une taille de grains de 10 nm pour 5 tours de HPT [145]. La déformation conjointe de la cémentite (phases intermétallique peu ductile à haute limite élastique) et de la ferrite (phase ductile) se fait par un écoulement de la matrice (ferrite) autour de la cémentite.



L'amincissement et la fragmentation de la cémentite ainsi que l'accumulation de dislocations aux interfaces cémentite/ferrite entraîne la déstabilisation de la cémentite. Cette déstabilisation se traduit par la dissolution de la cémentite et la formation d'une nanostructure de grains de ferrite avec une forte ségrégation d'atomes de carbone aux joints de grains (Figure 1.25-a). Le mécanisme de cette transformation, qui est résumé sur la figure 1.25, se fait par passage des atomes de carbone de la cémentite vers les dislocations situées aux interfaces cémentite/ferrite. Gridnev et Gavrilyuk [147] expliquent que cela est possible puisque l'énergie de liaison des atomes de carbone dans la cémentite est très proche de l'énergie d'interaction entre un atome de carbone et le cœur d'une dislocation. Ce transfert d'atomes de carbone crée une zone où la cémentite est non stœchiométrique et riche en

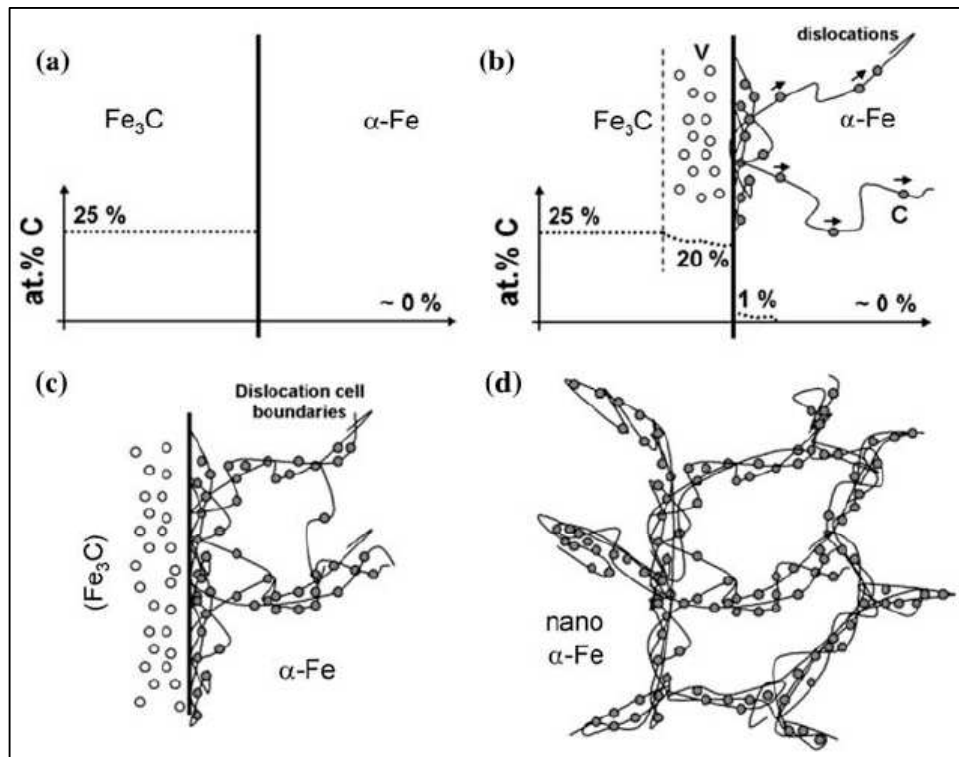


Figure 1.25 : Schéma représentant le mécanisme de nanostructuration dans les perlites déformées par HPT. a) Avant déformation le matériau est composé de cémentite stœchiométrique ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) et de ferrite. b) Les sauts des atomes de carbones de la cémentite vers les dislocations accumulées aux interfaces cémentite/ferrite forme une zone de cémentite non stœchiométrique et entraîne la diffusion d'atomes de carbone dans la ferrite le long des dislocations. c) Les cellules de dislocations de la ferrite sont saturées en atomes de carbone. d) Après une forte déformation (supérieure à cinq tours) le matériau est nanostructuré avec des joints de grains saturés en atomes de carbone [146].

lacunes [146]. Les atomes de carbone piégés par ces dislocations peuvent ensuite diffuser le long des dislocations dans la ferrite (Figure 1.25-b). Les cellules de dislocations formées dans la ferrite sont alors enrichies en atomes de carbone et ancrées par ceux-ci (Figure 1.25-c). Les nouvelles dislocations entraînent l'augmentation de la désorientation entre cellules et la formation de nouveaux grains, comme dans le cas des matériaux monophasés, mais aussi la formation de nouvelles cellules de dislocations. Ces nouvelles cellules de dislocations sont à leurs tours saturées et ancrées par la diffusion des atomes de carbone provenant de la dissolution de la cémentite. La recristallisation dynamique est alors retardée par la faible mobilité des dislocations saturées en atomes de carbone. Cela explique que la déformation de matériaux biphasés entraîne la formation de tailles de grains plus petites que dans le cas de matériaux monophasés [146], comme il a été remarqué précédemment.

Dans certains cas les particules sont trop dures par rapport à la matrice et ne se déforment pas. C'est le cas pour les composites Al-SiC pour lesquels la matrice s'écoule autour des précipités qui ne subissent pas de déformation [142]. En revanche cela permet d'homogénéiser la distribution des particules de SiC dans la matrice d'aluminium.

### **b) Formation de solutions solides hors équilibre.**

Peu d'études ont été menées sur la formation de solutions solides hors équilibre par des techniques de déformation plastique intense. En ARB du cuivre accompagné d'une seconde phase (Ag, Zr, Ni, Co) a été déformé avec une centaine de cycle de laminage [105, 108]. Wilde [105] étudie les transformations des phases pour un système avec un  $\Delta H_m$  négatif (Cu-Zr), un  $\Delta H_m$  voisin de zéro (Cu-Ni) et un  $\Delta H_m$  fortement positif (Cu-Co). Il observe la formation d'un alliage amorphe pour le système Cu-Zr et des solutions solides cristallines pour les systèmes Cu-Ni et Cu-Co.

Les taux de déformation en HPT étant plus élevés qu'en ARB, il est aussi possible de mettre en solution des éléments immiscibles grâce à cette technique, comme l'a montré Sauvage pour le système Cu-Fe [148, 149]. Le but de cette étude était de reproduire les résultats obtenus sur des poudres Cu-Fe, mais à l'état massif. Pour déformer un mélange de cuivre et de fer sans avoir recours à des matériaux à l'état de poudres, Sauvage utilise un composite Cu-Fe obtenu par co-tréfilage et ré-empilements (voir chapitre 2). Le composite est soumis à une déformation par torsion sous pression intense avec une déformation maximale qui représente cinq tours de torsion.

Pour mettre en évidence le mélange du fer et du cuivre à l'échelle atomique, l'auteur analyse ses échantillons en sonde atomique tomographique. La figure 1.26 montre l'une de ses analyses qui révèle une interdiffusion du fer et du cuivre avec des concentrations allant jusqu'à 20 %at. de Fe dans Cu (et de Cu dans Fe) pour les filaments les plus minces.

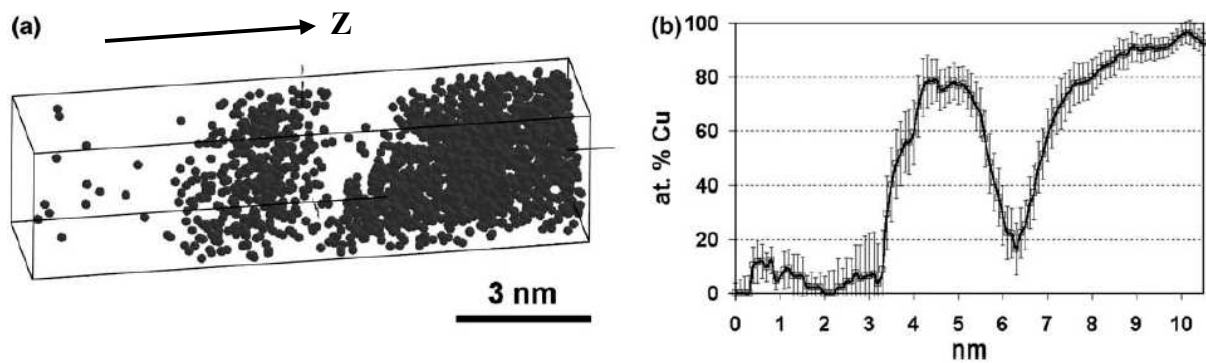


Figure 1.26 : a) Volume reconstruit d'analyse du composite Cu-Fe en sonde atomique tomographique après 5 tours de HPT [149]. Seuls les atomes de cuivre sont représentés dans ce volume. b) Profil de concentration en cuivre le long de l'axe Z du volume analysé en sonde atomique tomographique après 5 tours de HPT [149].

Les résultats obtenus sur la co-déformation du cuivre et du fer par torsion sous pression intense montrent que cette technique est capable de former des solutions solides hors équilibre avec des systèmes immiscibles de façon locale. Mais ce type d'expériences, contrairement aux différentes études en broyage de poudres, pourrait être amélioré pour former des solutions solides homogènes sur de larges volumes. En effet Sauvage [149] limite la déformation de son composite par HPT à cinq tours de torsion. Pippan [126] note cependant que la déformation en HPT n'est pas limitée par le nombre de tours puisque des déformations avec un nombre de tours en torsion comprise entre 10 et 100 peuvent être mises en œuvre sans problèmes particuliers. La contrainte engendrée en broyage de poudres pour obtenir une solution solides hors équilibre de Cu-Fe étant inconnue (souvent plus de 20 heures de broyage), on peut penser qu'il est nécessaire de produire plus de cinq tours de HPT (environ 10 minutes de déformation) pour obtenir des résultats similaires à ceux démontrés avec le broyage de poudres.

Pour l'étude de la formation de solutions solides par co-déformation le système Cu-Fe semble être un système dit «modèle». En effet ce système présente l'avantage d'être fortement immiscible à température ambiante et de plus les deux phases possèdent une bonne ductilité. Le grand nombre d'études fournies sur ce système en font une référence pour l'étude du mélange sous contraintes des matériaux immiscibles, quelque soit le type de déformation adopté. Mais contrairement au broyage de poudres, les techniques de déformation plastique intense, telle que la torsion sous pression intense, permettent de connaître les paramètres importants de la déformation, comme la déformation appliquée sur le matériau ainsi que la vitesse de déformation. C'est pourquoi nous avons choisi de nous intéresser dans cette étude à ce type de technique de déformation pour former une solution solide hors équilibre de cuivre et de fer, en s'appuyant sur les travaux réalisés par Sauvage [149]. De plus, cette stratégie peut être améliorée pour obtenir une solution solide Cu-Fe homogène. Pour cela il faudrait partir d'un nanocomposite (filaments de ferrite d'épaisseur inférieure à 100 nm) afin de favoriser une déstabilisation rapide des filaments, le broyage de poudres ayant montré que cette déstabilisation se produisait à une taille de grains critique [32]. Ensuite il faudrait continuer la déformation par HPT jusqu'à dissolution complète des deux phases (le nombre de tours n'étant pas limitatif en torsion sous pression intense).

### **III. Les composites métal/métal obtenus par co-déformation.**

On a vu dans la partie précédente de ce chapitre que la torsion sous pression intense est une technique de déformation potentiellement intéressante pour produire des solutions solides hors équilibre du système immiscible Cu-Fe. On a aussi vu dans la première partie de ce chapitre que la dimension des phases était un paramètre important pour obtenir un mélange entre éléments immiscibles. On cherche donc à obtenir des échantillons biphasés de ferrite et de cuivre à l'état massif et avec une répartition des deux phases la plus fine et homogène possible. Un des moyens simples pour obtenir un matériau répondant à ces exigences est de fabriquer un nanocomposite à matrice de cuivre avec des renforts filamenteux de ferrite.

Les nanocomposites filamenteux sont obtenus en co-tréfilant la matrice et son renfort, produisant ainsi des matériaux massifs sous la forme de fils ou de barres, donc idéaux pour y prélever des échantillons de HPT. Grâce aux fortes déformations en tréfilage et aux effets de texture de la matrice et des renforts, qui ont un fort impact sur la morphologie des filaments, l'épaisseur des filaments peut atteindre 20 nm [150]. Dans ce domaine les nanocomposites filamenteux à matrice de cuivre ont été développés dans le but de combiner conductivité électrique et résistance mécanique.

La grande quantité d'interfaces présente dans les nanocomposites filamenteux, qui découle de son mode de fabrication, joue un rôle essentiel dans le développement des fortes résistances mécaniques observées pour ces matériaux. En revanche, ils sont fortement hors équilibre et donc sensibles aux traitements thermiques.

#### **1. Les composites à matrice de cuivre.**

Les DMMC (« deformation processed metal-metal composites » [150]) sont des composites multi-filamenteux dont la matrice « ductile » est renforcée par une seconde phase à haute limite élastique de morphologie filamentaire. Ces composites sont obtenus par déformation d'un matériau multi-phasé, ils sont alors appelés composites « in-situ », ou par co-déformation de plusieurs matériaux. Les procédés de déformation les plus souvent utilisés pour la fabrication des DMMC sont le tréfilage et le laminage. Grâce à l'état de compression hydrostatique dû à ce type de procédé de déformation, les matériaux utilisés ne se limitent pas seulement aux matériaux de bonne ductilité. Certains matériaux réputés fragiles peuvent être

déformés plastiquement, comme c'est le cas lors du tréfilage de perlite, avec la déformation de la cémentite lorsque celle-ci est suffisamment fine [151].

Les nanocomposites multi-filamentaires à matrice de cuivre ont le plus souvent été réalisés avec des renforts de niobium ou de fer. La bonne ductilité de la matrice et du renfort ont permis de créer des composites dont la taille des renforts peut atteindre 10 nm d'épaisseur. Ainsi, avec ce type de matériaux, il est possible de conserver les bonnes propriétés de conductivité électrique du cuivre tout en améliorant sa résistance mécanique. Deux types de nanocomposite peuvent être distingués : les nanocomposites « in situ » et les nanocomposites continus.

#### a) Nanocomposites « in situ ».

Dans le cas du Cu-Nb, des alliages en phase liquide (avec différents teneurs en Nb) sont refroidis pour former une microstructure dendritique. Le matériau est ensuite déformé par tréfilage avec des taux de déformation allant jusqu'à  $\epsilon=11,5$  ( $\epsilon=\ln(S_i/S_f)$  où  $S_i$  : section du fil avant tréfilage et  $S_f$  : section du fil après tréfilage). Ainsi ce composite final se présente sous

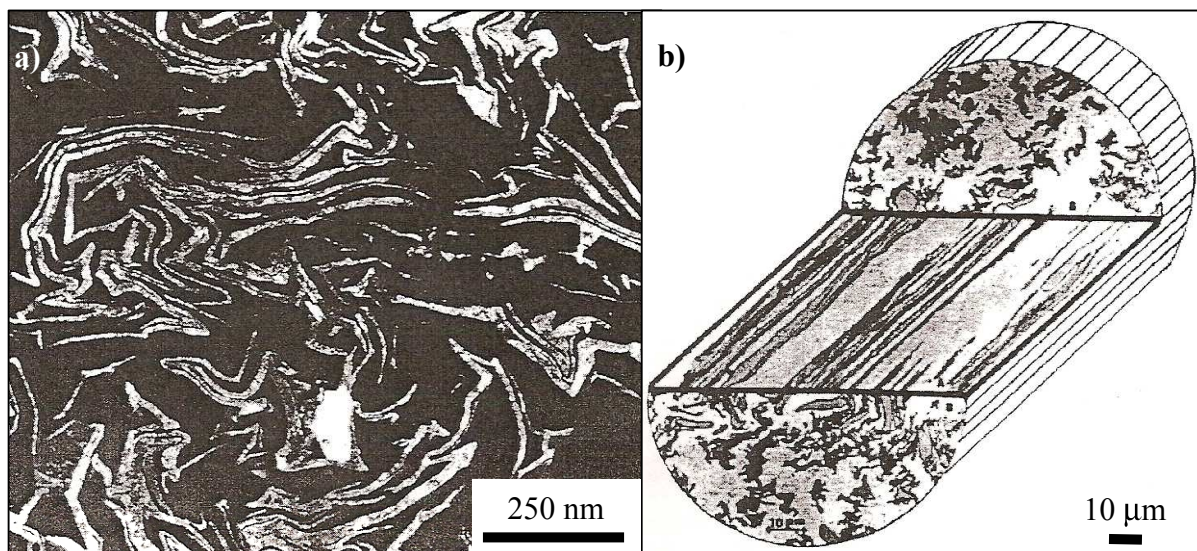


Figure 1.27 : a) Image MET d'un DMMC Cu-20Nb à  $\epsilon=9$  [150] mettant en évidence une microstructure typique des DMMC obtenus par tréfilage. Le niobium apparaît en clair. b) Montage d'images MEB d'un DMMC Cu-20Nb à  $\epsilon=3,6$  montrant la microstructure dans la section du fil et dans le sens transversal [150]. Le niobium apparaît en sombre.

la forme d'un fil de 0,024mm de diamètre. Il est composé d'une matrice de cuivre et de filaments de Nb dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 20 nm.

Sur la figure 1.27 on peut voir une microstructure caractéristique d'un nanocomposite filamenteux dit «in-situ». Il s'agit d'un composite Cu-20Nb avec des renforts de niobium qui ont l'aspect de rubans dans la section du fil et de filaments dans le sens longitudinal. Les premiers composites à matrice de cuivre «in-situ» ont été réalisés par Bevk et Harbison avec les systèmes Cu-Nb [152] et Cu-Nb<sub>3</sub>Sn [153]. Le but était de produire des fils supraconducteurs ductiles à hautes résistances mécaniques.

### b) Nanocomposites continus.

Le premier composite continu à matrice de cuivre fabriqué par co-déformation de plusieurs matériaux était un composite Cu-Fe [154]. Lévi cherchait à produire un aimant permanent grâce à une fine répartition de particules de ferrite allongées dans une matrice non magnétique. Pour cela il utilise un nouveau procédé de fabrication appelé la technique de «tréfilage et ré-empilements». Cette technique d'élaboration, dont un exemple de schéma de principe a été présenté dans la figure 1.28-a, consiste à co-déformer par tréfilage un tube de cuivre rempli par une barre de fer. Après tréfilage le fil obtenu est coupé en plusieurs morceaux qui sont stockés dans un nouveau tube de cuivre. Ce nouveau composite est tréfilé à son tour. Cette étape de stockage et tréfilage peut être répétée plusieurs fois. On peut voir sur la figure 1.28-b la microstructure engendrée par cette technique de fabrication.

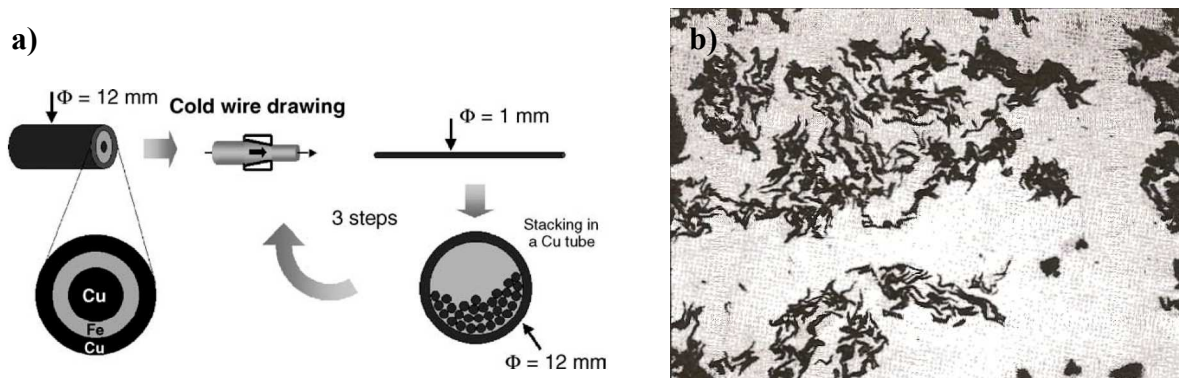


Figure 1.28 : a) Schéma de principe du tréfilage et ré-empilements utilisé par Sauvage [148]. b) Image MEB du composite Cu-Fe réalisé par Lévi [154] avec des filaments d'une épaisseur d'environ 1  $\mu$ m de diamètre équivalent (grossissement x750). Le fer apparaît en sombre.

Cette technique de fabrication a le plus souvent été utilisées pour obtenir des nanocomposites Cu-Nb [155] et Cu-Fe [156] car elle permet de créer une microstructure très fine par tréfilage, comme pour les composites « in-situ ». Cependant la microstructure de ce type de nanocomposite diffère de celle des nanocomposites « in-situ » par la présence régulière de larges canaux de cuivre due aux différentes étapes de ré-empilements [155], comme le montre la figure 1.29. Ces étapes répétées créent une sorte d'image fractale des cellules de ré-empilements dans la section (figure 1.29). La fraction volumique de renfort dépend donc de la proportion entre matrice et renfort lors du premier tréfilage et du nombre de ré-empilements, c'est à dire de la quantité de tube de cuivre ajoutée au fur et à mesure du processus de fabrication.

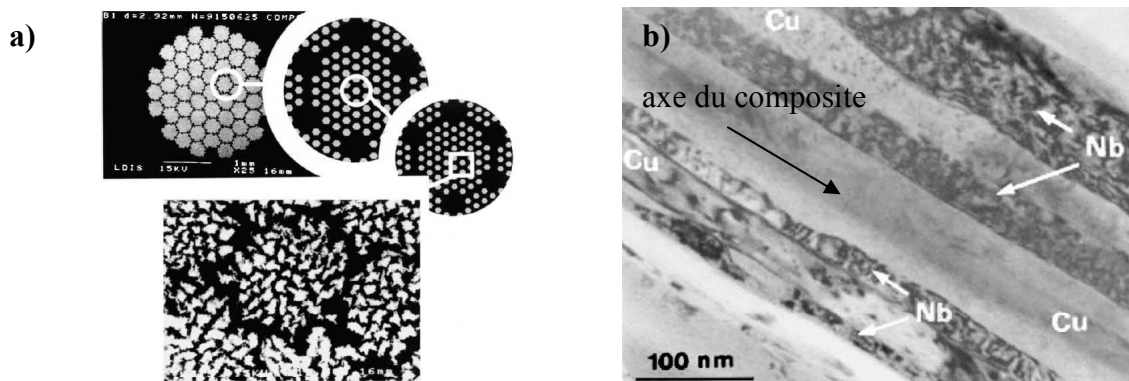


Figure 1.29 : a) Images MEB des différentes étapes de tréfilage et ré-empilements pour un DMMC Cu-Nb [155]. Le niobium, qui apparaît en clair sur le grossissement le plus fort, à une épaisseur moyenne de 540 nm. b) Image MET d'un DMMC Cu-Nb en vue transversal [157] révélant la structure filamentaire dont l'épaisseur de chaque phase est inférieure à 50 nm.

Une autre route possible pour la fabrication de nanocomposites est le co-laminage. La figure 1.30 montre que ce procédé, appelé ARB et décrit précédemment, est similaire au procédé de Lévi mais en remplaçant le tréfilage par du laminage. Les premiers essais de fabrication de nanocomposites Cu-Nb [158, 159] avec cette technique n'ont pas permis de réaliser un matériau aussi performant que pour les deux autres techniques décrites précédemment (autant pour l'espacement des lamelles de Cu et Nb que pour les propriétés mécaniques). Des études plus récentes [160-162] sur le système Cu-Fe ont montrées que malgré le fait que le laminage engendre moins d'écoulement plastique que le tréfilage, il était



tout de même possible de descendre à des espacements inter-lamellaires inférieurs à 20 nm. Le maximum de résistance obtenu pour ces matériaux reste inférieur à celui des nanocomposites Cu-Fe tréfilés [150]. En revanche la fraction volumique de renforts reste constante au cours du processus de fabrication contrairement au «tréfilage et ré-empilements» puisqu'il n'y a pas d'introduction de matière lors des ré-empilements, ce qui pourrait être un avantage pour la fabrication du nanocomposite Cu-Fe. Cependant on a vu dans la seconde partie de ce chapitre que cette technique de fabrication pouvait souffrir d'une fissuration du matériau lors de l'élaboration et que de plus la géométrie des échantillons produits n'est pas intéressante pour y prélever des échantillons de HPT.

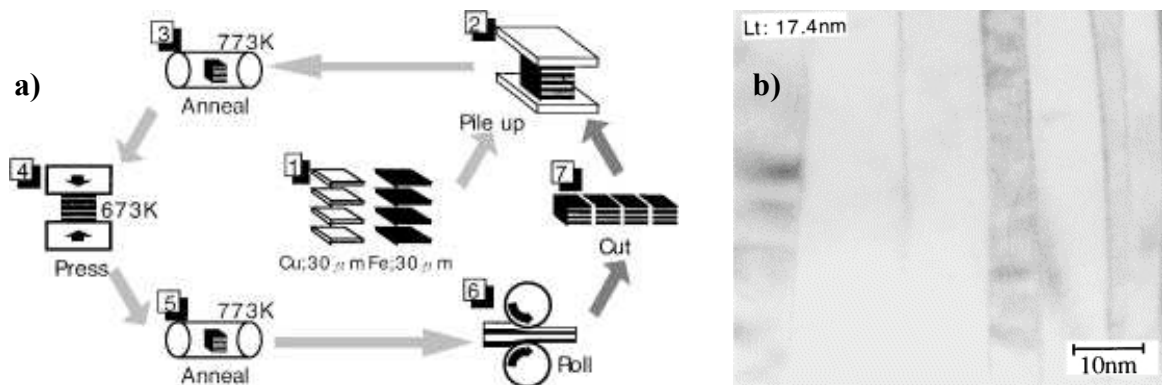


Figure 1.30 : Schéma du procédé de fabrication de DMMC par co-laminage et ré-empilements (a). Les feuilles initiales de Cu et Fe ont une épaisseur de 30 μm. En fin d'élaboration, le composite a une microstructure lamellaire avec une épaisseur moyenne de lamelles de 17,4 nm, comme le montre l'image MET en champ clair (b) [160].

La capacité à produire des nanocomposites filamenteux à matrice de cuivre dépend du type de renforts. En effet le fer et le niobium ne sont pas miscibles avec le cuivre à température ambiante. D'autres types de renfort à cristallographie cubique centré ont été essayés comme Cu-Ta, Cu-V et Cu-Cr [163-166]. Mais ces systèmes ne sont pas aussi performants que le système Cu-Nb pour combiner résistance mécanique et conductivité électrique [167]. La grande différence de module d'Young dans le cas Cu-Ta engendre de grandes difficultés dans la co-déformation. De plus lorsque le rapport des contraintes d'écoulement plastique entre la matrice et le renfort devient supérieur à trois, comme dans les

cas Cu-W et Cu-Mo, il est impossible de procéder à de la co-déformation. C'est la règle du « trois pour un » [150].

## 2. Propriétés physiques des DMMC.

Les DMMC à matrice de cuivre ont été développés dans le but d'obtenir un matériau ayant à la fois une très bonne résistance à la rupture ( $\sigma_m$ ) tout en conservant une bonne conduction électrique.

Les premiers composites « in-situ » de Bevk & al [152] ont permis d'atteindre un  $\sigma_m$  de 2200 MPa avec un composite à 18,2 % de Nb. Rusell [150] note que ces performances sont bien meilleures que celles des alliages de cuivre à durcissement structural (Cu-1,9% Be-0,2% Co) qui atteignent un  $\sigma_m$  de 1450 MPa, et sont équivalent aux meilleurs whiskers de Cu. D'autres études sur les composites « in-situ » Cu-Nb ont confirmées la grande résistance mécanique de ce système [168-170]. Habituellement la résistance mécanique d'un composite peut être prédite par une loi des mélanges comme le montre la relation 1.7.

$$\sigma_{ROM} = \sigma_{mM} \cdot V_M + \sigma_{mR} \cdot V_R \quad (1.7)$$

avec  $\sigma_{ROM}$  la résistance maximale déduite par la loi des mélanges (ROM : rule of mixture),  $\sigma_{mM}$  la résistance maximale de la matrice,  $\sigma_{mR}$  la résistance maximale du renfort,  $V_M$  la fraction volumique de matrice et  $V_R$  la fraction volumique de renfort.

Cette prédiction est le plus souvent respectée lorsque l'épaisseur des fibres dépasse le micromètre. En revanche pour les composites dont l'épaisseur des renforts est inférieur à 100 nm cette prédiction est mise en défaut. Pour le système Cu-Nb avec des filaments de niobium d'une épaisseur voisine de 100 nm, la résistance mécanique du composite est quatre fois plus grande que celle prédite par la loi des mélanges [169]. Dans le même temps d'autres études avec des renforts de cristallographie cubique centrée (V, Fe, ...) [168, 171-173] ont permis de mettre en évidence qu'avec ce type de renfort les propriétés mécaniques des matériaux composites sont supérieures aux prédictions de la loi des mélanges mais qu'aucun d'entre eux ne permettaient un durcissement aussi important que pour le système Cu-Nb (Figure 1.31).

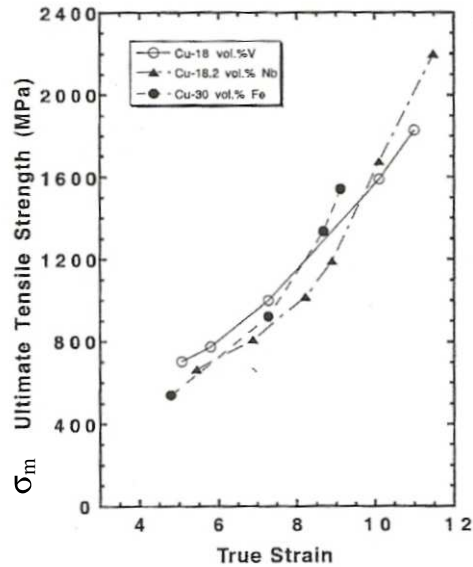


Figure 1.31 : Courbe de la résistance à la rupture  $\sigma_m$  (ultimate tensile strength) en fonction du taux de tréfilage ( $\epsilon$  : true strain) pour des DMMC du type Cu-X avec X un métal de cristallographie CC [168]. On notera la progression de forme exponentielle de  $\sigma_{UTS}$  en fonction de  $\epsilon$ .

Lorsque la taille des renforts est supérieure à environ 100 nm, la limite élastique suit une loi de type Hall-Petch, c'est à dire qu'elle est proportionnelle à  $e^{-1/2}$  (avec  $e$  l'épaisseur des renforts filamenteux). Cela indiquerait que le mécanisme de déformation est basé sur l'empilement des dislocations aux interfaces.

Lorsque l'épaisseur des filaments devient inférieure à environ 100 nm, l'empilement des dislocations aux interfaces devient impossible. Le mode de propagation des dislocations change. Comme Misra [174] l'explique dans le cas des systèmes multi-couches de dimensions nanométriques (Cu/X avec X=Nb, Cr, Ni), la plasticité des systèmes multiphasés nanométriques se fait par propagation de segments de dislocations unitaires au sein des couches. Il s'agit d'un mécanisme apparenté au mécanisme d'Orowan. Le segment de dislocation se propage donc en se courbant sans franchir les interfaces et sa propagation est limitée dans une seule couche. Ce type de propagation a été observé pour les nanocomposites Cu-Nb [157]. La figure 1.32 schématise les deux types de propagation des dislocations pour les systèmes multi-couches en fonction de leurs épaisseurs [174].

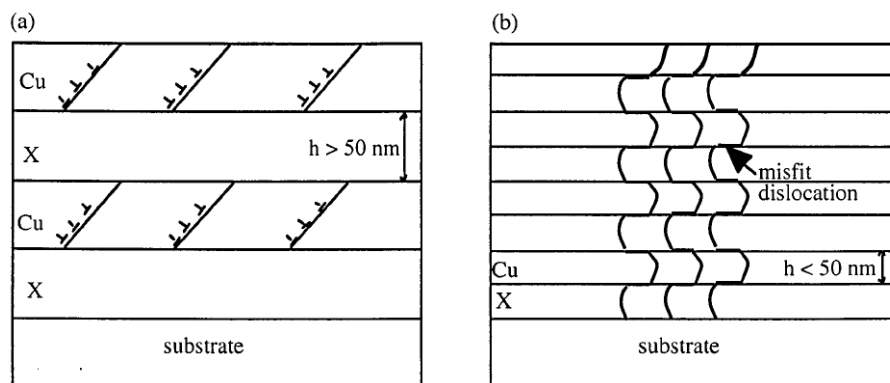


Figure 1.32 : Schéma du mode de propagation des dislocations pour des multicouches d'épaisseurs supérieures à 50 nm (a) avec un comportement de type Hall-Petch, et pour les multicouches d'épaisseurs inférieures à 50 nm (b) avec la propagation de boucles de dislocations à l'intérieur des couches et le tapissage des interfaces par des dislocations d'accommodations (misfit dislocation) [174].

Pour tenir compte du rôle des interfaces dans le durcissement de ce type de matériau, plusieurs modèles de loi des mélanges modifiée ont été proposées permettant de modéliser la grande résistance mécanique de ces matériaux [175, 176].

L'autre avantage de ces composites est qu'ils conservent des bonnes propriétés de conductivité électrique. (Figure 1.33). A résistance mécanique équivalente ils ont une meilleure conductivité électrique que les alliages à durcissement structural Cu-Be. Ce type de matériaux pourrait donc être utilisé pour des applications où des conducteurs électriques sont soumis à de fortes sollicitations mécaniques.

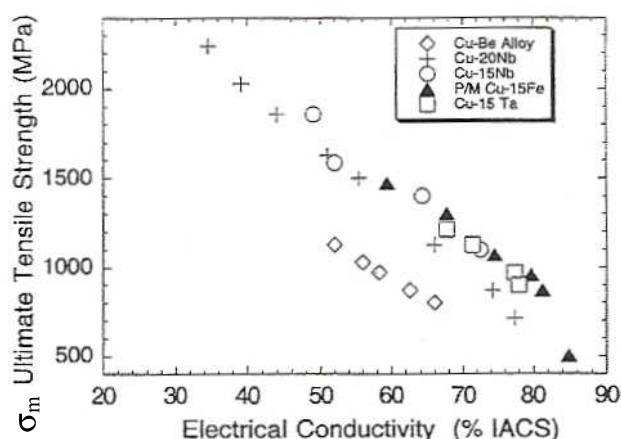


Figure 1.33 : Courbe d'évolution de  $\sigma_m$  en fonction de la conductivité électrique ramenée au standard d'un cuivre pure (IACS : International Annealed Copper Standard) pour différents DMMC [177]. Les caractéristiques de ce type de DMMC sont comparées à celle d'un alliage Cu-Be à durcissement structural.

Pour la méthode de fabrication par tréfilage et ré-empilements, différentes améliorations de composites Cu-Nb ont été développées par Thilly et Lecouturier dans le but d'obtenir un matériau adapté à la fabrication de bobines pour les hauts champs pulsés [167, 178-181]. L'objectif de ces études est d'atteindre des champs magnétiques de l'ordre de 100 Tesla sans que cela entraîne la destruction du matériau (par les forces de Lorentz). Pour générer un champ de 80 Tesla tout en supportant les forces de Lorentz générées [182], il faudrait un matériau dont la résistivité soit proche de celle du cuivre pure recuit ( $0,2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à  $T=77 \text{ K}$ ), afin de minimiser les pertes par effet Joule et donc la perte de limite élastique due à l'échauffement du matériau, ainsi qu'une très forte résistance mécanique (supérieure à  $1,8 \text{ GPa}$  à  $T=77 \text{ K}$ ). A l'heure actuelle les composites Cu-Nb de ce type permettent d'obtenir une résistivité de  $0,6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à  $77 \text{ K}$  et une résistance à la rupture de  $2 \text{ GPa}$  à  $77 \text{ K}$  [183]. Ces matériaux sont élaborés grâce à la méthode classique de tréfilage et ré-empilements décrite précédemment.

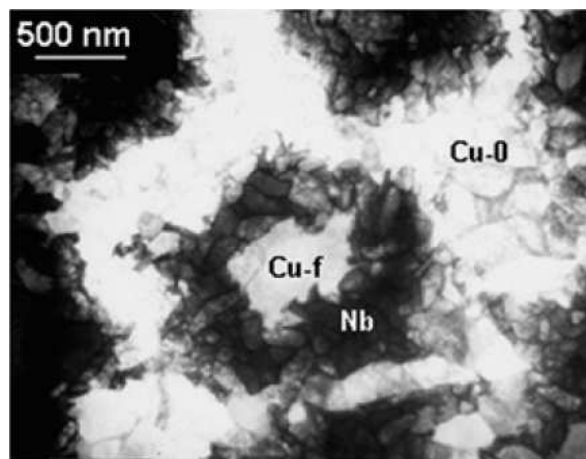


Figure 1.34 : Image MET en champ clair dans la section d'un composite Cu-Nb à structure concentrique [181]. Le cuivre confiné par un tube de Nb est noté Cu-f tandis que le cuivre entre ces tubes est noté Cu-0. Le niobium apparaît en sombre.

Pour améliorer les propriétés de ces composites et mieux comprendre leurs mécanismes de durcissement, des composites avec des empilements concentriques Cu/Nb/Cu, au lieu de Cu/Nb à la première étape de fabrication, ont été réalisés [181]. Il semble que le confinement du cuivre dans un tube de niobium permette d'obtenir un comportement de type whisker pour le cuivre noté Cu-f sur la figure 1.34. Il avait été démontré dans les études précédentes [184]

que le durcissement important du système Cu-Nb était dû à cet effet de type whisker dans le niobium. Ce comportement ne se développe pas dans le tantale à cause de la forte courbure des filaments de Ta dans la section du fil [167] (Figure 1.35). Nous verrons par la suite que cette courbure des filaments est due aux effets de texture pris par la matrice et le renfort au cours du tréfilage.

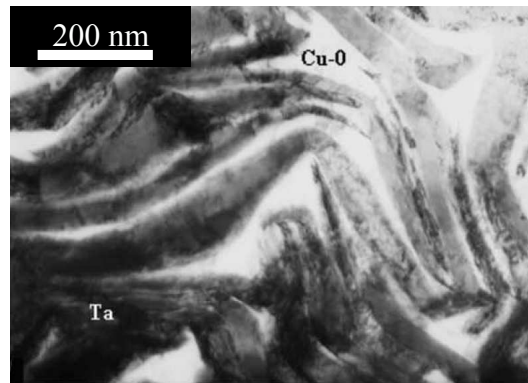


Figure 1.35 : Image MET en champ clair dans la section d'un composite Cu-Ta [167] révélant le fort «curling» des filaments de Ta. Le tantale apparaît en sombre.

Pour le système du type Ag-Cu obtenu par la méthode des composites « in-situ », des épaisseurs très fines de filaments ont peut être atteintes [185]. Ce composite n'est pas du même type que les précédents puisque sa matrice est Ag et la seconde phase est Cu. Malgré ce très fort amincissement de la microstructure pour un taux de déformation  $\epsilon=9,2$ , les valeurs de la résistance mécanique sont loin d'être aussi élevées que celle du type Cu-Nb ( $\sigma_m$  étant compris entre 1250 et 1450 MPa) [185-187]. Sur la figure 1.36 on peut noter que l'évolution de  $\sigma_m$  en fonction de  $\epsilon$  est linéaire. Pour le Cu-Nb cette évolution est de type exponentiel. Cette différence s'explique par des effets de texture différents lors du tréfilage. En effet pour le système Cu-Ag les deux phases sont de cristallographie cubique à faces centrées (CFC) tandis que pour le système Cu-Nb (ou Cu-V, Cu-Fe, Cu-Cr) la matrice est CFC et le renfort est CC. Nous allons voir dans la partie suivante l'importance que prend la texture de la matrice et du renfort sur la résistance à la rupture et le développement de la microstructure lors du tréfilage.

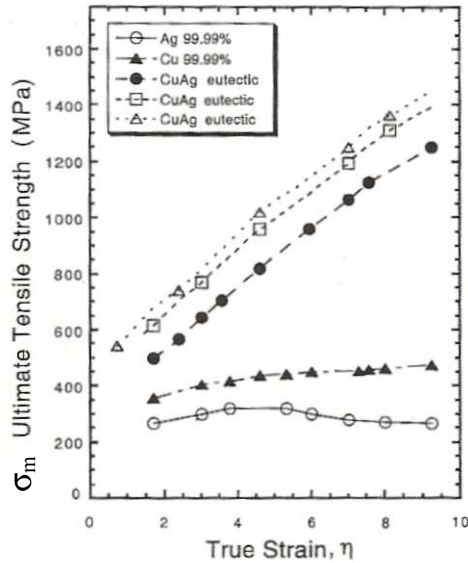


Figure 1.36 : Courbe de  $\sigma_m$  en fonction de  $\varepsilon$  pour des DMMC Cu-Ag [185]. La progression de  $\sigma_m$  en fonction de  $\varepsilon$  est de type linéaire.

### 3. Texture cristallographique des DMMC.

#### a) Les textures développées en tréfilage.

Lors d'une déformation par tréfilage, les plans cristallographiques s'orientent afin de faciliter la déformation du matériau. Cette orientation préférentielle de certaines directions cristallographiques avec la direction de la déformation, appelée texture cristallographique, permet de diminuer l'énergie de déformation [150].

Lors du tréfilage d'un matériau monophasé, le type de texture dépend de la nature cristallographique de celui-ci. Pour le cuivre, qui est de cristallographie cubique à faces centrées, la texture développée est une texture de type  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$  [188], c'est à dire que les directions cristallographiques de type  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$  s'alignent parallèlement à la direction de tréfilage. Pour les matériaux de structure cubique centrée, comme la ferrite, la texture développée est une texture de type  $\langle 110 \rangle$  [189], tandis que les matériaux de structure hexagonale compacte (Ti, Y,...) présentent une texture de type  $\langle 1010 \rangle$  [150].

Pour les matériaux multiphasés, comme les DMMC à matrice de cuivre, de nombreuses expériences ont permis de mettre en évidence les textures du cuivre et du renfort de

cristallographie cubique centrée. Les renforts CC développent une texture  $\langle 110 \rangle$  (Cu-Nb [158, 159, 190-192], Cu-Ta [193], Cu-Fe [194-196] ou Cu-Cr [150]) et la matrice de Cu montrent une forte texture  $\langle 111 \rangle$  du cuivre avec une composante  $\langle 100 \rangle$  (Cu-Nb [158, 159, 190-192] et Cu-Ta [193]). Pour le système Cu-Fe, Bisseli et Morris ont montrés que pour les faibles taux de déformation la texture  $\langle 100 \rangle$  était prédominante tandis que pour les forts taux de déformation cette tendance s'inversait en faveur de la direction  $\langle 111 \rangle$  [194]. Les matériaux multiphasés semblent donc développer les textures classiques des matériaux monophasés.

Une étude plus récente sur le système Cu-Ta fabriqué par tréfilage et ré-empilements met en évidence par diffraction des rayons X cette double texture  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  de la matrice et le texture  $\langle 110 \rangle$  du renfort CC [167]. Cependant ils observent une différence de texture du cuivre par diffraction électronique en MET dans les zones filamentaires de taille nanométrique Cu-Ta et dans les zones de cuivre. Pour les zones de cuivre seul, ils trouvent les textures  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  attendues. En revanche dans les zones Cu-Ta cette texture du cuivre est complétée par une composante  $\langle 110 \rangle$ . Cela tend à montrer que dans les zones filamentaires Cu-Ta la matrice de cuivre se déforme en développant une texture différente pour s'adapter à la déformation de renfort peu ductile (Ta).

### **b) Effet de la texture sur la microstructure.**

Les textures du cuivre et de son renfort ont un effet déterminant sur le développement de la microstructure du composite. Lorsque le matériau à structure CFC est déformé par tréfilage, les textures  $\langle 111 \rangle$  et  $\langle 100 \rangle$  assurent une déformation dans toutes les directions de la section du composite. Les grains gardent donc la même morphologie dans la section du fil avant et après tréfilage.

En revanche lors du tréfilage d'une phase CC, la morphologie des grains est radicalement différente. La forte texture  $\langle 110 \rangle$  du renfort CC est développée pour favoriser le glissement (facteur de Schmid proche de 0,5) dans les directions  $\langle 111 \rangle$  sur les plans cristallographiques de bas indices [150]. Dans cette configuration deux des quatre directions de type  $\langle 111 \rangle$  sont perpendiculaires à l'axe de tréfilage. Elles ne peuvent donc pas engendrer de systèmes de glissement [189] (Figure 1.37).



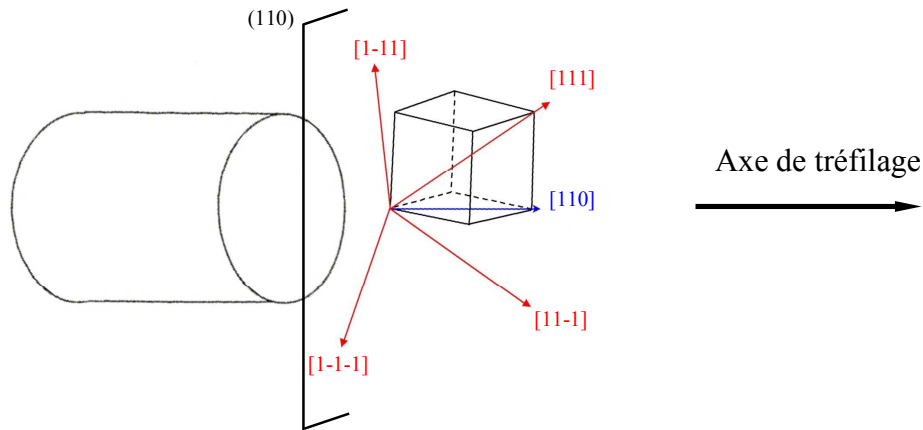


Figure 1.37 : Illustration de la texture  $\langle 110 \rangle$  d'un métal de type CC. La maille CC est alignée avec l'axe de tréfilage pour que la direction  $\langle 110 \rangle$  soit parallèle à celle-ci. Dans ces conditions seules deux des quatre directions de glissement  $\langle 111 \rangle$  sont activées.

Tous les systèmes de glissement sont engendrés par les deux directions  $\langle 111 \rangle$  restantes, directions qui sont géométriquement opposées l'une à l'autre. Lors d'une déformation par tréfilage, les grains s'allongent dans l'axe de tréfilage (direction  $\langle 110 \rangle$ ). La déformation assurée par deux directions opposées ne pouvant entraîner une déformation symétrique de la section du cylindre, ceux-ci se déforment en formant des grains courbes avec une morphologie de rubans typique dit en « ciel de Van Gogh » [197] (Figure 1.38). Cet effet est aussi appelé « curling ».

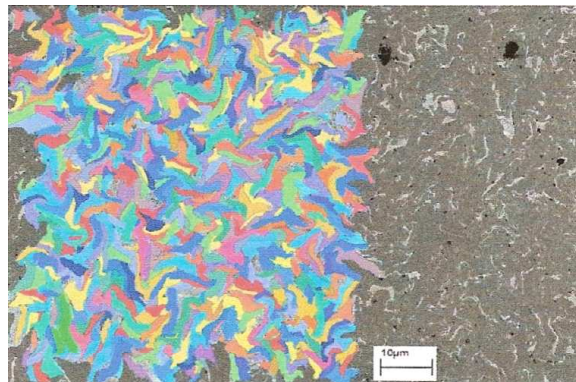


Figure 1.38 : Image MEB en EBSD de la coupe transversale d'un fil d'acier à 0,1 %at. C tréfilé à  $\epsilon=2,72$  [197], montrant l'organisation en « ciel de Van Gogh » des grains de ferrite.

Dans le cas des DMMC à matrice de cuivre, lorsque le renfort a une cristallographie cubique à faces centrées, les deux phases ont une déformation axi-symétrique dans la section

du fil et les renforts gardent la même morphologie avant et après déformation. C'est le cas du système Cu-Ag [185]. En revanche, dans le cas des DMMC du type CFC/CC l'évolution de la microstructure au cours de la déformation est différente. Le renfort CC évolue d'un filament à section cylindrique en un filament dont la section a une morphologie de ruban comme sur la figure 1.27 (page 44). Ce changement de morphologie est dû à l'effet de «curling» évoqué précédemment. Cela permet d'atteindre des épaisseurs de filaments bien plus faibles que pour les autres types de composite métal/métal et une proportion d'interfaces plus grande, à taux de déformation équivalents. Ces caractéristiques des DMMC CFC/CC sont à l'origine de leur grande résistance mécanique [150].

#### 4. Stabilité thermique des DMMC.

L'une des caractéristiques des DMMC est qu'ils possèdent une grande quantité

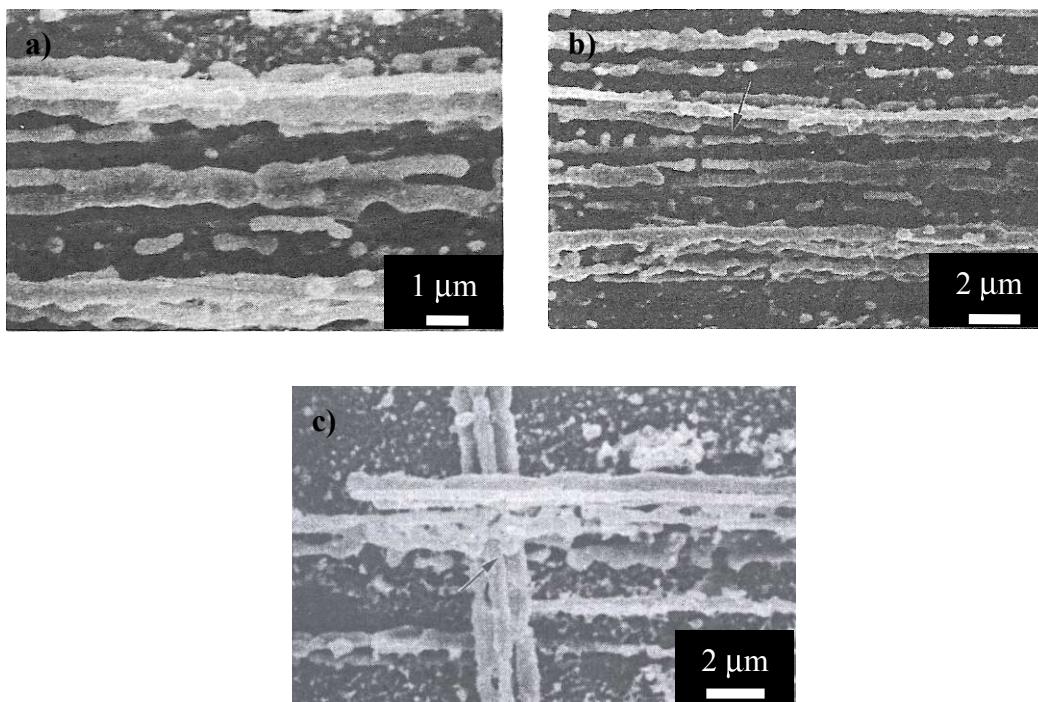


Figure 1.39 : Images MEB d'un composite Cu-14,3Fe tréfilé jusqu'à  $\epsilon=5$  et ayant subi un traitement thermique de 2 h à 1073 K [198]. Trois types de défauts engendrés par le traitement thermique sont mis en évidence : un dédoublement des filaments aux joints de grains longitudinaux (a) ou «boundary splitting», la transformation de filaments en cylindres (b) ou «cylinderization» et la formation d'instabilité de surface entraînant la création de nodules (c) ou «edge spheroidization». Les trois types de défauts sont indiqués par des flèches sur les trois images où le Fe- $\alpha$  apparaît en clair.

d'interfaces, ce qui leur confère des propriétés mécaniques remarquables. Cette structure caractéristique des DMMC est fortement hors équilibre. Si ce type de système est soumis à une élévation de température, il devient instable et va tendre à retourner à son état d'équilibre en minimisant l'énergie due aux interfaces. Cette minimisation s'opère par globularisation des filaments, ce qui réduit le rapport surface sur volume. Des observations faites sur les systèmes Cu-Fe et Ni-W [198] en MEB ont permis de mettre en évidence l'évolution de la morphologie des filaments de Fe- $\alpha$  et de W après différents traitements thermiques. Trois types de défauts ont été mis en évidence : la formation de sphères à partir des instabilités de surfaces des filaments (« edge spheroidization »), la transformation en cylindres des filaments (« cylinderization ») et le dédoublement des filaments à partir des joints de grains longitudinaux (« boundary splitting »). Ces trois types de transformations de morphologie sont visibles sur la figure 1.39.

A partir de ces observations Malzahn Kampe et Courtney ont pu établir des diagrammes d'instabilités de forme des renforts filamenteux (Figure 1.40). Le type d'instabilité dominante est déterminé par les facteurs géométriques des filaments ( $w/t$  : le rapport longueur sur épaisseur des filaments dans la section et  $\phi$  l'angle dièdre des points triples) ainsi que des facteurs cinétiques et thermodynamiques [199]. Ces diagrammes ont été établis dans les cas où l'évolution des instabilités est dominée par la diffusion en volume et en surface.

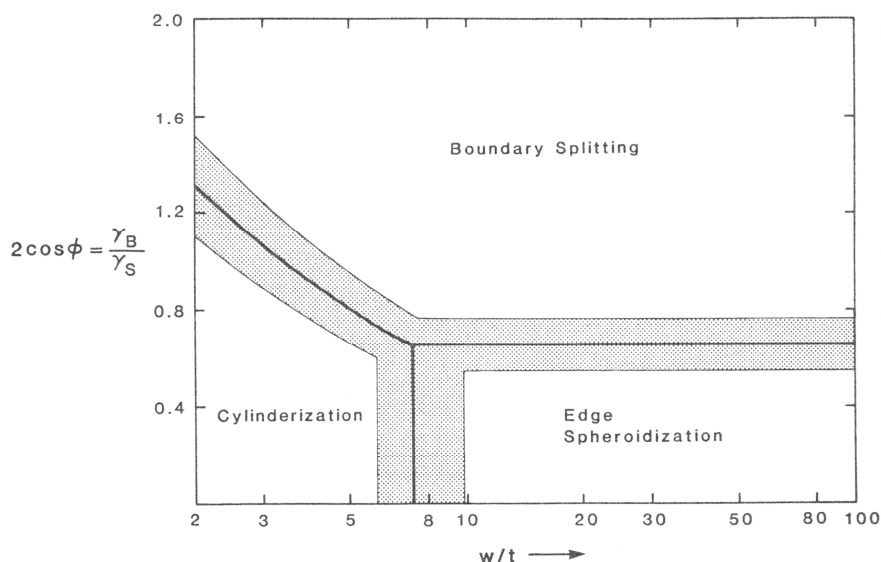


Figure 1.40 : Diagramme d'instabilité de forme ( $\phi$  : angle dièdre des points triples ;  $w/t$  : rapport de forme dans la section du filament) permettant de prédire la formation préférentielle d'une des trois instabilités des filaments engendrées par un traitement thermique sur les DMMC (d'après [199]).

Ces évolutions de microstructures entraînent évidemment la modification des propriétés mécaniques du composite soumis à un traitement thermique, puisque la grande densité d'interfaces renfort/matrice est à l'origine des propriétés mécaniques remarquables des DMMC. Des études menées sur les systèmes Cu-20Nb et Cu-20Ta [200] ainsi que Cu-10Nb ou Cu-15Nb [201] ont mis en évidence une diminution de la résistance à la rupture pour des traitements thermiques allant jusqu'à 600 °C, cette diminution étant plus prononcée entre 300 °C et 600 °C (Figure 1.41). Les auteurs notent cependant que les performances de ces matériaux restent supérieures à celles des alliages de cuivre conventionnels pour les applications hautes températures [200]. Russell [150] note aussi que les fragments de niobium restent fortement texturés  $\langle 110 \rangle$  après les traitements thermiques.

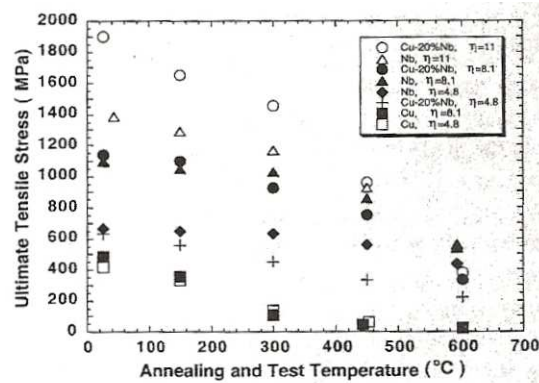


Figure 1.41 : Effet de la température sur la résistance mécanique des composites Cu-20Nb lors d'essais de traction. Des composites avec différents taux de tréfilage sont testés [200].

## 5. DMMC à matrices autres que le cuivre.

Dans le même temps d'autres DMMC ont été développés avec d'autres matrices que le cuivre. La plus part de ces composites ont été réalisés pour explorer les modes de déformation pour des composites du type HCP/HCP (HCP : hexagonal compact), HC/CC ou encore CC/CC.

Un composite Ti-20Y réalisé par Chumbley et Russell [202, 203] a permis d'explorer les composites HC/HC. Ces deux métaux ont une texture du type  $\langle 1010 \rangle$ , ce qui entraîne une

déformation en rubans pour les deux phases. Comme le montre la figure 1.42, le composite a été déformé jusqu'à obtenir des dimensions nanométriques. En revanche les déformation supérieures à  $\epsilon=7$  ont été impossibles. Cela peut s'expliquer par le fait que ces DMMC ne possèdent pas une phase à déformation axi-symétrique qui accommode la déformation asymétrique de l'autre phase.

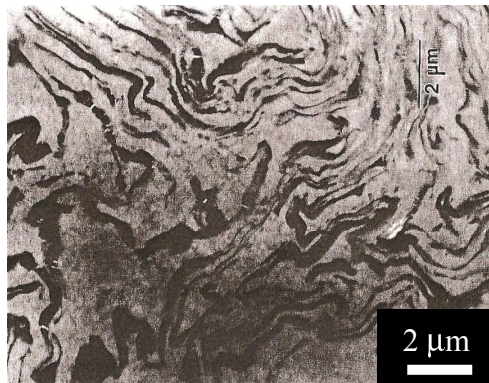


Figure 1.42 : Image MET en champ clair de la section d'un composite CFC/CFC, Ti-20Y, obtenu à  $\epsilon=5$  [202]. L'yttrium apparaît en sombre sur l'image.

Des composites à matrice Mg hexagonal compact et différents renforts comme Fe, Ti, Nb ont été réalisés [204, 205], mais aucun d'entre eux n'apportent d'amélioration au niveau des propriétés mécaniques par rapport aux alliages de Mg à durcissement structural.

Un composite à matrice Al du type Al-20Nb [206] a permis de montrer un durcissement similaire à celui du Cu-20Nb mais avec une résistance maximale inférieure de par la nature de la matrice ( $\sigma_m=1030$  MPa). Plus remarquable, un composite Nb-20Al issu de la même étude a atteint 2900 MPa de résistance maximale pour un  $\epsilon=12$ . Les tailles de filaments atteintes étaient particulièrement fines (10 nm d'épaisseur pour Al et de 20 à 40 nm pour Nb).

Des composites Al-Mg [207], Al-Ti [208, 209], Al-Pb [196], Al-Cu [196], Al-Nb [210], Au-Ag [211], W-Cu [212] existent ainsi que des composites avec une phase céramique comme Cu-C [213, 214] ou Ti-Al<sub>3</sub>Ti [215]. Cette liste n'est pas exhaustive car de nombreux autres travaux sur d'autres types de composites, avec des méthodes de fabrication parfois différentes de celles exposées précédemment, existent.

La co-déformation de plusieurs métaux en tréfilage permet la fabrication des DMMC, c'est à dire des composites filamenteux dont l'épaisseur des filaments peut atteindre 10 nm, grâce à la pression hydrostatique lors de la déformation. De plus lorsque l'effet de texture dû aux modes de déformation permet la transformation de cylindres en rubans, l'amincissement des filaments devient plus fort. C'est le cas pour le système Cu-Fe.

Cette technique d'élaboration est donc idéale pour obtenir une fine répartition de ferrite dans une matrice de cuivre. De plus le nanocomposite filamentaire peut se présenter sous la forme d'une barre dont le diamètre est déterminée par le diamètre du dernier ré-empilement, dans le cas des composites élaborés par tréfilage et ré-empilements, ce qui convient parfaitement pour y prélever des échantillons pour HPT.

Le matériaux Cu-Fe à déformer par HPT sera donc produit par «tréfilage et ré-empilements» puisqu'il s'agit d'une technique de production simple et qui répond aux exigences fixées pour permettre la formation d'une solution solide hors équilibre Cu-Fe par torsion sous pression intense.

## **Conclusions**

Comme l'ont montrées les études par broyage de poudres sur le système Cu-Fe, il est possible d'obtenir une solution solide hors-équilibre Cu-Fe grâce à de très fortes déformations. Différents modèles ont été mis au point à partir de ces résultats pour comprendre les mécanismes à l'origine de la formation de cette phase. Mais ceux-ci sont limités par les défauts intrinsèques du broyage de poudres. Il a été montré dans ce chapitre qu'il est possible d'adopter une stratégie pour reproduire ce type d'expérience avec des techniques dites de déformation plastique intense. La stratégie choisie se compose de deux grandes étapes : la fabrication d'un nanocomposite Cu-Fe puis la déformation de ce nanocomposite par torsion sous pression intense ou HPT. La fabrication d'un nanocomposite Cu-Fe par tréfilage et ré-empilements successifs permet d'obtenir une fine répartition de ferrite dans une matrice de cuivre. De plus les dimensions du nanocomposite peuvent facilement être adaptées pour être compatibles avec celles des échantillons de HPT. La déformation de ce nanocomposite par HPT autorise des taux de déformation théoriquement illimités, ce qui est idéal pour former des mélanges forcés. Nous allons voir dans le chapitre qui suit les détails de la fabrication et de la déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe.

## **Chapitre II: Techniques expérimentales**

### **Techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation**

#### **Introduction**

Ce second chapitre a pour objectif la description des aspects techniques de ce travail. Cela inclut, dans une première partie, une présentation de l'élaboration du nanocomposite Cu-Fe par co-tréfilage et ré-empilements successifs ainsi qu'une caractérisation progressive de la microstructure du matériau pour chaque étape de cette élaboration. Cela permettra d'établir un état de référence avant l'étude de la déformation par HPT. Par la suite les paramètres utilisés pour déformer ce nanocomposite par torsion sous pression intense seront donnés et justifiés.

Dans une seconde partie, une énumération des techniques expérimentales utilisées pour caractériser le nanocomposite Cu-Fe avant et après torsion sous pression intense ainsi que le type d'informations attendu par leur utilisation sont présentés. La description de certaines de ces techniques n'a été envisagée que lorsque cela semblait nécessaire pour une meilleure compréhension des résultats qui seront présentés dans le chapitre 3.



# **Partie A: Elaboration du nanocomposite Cu-Fe par tréfilage et ré-empilements successifs.**

## **Introduction**

La première étape de ce travail a été d'élaborer un matériau contenant une fine répartition de ferrite dans une matrice de cuivre et dont les dimensions sont compatibles avec celles des échantillons de HPT. La technique d'élaboration choisie pour mettre au point ce matériau est le tréfilage et ré-empilements successifs qui permet la fabrication de nanocomposites filamenteux à matrice de cuivre. L'objectif est d'obtenir des filaments de ferrite dont l'épaisseur moyenne serait inférieure à 100 nm, le broyage de poudre aillant mis en évidence un effet de taille important pour la formation des solutions solides hors-équilibre par déformation plastique. Cette première partie est consacrée à la description technique de cette élaboration ainsi qu'à la caractérisation de la microstructure du matériau lors des différentes étapes de sa conception. Une caractérisation plus complète de l'état final du nanocomposite Cu-Fe sera utilisée comme état de référence avant déformation par HPT. Il est à noter que les descriptions de la préparation des échantillons de microscopie électronique à balayage et en transmission sont présentées en annexe 2. Enfin le choix des différents paramètres de déformation par HPT sera détaillé et justifié.

# I. Fabrication d'un nanocomposite multi-filamentaires Cu-Fe.

## 1. Déformation par tréfilage.

La technique utilisée pour obtenir une réduction de la dimension des éléments constitutifs du composite est le tréfilage. En forçant le passage d'une barre à travers une filière (Figure 2.1), le matériau se déforme plastiquement par une réduction de sa section et un allongement de la barre. En répétant cette opération successivement avec des filières de diamètres de plus en plus petits, on obtient un fil dont le diamètre peut être inférieur au millimètre et mesurant jusqu'à plusieurs mètres de longueur.

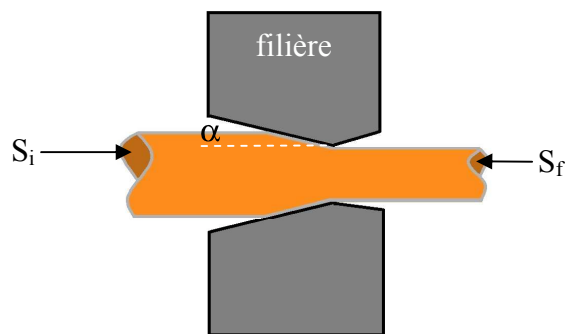


Figure 2.1 : Schéma d'une passe en filière d'un fil avec sa réduction de section ( $\alpha$ : demi-angle de travail).

La réduction de section du fil ou de la barre s'applique donc aux éléments constitutifs de ceux-ci. Dans le cas de la déformation d'un composite métal/métal, la matrice et le renfort doivent répondre à la règle du « trois pour un », c'est à dire que le rapport de leurs limites d'écoulement ne doit pas être supérieur à 3 [150]. Dans le cas défavorable (un rapport supérieur à trois) la phase dure (le renfort) ne se déforme pas et la matrice seule se déforme autour de cette seconde phase, jusqu'à la rupture. Appliquer au système Cu-Fe, le rapport des limites d'écoulement est en faveur d'une co-déformation sans rupture précoce (rapport de 2,5 [137]).

Le taux de déformation vrai est exprimé en fonction des sections avant et après passage en filière (relation 2.1), avec S<sub>i</sub> la section initiale et S<sub>f</sub> la section finale du fil [150].

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{S_i}{S_f}\right) \quad (2.1)$$

## 2. Procédé de fabrication d'un nanocomposite multi-filamentaires.

### a) Etapes de tréfilage.

Comme expliqué précédemment, on utilise le tréfilage pour co-déformer de la ferrite et du cuivre. Des ré-empilements successifs du produit de tréfilage dans un tube de cuivre sont ensuite réalisés afin d'obtenir un composite multi-filamentaires Cu-Fe et atteindre des tailles de filaments nanométriques [155].

Ce procédé de fabrication a été appliqué en cinq étapes (Figure 2.2). Une étape pour la fabrication de la « cellule de base » (motif de répétition du composite) et quatre étapes de ré-empilement. Une étape de tréfilage consiste à tréfiler le matériau d'un diamètre initial de 14 mm jusqu'à un diamètre final de 1 mm. Le fil ainsi produit est découpé en 85 morceaux de 30 cm de long, qui sont ensuite empilés dans un tube de cuivre (diamètre 14 mm). Avant chaque ré-empilement ces différents éléments sont décapés ( $1/3 \text{ HNO}_3 + 1/3 \text{ H}_3\text{PO}_4 + 1/3$  acide acétique) puis rincés (acétone) pour prévenir la pollution du matériau par des oxydes.

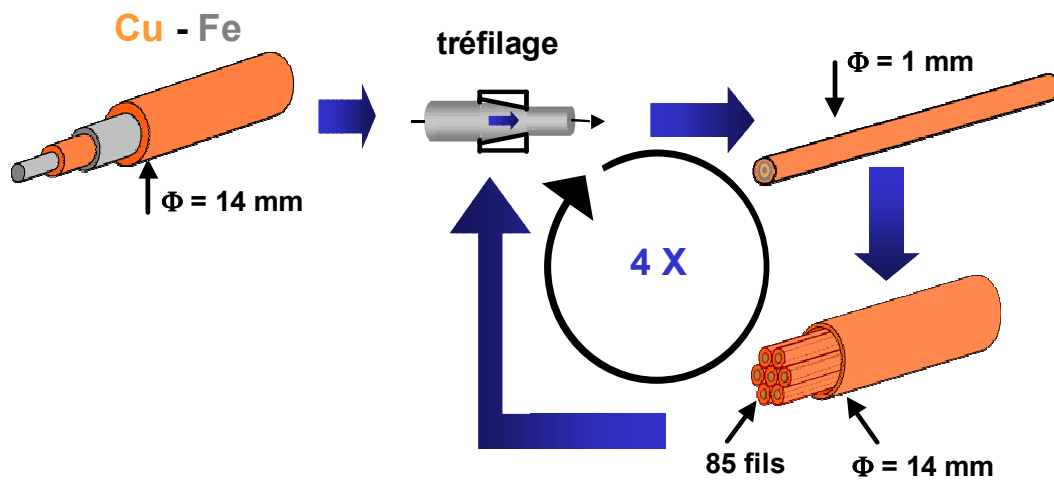


Figure 2.2 : Elaboration par co-tréfilage et ré-empilements successifs appliquée au système Cu-Fe.

La cellule de base (première étape) est un empilement concentrique Cu-cfc/Fe- $\alpha$ /Cu-cfc/Fe- $\alpha$  avec un tube de cuivre à l'extérieur et une tige de ferrite au centre. Les dimensions des éléments constitutifs de la « cellule de base » avant tréfilage sont indiquées dans le tableau 2.1. Le cuivre utilisé est un Cu-b1 (cuivre désoxydé au phosphore avec une pureté minimum de 99,90 %) tandis que la pureté de la ferrite est donnée à 99,95 %.

	<b>Tige de ferrite</b>	<b>Tube de cuivre 1</b>	<b>Tube de fer</b>	<b>Tube de cuivre 2</b>
diamètre intérieur		4 mm	7 mm	12 mm
diamètre extérieur	2 mm	6 mm	10 mm	14 mm

Tableau 2.1: Dimensions des éléments de la « cellule de base » du composite Cu-Fe avant tréfilage.

Les étapes 2, 3 et 4 sont des étapes de tréfilage et ré-empilement complètes (diamètres finaux de tréfilage de 1 mm) qui permettent d'obtenir respectivement un nombre de renforts  $N=170$ ,  $N=170^2$  et  $N=170^3$ .

La dernière étape de tréfilage diffère des précédentes. Le diamètre final de tréfilage est de 8 mm. Le but de cette étape est de réaliser un nanocomposite multi-filamentaires à l'état massif dans lequel on peut prélever des pastilles de HPT de 8 mm de diamètre et 0,8 mm d'épaisseur. Le nombre de filaments de Fe- $\alpha$  est de  $N=170^4$  et la fraction volumique de Fe- $\alpha$  est de 12 %, sans tenir compte de la gaine de cuivre du dernier empilement. Cette barre de 8 mm de diamètre sera ensuite utilisée pour prélever des échantillons qui seront soumis à une déformation plastique intense.

### **b) Paramètres de la déformation.**

Lors d'une étape de tréfilage le matériau est déformé dans des filières de diamètre décroissant afin de réduire progressivement sa section. La déformation plastique engendre un écrouissage du matériau et il devient de plus en plus difficile de le mettre en forme au travers des filières. Des traitements thermiques de recristallisation ont été effectués en milieu (diamètre 4,2 mm pour un  $\varepsilon=1$ ) et en fin d'étape (diamètre 1 mm pour un  $\varepsilon=1,4$ ) pour restaurer les propriétés mécaniques du matériau et ainsi continuer la déformation et la réduction de taille des filaments de Fe- $\alpha$ . Les températures de recristallisation du cuivre et de Fe- $\alpha$  de puretés commerciales étant respectivement de 180 °C et 480 °C [216], les traitements thermiques ont toujours été effectués au dessus de 500 °C (Tableau 2.2).

<b>étape</b>	<b>traitement thermique intermédiaire</b>	<b>traitement thermique de fin d'étape</b>
1	3 heures à 650 °C ( $\phi= 4,2$ mm)	3 heures à 650 °C ( $\phi= 1$ mm)
2	3 heures à 650 °C ( $\phi= 4,2$ mm)	3 heures à 650 °C ( $\phi= 1$ mm)
3	2 heures à 650 °C ( $\phi= 4,2$ mm)	2 heures à 600 °C ( $\phi= 1$ mm)
4	2 heures à 550 °C ( $\phi= 4,2$ mm)	1 heures à 550 °C ( $\phi= 1,75$ mm)

Tableau 2.2: Traitements thermiques des étapes 1, 2, 3 et 4.

Malgré les traitements thermiques de recristallisation, il arrive que le fil casse au cours du tréfilage. Il existe deux types de phénomène pouvant engendrer une rupture précoce lors du tréfilage. Le premier se produit lorsque la force nécessaire au passage du matériau au travers de la filière est trop élevée (grande réduction de section) et le matériau casse sans pouvoir s'écouler dans la filière. Le second se produit lorsque l'angle de filière n'est pas adapté au matériau et engendre des zones mortes dans l'écoulement du matériau. Le matériau passe alors dans la filière en créant des cavités en «V», caractéristiques de ce phénomène, appelées «central bursting» (ou défauts internes en chevrons) [217]. Ces deux phénomènes sont résumés sur la figure 2.3 qui présente la contrainte relative de tréfilage en fonction du demi-angle de filière accompagné des schémas des différents problèmes observés.

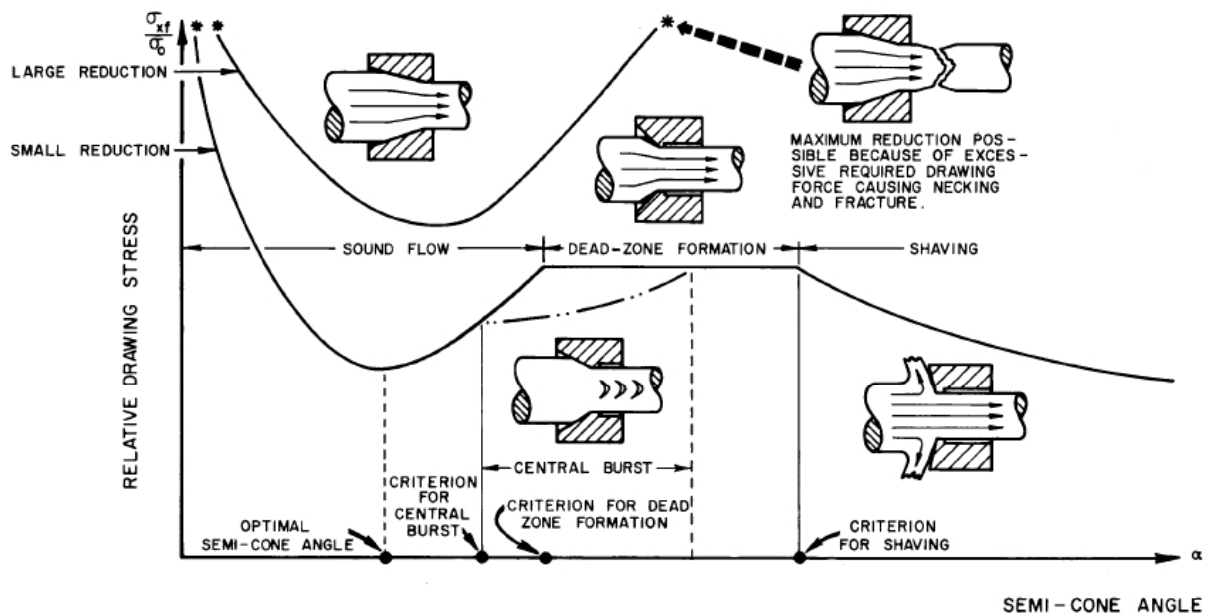


Figure 2.3 : Effet du demi-angle de travail de la filière sur l'écoulement du métal lors du tréfilage [217].  $\sigma_{xf}$  : contrainte de tréfilage,  $\sigma_0$  : contrainte d'écoulement.

Pour parer à ces problèmes, le jeu de filières a été adapté par l'ajout de filières intermédiaires lorsque la réduction de section pour une passe était supérieure à 15 % (tableau en annexe 1). Cela permet d'éviter les problèmes de rupture dus aux trop grandes forces de tréfilage. Selon Avitzur [217] on peut optimiser l'angle de filière pour que la force de tréfilage soit minimum (Figure 2.4). Cet angle peut être calculé grâce à la relation 2.2.

$$\alpha_{opt} = \left[ \frac{3}{2} \cdot \text{Ln} \left( \frac{R_0}{R_f} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

avec  $m$  le coefficient de friction et  $R_0$  et  $R_f$  les rayons des sections du fil avant et après tréfilage [217].

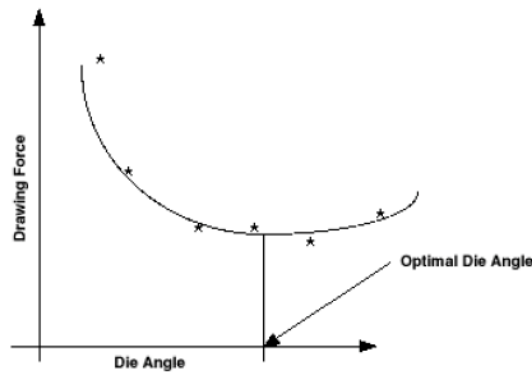


Figure 2.4 : Schéma de l'évolution de la force nécessaire à l'écoulement d'un métal lors du tréfilage (drawing force) en fonction du demi-angle de travail de la filière (die angle), sur lequel est indiquée la position de l'angle optimal de tréfilage (optimal die angle) [217].

Selon Wistreich [218] le coefficient de friction du cuivre, avec un lubrifiant de type sodium, est  $m=0,06$ . Avec le jeu de filières dont nous disposons l'angle,  $\alpha_{opt}$  devrait être compris entre  $3^\circ$  et  $5^\circ$  (demi-angle de travail). Mais l'angle de travail de nos filières est compris entre  $6^\circ$  et  $8^\circ$  (tableau annexe 1). L'écart avec l'angle optimal n'étant pas trop élevé, la tactique adoptée pour compenser les éventuelles pertes de matières dues aux ruptures par «central bursting» a été de démarrer avec trois fois plus de matière que nécessaire à l'étape 1.

### 3. Microstructure du composite au cours du procédé de fabrication.

La fabrication de la « cellule de base » du composite Cu-Fe permet d'obtenir un matériau avec une fraction volumique de 50 % de Fe- $\alpha$  dans la matrice de Cu-cfc. Au cours des ré-empilements successifs, cette fraction volumique va diminuer par l'ajout de tubes de cuivre. Contrairement à la ferrite les différents tubes de cuivre n'auront pas subis toutes les étapes de

tréfilage du procédé de mise en forme et présenteront donc des caractéristiques d'amincissements différentes (épaisseur du tube, taille de grains, ...). Il convient donc de les différencier par leur nomination. Pour cela nous utiliserons la dénomination de Thilly [157]. Le cuivre utilisé pour la fabrication de la « cellule de base » sera appelé Cu-0. Le tube de cuivre du premier ré-empilement (étape2) sera nommé Cu-1 et celui du dernier ré-empilement (étape 5) sera nommé Cu-4.

### a) Etape 1.

Sur la figure 2.5 on peut observer le composite de l'étape 1 avec sa structure concentrique. Le tube de cuivre à l'extérieur est moins épais que les autres éléments du composite. Au début, pour les gros diamètres de tréfilage, seul le tube extérieur en cuivre se déforme ce qui explique cette différence d'épaisseur. Ce phénomène entraîne un allongement précoce de ce tube de cuivre et donc une perte de matière.

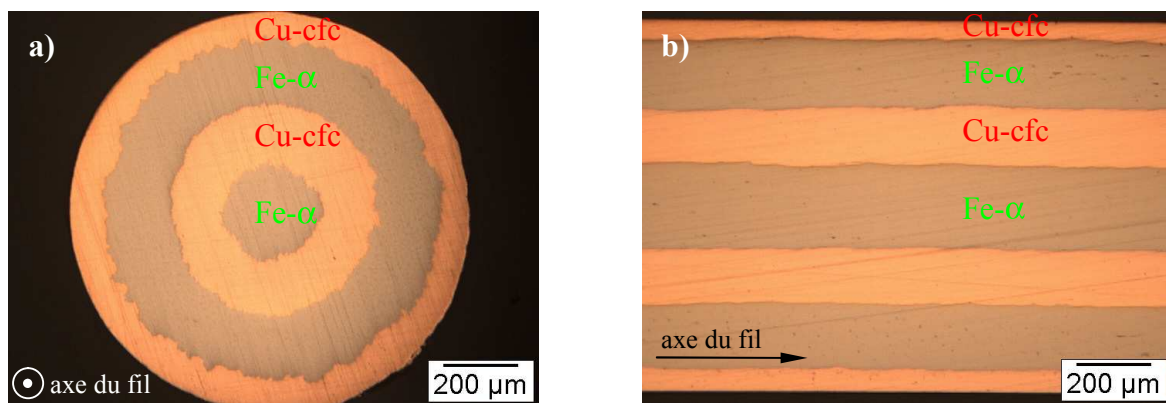


Figure 2.5 : Micrographies optiques de la « cellule de base » du composite Cu-Fe à l'étape 1, pour un diamètre 1 mm. Celle-ci est composée d'un empilement concentrique Fe- $\alpha$ /Cu-cfc/Fe- $\alpha$ /Cu-cfc. a) Vue de la section. b) Vue le long de l'axe de tréfilage.

### b) Etape 2.

Le premier ré-empilement (Figure 2.6-a) est composé de 85 « cellules de base » qui peuvent être facilement identifiées. On remarquera tout de même que, malgré l'aspect concentrique de ces « cellules de base », les interfaces entre la ferrite et le cuivre à la fin de l'étape 2 présentent un aspect fortement distordu (figure 2.6-b) qui se caractérise par la

formation de « bras » dont l'épaisseur est voisine du micron. Cette étape marque le début du «curling» qui engendre la formation de filaments de sections courbes à partir de filaments de sections circulaires (Chapitre 1 - partie 3).

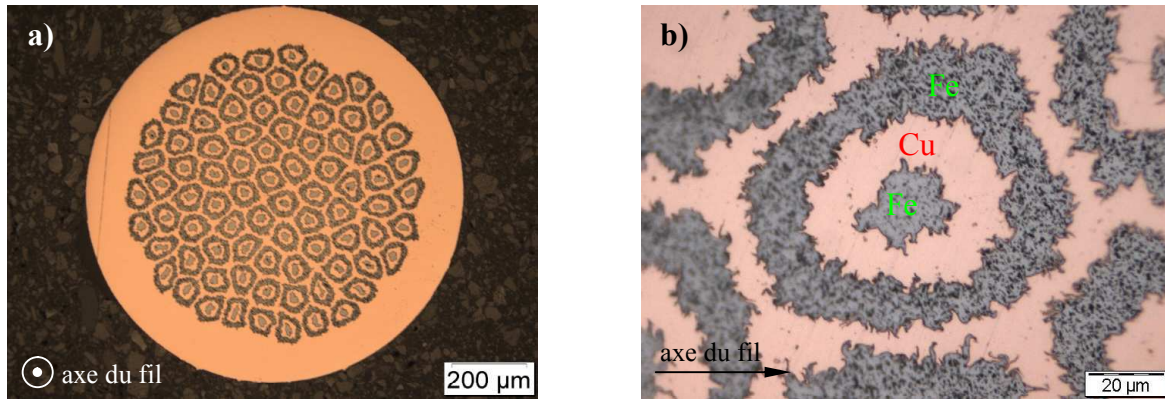


Figure 2.6 : Micrographies optiques du composite Cu-Fe à l'étape 2 pour un diamètre 1 mm. a) vue de la section avec les 85 « cellules de base » de l'étape 1. b) Détail d'une « cellule de base ».

### c) Etape 3.

Le second ré-empilement est fait de  $85^2$  « cellules de base ». Sur l'image MEB de la figure 2.7-a on retrouve l'une de ces « cellules de base » à la fin de l'étape 3, bien qu'il soit difficile de faire la distinction entre les différentes cellules. En effet l'évolution de la déformation de Fe- $\alpha$  par « curling » entraîne une forte distorsion de la morphologie de la « cellule de base ». On observe un amincissement local très important et la transformation de la tige centrale de Fe- $\alpha$  en rubans, transformation typique du « curling » (voir chapitre 1). En

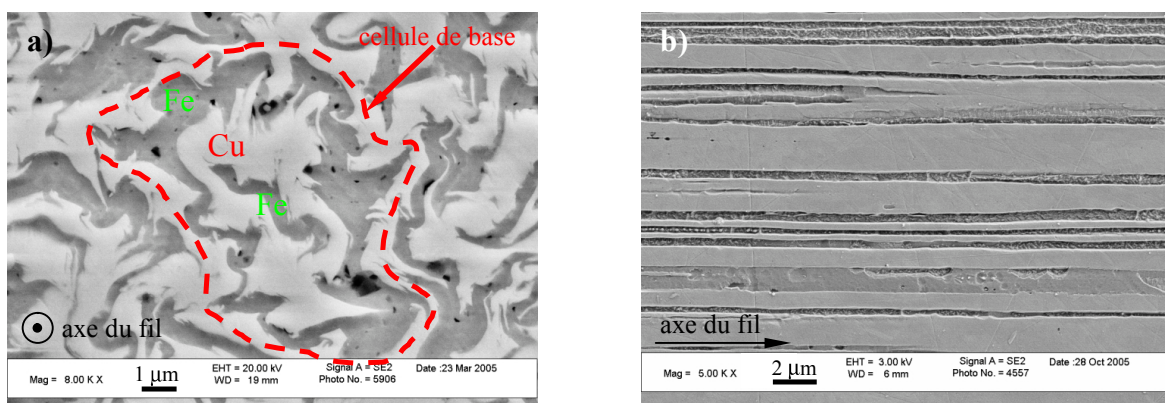


Figure 2.7 : Images MEB en électrons secondaires du composite en fin d'étape 3. Fe- $\alpha$  apparaît en sombre. a) Détail d'une « cellule de base ». b) Vue dans le sens longitudinal.



revanche, dans le sens longitudinal (figure 2.7-b) du fil, le composite conserve un aspect filamentaire continu.

#### d) Etape 4.

L'image MEB de la figure 2.8 a été réalisée dans la section du composite au troisième ré-empilement (étape 4) à un diamètre de tréfilage de 4,6 mm. Cet état correspond à la perte du motif de la «cellule de base» de l'étape 1. L'évolution de la déformation due Fe- $\alpha$  par curling a entraînée la formation de rubans courbes fortement allongés et difficile à dissocier.

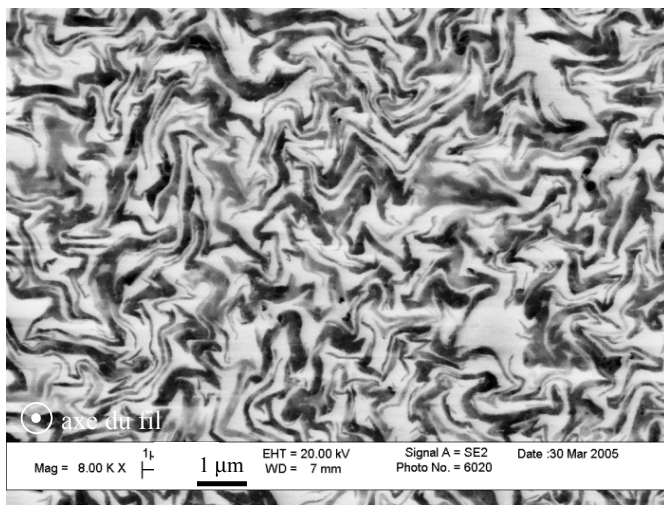


Figure 2.8 : Image MEB en électrons secondaires du composite à l'étape 4 pour un diamètre de tréfilage de 4,6 mm. Fe- $\alpha$  apparaît en sombre.

En effet sur l'image MEB de la figure 2.9-a on peut observer deux types de zones. La première est faite de filaments fortement amincis et dont l'épaisseur est d'environ 100 nm. Ce

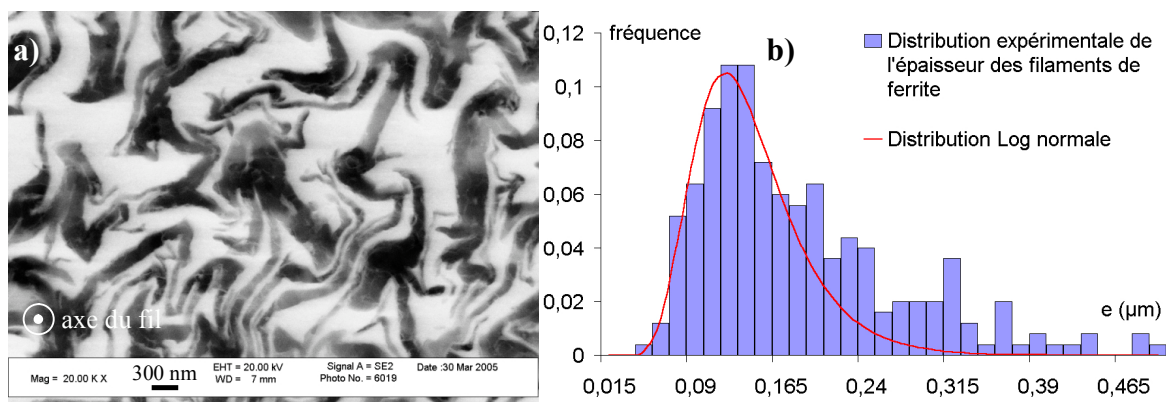


Figure 2.9 : a) Image MEB en électrons secondaires du composite à l'étape 4 pour un diamètre de tréfilage de 4,6 mm. Fe- $\alpha$  apparaît en sombre. b) Distribution de taille de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  de la figure 2.9-a.

type de zone représente la morphologie majoritaire de la ferrite. La seconde est faite de filaments plus épais (épaisseur supérieure à 200 nm). Ces zones aux filaments plus épais correspondent, comme le montre la figure 2.9-a, à la percolation de plusieurs filaments qui forment des zones plus grossières. Si on trace la distribution de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  à cet état du tréfilage (figure 2.9-b), on remarque que l'écart entre la distribution expérimentale et la distribution aléatoire (logarithme normale) est très marqué pour les épaisseurs supérieures à 200 nm (réalisée par pointage informatique sur un échantillon de 100 mesures). Cela correspond aux zones où les filaments de Fe- $\alpha$  ont percolés.

A la fin de l'étape 4 (diamètre 1 mm) on retrouve une distribution de filaments fortement courbes et allongés dans une matrice de cuivre (figure 2.10-a). L'épaisseur moyenne de ces filaments est de  $40 \pm 4$  nm. A ce stade du procédé de fabrication nous avons donc un nanocomposite Cu-Fe avec des filaments continus (figure 2.10-b). Le matériau étant sous la forme d'un fil de 1 mm de diamètre il faut effectuer un dernier empilement pour obtenir une barre de 8 mm de diamètre (nécessaire pour y prélever des pastilles de MET).

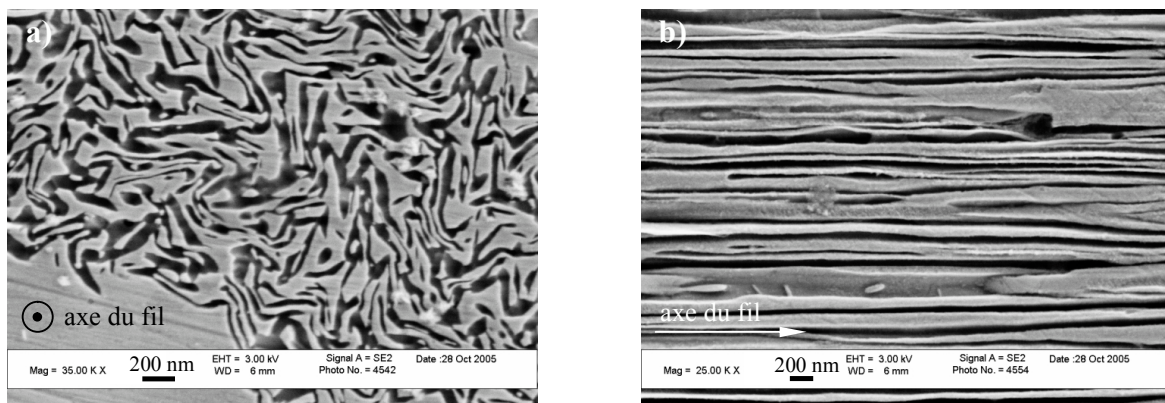


Figure 2.10 : Images MEB en électrons secondaires du composite en fin d'étape 4. Fe- $\alpha$  apparaît en sombre. a) Vue de la section. b) Vue dans le sens longitudinal.

### e) Etape 5.

Sur la figure 2.11-a on peut voir une image MEB de la microstructure final du nanocomposite Cu-Fe dans la section de la barre de 8 mm de diamètre (fin de l'étape 5).

On retrouve des filaments de ferrite fortement allongés, mais leur morphologie est différente de celle qu'ils ont à la fin de l'étape 4. Ils présentent un aspect plus globularisé que sur la figure 2.10-a. Cette globularisation des filaments peut être vue aussi dans la longueur du

nanocomposite (figure 2.11-b). Les filaments présentent des discontinuités et certaines parties sont globularisées (flèche de la figure 3.11-b). Cette globularisation est due aux traitements thermiques effectués au cours de l'étape 5. Les ruptures lors du tréfilage à l'étape 5 de la fabrication du nanocomposite Cu-Fe devenant trop fréquentes, deux traitements thermiques ont été appliqués (1 heure à 500 °C aux diamètres 11,1 mm et 9 mm), afin de poursuivre la déformation jusqu'à un diamètre de tréfilage de 8 mm. La globularisation des filaments de Fe- $\alpha$  est la conséquence de ces deux traitements thermiques (voir chapitre 1).

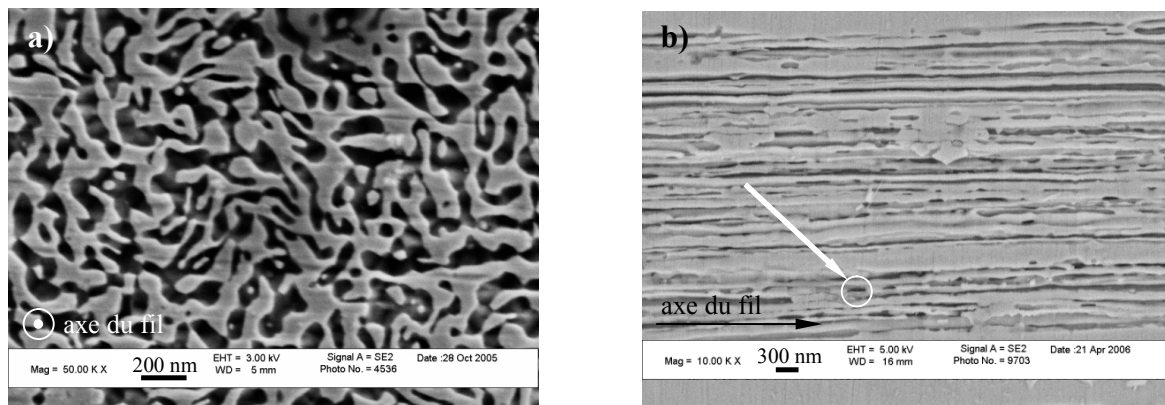


Figure 2.11 : Images MEB en électrons secondaires du nanocomposite en fin d'étape 5. Fe- $\alpha$  apparaît en sombre. a) Vue de la section. b) Vue dans le sens longitudinal.

L'effet de ces traitements thermiques peut être vu sur le diagramme de distribution de taille de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  (Figure 2.12). Cette distribution à la fin de l'étape 5 correspond bien à une distribution de type logarithme normale. Cela correspond à une homogénéisation de l'épaisseur des filaments de fer si l'on compare cette distribution à la

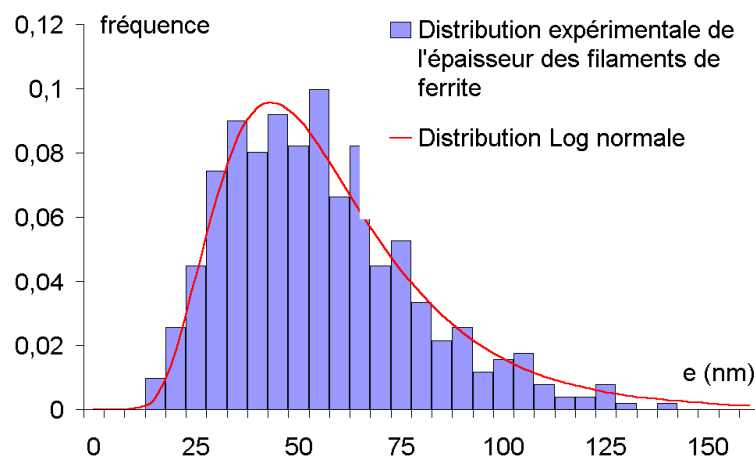


Figure 2.12 : Distribution de taille de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  en fin d'étape 5 comparée à une distribution de type logarithme normale.

distribution bimodale de la figure 2.9-a. La valeur moyenne de l'épaisseur des filaments est de  $53 \pm 4$  nm. Bien que cette valeur ait augmenté par rapport à la fin de l'étape 4 ( $40 \pm 4$  nm) à cause des traitements thermiques, elle reste néanmoins conforme à l'objectif fixé, qui était de descendre en dessous de 100 nm.

On peut suivre l'évolution de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  au cours des cinq étapes du procédé de fabrication du nanocomposite Cu-Fe sur la figure 2.13. En ordonné est reporté l'écart relatif entre les valeurs attendues de l'épaisseur (en considérant une variation isotrope des filaments) et les valeurs mesurées pour chaque étape de tréfilage. Les valeurs positives traduisent un retard de l'amincissement des filaments de ferrite sur la prédiction et les valeurs positives une avance. Pour les étapes 1 et 2 on observe un retard sur les prévisions. Cela est dû à la déformation préférentielle du tube de cuivre extérieur comme le montre la figure 2.5 du composite à l'étape 1. Grâce à l'apparition de rugosités à l'interface Cu-Fe à l'étape 2, le retard à l'amincissement est moins marqué. En revanche, pour les étapes 3 et 4, on observe un fort avancement dans la réduction de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$ . C'est l'apparition de la déformation par « curling » de la ferrite (amincissement de filaments dans une direction et allongement dans l'autre direction de la section du composite) qui entraîne cette accélération de la réduction d'épaisseur. Enfin l'étape 5 est caractérisée par une perte de l'avancement acquis aux étapes 3 et 4, de par les traitements thermiques évoqués précédemment. L'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  reste en dessous des prévisions.

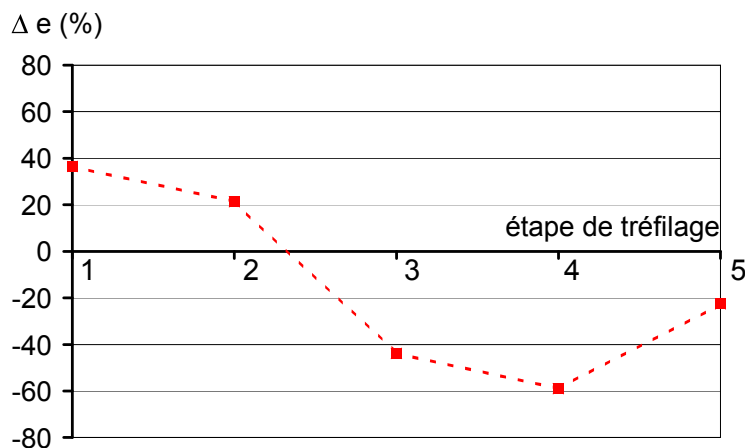


Figure 2.13 : Variation de l'écart à la théorie de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  pour les différentes étapes de tréfilage.

Un autre aspect caractéristique des composites multi-filamentaires, fabriqués par tréfilage et ré-empilements successifs, est l'existence de larges zones dépourvues de filaments de Fe- $\alpha$ . Ces zones correspondent aux différents tubes de cuivre utilisés pour les ré-empilements. Sur la figure 2.14 (image MEB du nanocomposite Cu-Fe à la fin de l'étape 5) on peut voir des zones denses en filaments de Fe- $\alpha$  avec du cuivre de type Cu-0 entourées par une gaine de cuivre de type Cu-1. Les zones riches en filaments de fer ont une fraction volumique de 50 % en Fe- $\alpha$ . Les ajouts de gaines de cuivre lors de chaque étape de tréfilage font tomber cette valeur à 12 % volumique à l'étape 5, si l'on tient compte de l'ensemble du nanocomposite.

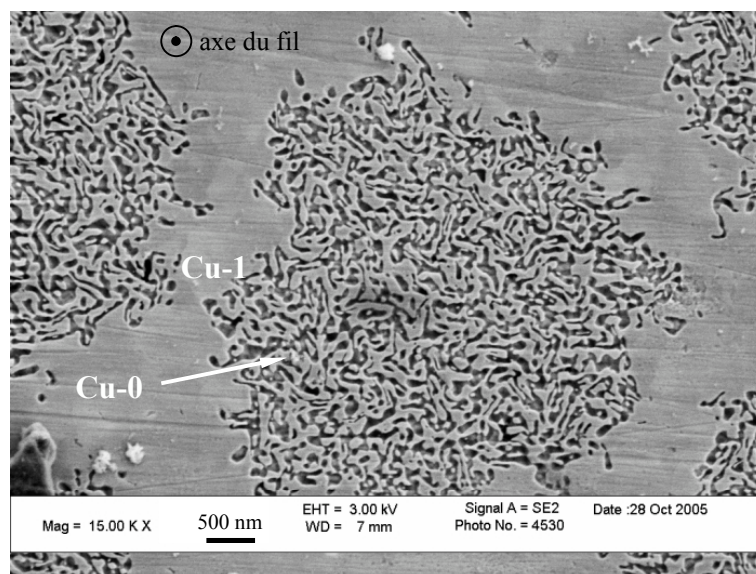


Figure 2.14 : Images MEB en électrons secondaires de la section du nanocomposite Cu-Fe en fin d'étape 5. Fe- $\alpha$  apparaît en sombre. Le cuivre est différencié par les nominations Cu-0 et Cu-1.

La microstructure de ce nanocomposite Cu-Fe est comparable à celle du composite Cu-Fe de Lévi [154], qui fut le premier à produire de tels matériaux par tréfilage et ré-empilements. Les filaments de Fe- $\alpha$  du composite de Lévi sont de sections courbes et allongées. La plus petite taille de filaments obtenue par Lévi était de 0,7 $\mu$ m de diamètre équivalent (diamètre des filaments si ceux-ci étaient de section circulaire). Compte tenu du facteur de forme de ces filaments dans la section du fil, l'épaisseur des filaments de ferrite était proche de 70 nm d'épaisseur. La taille de filaments atteinte lors de cette étude est donc inférieure à celle de Lévi. Il faut toute de fois noter que les caractéristiques du procédé de fabrication utilisé sont

différentes de celles utilisées par Lévi (plus de ré-empilements et des diamètres de tréfilage plus gros dans le cadre de cette étude).

#### 4. Caractérisation microstructurale du nanocomposite Cu-Fe.

La microstructure du nanocomposite Cu-Fe (morphologie, taille et texture des grains) a été caractérisée principalement par microscopie électronique en transmission. Les informations recueillies par cette caractérisation permettront de définir l'état initial du nanocomposite Cu-Fe avant qu'il soit soumis à une déformation plastique intense par HPT.

##### a) Morphologie des grains.

Sur la figure 2.15-a on peut voir une section du nanocomposite Cu-Fe en microscopie électronique à transmission (champ clair). On retrouve une microstructure composée de grains allongés et dont l'épaisseur moyenne est de  $53 \pm 4$  nm. Certaines zones présentent un amincissement très fort avec des filaments parallèles entre eux et d'une épaisseur inférieure à 20 nm (zone notée 1 de la figure 2.15-a). Le cliché de diffraction associé à cette image est typique de matériaux nanocristallins. Les anneaux de diffraction correspondent à une

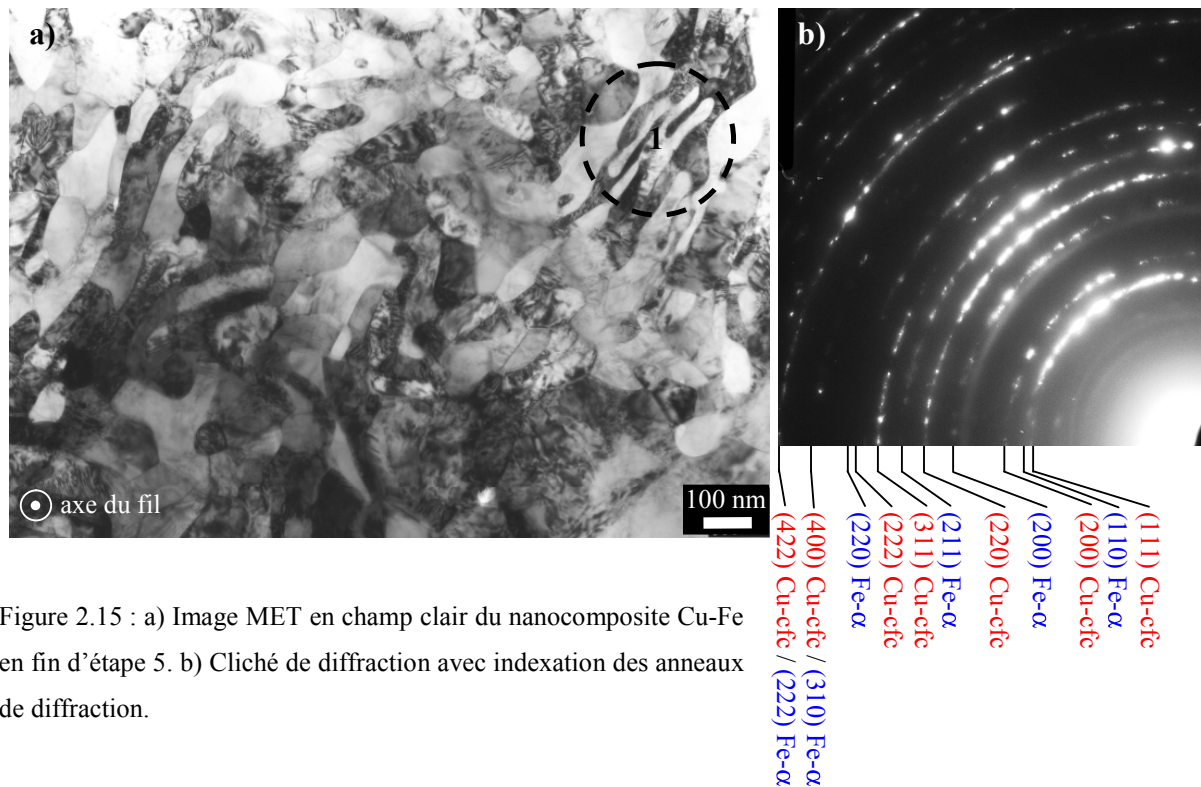


Figure 2.15 : a) Image MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en fin d'étape 5. b) Cliché de diffraction avec indexation des anneaux de diffraction.

répartition aléatoire de l'orientation des grains dans le plan de l'image. Tous les anneaux peuvent être associés à une diffraction de Cu-cfc ou de Fe- $\alpha$ .

Sur la figure 2.16-a (image MET en champ clair) l'effet des traitements thermiques de l'étape 5 est nettement visible. Certains grains sont de type globulaire (marqué 1). D'autres présentent des joints de grains triples avec des angles d'environ  $120^\circ$  (marqué 2) ce qui laisse penser à une germination de nouveaux grains aux anciens joints de grains au cours de la recristallisation due aux traitements thermiques.

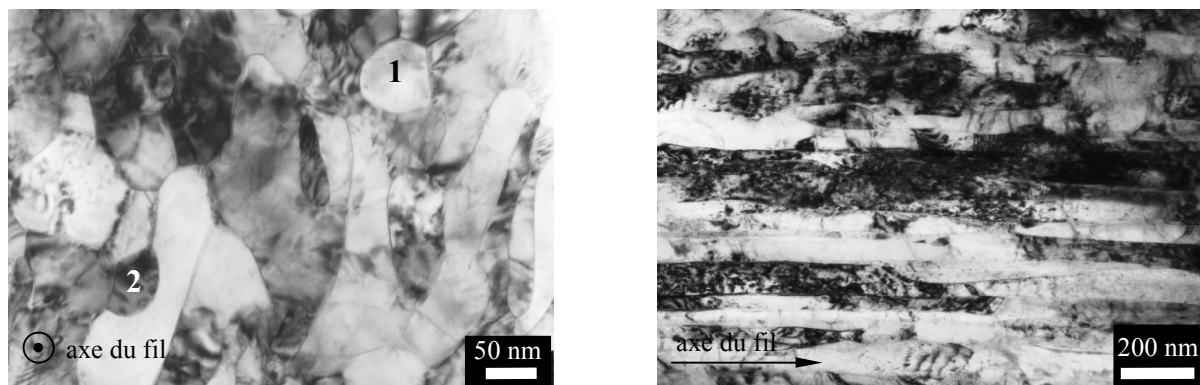


Figure 2.16 : Images MET en champ clair du composite Cu-Fe en fin d'étape 5. a) Vue de la section. Grain globularisé marqué 1 et joint de grains triple marqué 2. b) Vue dans le sens longitudinal.

Dans le sens longitudinal, le nanocomposite laisse apparaître sa structure filamentaire (Figure 2.16-b). L'effet des traitements thermiques n'est pas visible sur la continuité des filaments à cette échelle. Malgré les discontinuités des filaments observées en MEB (Figure 2.11-b) les domaines cristallographiques restent fortement allongés après les derniers traitements thermiques. Le nanocomposite Cu-Fe peut donc toujours être considéré comme un nanocomposite filamentaire, les traitements n'entraînant pas une globularisation excessive des filaments dans leur sens longitudinal.

### **b) Texture des grains en tréfilage.**

Sur le diagramme de diffraction des RX du nanocomposite en fin d'élaboration (Figure 2.17), on peut remarquer que seuls les pics de Cu-cfc et de Fe- $\alpha$  apparaissent. Le décapage des tubes de cuivre et des fils de composites ainsi que le nettoyage systématique de ces

éléments lors des différents ré-empilements ont donc permis de prévenir la pollution des échantillons (lubrifiant de tréfilage, oxydes formés par les traitements thermiques). On peut aussi remarquer que pour la ferrite seul le pic Fe- $\alpha$  (110) est visible et que les intensités des pics du cuivre ne correspondent pas aux intensités d'un cuivre poly-cristallin avec des orientations aléatoires de ses grains [167]. Le cuivre et la ferrite sont donc texturés par la déformation (voir chapitre 1). L'axe des filaments de ferrite dans les échantillons de diffraction des RX étant placé perpendiculairement à la platine de diffraction, les plans Cu-cfc (111) et Fe- $\alpha$  (110) se trouvent plus ou moins dans le plan de cette platine. On obtient donc une réponse préférentielle de ces plans sur le diagramme de diffraction des RX.

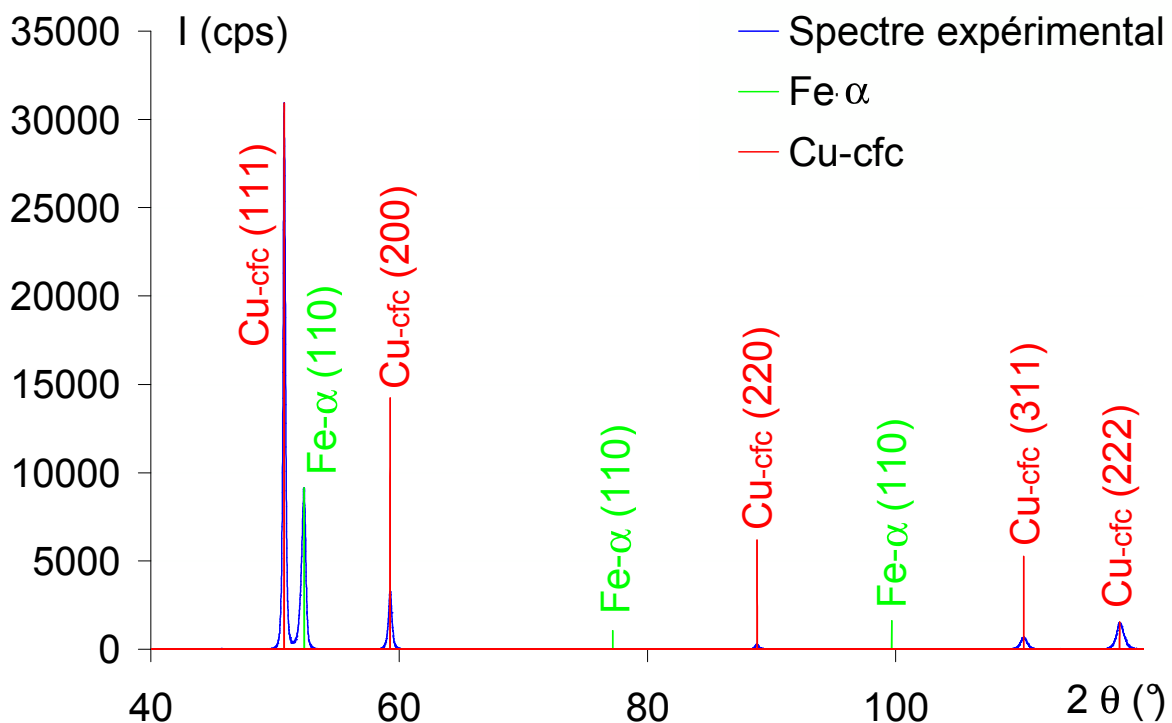


Figure 2.17 : Diagramme de diffraction des RX du nanocomposite Cu-Fe avec l'indexation des pics ainsi que les positions et les intensités théoriques des pics de Cu-cfc (rouge) et de Fe- $\alpha$  (vert).

Cette texture de tréfilage des phases en présence peut être observée en microscopie électronique à transmission, si on regarde les échantillons en vue longitudinal (faisceau d'électrons perpendiculaire à l'axe de tréfilage et donc parallèle aux plans Cu-cfc (111) et Fe- $\alpha$  (110)). La figure 2.18-a représente l'une de ces vues où l'on retrouve le caractère



filamentaire du nanocomposite Cu-Fe. Un champ sombre sur une tâche de diffraction  $\text{Fe-}\alpha$  (200) permet de révéler un filament de  $\text{Fe-}\alpha$  d'environ 50 nm d'épaisseur (Figure 2.18-a). Le cliché de diffraction ne présente plus une orientation aléatoire des grains, comme c'était le cas dans la section de l'échantillon. Sur la figure 2.18-c le cliché de diffraction est superposé avec une maille du réseau réciproque de  $\text{Fe-}\alpha$  en axe de zone  $[1-1\ 0]$  (axe de zone  $[-1\ 1\ 1]$  pour la figure 2.18-d). La direction  $(100)$  de  $\text{Fe-}\alpha$ , donnée par les réseaux réciproques en axe de zone  $[1-1\ 0]$  et  $[1-1\ 0]$ , est reportée sur le champ sombre de  $\text{Fe-}\alpha$  (Figure 2.18-b). Elles sont toutes les deux parallèles au filament de  $\text{Fe-}\alpha$  révélé par le champ sombre. En effet, lors du tréfilage de la ferrite, celle-ci se texture fortement selon les directions  $\langle 110 \rangle$  (voir chapitre 1), c'est à dire que ces directions se trouvent alignées avec l'axe de tréfilage  $[150]$ . On remarquera que les tâches du cliché de diffraction de la figure 2.18 sont étalées, ce qui est le résultat d'une faible désorientation des filaments avec l'axe de tréfilage.

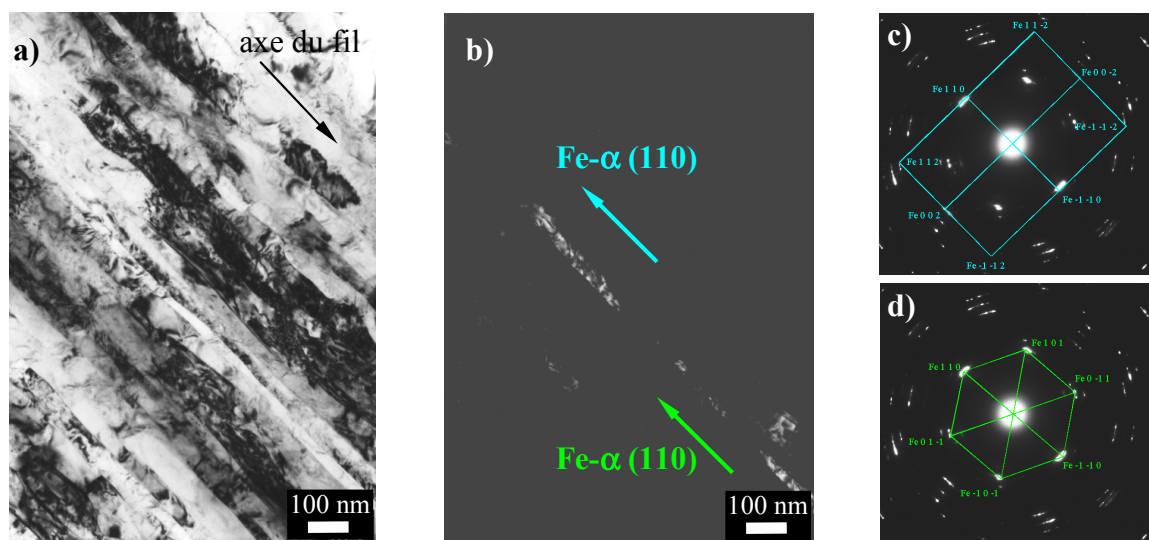


Figure 2.18 : a) Image MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en fin d'étape 5. b) Champ sombre sur une tâche  $\text{Fe-}\alpha$  (200) sur lequel sont indiquées les directions  $\text{Fe-}\alpha$  (110) et (100). c) et d) Clichés de diffraction superposés avec les mailles du réseau réciproque de  $\text{Fe-}\alpha$  en axe de zone  $[1-1\ 0]$  et  $[-1\ 1\ 1]$ .

On retrouve sur la figure 2.19-a la même image MET en champ clair que sur la figure 2.18-a. Le champ sombre (Figure 2.19-b) a été réalisé sur les tâches  $\text{Fe-}\alpha$  (110) et  $\text{Cu-cfc}$  (111) ( $d_{111}(\text{Cu-cfc})$  et  $d_{110}(\text{Fe-}\alpha)$  étant très proches, ces deux tâches ne peuvent pas être sélectionnées séparément avec les diaphragmes disponibles sur le JEOL 2000FX. Les clichés

de diffraction des figures 2.19-c et -d sont superposés avec une maille du réseau réciproque de Cu-cfc en axe de zone  $[-11\ 0]$  mais avec des orientations différentes par rapport à l'axe de zone. Les directions Cu-cfc (11-1) et Cu-cfc (111) sont reportées sur le champ sombre de la figure 2.19-b. Le cuivre révélé par le champ sombre est aligné selon les directions  $\langle 111 \rangle$ . Comme pour Fe- $\alpha$ , le cuivre se texture lors du tréfilage et prend une orientation préférentielle des directions  $\langle 111 \rangle$  selon l'axe de tréfilage. La conséquence de la texture de la ferrite et du cuivre en tréfilage est que, lors de leur co-déformation, les plans [111] de Cu et les plans [110] de Fe- $\alpha$  se trouvent perpendiculaires à l'axe de tréfilage et donc parallèles entre eux. L'écart paramétrique entre  $d_{111}(\text{Cu-cfc})$  et  $d_{110}(\text{Fe-}\alpha)$  est le plus petit écart pour ce système. Thilly a montré, pour un nanocomposite Cu-Nb, que les interfaces entre le cuivre et le niobium sont semi-cohérentes (Cu (111) et Nb (110)) après tréfilage [157]. On peut donc penser qu'il en est de même pour le système Cu-Fe, mais il faudrait le vérifier par MET haute résolution pour l'affirmer.

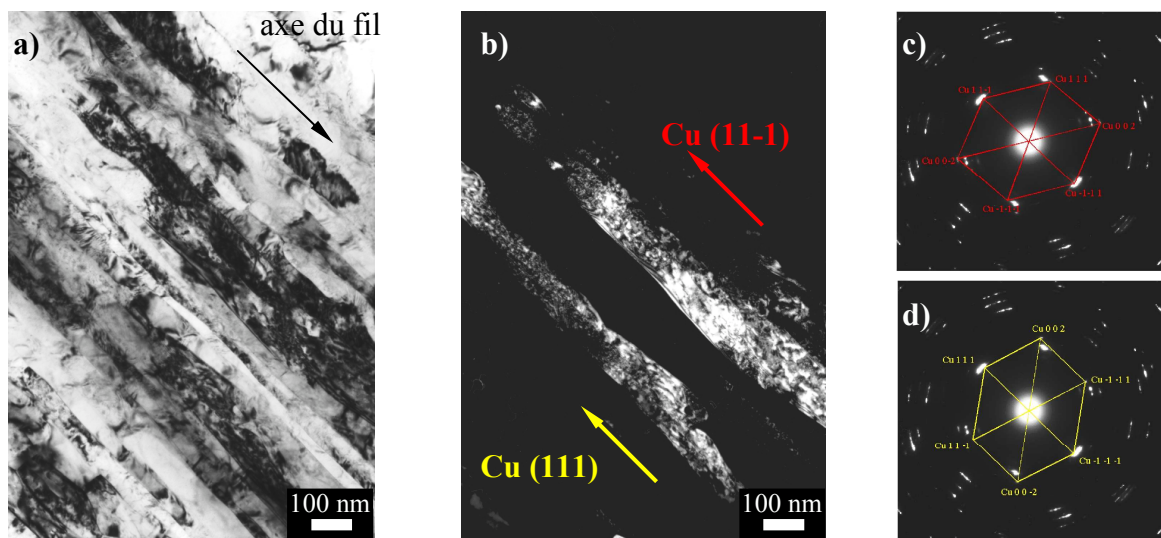


Figure 2.19 : a) Image MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en fin d'étape 5. b) Champ sombre sur les tâches Fe- $\alpha$  (110) et Cu-cfc (111) sur lequel sont indiquées les directions Cu-cfc (111) et (11-1). c) et d) Clichés de diffraction superposés avec les mailles du réseau réciproque de Cu-cfc en axe de zone  $[1-1\ 0]$  et  $[-1\ 1\ 1]$ .

### c) Tubes de cuivre.

Les zones sans filaments de Fe- $\alpha$  correspondent aux différents tubes de cuivre utilisés pour les ré-empilements. La texture de ces tubes de cuivre est de type Cu-cfc  $\langle 111 \rangle$ , mais on

trouve aussi des zones avec une texture  $\langle 200 \rangle$ . En effet sur la figure 2.20-a on peut voir un tube du cuivre de type Cu-1 (tube du premier ré-empilement, étape 2). On remarque qu'en se déformant ce cuivre a développé une structure en cellules de dislocations dont la taille est d'environ 200 nm. Le cliché de diffraction associé (Figure 2.20-b) confirme qu'il ne s'agit pas de joints de grains mais bien de cellules de dislocations puisque l'orientation cristallographique est identique pour toutes les cellules sélectionnées (axe de zone Cu-cfc  $\langle 200 \rangle$ ). Ces observations sont cohérentes avec celle de Vidal [167] faites sur le système Cu-Nb et Cu-Ta obtenus par tréfilage et ré-empilements.

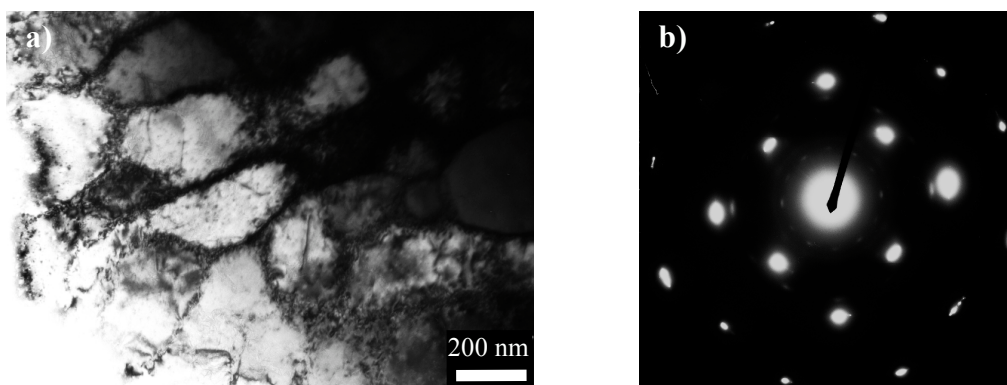


Figure 2.20 : a) Image MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en fin d'étape 5. Zone dépourvue de filaments de Fe- $\alpha$ . b) Cliché de diffraction indexé avec axe de zone Cu-cfc (200).

## **II. Déformation du nanocomposite Cu-Fe par HPT : les paramètres de déformation utilisés.**

Le nanocomposite Cu-Fe se trouve sous la forme d'une barre de diamètre 8 mm et d'une longueur de plusieurs dizaines de centimètres. Afin de soumettre ce matériau à une déformation plastique intense par HPT, des tranches sont prélevées sur le nanocomposite. On obtient alors des pastilles de HPT de diamètre 8 mm et d'une épaisseur  $e$  de 0,8 mm (Figure 2.21).

Les déformations par HPT ont été réalisées à la «Erich Schmid Institute of Materials Science» de Leoben (Autriche) en collaboration avec le Professeur Reinhard Pippan et Florian Wetscher.

Les échantillons de HPT sont placés entre les deux enclumes de la presse. Les filaments de Fe- $\alpha$ , qui se trouvaient alignés avec l'axe de tréfilage, sont désormais parallèles avec l'axe de torsion de la presse à HPT. Avant déformation, la surface des échantillons est traitée par grenailage. Cela permet d'éviter le glissement des pastilles de HPT lors de l'application du mouvement de torsion. La pression appliquée pour maintenir les pastilles de HPT entre les deux enclumes est de 6,2 GPa pour tous les essais réalisés dans le cadre de cette étude. Le mouvement de torsion est appliqué par l'enclume supérieure rotative, l'enclume inférieure de la presse étant fixe. Il est à noter que l'épaisseur des pastilles de HPT est réduite à 0,5 mm après déformation sous l'effet de la forte pression de maintien.

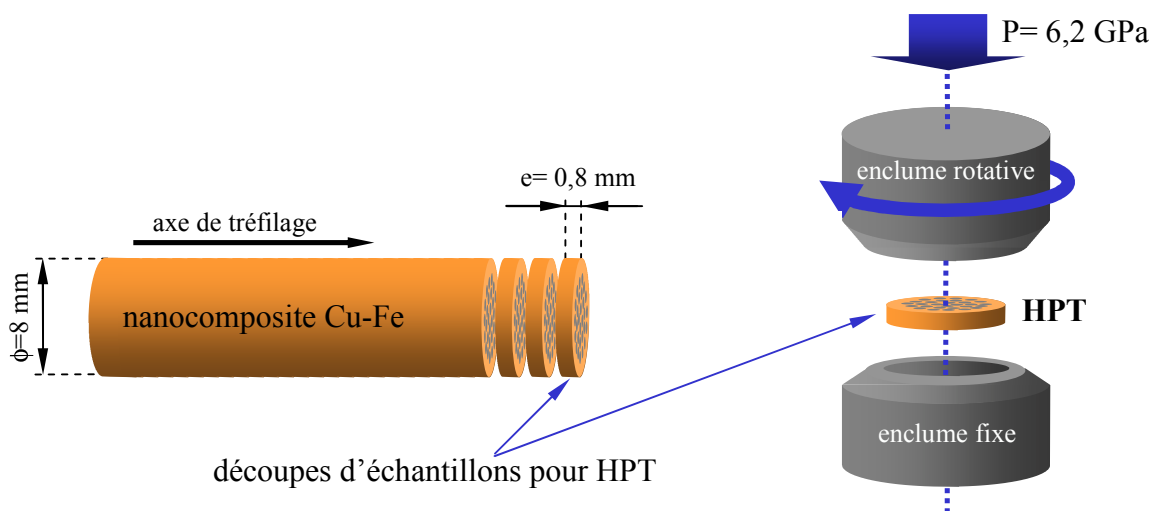


Figure 2.21 : a) Schéma du nanocomposite Cu-Fe et de la découpe des échantillons prélevés pour être déformés par HPT ; b) Schéma de principe du HPT avec le positionnement d'un échantillon prélevé sur le nanocomposite Cu-Fe avant application de la pression et déformation par rotation de l'enclume rotative.

L'étude menée par Sauvage [148, 149] sur la déformation d'un composite Cu-Fe par HPT avait montrée qu'un mélange Cu-Fe était possible pour cinq tours de HPT et une épaisseur de filaments de Fe- $\alpha$  voisine du micron. Au cours de cette étude nous nous attacherons à comprendre comment un tel mélange se forme. Pour cela nous allons tout d'abord déformer le

matériau par un faible nombre de tours N: 1 et 5 tours de HPT. Ensuite nous déformerons les échantillons pour un plus grand nombre de tours : 14 et 25 tours de HPT. Cela permettra de connaître l'influence du taux de déformation, qui est proportionnel à N, sur la formation d'une solution solide Cu-Fe.

Afin de comprendre comment se forme une solution solide Cu-Fe au cours d'une déformation plastique intense, d'autres paramètres que le nombre de tours ont été testés. La vitesse de rotation de l'enclume supérieure pouvant être modifiée, il est intéressant de réaliser des essais de HPT pour différentes vitesses de déformation. Deux vitesses de rotation ont été utilisées au cours de cette étude : 0,4 tr/mn et 0,04 tr/mn. Les deux vitesses de déformation utilisées sont donc de  $v=0,2 \text{ s}^{-1}$  et  $v=0,02 \text{ s}^{-1}$  (à 3 mm du centre de l'échantillon). L'ordre de grandeur qui sépare ces deux vitesses de déformation permettra d'évaluer l'effet du paramètre temps de déformation sur la formation de la solution solide Cu-Fe.

Le troisième paramètre de déformation à avoir été testé est la température de déformation. Les essais de HPT sont habituellement réalisés à température ambiante. Cependant il est possible de monter une chambre autour de la zone de déformation (entre les deux enclumes) dans laquelle on peut introduire un liquide. Des essais ont donc été réalisés avec une déformation se produisant dans de l'azote liquide. Les deux températures testées sont donc  $T=293 \text{ K}$  et  $T=77 \text{ K}$ .

Ces trois paramètres ont été couplés pour obtenir une large gamme d'échantillons et ainsi pouvoir découpler l'effet des différents paramètres de déformation choisis. Cependant certaines combinaisons n'ont pas été possibles, notamment les déformations à température de l'azote liquide pour les temps de déformation trop long, compte tenu des difficultés techniques qu'elles engendraient. On trouvera dans le tableau 2.3 les combinaisons de paramètres de déformation qui ont été mis en œuvre.

T (K)	vitesse de déformation ( $\text{s}^{-1}$ )	Nombre de tours			
		1	5	14	25
293	0,2	√	√	√	√
	0,02	√	√	√	√
77	0,2	√	√		√
	0,02				

Tableau 2.3 : Tableau des paramètres de déformation variables utilisés pour déformer les échantillons de HPT. Les cases grisées correspondent à des combinaisons de paramètres de déformation qui n'ont pas été testées.

## **Partie B: Techniques d'analyses et de caractérisation.**

### **Introduction**

Comme expliqué dans le chapitre I, les informations nécessaires à l'étude de la formation de solutions solides hors-équilibre peuvent être obtenues de façon complémentaire par des techniques d'analyses globales et microscopiques. Les techniques d'analyses globales permettent de fournir des informations qui concernent, si ce n'est l'ensemble de l'échantillon, au moins une très large partie de celui-ci et qui peut être considérée comme représentative de l'ensemble de l'échantillon. Cela permet d'évaluer globalement un paramètre caractéristique du matériau à étudier, comme la fraction volumique des différentes phases en présence. Les techniques d'analyses microscopiques permettent d'analyser des volumes beaucoup moins importants et qui ne sont donc pas toujours représentatifs de l'ensemble de l'échantillon. En revanche les informations fournies par ces analyses microscopiques expriment le plus souvent des inhomogénéités chimiques ou de microstructures invisibles pour les techniques d'analyses globales. Ce type de données est indispensable pour la compréhension des mécanismes de mélange entre éléments immiscibles.

Nous avons gardé cette classification pour décrire les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude. Seule une description approfondie de la spectroscopie Mössbauer, parmi les techniques d'analyses globales, et de la sonde atomique tomographique, parmi les techniques d'analyses microscopiques, sont présentées dans ce chapitre.

# **I. Techniques d'analyses globales.**

## **1. Les différentes techniques.**

Dans le cadre de cette étude, les techniques d'analyses globales mises en œuvre sont les suivantes :

Diffraction des rayons X : La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature et la structure cristallographique des phases présentes dans le matériau. Le montage utilisé est un montage classique du type  $\theta$ - $2\theta$  (BRUCKER D8). Cette technique d'analyse a été utilisée pour suivre l'évolution de la quantité de ferrite présente dans le nanocomposite après sa déformation par HPT ainsi que pour connaître l'évolution du paramètre de maille de Fe- $\alpha$  et de Cu-cfc.

Spectroscopie Mössbauer : La spectroscopie Mössbauer est une technique d'analyse qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement local des atomes de fer sondés. Nous nous attacherons à décrire les bases physiques sur lesquels reposent la spectroscopie Mössbauer ainsi qu'à décrire la technique en elle-même et le type de données recueillies. Nous citerons plus particulièrement les informations qui peuvent être obtenues sur les solutions solides.

Bien que les informations obtenues avec la spectroscopie Mössbauer soient locales, celle-ci est classée parmi les techniques d'analyses globales puisque les informations fournies sont une moyenne sur l'ensemble de l'échantillon.

Microdureté : Des tests de microdureté Vickers, réalisés à la surface de l'échantillon à l'aide d'un microduromètre BUEHLER micrometer 2003, permettent de déterminer rapidement l'effet de la déformation en HPT sur le nanocomposite initial. La déformation n'étant pas homogène sur l'ensemble des échantillons (dépendance de  $\varepsilon$  avec R), les essais de microdureté Vickers ont été réalisés dans la diagonale des pastilles de HPT et les valeurs obtenues classées en fonction de leurs positions sur la surface de l'échantillon.

## 2. La spectroscopie Mössbauer [219, 220].

La spectroscopie Mössbauer a été inventée par Rudolf Mössbauer en 1958. Cette technique d'analyse est basée sur le phénomène de résonance gamma nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbant, ce qui permet d'observer l'absorption sans recul de photons gamma dans les solides. La spectroscopie Mössbauer permet de sonder l'environnement local des atomes qu'elle affecte. C'est une technique de caractérisation non destructive qui donne des informations structurales et magnétiques sur le matériau étudié.

### a) Principe de la spectroscopie Mössbauer.

La résonance gamma nucléaire consiste en l'absorption par un noyau absorbant, Fe situé dans le matériau à étudié, d'un photon gamma émis par un noyau émetteur, la source. Lorsque le noyau émetteur passe d'un niveau énergétique excité (énergie  $E_0$ ) à un niveau énergétique inférieur (énergie  $E_f$ ), il émet un photon gamma. L'énergie de ce photon gamma est de  $E_0 = E_e - E_f$ . Un noyau absorbant identique au noyau émetteur peut alors absorber ce photon et passer à un état excité d'énergie  $E_0$  (Figure 2.22). La distribution spectrale des photons émis et absorbés est définie par une lorentzienne de largeur  $\Gamma$  (largeur naturelle du niveau nucléaire excité).

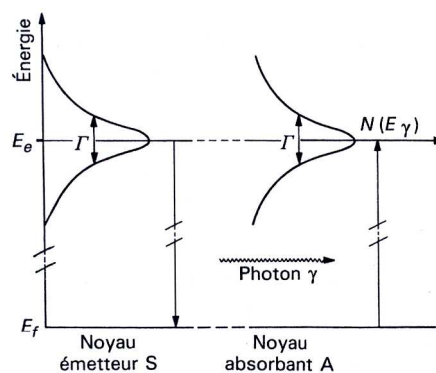


Figure 2.22 : Schéma des spectres d'émission et d'absorption (de largeur  $\Gamma$ ) d'un photon gamma caractéristique de la résonance gamma nucléaire qui consiste en l'absorption par un noyau absorbant A du photon gamma émis par le noyau émetteur S lors de sa désexcitation [220].

Dans le cas de l'absorption d'un photon gamma par un atome libre ou faiblement lié, le phénomène de résonance gamma nucléaire est perturbé par l'effet de recul du noyau associé à



l'émission ou l'absorption du photon gamma. L'énergie du photon émis par le noyau émetteur est alors de  $E_0 - E_r$  et l'énergie absorbée par le noyau absorbant est de  $E_0 + E_r$ , où  $E_r$  est l'énergie de recul. On peut voir sur la figure 2.23 que le phénomène de résonance entre le noyau émetteur et le noyau absorbant n'est alors plus possible puisque la largeur  $\Gamma$  de la lorentzienne des spectres d'émission et d'absorption n'est pas suffisante pour permettre un recouvrement. Seul l'agitation thermique permet un élargissement suffisant de ces spectres pour que le phénomène de résonance gamma nucléaire existe mais dans un domaine peu étendu (Figure 2.23).

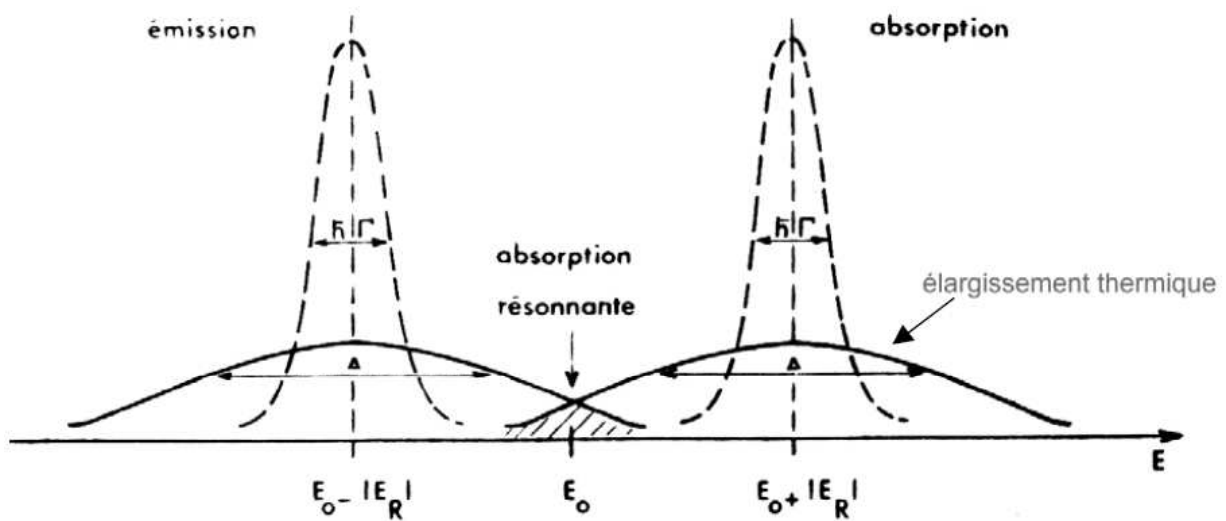


Figure 2.23 : Distributions spectrales en énergie pour l'émission et l'absorption d'un photon gamma pour des atomes libres. L'énergie de recul  $E_r$  empêche la superposition de ces deux spectres et donc le phénomène de résonance gamma nucléaire n'est pas observable. L'agitation thermique crée un élargissement et un faible domaine de recouvrement des spectres [219].

Dans le cas d'un solide, une fraction  $f$  des noyaux peuvent subir la transition due à l'émission ou l'absorption d'un photon gamma sans modification de l'état vibratoire du réseau, l'énergie de recul étant absorbée par l'ensemble du cristal. Les photons gamma émis ou absorbés ont alors une énergie de  $E_0 \pm \Gamma/2$ . Cette fraction  $f$  de noyau, appelée fraction de Lamb-Mössbauer, est définie comme étant (relation 2.3):

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle) \quad (2.3)$$

avec  $k$  le vecteur d'onde du rayonnement gamma et  $\langle x^2 \rangle$  l'amplitude quadratique moyenne de vibration de l'atome résonant.

Le facteur  $f$  diminue lorsque  $E_0$  augmente. La résonance n'est observée que pour des éléments ayant une transition entre l'état excité et l'état fondamental avec une énergie  $E_0$  inférieure à 100 keV.

La largeur naturelle du niveau nucléaire excité  $\Gamma$  associé à une énergie de 100 keV est de  $10^{-8}$  keV. La grande définition de ce rayonnement permet donc une grande sélectivité entre niveau d'énergie, ce qui permet d'étudier les interactions hyperfines.

### **b) Les interactions hyperfines.**

Les interactions hyperfines sont des perturbations des niveaux d'énergie nucléaire dues aux champs électriques et magnétiques créés par l'environnement d'un noyau dans la matière. Elles sont de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  keV. Compte tenu de la grande définition du rayonnement utilisé en spectroscopie Mössbauer, les interactions hyperfines peuvent être résolues par cette technique. Il existe trois types d'interactions hyperfines observables par spectroscopie Mössbauer : l'interaction monopolaire électrique, l'interaction quadripolaire électrique et l'interaction magnétique Zeeman. Pour le noyau  $^{57}\text{Fe}$ , les transitions nucléaires se font entre les niveaux nucléaires de spin  $I=1/2$  (état fondamental) et  $I=3/2$  (état excité).

L'interaction monopolaire électrique représente l'interaction entre la distribution de charge nucléaire, supposée sphérique, et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. Il résulte de cette interaction une différence d'énergie entre la raie d'émission et la raie d'absorption. Cette différence est appelée déplacement isomérique et est notée  $\delta$  (Figure 2.24-c). Cela permet d'obtenir des informations d'ordre chimique tel que l'état d'oxydation, la coordinence ou la valence.

L'interaction quadripolaire électrique représente l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique dû aux charges extérieures au noyau. Cette interaction hyperfine a pour effet la levée de la dégénérescence du niveau

nucléaire  $I=3/2$  en deux niveaux  $m=\pm 1/2$  et  $m=\pm 3/2$ . Il y a donc deux transitions possibles entre le niveau fondamental et les niveaux excités (Figure 2.24). Sur le spectre Mössbauer on observe alors un doublement de la raie d'absorption (Figure 2.24-b). L'écart entre ces deux raies est appelé séparation quadripolaire et est noté  $\Delta$ . Les informations fournies par cette interaction hyperfine concernent la symétrie de l'environnement et la structure locale des atomes sondés.

L'interaction magnétique Zeeman représente l'interaction entre le moment magnétique nucléaire du noyau ( $\mu$ ) et l'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique. Celle-ci est appelée induction magnétique hyperfine  $B_{hf}$ . Il résulte de cette interaction une levée complète de la dégénérescence des niveaux fondamentaux ( $I=1/2$ ) et excités ( $I=3/2$ ) avec six transitions possibles (Figure 2.24). Le spectre Mössbauer est donc constitué de six raies (Figure 2.24-c) et l'écart entre les deux raies extérieures ( $\Delta E_m$ ) permet de connaître  $B_{hf}$ . Cette interaction fournit des informations sur la structure magnétique de l'échantillon.

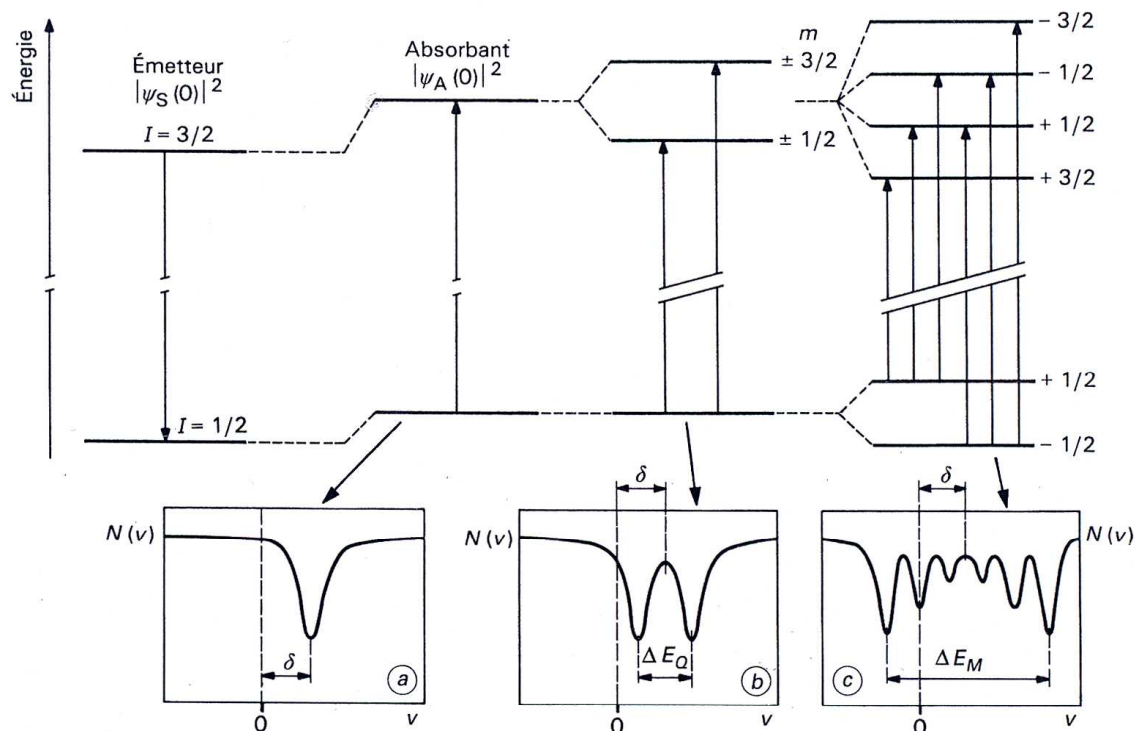


Figure 2.24 : Schéma des transitions entre les niveaux de spin  $I=1/2$  et  $I=3/2$  du noyau  $^{57}\text{Fe}$  et leurs dégénérescences en fonction du type d'interactions hyperfines : a) monopolaire électrique, b) quadripolaire électrique, c) magnétique Zeeman [219]. Chaque type d'interaction est illustré par un schéma des raies d'absorption.

### **c) Dispositif expérimental.**

#### **(i) Source d'émission des photons Mössbauer.**

En spectroscopie Mössbauer la source d'émission de photons gamma est une source radioactive contenant l'isotope Mössbauer dans un état excité. Pour sonder des atomes de fer, la source utilisée est composée de l'isotope radioactif  $^{57}\text{Co}$ . La transformation d'un noyau  $^{57}\text{Co}$  en  $^{57}\text{Fe}$  se fait par capture d'un électron K. L'émission des photons Mössbauer se produit par désexcitation du  $^{57}\text{Fe}$  entre le niveau nucléaire excité ( $I=3/2$ ) et le niveau fondamental ( $I=1/2$ ). L'énergie de ces photons est de 14,4 keV. Afin de sonder tous les niveaux d'énergie présents dans l'échantillon (levée de dégénérescence et translation des niveaux nucléaires), il faut modifier l'énergie du rayonnement de photons gamma de la source. Cela se fait par effet Doppler en déplaçant la source à une vitesse relative  $v$  (en  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) par rapport à l'absorbant. Les énergies sont donc exprimées en unité de vitesse et sont de l'ordre de quelque  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### **(ii) Montage utilisé.**

Il existe plusieurs types de montage pour la spectroscopie Mössbauer, notamment les montages en transmission ou en réflexion. Compte tenu de l'épaisseur des échantillons de HPT (0,8 mm) le montage choisi est un montage en réflexion afin d'éviter une préparation des échantillons par amincissement. En effet les épaisseurs classiques des échantillons pour réaliser un montage en transmission sont comprises entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ , selon la nature de l'échantillon. Au delà de ces épaisseurs l'absorption non résonnante des photons gamma émis par la source devient trop importante [220].

La spectroscopie Mössbauer par réflexion consiste à capter les électrons émis par l'échantillon absorbant lors de la désexcitation des isotopes Mössbauer. Du fait de la nature du rayonnement analysé dans cette configuration, seulement la couche superficielle de l'échantillon est analysée (les 100 premiers nanomètres). Cette méthode est appelée CEMS (Conversion electron Mössbauer spectroscopy). L'échantillon est placé dans l'enceinte du détecteur qui est un compteur à flux gazeux.

#### d) Données exploitées en spectroscopie Mössbauer.

Les spectres Mössbauer obtenus (Figure 2.25) représentent l'intensité relative du signal en fonction de la vitesse de déplacement de la source en  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (caractéristique de l'énergie des photons gamma émis). Pour connaître le type de structure et l'environnement des atomes de Fe présent dans l'échantillon, il faut être capable de connaître les paramètres hyperfins (décrits précédemment) qui sont caractéristiques de l'environnement des atomes de Fe. Cela peut se faire par l'ajustement de spectres théoriques sur le spectre expérimental à l'aide du logiciel Mosfit développé au sein du laboratoire par Jean Juraszek, ce qui a été fait au cours de cette étude par Jean-Marie LeBreton. Les données issues de ce spectre théorique ( $B_{\text{hf}}$ ,  $\delta$ ,  $\Delta$ ) permettent donc d'identifier la structure dans laquelle se trouvent les atomes de fer, lorsque les paramètres hyperfins ce celle-ci sont connus. Plusieurs contributions peuvent être identifiées en même temps, lorsque les atomes de fer se trouvent dans différents environnements, et leurs intensités relatives sont données en pourcentage de contribution au spectre.

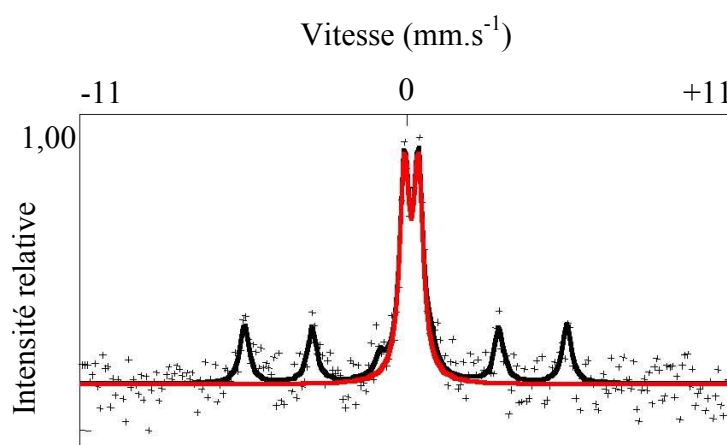


Figure 2.25 : Spectre Mössbauer expérimental (croix noires) en réflexion par la technique CEMS ajusté avec deux contributions : un doublet (en rouge) et un sextupet (en noir).

Il faut noter que la précision des mesures dépend du temps de comptage. Plus le temps de comptage est long et moins le bruit de fond interfère avec les mesures d'intensités des différentes contributions du spectre. L'ajustement des spectres est alors plus précis. Le temps de comptage dépend de l'activité de la source utilisée et de la proportion d'isotopes

Mössbauer présent dans l'échantillon, donc dans notre cas de la quantité d'atomes de fer dans la pastille de HPT.

**(i) Signal de la ferrite.**

Pour la fabrication du nanocomposite Cu-Fe, on utilise du fer pur (99,95 %). A température ambiante, la structure cristallographique du fer est cubique centré. Il s'agit d'une phase ferromagnétique. Les moments magnétiques des atomes de fer étant bloqués, les noyaux de fer sont soumis à un champ magnétique hyperfin de 33,0 T caractéristique de la ferrite [63]. Le spectre Mössbauer est donc un sextuplet de raies d'absorption (sextuplet magnétique) comme il a été expliqué précédemment.

**(ii) Signal du fer en solution solide.**

Comme il a été montré par broyage de poudres, la déformation plastique intense de Cu-cfc et de Fe- $\alpha$  peut entraîner la formation d'une solution solide de fer dans le cuivre. Dans cette configuration les moments magnétiques des atomes de fer peuvent fluctuer librement et le champ moyen ressenti par les noyaux de fer et donc nul. Cette phase est donc paramagnétique et se caractérise par un doublet sur le spectre Mössbauer (doublet paramagnétique) [34].

**(iii) Signal de l'austénite.**

La transformation de Fe- $\alpha$  en Fe- $\gamma$  a déjà été observée lors de la déformation de perlite par HPT mais aussi en lors du broyage de poudres Cu-Fe [34]. Dans cette structure cristallographique (cfc) le fer est paramagnétique à température ambiante. L'austénite est caractérisée en spectroscopie Mössbauer par un singulet paramagnétique [34].

## **II. Techniques d'analyses microscopiques.**

### **1. Les différentes techniques.**

Dans le cadre de cette étude, les techniques d'analyses microscopiques mises en œuvre sont les suivantes :

Microscopie optique et microscopie électronique à balayage : Afin de caractériser la microstructure du nanocomposite Cu-Fe avant et après torsion sous pression intense à l'échelle micrométrique, nous avons utilisé la microscopie optique (OLYMPUS BX51M) et la microscopie électronique à balayage (LEO FE 1530). Ces techniques permettent d'obtenir des informations sur l'épaisseur et la morphologie des filaments de Fe- $\alpha$  dans le nanocomposite Cu-Fe avant et après déformation par HPT. Les détails de la préparation des échantillons observés à l'aide de ces deux techniques de microscopie, ainsi que les conditions d'observations, se trouvent en annexe 2.

Microscopie électronique en transmission : La microscopie électronique en transmission (MET : JEOL 2000 FX II) a été utilisée pour caractériser la microstructure du nanocomposite Cu-Fe avant et après torsion sous pression intense. Cette technique permet de mesurer avec précision les faibles tailles de grains mais aussi d'observer les défauts cristallographiques présents dans le matériau tels que les joints de grains ou les dislocations, qui sont des défauts caractéristiques des matériaux métalliques déformés. Le MET utilisé étant équipé d'un détecteur EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis), des informations de type chimique couplées aux informations microstructurales permettent de révéler les variations de compositions des échantillons à des échelles de l'ordre de la centaine de nanomètres (taille de sonde minimum du MET JEOL 2000 FX II). Les détails de la préparation des échantillons observés à l'aide de cette technique ainsi que les conditions d'observation se trouvent en annexe 2.

Sonde atomique tomographique : La dernière technique d'analyse microscopique utilisée est la sonde atomique tomographique ou TAP (Tomographic Atom Probe). Cette technique a été largement utilisée au cours de ce travail et nécessite de ce fait une description plus détaillée. Après une vue des principes physiques de cette technique, nous verrons quels types de données elle permet d'obtenir ainsi que l'exploitation des résultats qu'il est possible de faire dans le cadre plus spécifique de cette étude. Les détails de la préparation des

échantillons analysés à l'aide de cette technique ainsi que les conditions d'analyse se trouvent en annexe 3 et 4.

## **2. La sonde atomique tomographique.**

### **a) Principe de la technique.**

La sonde atomique tomographique mise au point à Rouen au Groupe de Physique des Matériaux [221, 222] est une amélioration de la sonde atomique inventée par Müller en 1968 [223]. Cette technique d'analyse est basée sur le phénomène d'évaporation par effet de champ [224]. Ce phénomène se produit lorsqu'un atome d'une surface conductrice est soumis à un fort champ électrique. Le champ électrique nécessaire à l'évaporation par effet de champ est de quelques dizaines de  $V.nm^{-1}$ . C'est le champ d'évaporation  $E_{evap}$ . Pour obtenir de tels champs à la surface d'un échantillon métallique, celui-ci est préparé sous la forme d'une pointe dont le rayon de courbure  $R$  est de quelques dizaines de nanomètres. Un potentiel électrique  $V$ , de quelques kilovolts, est appliqué à cette pointe pour produire un champ électrique à sa surface. La relation 2.4, qui nous donne la valeur du champ électrique  $E$  au voisinage de la pointe en fonction de  $R$  et de  $V$ , montre que le champ électrique généré à sa surface devient suffisant pour évaporer un atome de la pointe lorsque le rayon de l'apex de celle-ci est de quelques dizaines de nanomètres.

$$E = \frac{V}{\beta.R} \quad (2.4)$$

avec  $\beta$  le facteur de forme qui dépend de la forme de la pointe et varie entre 2 et 8 [225].

### **b) Dispositif expérimental.**

Sur la figure 2.26, on peut voir le schéma de principe de la sonde atomique tomographique (TAP).



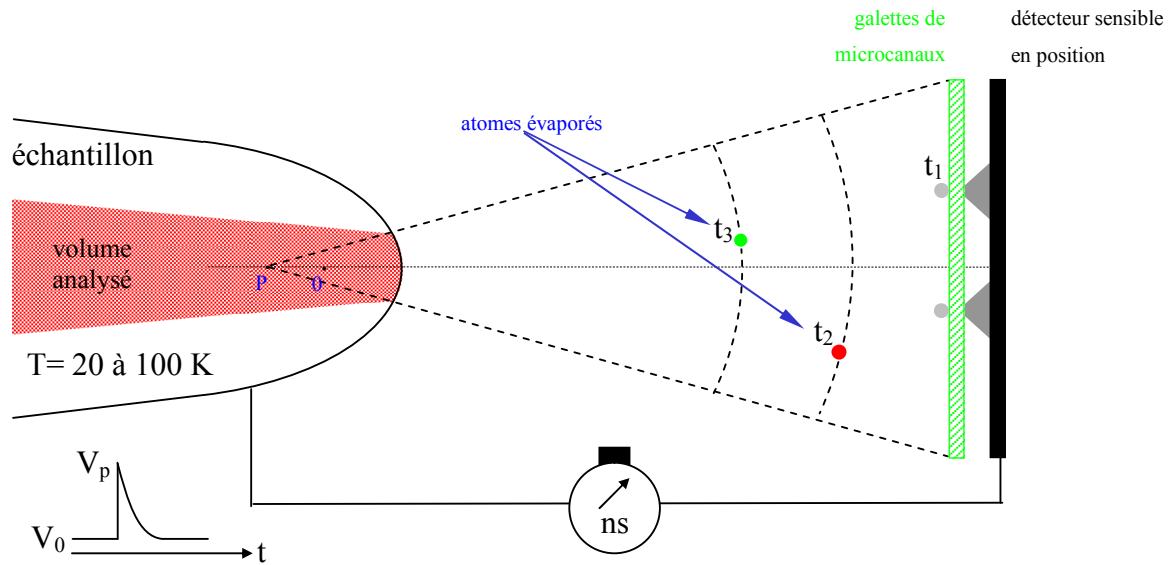


Figure 2.26 : Schéma de principe de la sonde atomique tomographique.

L'échantillon métallique, qui a été préparé sous la forme d'une pointe à extrémité nanométrique, est porté à une température de quelques dizaines de Kelvin, afin de limiter l'agitation thermique, dans une enceinte sous ultra-vide ( $P=10^{-8}$  à  $10^{-9}$  Pa). En appliquant un potentiel électrique suffisant sur la pointe (quelques kV), les atomes sont évaporés par effet de champ et accélérés radialement vers un détecteur. Cela permet d'évaporer, atome après atome, un certain volume de la pointe (quelques dizaines de nanomètres de côté pour quelques centaines de nanomètres de profondeur) et de l'analyser. En effet nous allons voir que grâce à cette technique il est possible de connaître la nature chimique des atomes évaporés de la pointe ainsi que leurs positions dans le volume analysé.

Un atome ionisé a une énergie qui dépend du potentiel d'évaporation  $V$  (potentiel appliqué à la pointe lors de l'évaporation) et de son nombre de charge  $n$  (nombre de fois que l'atome est ionisé). Cela s'exprime par la relation 2.5 :

$$E = n.e.V \quad (2.5)$$

avec  $e$  la charge de l'électron.

Cette énergie est totalement transférée en énergie cinétique et, si l'on néglige la phase d'accélération de l'ion, on peut écrire la conservation de l'énergie sous la forme suivante :

$$\frac{1}{2} M.v^2 = n.e.V \quad (2.6)$$

avec M la masse de l'atome évaporé et v sa vitesse.

Le rapport masse sur charge (M/n) peut ainsi être déterminé à partir de la relation 2.6 pour identifier la nature chimique des ions détectés (relation 2.7).

$$\frac{M}{n} = 2.n.e.V.\left(\frac{t_v^2}{L^2}\right) \quad (2.7)$$

avec  $t_v$  le temps de vol de l'ion et L la distance de vol de l'ion (distance entre la pointe et le détecteur qui reste fixe au cours de l'analyse).

Pour calculer le rapport M/n (exprimé en unité de masse atomique ou u.m.a.), il faut donc connaître le temps de vol  $t_v$  des ions. Pour cela les atomes sont évaporés de l'échantillon en superposant des impulsions  $V_p$  au potentiel continu  $V_0$  appliqué sur la pointe. Le temps de vol des ions est mesuré entre l'impulsion et l'impact sur le détecteur.

Pour déterminer la position de l'atome évaporé dans le volume analysé, la sonde atomique tomographique est munie d'un détecteur sensible en position [226]. Ce détecteur est composé d'un système d'amplification du signal (galettes de microcanaux ou MCP : multi-channel plates) et d'une multi-anode [222]. Il est alors possible de reconstruire le volume analysé en trois dimensions par assemblage des différentes couches d'atomes évaporées, la projection des ions sur le détecteur étant quasi stéréographique [221, 222].

### c) Mise en place des impulsions.

Le potentiel continu  $V_0$  appliqué à la pointe est fixé à une valeur inférieure à celle nécessaire à l'évaporation par effet de champ des atomes de la surface de l'échantillon. Les impulsions  $V_p$ , qui sont superposées à  $V_0$ , permettent d'atteindre le champ d'évaporation. Les atomes sont donc ionisés au moment auquel est appliquée l'impulsion, ce qui permet de connaître l'instant de leurs départs de la pointe. Il existe deux types d'impulsions utilisés au Groupe de Physique des Matériaux: les impulsions électriques et les impulsions lasers. La

sonde atomique tomographique utilisée au cours de ce travail permet de passer des impulsions électriques aux impulsions lasers et ainsi de comparer les résultats obtenus par ces deux modes d'analyse.

Les impulsions électriques sont appliquées par l'intermédiaire d'un anneau placé devant la pointe. Des impulsions électriques sont appliquées à cet anneau et transmises par couplage à la pointe. Le couplage entre la pointe et l'anneau étant connu (la hauteur des impulsions transmises à la pointe représente environ 50 % de la hauteur des impulsions appliquées à l'anneau), il est possible de régler la fraction d'impulsion (rapport de proportionnalité entre la potentiel continu et la hauteur des impulsions) qui est le plus souvent voisine de 20 %. L'expérience a montré que l'analyse des matériaux ayant subi une déformation plastique intense étaient souvent difficile à cause d'une rupture rapide de l'échantillon sous la contrainte engendrée par les impulsions électriques.

Les travaux récents réalisés au sein de l'équipe d'instrumentation du GPM [227-230] ont permis de mettre en évidence la possibilité d'évaporer des atomes d'un échantillon de sonde atomique à l'aide d'impulsions lasers. Un potentiel continu est appliqué sur la pointe et les impulsions nécessaires à l'évaporation des atomes de la pointe sont fournies par un laser femto-seconde. La pointe se trouvant sur le chemin du faisceau laser, l'apex de celle-ci se trouve directement illuminé par le faisceau. Il a été montré que lorsqu'un échantillon sous forme de pointe est éclairé par un laser femto-seconde, un champ électrique intense est généré à la surface de la pointe par un phénomène d'optique non linéaire dit de redressement optique [227]. Le champ électrique généré est supérieur à quelques  $V.\text{\AA}^{-1}$  ce qui est suffisant pour provoquer l'évaporation par effet de champ. Cependant il est à noter que l'effet de l'illumination laser de la pointe pourrait aussi engendrer un échauffement de celle-ci et provoquer une évaporation thermiquement assistée. Bien qu'il semble que l'échauffement de la pointe soit limité [230], nous verrons lors de la présentation des résultats en comparant les analyses obtenues en mode électrique et en mode laser si cela a un effet important sur les données.

La durée pendant laquelle l'échantillon est soumis à la contrainte du champ électrique impulsionnel étant plus courte avec les impulsions lasers (de l'ordre de  $10^{-4}$  nanosecondes) qu'avec les impulsions électriques classiques (de l'ordre de quelques nanosecondes). La durée de l'impulsion laser est si brève qu'elle n'agit pas comme contrainte sur l'échantillon. En revanche avec des impulsions électriques classiques l'échantillon est soumis à un effet de fatigue sous l'action d'une contrainte cyclique. Les ruptures sont donc plus fréquentes avec ce

type d'impulsions. C'est pourquoi il est alors possible d'analyser en mode laser des matériaux réputés fragiles avec des impulsions électriques [227].

Les conditions d'analyse en mode impulsions lasers et en mode impulsions électriques sont données en annexe 4.

Les données recueillies après une analyse en sonde atomique tomographique se présentent sous la forme d'un spectre de masse associé à un volume d'analyse reconstruit en trois dimensions, dans lequel se trouvent positionnés tous les ions détectés.

#### d) Spectres de masse.

Le spectre de masse permet de visualiser la quantité d'atomes évaporés lors d'une analyse en sonde atomique tomographique en fonction du rapport M/n. On peut voir la figure 2.27 les spectres de masse d'échantillons de Cu-Fe ayant subi une forte déformation par HPT (25 tours).

Les deux isotopes du cuivre sont présent avec des pics à 63 et 65 u.m.a. qui correspondent aux atomes de cuivre ionisés une fois ( $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{65}\text{Cu}^+$ ), mais aussi des pics à 31,5 et 32,5 u.m.a. qui correspondent aux atomes de cuivre ionisés deux fois ( $^{63}\text{Cu}^{2+}$ ,  $^{65}\text{Cu}^{2+}$ ). Pour le fer il existe quatre isotopes :  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{58}\text{Fe}$ . Seuls les trois premiers sont observés sur les spectres de masse à cause de la faible abondance naturelle de l'isotope  $^{58}\text{Fe}$  (0,3 %). On observe donc des pics à 27, 28 et 28,5 u.m.a. ( $^{54}\text{Fe}^{2+}$ ,  $^{56}\text{Fe}^{2+}$  et  $^{57}\text{Fe}^{2+}$ ). Les pics à 54, 56 et 57 u.m.a. ( $^{54}\text{Fe}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^{2+}$  et  $^{57}\text{Fe}^+$ ) sont rarement présents.

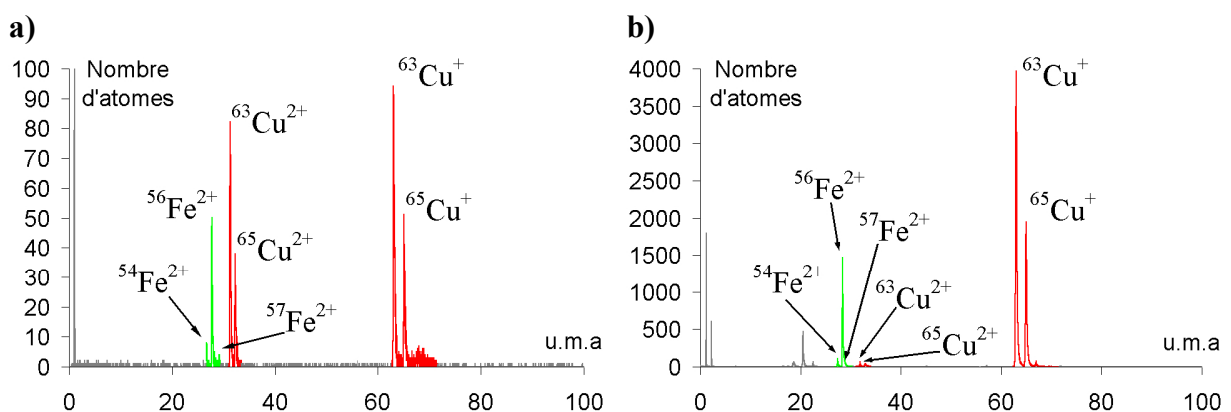


Figure 2.27 : Spectres de masse du système Cu-Fe déformé par HPT (25 tours) obtenus avec des impulsions électriques (a) et des impulsions lasers (b).

D'autres espèces chimiques sont ionisées lors d'une analyse en sonde atomique tomographique et notamment les molécules de H<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O présentent dans l'enceinte. Cela se manifeste par des pics à 1 et 2 u.m.a. pour le H<sup>+</sup> et H<sub>2</sub><sup>+</sup> et des pics à 18, 20 et 22 u.m.a. pour les espèces moléculaires à base d'hydrogène et d'oxygène (Figure 2.27-b). La présence de ces pics, qui dépend essentiellement de la qualité du vide dans l'enceinte d'analyse, n'affecte pas les mesures de concentration puisque les positions de ces pics ne recouvrent aucun pic de fer ou de cuivre. On pourra remarquer en revanche que la présence d'hydrogène dans l'enceinte provoque la formation d'hydrure notamment pour le cuivre avec la formation d'un pic à 67 u.m.a. (CuH<sub>2</sub><sup>+</sup>). Cet hydrure n'est visible que pour l'isotope <sup>65</sup>Cu, le complexe <sup>63</sup>CuH<sub>2</sub><sup>+</sup> étant placé à 65 u.m.a. sur le spectre de masse (position du pic de <sup>65</sup>Cu<sup>+</sup>).

Les spectres de masse présentent un bruit de fond continu sur tout le spectre. Ce fond continu possède deux origines. La première cause de bruit de fond provient du système de détection (MCP). Le détecteur génère aléatoirement des signaux électriques qui ne correspondent pas à la détection d'ions. L'autre cause de la formation du bruit de fond provient des atomes évaporés de la pointe qui rebondissent sur la paroi de l'enceinte et sont détectés avec un temps de vol aléatoire. Dans notre cas le bruit de fond ne fera pas l'objet d'une correction. En effet les abondances des pics de Fe ou de Cu détectés sont suffisamment importantes pour négliger l'effet du bruit de fond sur les calculs de concentration.

#### e) Reconstruction 3D et résolution spatiale.

Sur la figure 2.28 est présenté un volume 3D d'une analyse en sonde atomique

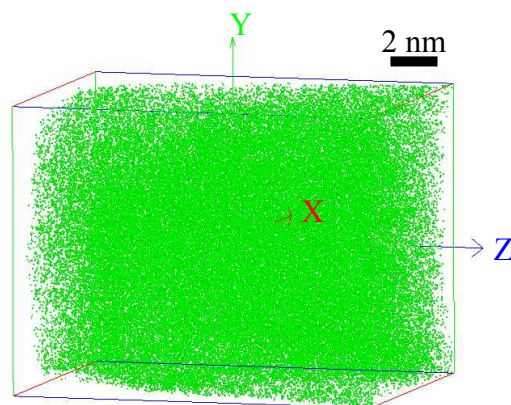


Figure 2.28 : Volume reconstruit en 3D après analyse par sonde atomique tomographique en mode laser de la ferrite du nanocomposite Cu-Fe. Chaque point représente un atome de fer. L'axe Z (bleu) représente l'axe de la pointe, c'est à dire la profondeur de l'analyse dans l'échantillon.

tomographique de la ferrite du nanocomposite Cu-Fe. Chaque atome détecté est identifié par son temps de vol (nature chimique) et sa position X, Y, Z dans le volume analysé.

Les positions en X et en Y des atomes détectés lors de l'analyse sont obtenues par la relation 2.8 du grandissement qui permet de connaître les dimensions de la section du volume analysé.

$$G = \frac{L}{(m+1).R} \quad (2.8)$$

avec L la distance entre la pointe et le détecteur, m le facteur de projection qui correspond au facteur à appliquer au rayon de l'apex de la pointe pour obtenir la position du point de projection P (m=0,6) par rapport au centre 0 (Figure 2.26). G est de l'ordre de  $10^6$ .

La troisième position Z du N<sup>ième</sup> atome détectés, aussi appelée profondeur, fait intervenir un accroissement dZ de la profondeur associée à la détection d'un atome évaporé. Cet accroissement dZ est obtenu par la relation 2.9 et dépend du nombre de plans cristallins qui ont été évaporés.

$$dZ = \frac{V_{at}}{S.Q} \quad (2.9)$$

avec  $V_{at}$  le volume atomique, S la surface de la section d'analyse, Q le rendement de détection (rapport entre la surface totale du détecteur et la surface efficace de détection).

Z est donné par la relation 2.10 et dépend du nombre N d'atomes précédemment détectés.

$$Z = N.dZ \quad (2.10)$$

De plus une correction sur dZ est apportée en fonction de la position de l'impact sur le détecteur à cause de la courbure de l'échantillon (correction d'autant plus grande que l'impact est éloigné du centre du détecteur) [231].

La résolution spatiale d'un volume d'analyse de TAP est de 0,5 nm pour les positions latérales (X et Y) et de 0,1 nm pour la profondeur (Z) [232]. Compte tenu de cette résolution les plans atomiques de bas indices cristallographiques de Fe- $\alpha$  et de Cu-cfc peuvent être résolus dans la profondeur de l'analyse lorsque les conditions sont favorables, c'est à dire lorsque ces plans sont perpendiculaires à l'axe d'analyse. Sur la figure 2.29 on peut voir un agrandissement d'une zone du volume la figure 2.28. Des plans cristallographiques de la ferrite peuvent être clairement résolus.

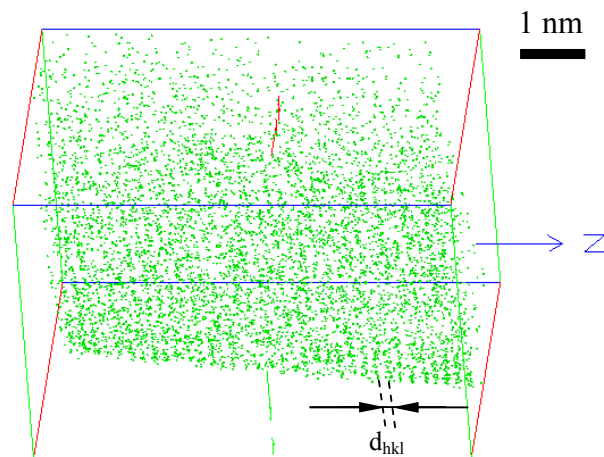


Figure 2.29 : Zone agrandie du volume de la figure 2.28 où des plans atomiques perpendiculaires à l'axe d'analyse peuvent être résolus.

Dans ce cas particulier il est possible de connaître le type de plans cristallographiques qui a été reconstruit dans le volume 3D de la figure 2.28. En effet on a vu précédemment que les plans (110) de Fe- $\alpha$  s'orientent perpendiculairement à l'axe de tréfilage, qui en l'occurrence est le même que l'axe d'analyse (voir la préparation des échantillons en annexe 3). Les plans reconstruits sont donc des plans Fe- $\alpha$  (110). En faisant varier la valeur du produit  $E\beta$ , il est possible de faire varier les dimensions du volume analysé et donc de l'espacement entre les plans cristallographiques compris dans celui-ci. Ce type d'expérience permet donc de calibrer la valeur de  $E\beta$  pour retrouver la bonne distance réticulaire (dans ce cas  $d_{\text{Fe-}\alpha(110)}$ ).

Les paramètres nécessaires pour reconstruire un volume 3D analysé en sonde atomique tomographique sont donc  $E$ ,  $\beta$  (permettent de calculer  $R$ ),  $V_{\text{at}}$ ,  $m$  et  $Q$ . Les valeurs utilisées lors de cette étude pour ces paramètres de reconstruction se trouvent en annexe 5.

#### **f) Evaporation préférentielle.**

La valeur du champ d'évaporation dépend de la nature chimique des atomes évaporés [225]. Pour un système binaire, cela peut se traduire par une différence entre les champs d'évaporation des deux éléments présents dans le matériau. Lorsque ces deux éléments sont mélangés (solution solide, précipités, amas de solutés, etc...), l'élément avec le champ d'évaporation le plus petit peut s'évaporer au potentiel continu  $V_0$ . Les atomes qui se sont évaporés entre les impulsions ne sont donc pas identifiés par leur nature chimique et sont assimilés à du bruit de fond. Cela peut entraîner une perte quantitative de la détection de cet élément et donc une erreur sur les mesures des concentrations.

Dans le cas du système Cu-Fe, les champs d'évaporation des atomes de cuivre et des atomes de fer sont sensiblement différents avec  $E_{Cu} < E_{Fe}$  [225]. Pareige [233] a montré que des analyses en TAP avec une fraction d'impulsion voisine de 20 % à une température de 50 K (ou inférieure) permet de prévenir l'évaporation préférentielle des atomes de cuivre et donc d'être quantitatif sur les mesures de concentrations, la différence de champ d'évaporation entre deux éléments étant réduite avec la diminution de la température [225].

La diminution de la température entraîne une fragilisation du matériau. Les analyses à  $T=50$  K en mode électrique restent donc délicates avec des ruptures fréquentes d'échantillons (seulement quelques dizaines de milliers d'ions collectés par analyse). Les analyses en mode laser permettent dans le cas présent de résoudre ce problème, comme il a été précisé précédemment, et les données recueillies sont plus conséquentes (souvent plusieurs dizaines de milliers d'ions collectés par analyse). Les modèles développés sur l'effet de l'illumination du laser sur l'échauffement de l'échantillon [230, 234] ont montré qu'une augmentation de température, inférieure à la température nécessaire à une évaporation thermiquement assistée, est produite par l'impulsion laser. Cependant le temps de refroidissement de la pointe après cet accroissement de température est estimé à quelques  $\mu s$  [230, 234], ce qui est inférieur au temps de répétition des impulsions lasers qui est de 1 ms. Les analyses en mode laser ont tout de même été faites à  $T=20$  K pour éviter un échauffement de la pointe qui aurait un effet néfaste sur les mesures de concentration.



### **g) Mesures de concentrations.**

Le détecteur de la sonde atomique tomographique utilisé au cours de cette étude possède un rendement de détection  $Q$  d'environ 60 %. De ce fait la concentration mesurée est une estimation de la concentration réelle. Cela entraîne une fluctuation statistique sur les mesures locales de concentration due à cette estimation. La différence  $\Delta$  de mesure entre les concentrations réelles et celles mesurées suit une distribution normale centrée en zéro. 94,45 % des  $\Delta$  sont compris entre  $+2\sigma$  et  $-2\sigma$  avec  $\sigma$  l'écart type de la mesure (relation 2.11). La mesure de concentration sera donc prise comme étant (relation 2.12) [235] :

$$\sigma = \sqrt{\frac{C_{mes} \times (100 - C_{mes}) \times (1 - Q)}{N}} \quad (2.11)$$

$$C = C_{mes} \pm 2.\sigma \quad (2.12)$$

avec  $C_{mes}$  la concentration mesurée,  $C$  concentration vraie et  $N$  le nombre d'ions collectés.

Le rendement de détection est une constante physique du détecteur et ne dépend pas de la nature chimique des ions détectés. Cela ne biaise donc pas les mesures de concentration. Les mesures de concentration sont d'autant plus précises que le nombre d'ions pris en compte pour ces mesures est grand.

### **h) Effet de grandissements locaux.**

Lorsqu'un échantillon de sonde atomique tomographique s'évapore par effet de champ, le rayon de courbure de l'apex de la pointe développé lors de l'évaporation dépend de la valeur du champ d'évaporation  $E_{evap}$  de la phase qui constitue le matériau analysé. La valeur du rayon est alors donnée par la relation 2.13.

$$R = \frac{V}{E_{evap} \cdot \beta} \quad (2.13)$$

Dans le cas de matériau biphasé, comme le système Cu-Fe, lorsque les deux phases affleurent à la surface de la pointe le rayon de courbure développé n'est pas constant. En effet, les deux phases n'ayant pas le même champ d'évaporation ( $E_{evap}(Cu-cfc) < E_{evap}(Fe-\alpha)$ ), les rayons de courbure de ces deux phases ne sont pas les mêmes avec  $R_{Cu-cfc} > R_{Fe-\alpha}$  (puisque le potentiel  $V$  est le même pour toute la pointe) comme le montre la figure 2.30.

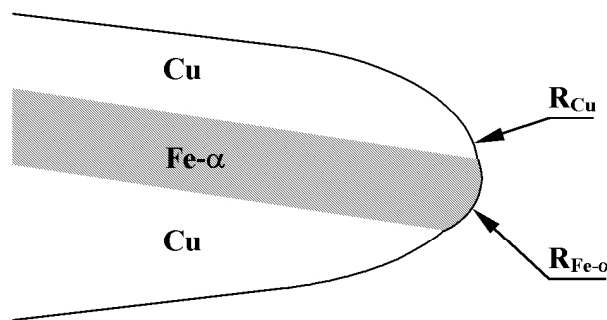


Figure 2.30 : Schéma d'un échantillon de TAP avec la présence du cuivre et de ferrite qui affleure à la surface de la pointe. Le rayon de courbure développé par la ferrite est plus petit que celui du cuivre.

Le grandissement des données de TAP étant inversement proportionnel au rayon de courbure, le grandissement dans la ferrite est plus grand que dans le cuivre. Cette différence de grandissement se traduit par une plus grande densité atomique apparente dans le cuivre que dans la ferrite. La procédure classique de reconstruction des volumes 3D de sonde atomique ne prenant en compte qu'un seul champ d'évaporation comme paramètre de reconstruction, cet artefact ne sera pas corrigé.

#### **i) Profils de concentrations.**

Pour étudier l'évolution de la formation d'un mélange entre les atomes de fer et de cuivre dans les volumes analysés en sonde atomique tomographique, il est utile de tracer des profils de concentration au travers des interfaces Cu-cfc/Fe- $\alpha$  interceptées lors des analyses. Pour se faire, il est possible de sélectionner une partie du volume analysé comme le montre la figure 2.31-a. Pour tracer un profil de concentration le long de ce prélèvement, un volume

d'échantillonnage balaye ce nouveau volume avec un pas de balayage choisi (Figure 2.31-b). A chaque pas d'incrément du balayage la concentration dans le volume d'échantillonnage est calculée ce qui permet de tracer un profil de concentration comme sur la figure 2.31-c.

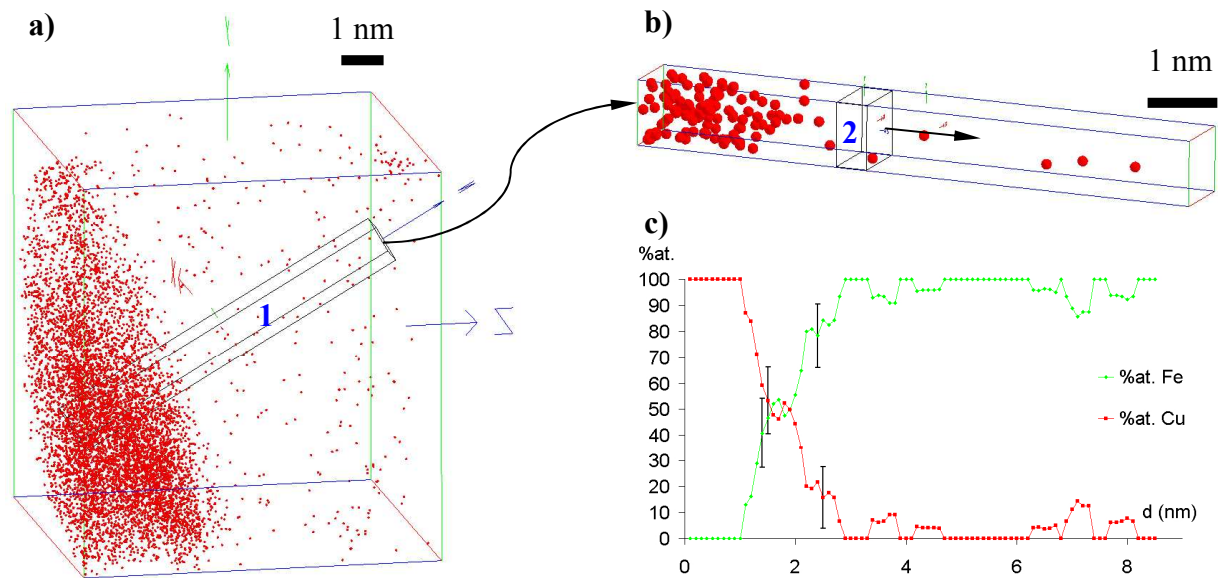


Figure 2.31 : a) Volume d'analyse en sonde atomique tomographique dans lequel seuls les atomes de Cu sont représentés. Un volume prélevé dans cette analyse en TAP est représenté par la boîte noté 1 ( $10 \times 10 \times 90 \text{ \AA}^3$ ). b) Volume précédemment prélevé dans le volume d'analyse en TAP. Le volume d'échantillonnage noté 2 ( $10 \times 10 \times 5 \text{ \AA}^3$ ) balaye ce volume de prélèvement dans l'axe de la flèche pour tracer un profil de concentration. c) Profil de concentration obtenu au travers de l'interface Cu-cfc/Fe- $\alpha$  de ce volume de TAP, avec un pas de calcul de  $1 \text{ \AA}$ .

Plusieurs aspects sont à considérer pour tracer un profil de concentration dans de bonnes conditions. En premier lieu le choix de l'orientation du volume de prélèvement (noté 1 sur la figure 2.31-a) est important. Il doit être placé pour que sa section soit parallèle à l'interface étudiée. Cependant si l'interface Cu-cfc/Fe- $\alpha$  n'est pas plane, le profil de concentration sera biaisé. Pour minimiser cet effet, la section du volume de prélèvement ne doit pas être trop grande par rapport aux variations de courbure de l'interface Cu-cfc/Fe- $\alpha$ . En second lieu le choix de l'épaisseur du volume d'échantillonnage est un compromis entre deux effets. Un volume d'échantillonnage trop mince entraîne des incertitudes dues aux fluctuations statistiques trop grandes tandis qu'un volume d'échantillonnage trop épais lisse le profil. Les paramètres utilisés pour tracer les profils de concentration sont une épaisseur de volume

d'échantillonnage de 5 Å avec un pas d'incrément de 1 Å. De ce fait, 0,5 nm de l'épaisseur des interfaces observées peut être attribuée au lissage du profil de concentration par le volume d'échantillonnage.

Un autre effet est à prendre en compte pour interpréter les profils de concentrations. Il s'agit de l'effet de grandissements locaux. A l'interface entre le cuivre et la ferrite la différence de grandissement pourrait engendrer un recouvrement spatial entre ces deux phases et donc une erreur sur le gradient de concentration à l'interface. Cet effet sera étudié au regard des différentes données de TAP et notamment en comparant les profils de concentration entre eux.

## **Conclusions**

La fabrication du matériau initial par tréfilage et ré-empilements successifs à donc permis d'obtenir un nanocomposite filamentaire Cu-Fe de diamètre 8 mm idéal pour y prélever des échantillons de HPT. La microstructure de ce matériau est caractérisée par la présence de cellules Cu-Fe, avec des filaments de ferrite de sections courbes, entourées par des canaux de cuivre issus des étapes de ré-empilements. La répétition des étapes de tréfilage et ré-empilements oblige à la distinction des différents canaux de cuivre qui ne présentent pas tous la même épaisseur moyenne tandis que les filaments de ferrite ont une épaisseur moyenne d'environ 50 nm. L'objectif fixé au début de ce chapitre (épaisseur des filaments inférieure à 100 nm) est donc respecté. Ces filaments de ferrite se trouvent placés parallèlement à l'axe de torsion dans les échantillons de HPT obtenus à partir de ce nanocomposite Cu-Fe.

Pour évaluer l'effet d'une très forte déformation sur la microstructure du nanocomposite initial, les échantillons déformés par HPT seront étudiés par des techniques qui peuvent fournir des informations sur l'ensemble des échantillons, comme la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer, tandis que les évolutions de la microstructure seront étudiées par des techniques de microscopie comme la microscopie électronique à balayage et la microscopie électronique en transmission. Enfin, la sonde atomique tomographique sera utilisée pour étudier les modifications de la microstructure à l'échelle atomique et notamment les évolutions des gradients de diffusion aux interfaces Cu-cfc/Fe- $\alpha$ . Les résultats obtenus avec ces différentes techniques d'analyse vont être présentés dans le chapitre suivant.

## **Chapitre III: Résultats expérimentaux et Discussion**

# **Effet de la déformation par HPT sur la structure du nanocomposite Cu-Fe, formation d'une solution solide hors équilibre Cu-Fe et mécanismes d'interdiffusion forcée.**

### **Introduction**

Nous avons vu dans le premier chapitre que lors du broyage de poudres Cu-Fe une solution solide Cu-Fe se formait. Afin de comprendre les mécanismes de formation de cette solution solide en fonction des paramètres de déformation il s'est avéré nécessaire d'utiliser une technique de déformation telle que la torsion sous pression intense, ou HPT. La première étape de cette étude a donc été de mettre en évidence la formation de cette nouvelle phase à l'aide des techniques d'analyse globales que sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer. Dans un second temps, afin de recueillir des informations sur la formation de cette solution solide Cu-Fe, les évolutions de la microstructure du matériau, engendrées par la déformation en HPT, ont été caractérisées par microscopie électronique. Cependant ces techniques ne permettent pas de révéler l'évolution de ces modifications à l'échelle atomique, informations indispensables pour la compréhension des mécanismes de formation de la solution solide Cu-Fe. C'est pourquoi la troisième partie du travail expérimental a été d'analyser à l'échelle atomique ces modifications microstructurales grâce à la sonde atomique tomographique. A partir de ces trois niveaux d'informations, échelle globale, micrométrique et atomique, il devrait être possible d'identifier les mécanismes à l'origine de la formation de la solution solide hors équilibre Cu-Fe, notamment en comparant les résultats expérimentaux avec les modèles issus des expériences de broyage de poudres. C'est ce qui sera entrepris dans une dernière partie consacrée aux mécanismes physiques à l'origine du mélange forcé induit par déformation plastique intense.

# I. Mise en évidence de la formation d'une solution solide Cu-Fe.

Afin de mettre en évidence la formation d'une solution solide hors équilibre Cu-Fe, mais aussi de connaître sa localisation dans les échantillons et l'étendue de cette transformation de phase induite par déformation plastique intense, des analyses globales ont été réalisées sur le nanocomposite déformé par HPT.

## 1. Etude en diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X a d'abord été utilisée pour caractériser l'évolution qualitative de Fe- $\alpha$  et de Cu-cfc après une très forte déformation du nanocomposite. Sur la figure 3.1 on peut voir les diffractogrammes RX du nanocomposite Cu-Fe avant déformation par HPT (spectre bleu) et après 25 tours de HPT (spectre rouge).

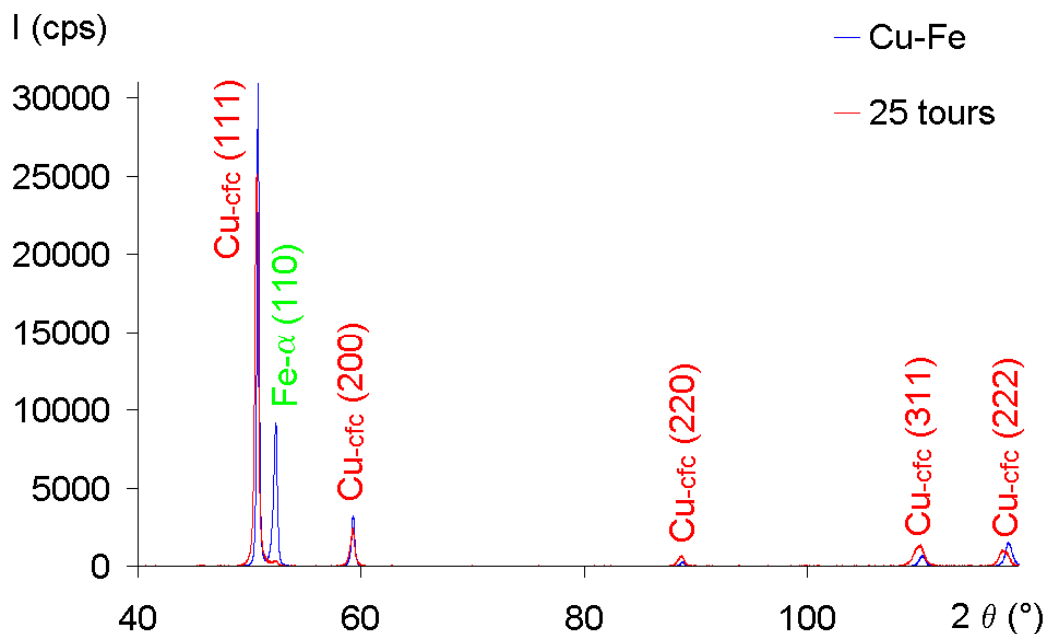


Figure 3.1 : Diffractogrammes RX du nanocomposite Cu-Fe avant et après 25 tours de HPT. Les diffractogrammes ont été normalisés par l'aire totale des pics.

Pour comparer les deux spectres de la figure 3.1, ceux-ci ont été normalisés par l'aire totale des pics (les aires sous les deux spectres, appelées «intensités intégrales», sont

équivalentes). Les deux faits marquants qui ressortent de cette comparaison sont que la déformation plastique intense des pastilles du nanocomposite Cu-Fe par HPT entraîne une forte diminution du pic de la ferrite Fe- $\alpha$  (110) (seul pic de la ferrite détecté) et un décalage des pics du cuivre vers les petits angles, visible sur la figure 3.1 pour les pics Cu-cfc (311) et Cu-cfc (222).

#### a) Intensité du signal de la phase Fe- $\alpha$ .

Afin d'illustrer la baisse d'intensité du pic Fe- $\alpha$  (110) de la ferrite, les diffractogrammes de la figure 3.2 ont été représentés entre 49 et 54° pour les échantillons avant déformation et après 1, 5, 14 et 25 tours de déformation par HPT (déformation à température ambiante et vitesse de rotation  $v=0,2 \text{ s}^{-1}$ ).

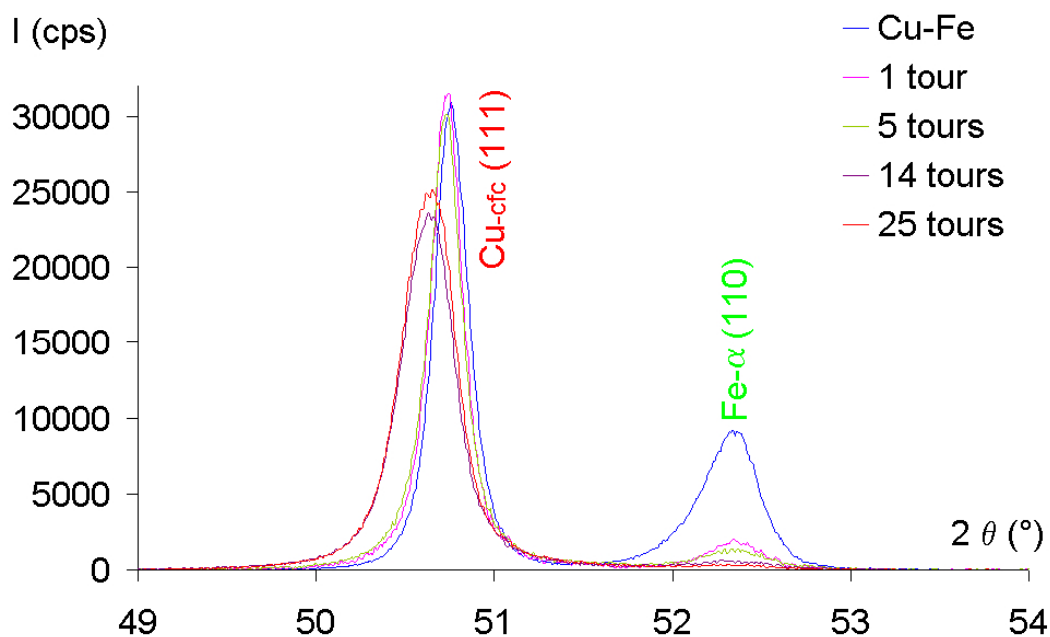


Figure 3.2 : Diffractogrammes RX du nanocomposite Cu-Fe avant et après 1, 5, 14 et 25 tours de HPT situés entre des angles de diffraction  $2\theta$  de 49 et 54° pour lesquelles seuls les pics du cuivre Cu-cfc (111) et de la ferrite Fe- $\alpha$  (110) sont visibles. Les diffractogrammes ont été normalisés par l'aire totale des pics.

La diminution du pic de la ferrite est déjà très importante après 1 tour de HPT et se poursuit jusqu'à 25 tours, le pic Fe- $\alpha$  (111) devenant alors à peine détectable. Il est possible de représenter cette diminution du pic de la ferrite en fonction du nombre de tours de



déformation. Ainsi la figure 3.3 nous montre la diminution de l'aire de ce pic pour les échantillons déformés à température ambiante pour les deux vitesses de déformation ( $v=0,2 \text{ s}^{-1}$  et  $v=0,02 \text{ s}^{-1}$ ) ainsi que pour les échantillons déformés à la température de l'azote liquide ( $v=0,2 \text{ s}^{-1}$ ).

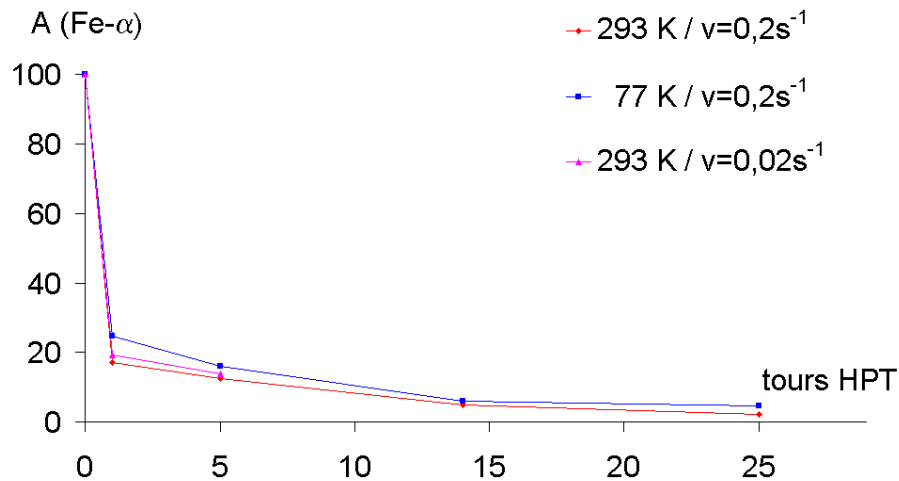


Figure 3.3 : Evolution de l'aire du pic de la ferrite Fe- $\alpha$  (110) avec le nombre de tours de HPT pour les différents paramètres de déformation utilisés (température ambiante et température de l'azote liquide,  $v=0,2 \text{ s}^{-1}$  et  $v=0,02 \text{ s}^{-1}$ ). L'aire de ce pic est normalisée à 100 pour l'échantillon avant déformation par HPT.

Après 1 tour de HPT, l'intensité intégrée du pic Fe- $\alpha$  (110) est inférieure à 25 % de l'intensité de référence (avant déformation par HPT) et décroît pour être finalement inférieure à 5 % après 25 tours. Les différents diffractogrammes ayant été normalisés en aire (intensité intégrée) sans tenir compte des modifications de texture engendrées par la déformation en torsion sous pression intense, les diffractogrammes ne peuvent pas être comparés quantitativement. De plus l'intensité du pic Fe- $\alpha$  (110) peut varier d'une intensité relative de 15 % pour deux spectres issus d'un même échantillon (avec l'appareillage utilisé). Il n'y a donc pas de différence détectable entre les trois jeux de paramètres de déformation testés. Quelque soit la température de déformation et la vitesse de déformation utilisées, la disparition du pic Fe- $\alpha$  (110) est très forte après seulement 1 tour de HPT. Comme suggéré par Jiang [27], cette forte diminution du pic de la ferrite est attribuable à une dissolution de Fe- $\alpha$  au cours de la déformation.

## b) Décalage des pics du cuivre.

La position en angle d'un pic de diffraction sur les diffractogrammes permet de connaître le paramètre réticulaire  $d_{hkl}$  de la famille de plans d'indices (h,k,l) qui forme ce pic grâce à la relation de Bragg (relation 3.1). Une modification de la position des pics de diffractions par rapport à leur position de référence traduit donc une modification des espacements entre plans atomiques et plus généralement une modification du paramètre de maille noté  $a$  (relation 3.2).

$$2.d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = \lambda \quad (3.1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

avec  $\theta$  l'angle de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X utilisés.

Sur la figure 3.2 le décalage du pic Cu-cfc (111) vers les petits angles est surtout visible pour les échantillons déformés par 14 et 25 tours. Selon les relations 3.1 et 3.2 cette diminution de l'angle de diffraction du pic de diffraction Cu-cfc (111) peut être interprétée comme une augmentation du paramètre de maille. La déformation en torsion sous pression du nanocomposite Cu-Fe entraîne donc une augmentation du paramètre de maille de Cu-cfc.

Le décalage vers les petits angles est observable pour tous les pics du cuivre, mais il s'accompagne aussi d'une modification du profil des pics de diffraction du cuivre. Cette modification du profil des pics est particulièrement visible pour les pics aux grands angles. En effet les pics Cu-cfc (311) et Cu-cfc (222) présentent un fort épaulement pour l'échantillon déformé par 25 tours. En diffraction des rayons X les pics de diffraction peuvent être facilement modélisés par une fonction de type pseudo-Voigt, qui est une combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une lorentzienne [236]. Les pics Cu-cfc (311) et Cu-cfc (222) ne peuvent pas être reproduit convenablement par ce type de fonction à cause de leurs épaulements. Pour reproduire ces épaulements il faut considérer que les pics du cuivre ne sont pas des pics uniques mais sont issus de la combinaison de deux pics décalés créant cet épaulement. L'allure du pic Cu (222) a effectivement été reproduite en utilisant deux contributions de type pseudo-Voigt (figure 3.4). La première contribution (courbe violette sur la figure 3.4) correspond à du cuivre dont le paramètre de maille est le même que celui de

l'état de référence (même angle  $\theta$  de diffraction) tandis que la seconde contribution (courbe verte sur la figure 3.4) correspond à du cuivre dont le paramètre de maille est plus grand que la référence ( $\theta$  plus petit). Il est à noter que la double contribution des pics du cuivre est d'autant plus visible aux grands angles car la différence d'angle de diffraction pour deux paramètres de maille proches est amplifiée pour les grands angles.

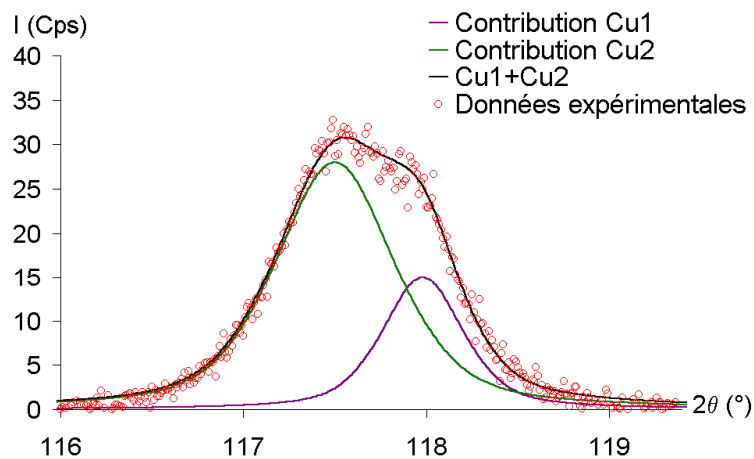


Figure 3.4 : Pic Cu-cfc (222) du diffractogramme du nanocomposite Cu-Fe après 25 tours de HPT ( $T=293$  K,  $v=0,2$  s<sup>-1</sup>). L'épaulement est reproduit par un profil à deux contributions de type pseudo-Voigt.

Le décalage des pics du cuivre ne correspond donc pas à une augmentation globale du paramètre de maille du cuivre mais à l'émergence d'une seconde contribution aux pics du cuivre, contribution attribuée à une phase avec un paramètre de maille plus grand que celui du cuivre avant déformation par HPT. Cette nouvelle contribution qui apparaît avec la déformation représente environ 60 % de l'aire totale du spectre du cuivre (25 tours de HPT) et l'augmentation du paramètre de maille de cette partie du cuivre est de  $0,277 \pm 0,03$  % de la valeur de référence.

Cette augmentation du paramètre de maille d'une partie du cuivre conjointe à la disparition du pic Fe- $\alpha$  (110) peut être attribuée à la mise en solution d'atomes de fer dans le cuivre suite à la disparition progressive de la ferrite [27]. Cependant, bien que la diminution de l'intensité du pic Fe- $\alpha$  (110) soit très forte après seulement 1 tour de HPT, le dédoublement des pics du cuivre n'est observable que pour les échantillons ayant subis 14 et 25 tours de HPT. Il semble donc que pour les premiers tours de HPT (1 et 5 tours de HPT) la

forte diminution de l'intensité du pic Fe- $\alpha$  (110) ne soit pas due à la formation d'une solution solide Cu-Fe. Une étude menée sur la déformation par HPT d'échantillon de ferrite [237] a démontrée qu'une partie de cette phase se transformait en austénite lors de la déformation. La forte diminution du pic Fe- $\alpha$  (110) après 1 tour de HPT pourrait donc être due à la transformation de Fe- $\alpha$  en Fe- $\gamma$ . Comme le paramètre de maille de l'austénite ( $a= 3,6394 \text{ \AA}$ ), qui est de cristallographie CFC, est quasiment identique à celui du cuivre CFC ( $a= 3,6074 \text{ \AA}$ ) [238], on ne peut pas détecter cette austénite éventuelle sur le diffratogramme. Pour lever cette ambiguïté, il est nécessaire d'utiliser une technique qui permette d'identifier la présence d'austénite dans ces échantillons. C'est le cas de la spectroscopie Mössbauer.

## **2. Apparition d'une phase hors-équilibre (spectroscopie Mössbauer).**

Les analyses en spectroscopie Mössbauer présentées dans cette partie ainsi que les ajustements des spectres Mössbauer ont été réalisées par Jean-Marie Le Breton du Groupe de Physique des Matériaux.

### **a) Spectres Mössbauer multi-composantes.**

L'évolution des spectres Mössbauer des échantillons déformés par HPT est présentée sur la figure 3.5 ( $T=293 \text{ K}$ ,  $\nu=0,2 \text{ s}^{-1}$ ). Les ajustements des spectres Mössbauer ont été réalisés en tenant compte de trois composantes : un sextuplet magnétique, un doublet paramagnétique et un singulet paramagnétique. Comme il a été expliqué dans le second chapitre, le sextuplet magnétique pourrait correspondre au Fe- $\alpha$ , le doublet paramagnétique pourrait correspondre à une solution solide Cu-Fe et le singulet paramagnétique pourrait correspondre au Fe- $\gamma$ . Le singulet paramagnétique n'a été introduit dans l'ajustement des spectres Mössbauer que lorsque le doublet paramagnétique ne permettait pas un bon ajustement de la partie centrale des spectres.

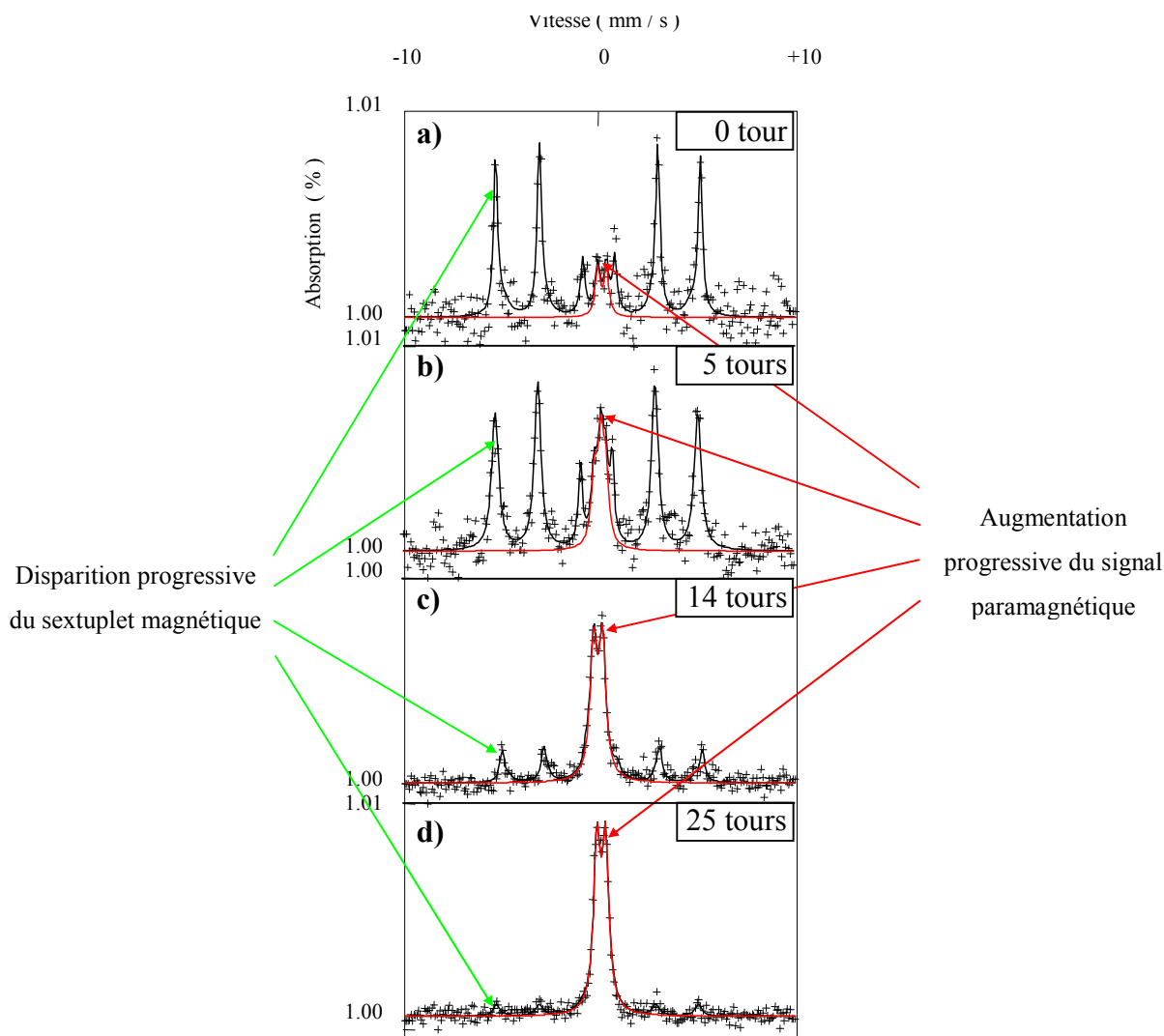


Figure 3.5 : Spectres Mössbauer du nano-composite Cu-Fe avant déformation par HPT (a) et après 5 (b), 14 (c) et 25 (d) tours de HPT ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). L'ajustement du spectre est tracé en noir tandis que la contribution paramagnétique de cet ajustement est tracée en rouge.

La composante magnétique a été ajustée avec deux sextuplets : une contribution principale et une contribution minoritaire. Pour tous les spectres, le champ hyperfin de la contribution principale, obtenu après ajustement, est égal à  $32,8 \pm 0,2\text{ T}$ . Cette valeur est caractéristique de la ferrite  $\text{Fe-}\alpha$ , dont le champ hyperfin vaut exactement  $33,0\text{ T}$  [34]. La seconde contribution au sextuplet (minoritaire) représente entre 5 et 10 % de la composante magnétique totale. La valeur correspondante du champ hyperfin est comprise entre 28 et 31 T. Cette valeur est inférieure au champ hyperfin de la ferrite et montre que cette contribution correspond à des atomes de fer ayant dans leur environnement proche des atomes non

magnétiques (Cu) qui diminuent le champ hyperfin de Fe- $\alpha$  [34]. Cette contribution peut s'expliquer par les atomes de fer aux interfaces Cu-Fe. Dans le cas où le rapport surface/volume de la ferrite serait suffisamment grand, le signal produit par ces atomes en proportion non négligeable pourrait expliquer cette contribution. Cette seconde contribution pourrait également être attribuée à la présence d'atomes de cuivre dans les grains de ferrite. La composante magnétique correspond donc aux atomes de fer localisés dans la ferrite.

La contribution paramagnétique a été ajustée avec un doublet, caractérisé par un déplacement isomérique de  $0,19 \pm 0,02$  mm/s et une séparation quadripolaire de  $0,45 \pm 0,02$  mm/s. Ces valeurs correspondent à celles qui sont obtenues pour des atomes de fer dispersés dans du cuivre [63]. De plus le doublet paramagnétique avec les paramètres d'ajustement utilisés est toujours selon Campbell [239] la marque de la présence de dimères et de trimères dans le cuivre (atomes de fer avec un ou deux atomes de fer en premiers voisins), c'est à dire une solution solide Cu-Fe avec des atomes de fer premiers voisins entre eux.

Pour l'échantillon déformé pendant 5 tours, le signal paramagnétique central a été ajusté avec un doublet et singulet. Le doublet paramagnétique a les mêmes paramètres d'ajustement que pour les autres échantillons et correspond donc à une solution solide Cu-Fe. Le déplacement isomérique du singulet est de  $0,20 \pm 0,05$  mm/s. Selon Campbell [239] un singulet paramagnétique avec un déplacement isomérique de  $0,21$  mm/s est la marque de la présence de monomères de fer dans le cuivre (atomes de fer avec uniquement des atomes de cuivre en premiers voisins). Cela correspond donc à une solution solide de caractère suffisamment diluée pour que les atomes de fer ne soient pas premiers voisins entre eux. Le signal paramagnétique à 5 tours de HPT représente  $22 \pm 5$  % de la surface totale du spectre Mössbauer tandis qu'à l'état de référence (avant déformation par HPT) il représente  $11 \pm 5$  % de cette surface. La quantité d'atomes de fer mis en solution solide a donc augmentée après 5 tours de HPT. Il est légitime de penser que le signal paramagnétique de l'état de référence est celui d'une solution solide plus diluée que pour l'échantillon déformé par 5 tours de HPT. Cependant le signal paramagnétique de l'échantillon de référence ne peut pas être ajusté avec un singulet paramagnétique de ce type. Une autre explication serait donc que ce signal correspond à celui de l'austénite Fe- $\gamma$  [34]. Le déplacement isomérique de l'austénite est de  $0,09$  mm/s [240]. Bien que le déplacement isomérique du singulet à 5 tours de HPT soit de  $0,20 \pm 0,05$  mm/s cette hypothèse pourrait permettre d'expliquer la forte diminution de l'intensité du signal du pic Fe- $\alpha$  (110) en diffraction des rayons X.

## **b) Evolution des spectres Mössbauer avec la déformation.**

On peut remarquer sur la figure 3.5 que le signal paramagnétique n'est pas absent de l'état de référence. Il existe donc une quantité non négligeable d'atome de fer en solution solide dans le cuivre (11 %). Le nanocomposite Cu-Fe contient 12 % volumique de ferrite avant déformation par HPT, c'est à dire 12 %at. Fe. Si 11 % des ces atomes de fer se trouvent en solution solide dans le cuivre alors la concentration en Fe du Cu-cfc est de 1,3 %at. Fe. La fabrication du nanocomposite Cu-Fe ayant nécessitée des traitements thermiques, il est intéressant de comparer la concentration en Fe de Cu-cfc déduite de la spectroscopie Mössbauer à la limite de solubilité de Fe dans Cu-cfc à  $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (température du dernier traitement thermique lors de l'élaboration du nanocomposite Cu-Fe). Selon Fratzl [241] cette limite de solubilité est de 0,15 %at. Fe à  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En utilisant la formule de la limite de solubilité X (relation 1.1) et les données thermodynamiques du système Cu-Fe fournies par Kaufman [49], on peut estimer que  $X= 0,17\text{ }^{\circ}\text{at. Fe}$  à  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cette valeur est très nettement inférieure à celle déduite des données Mössbauer. Il semble donc qu'il y ait un début de mise en solution d'atome de fer dans Cu-cfc au cours de la fabrication du nanocomposite Cu-Fe.

La ferrite semble se transformer en austénite sous la forte déformation engendrée en HPT comme le montre le singulet paramagnétique après 5 tours de HPT. Cela explique la forte diminution de l'intensité du pic Fe- $\alpha$  (110) en diffraction des rayons X tandis que le paramètre de maille de Cu-cfc reste stable. Le fait que cette contribution n'est pas prise en compte pour les échantillons déformés par 14 et 25 tours de HPT n'indique pas que celle-ci n'existe pas, mais elle n'est pas indispensable pour obtenir de bons ajustements des spectres. Si cette contribution existe, elle est fortement minoritaire par rapport au doublet paramagnétique de la solution solide Cu-Fe.

L'intensité du signal paramagnétique augmente fortement avec le nombre de tours pour devenir la composante majoritaire des spectres Mössbauer pour les échantillons déformés par 14 et 25 tours. La solution solide Cu-Fe est produite en grande proportion (respectivement 68 et  $87 \pm 5\%$  du signal total pour 14 et 25 tours de HPT).

L'augmentation du signal paramagnétique s'accompagne d'une forte diminution du signal de la ferrite (sextuplet magnétique) notamment pour les échantillons déformés par 14 et 25 tours de HPT. Quelle que soit l'état de déformation (nombre de tours en HPT) le signal de

la ferrite conserve les mêmes paramètres et notamment le champ hyperfin. La stabilité de ce paramètre indique que l'environnement magnétique des atomes de fer de la ferrite reste identique avec la déformation. Il semble donc que la ferrite n'accueille pas une grande quantité de Cu au cours de la déformation.

La combinaison de ces observations montre que la déformation du nanocomposite Cu-Fe par HPT entraînerait une dissolution progressive de la ferrite par transformation en austénite puis par mise en solution d'atomes de fer dans Cu-cfc et formation d'une solution solide hors-équilibre Cu-Fe.

### c) Quantification de l'intensité Mössbauer du signal paramagnétique.

Le signal paramagnétique peut être quantifié pour chaque état de déformation et pour les trois jeux de paramètres de déformation utilisés ( $T=293\text{ K}$  et  $v=0,2\text{ s}^{-1}$  ;  $T=293\text{ K}$  et  $v=0,02\text{ s}^{-1}$  ;  $T=77\text{ K}$  et  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). L'intensité Mössbauer de la composante paramagnétique étant proportionnelle à la quantité de Fe dissous dans Cu-cfc, l'évolution de cette intensité permet de mettre en évidence l'influence des paramètres de déformation sur la formation de la solution solide Cu-Fe (Figure 3.6).

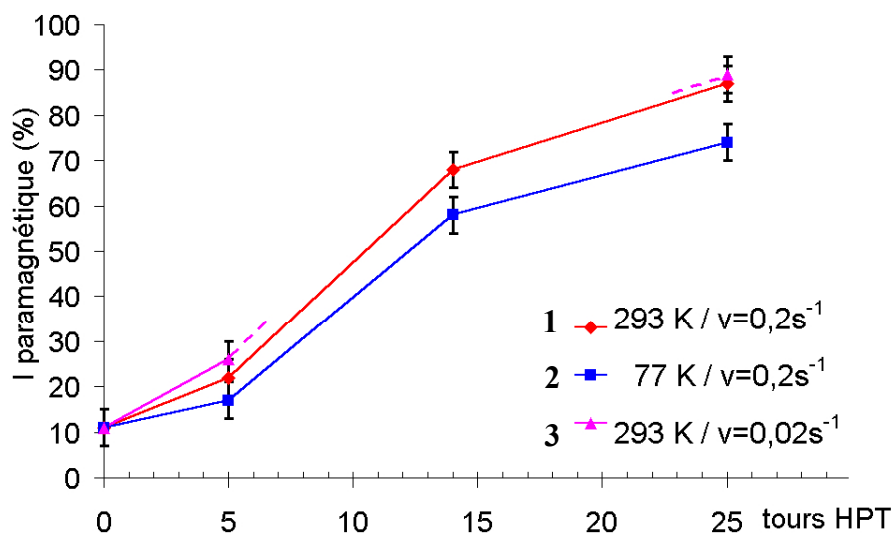


Figure 3.6 : Evolutions de l'intensité Mössbauer de la composante paramagnétique avec le nombre de tours de HPT représentées pour chaque jeu de température et de vitesse de déformation utilisés



Si on observe les trois jeux de paramètres on remarque que les évolutions de la quantité de solution solide Cu-Fe produite sont sensiblement les mêmes. On a vu précédemment que dans le nanocomposite Cu-Fe 11 % des atomes de fer sont en solution solide dans Cu-cfc, se qui correspond à une concentration de 1,3 %at. Fe dans Cu-cfc. Cette quantité augmente après cinq tours de HPT puisqu'elle est de 22 % ( $T=293\text{ K}$  et  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ), soit 2,6 %at. Fe dans Cu-cfc. Il existe donc une mise en solution des atomes de fer dans Cu-cfc entre 1 et 5 tours de HPT qui n'a pas été détectée en diffraction des rayons X par le déplacement des pics du cuivre, la quantité d'atomes de fer mis en solution dans le cuivre ne produisant pas une modification du paramètre de maille observable par cette technique. Entre 5 et 14 tours de HPT la production de la solution solide Cu-Fe s'accélère nettement en passant de 22 % à 65 % ( $T=293\text{ K}$  et  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). Cependant entre 14 et 25 tours le phénomène subit un ralentissement (passage de 68 % à 87 % pour  $T=293\text{ K}$  et  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). La plus grande partie de la solution solide Cu-Fe est donc formée entre 5 et 14 tours de HPT. Bien que la tendance qui vient d'être décrite précédemment soit identique pour les trois jeux de paramètres utilisés (Figure 3.6), la quantité de solution solide formée dépend des paramètres de déformation utilisés.

Pour voir l'effet de la température de déformation on compare les courbes notées 1 et 2 (Figure 3.6). La quantité de solution solide Cu-Fe formée est toujours inférieure pour la déformation à température de l'azote liquide ( $T=77\text{ K}$ ) que pour la déformation à température ambiante, pour un nombre de tours équivalent. Après 25 tours de déformation cette différence est d'environ 15 % entre ces deux types d'échantillons. La diminution de la température de déformation entraîne donc une diminution de la quantité de solution solide Cu-Fe.

Pour voir l'effet de la température de déformation on compare les courbes notées 1 et 3 (Figure 3.6). La vitesse de déformation par HPT ne semble pas avoir une grande influence sur la quantité de solution solide Cu-Fe formée. Si on la compare pour les échantillons déformés à  $v=0,2\text{ s}^{-1}$  et à  $v=0,02\text{ s}^{-1}$  ( $T=293\text{ K}$ ), les écarts relevés sont toujours inférieurs à 5 % (sachant que l'incertitude de mesure est de  $\pm 5\%$ ). Cependant n'ayant pas d'échantillons déformés à  $v=0,02\text{ s}^{-1}$  pour 14 tours de HPT cette comparaison ne peut être effectuée sur l'ensemble du cycle de déformation.

La spectroscopie Mössbauer a permis de confirmer la formation d'une partie de la ferrite en austénite sous l'effet de la déformation par HPT, transformation qui pouvait être émise en hypothèse au vue des données de diffraction des rayons X. De plus la spectroscopie

Mössbauer montre la formation d'une nouvelle phase, une solution solide Cu-Fe hors-équilibre, dans des proportions majoritaires pour les échantillons déformés par 14 et 25 tours de HPT (87 % du signal Mössbauer pour 25 tours). La diffraction des rayons X montre aussi la formation d'une nouvelle phase qui se caractérise par l'apparition d'une nouvelle contribution aux pics du cuivre avec un paramètre de maille plus grand que celui du cuivre. Cette contribution représente 60 % de l'aire totale des pics du cuivre sur le diffractogramme des échantillons déformés par 25 tours de HPT et correspond donc à la solution solide Cu-Fe mis en évidence par spectroscopie Mössbauer. L'insertion d'atomes de fer dans Cu-cfc, suite à la dissolution de la ferrite, entraîne donc une augmentation du paramètre de maille du cuivre. Cette augmentation a déjà été observée pour les systèmes Cu-Fe obtenus par broyage de poudres à haute énergie [27]. L'atome de fer étant plus petit que celui de cuivre, la substitution d'un atome de cuivre par un atome de fer dans la maille C.F.C du cuivre devrait provoquer une diminution du paramètre de maille. Cette variation linéaire du paramètre de maille avec la quantité d'élément de substitution dans une matrice est exprimée par la loi de Vegard. La déviation du système Cu-Fe par rapport à cette loi est le plus souvent attribuée à un effet magnétostrictif [242].

Le facteur essentiel de la formation d'une solution solide Cu-Fe mis en évidence par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer est le nombre de tours de HPT, c'est à dire le taux de déformation. La déformation par torsion sous pression n'est pas une déformation homogène puisque le taux de déformation dépend du rayon (Chapitre 1 - partie II). Le matériau subit plus de déformation au bord de la pastille de HPT qu'au centre. Il faut donc étudier l'effet du gradient de déformation sur la formation de la solution solide Cu-Fe.

### **3. Effet du gradient de déformation.**

#### **a) Propriétés mécaniques et rayon de déformation.**

Un moyen classique de contrôler rapidement l'effet de cette inhomogénéité de la déformation sur le nanocomposite Cu-Fe est de procéder à des essais de microdureté Vickers [90]. Les gradients de dureté Vickers observés entre le centre et le bord des échantillons de HPT mettent en évidence la dépendance linéaire de  $\varepsilon$  avec R et sont donc une représentation du gradient de déformation en HPT (voir chapitre 1). Sur la figure 3.7, les valeurs de

microdureté des échantillons déformés par 1, 5, 14 et 25 tours de HPT ( $T=293\text{ K}$  et  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ) ont été reportées en fonction de la position de l’empreinte de microdureté sur la pastille de HPT. Le centre de l’échantillon est représenté par un rayon nul et le bord de l’échantillon par un rayon de 4 mm. Les essais de microdureté ont été réalisés en excluant les canaux de cuivre lorsque ceux-ci pouvaient encore être différenciés (tubes de cuivre utilisés pour les étapes de ré-empilement lors de l’élaboration du nanocomposite Cu-Fe). La valeur de référence du nanocomposite notée Cu-Fe, qui correspond à la dureté du nanocomposite Cu-Fe avant déformation par HPT, est donnée constante en fonction de rayon puisque la microstructure initiale ne dépend pas du rayon (microstructure homogène dans la section du nanocomposite Cu-Fe).

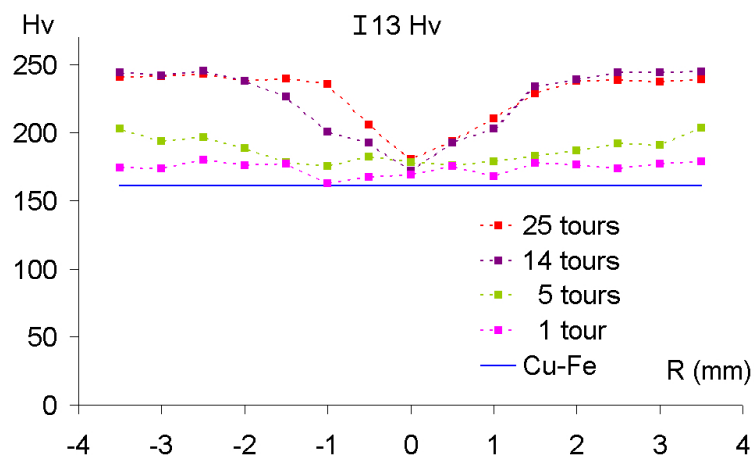


Figure 3.7 : Microdureté Vickers du nanocomposite Cu-Fe avant et après 1, 5 14 et 25 tours de HPT ( $T=293\text{K}$  et  $v=0,2\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la position de l’essai par rapport au centre de la pastille de HPT.

Le centre de l’échantillon ne subit pas un fort durcissement puisque la dureté Vickers passe de 160 Hv à une valeur comprise entre 170 et 180 Hv quel que soit le nombre de tours de HPT. Cela indique que la déformation s’est produite dans de bonnes conditions d’alignement entre l’axe de torsion et l’axe des pastilles de HPT (voir chapitre 1).

L’échantillon déformé par 1 tour de HPT a une dureté assez constante, voisine de 175 Hv, quelque soit la position sur l’échantillon tandis que pour l’échantillon déformé par 5 tours de HPT la différence de déformation entre le centre et le bord de l’échantillon engendre un gradient de dureté entre le centre (178 Hv) et le bord de l’échantillon (203 Hv). Les études menées sur la déformation en HPT [90, 116] ont montrées que la formation du gradient de

dureté entre le centre et le bord de l'échantillon provenait de la réduction de la taille de grains. Le gradient après 5 tours de HPT de la figure 3.7 est probablement dû à cet effet. Cependant l'augmentation isotrope de la dureté après 1 tour de HPT ne peut pas s'expliquer par une réduction de la taille de grains ou par un durcissement par écrouissage puisque ces deux phénomènes dépendent du taux de déformation [138] et donc de R. Il existe donc une différence lors de la déformation du nanocomposite entre le premier tour de HPT et les suivants.

Sur les courbes de dureté pour 14 et 25 tours de HPT on retrouve un gradient de dureté entre 0 et environ 2 mm de rayon (dureté de 180 et 240 Hv respectivement), mais entre 2 mm et 4 mm de rayon la dureté sature à environ 240 Hv. Cette saturation de la dureté est observée lors de la déformation de matériaux monophasés et est la conséquence de la saturation de la taille de grains [90]. On peut donc penser que les paliers de saturation de dureté à 14 et 25 tours correspondent à une saturation de la taille de grains. Cependant les données obtenues par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer ont montrées qu'une solution solide Cu-Fe est formée en grande proportion dans ces échantillons au dépend de la ferrite. La présence d'atomes de soluté entraîne généralement une diminution de la restauration dynamique [138] et donc un plus fort durcissement du matériau. La présence d'une solution solide joue donc un rôle important sur la valeur de saturation de la dureté.

### b) Effet de la température de déformation sur la microdureté.

La figure 3.8 permet de voir l'effet de la température de déformation sur l'évolution de la

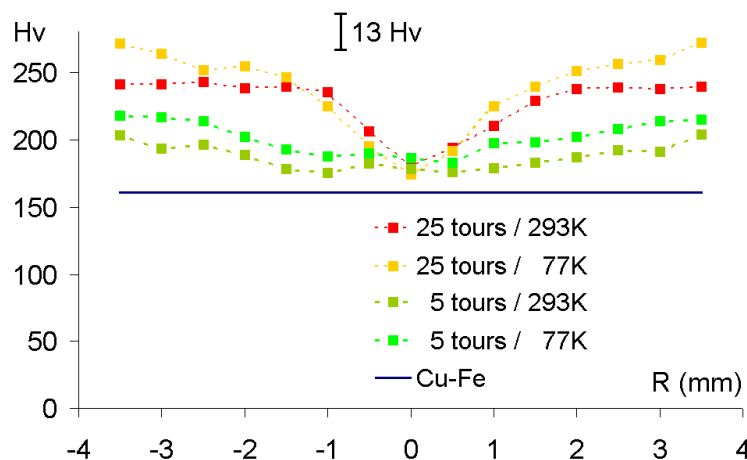


Figure 3.8 : Microdureté Vickers du nanocomposite Cu-Fe après 5 et 25 tours de HPT pour les deux températures de déformation (T=293 K et T=77 K).

microdureté pour 5 et 25 tours de HPT.

La tendance des courbes de dureté reste identique pour les échantillons déformés à température ambiante et à la température de l'azote liquide. Les échantillons déformés par 5 tours de HPT présentent une dureté plus grande, en moyenne de 15 Hv, sur l'ensemble de l'échantillon. De même pour les échantillons déformés par 25 tours de HPT la déformation à une température de 77 K produit des échantillons plus durs. On remarquera aussi que dans la zone de saturation (entre 2 et 4 mm de rayon) la dureté continue à augmenter faiblement pour les échantillons déformés à froid. La diminution de la température de déformation entraîne donc une augmentation systématique de la dureté. La quantité de solution solide Cu-Fe formée à basse température étant plus faible qu'à température ambiante, cette augmentation ne peut pas être attribuée à un durcissement par solution solide. Cette augmentation est soit due à une plus grande quantité de défauts dans les échantillons déformés à  $T=77$  K, la restauration dynamique, et donc l'annihilation des dislocations, étant moins efficace à basse température [243], soit à une taille de grains plus petite dans ces échantillons.

### c) Microdureté et taux de déformation.

La représentation des données de dureté en fonction du rayon R permet d'obtenir une image du profil de la dureté de l'échantillon pour un nombre de tours de HPT. Ces valeurs de dureté peuvent aussi être reportées en fonction du taux de déformation (Figure 3.9), ce qui permet de les comparer quelque soit la position des essais de dureté Vickers sur la pastille de HPT.

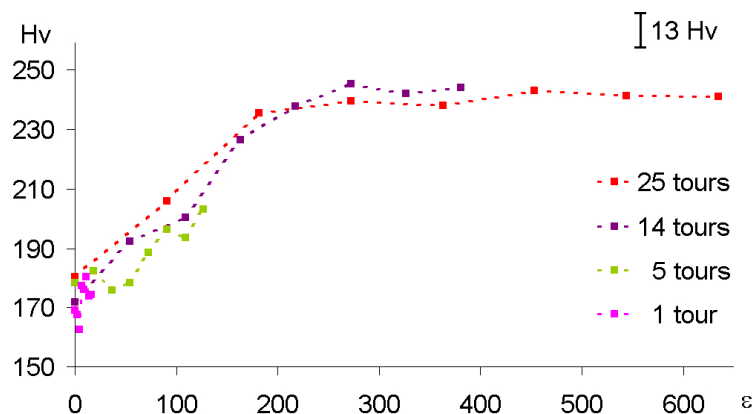


Figure 3.9 : Microdureté Vickers du nanocomposite Cu-Fe après 1, 5, 14 et 25 tours de HPT ( $T=293$  K et  $v=0,2$   $s^{-1}$ ) en fonction du taux de déformation  $\epsilon$ .

On distingue deux types de comportements. Pour des taux de déformation compris entre 0 et 150, la dureté décrit un gradient pour les quatre échantillons. Le gradient de dureté des échantillons déformés par 5 tours de HPT observé sur la figure 3.7 sur l'ensemble de l'échantillon est donc le même que ceux des échantillons déformés par 14 et 25 tours de HPT observés aux centres de ces échantillons. Au delà d'un taux de déformation de 150 (atteint pour 14 et 25 tours) l'évolution de la dureté change de comportement et sature à une dureté de 240 Hv. Les échantillons qui ont été déformés par un nombre de tours N de HPT contiennent donc les mêmes informations que les échantillons déformés avec moins de tours puisqu'ils possèdent toute l'histoire de la déformation grâce à l'inhomogénéité de la déformation en HPT dans l'axe radial.

Il a été supposé précédemment que l'évolution de la dureté et le changement de comportement de celle-ci vers  $\epsilon=150$  sont dus à une diminution de la taille de grains du matériau mais aussi à la formation d'une solution solide Cu-Fe. Cela veut dire que la solution solide n'est pas répartie de manière homogène dans l'échantillon. Pour vérifier cette hypothèse, des spectres Mössbauer peuvent être enregistrés sur différentes parties des échantillons de HPT, et non sur l'ensemble des échantillons comme précédemment.

#### **d) Localisation de la solution solide Cu-Fe.**

Il est possible d'isoler une partie d'un échantillon soumis à un comptage Mössbauer en plaçant un cache de plomb devant la partie à isoler. Le plomb absorbant très fortement le rayonnement  $\gamma$  de la source Mössbauer, la partie de l'échantillon située derrière le cache ne contribue pas à la formation du spectre Mössbauer.

Afin de déterminer si la formation d'un palier de saturation de la dureté peut être associée à la formation de la solution solide Cu-Fe, une pastille de plomb est placée au centre d'un échantillon dont le gradient de dureté est semblable aux gradients présentés sur la figure 3.7 pour les échantillons déformés par 14 et 25 tours de HPT. Ainsi la partie située entre 0 et 2 mm de rayon n'émettra pas de signal. Le spectre Mössbauer de ce montage est présenté sur la figure 3.10-a, avec le spectre de l'échantillon complet en comparaison (Figure 3.10-b).

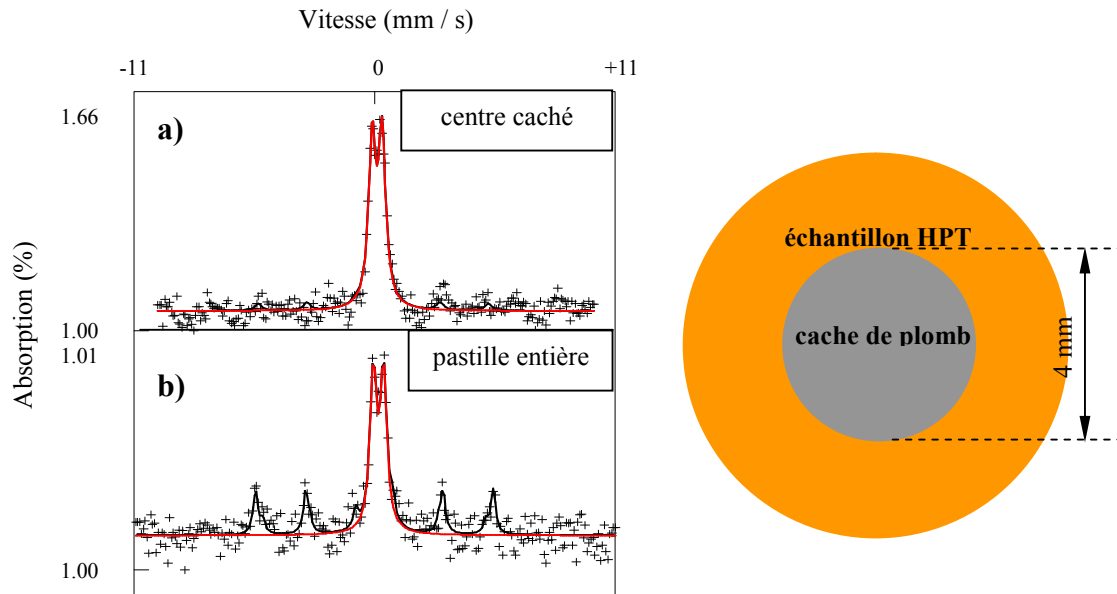


Figure 3.10 : Spectres Mössbauer pour un échantillon avec le centre caché (a) et pour le même échantillon complet (b). La contribution de la solution solide Cu-Fe est représentée en rouge.

Le spectre de l'échantillon avec la pastille de plomb (Figure 3.10-a) au centre est essentiellement composé du signal de la solution solide Cu-Fe (doublet paramagnétique). Bien que le signal de la ferrite ne semble pas sortir du bruit de fond, cette contribution n'a pas été écartée pour l'ajustement du spectre Mössbauer. La solution solide représente alors 91 % de l'intensité du signal total. En revanche sur l'ensemble de l'échantillon (Figure 3.10-b) le doublet ne représente plus que 67 % du signal total. Le signal de la ferrite dans l'anneau extérieur ne représente que 25 % du signal de la ferrite de l'ensemble de l'échantillon tandis que la surface de cet anneau représente 75 % de la surface totale de l'échantillon. Il apparaît alors clairement que l'anneau extérieur de l'échantillon, c'est à dire la zone où la dureté du matériau sature, correspond à une zone de décomposition quasi totale de la ferrite et à la formation d'une solution solide Cu-Fe.

La solution solide Cu-Fe se trouve majoritairement dans la zone de saturation de dureté, c'est à dire au niveau de l'anneau extérieur des échantillons (14 et 25 tours). Cela prouve que la formation de cette solution solide est fortement dépendante de l'augmentation du taux de déformation. Les deux contributions des pics du cuivre en diffraction des rayons X correspondent donc à la solution solide Cu-Fe vers l'extérieur de la pastille de HPT et au cuivre non allié au centre de l'échantillon. Cette zone de localisation de la solution solide

augmente et se rapproche donc du centre de l'échantillon avec le nombre de tour comme on peut le voir sur la figure 3.7.

Pour comprendre la formation de la solution solide Cu-Fe par HPT, certains aspects des profils de dureté doivent être éclaircis. En effet il est nécessaire de comprendre pourquoi, contrairement aux prévisions, le profil de dureté reste homogène après 1 tour de HPT. De plus on a vu que le gradient de dureté pour la déformation de matériaux monophasés est associé à une diminution de la taille de grains puis à une saturation de celle-ci. Le comportement de la dureté dans le cas présent suit aussi ce type de tendance. Cependant le palier de saturation de la dureté a été clairement identifié par spectroscopie Mössbauer comme la zone de localisation de la solution solide Cu-Fe. Pour comprendre cette modification de comportement de la dureté il faut donc étudier quelles sont les caractéristiques de la microstructure du nanocomposite avant et après disparition de la ferrite. C'est pourquoi une étude en microscopie électronique (MEB et MET) de la microstructure du nanocomposite après déformation par HPT est présentée dans la partie suivante.



## **II. Caractérisation de l'évolution microstructurale du nanocomposite Cu-Fe déformé par HPT.**

Les informations sur la microstructure du nanocomposite après déformation par HPT ont été obtenues grâce à l'utilisation de techniques microscopiques d'analyses comme la microscopie électronique à balayage et en transmission.

Pour avoir une image de la microstructure des différents échantillons en fonction de la déformation, toutes les observations ont été effectuées à la même position par rapport au centre des pastilles de HPT. La distance de référence est de 3 mm (3 mm du centre de l'échantillon). Différents états ont été caractérisés : deux microstructures dont les duretés se situent sur la figure 3.9 dans le gradient de dureté (1 et 5 tours de HPT) et deux microstructures dont les duretés se situent dans le régime de saturation de la dureté (14 et 25 tours de HPT).

Sauf précisions, les résultats présentés dans cette partie concernent les échantillons déformés à  $T=293$  K et  $v=0,2$  s<sup>-1</sup>. Il sera fait appel aux résultats obtenus pour d'autres paramètres de déformation lorsque cela s'avérera nécessaire.

### **1. Microstructure dans les premiers tours de HPT.**

#### **a) Organisation des filaments de ferrite.**

Sur la figure 3.11 les images MEB qui ont été réalisées sur des échantillons déformés par 1 et 5 tours de HPT sont comparées à la microstructure du nanocomposite Cu-Fe. On a vu dans le chapitre 2 – partie B que ce nanocomposite avait un caractère filamentaire. Avant déformation les filaments de ferrite sont parallèles à l'axe de torsion (vertical sur la Figure 3.11). Une vue du dessus de la pastille correspond à la section du nanocomposite après tréfilage. On y voit donc les cellules Cu-Fe initiale avec des filaments de ferrite fortement courbés (Figure 3.11-a). Dans la tranche de la pastille (Figure 3.11-d) on retrouve le caractère filamentaire. Il est important d'observer le matériau dans ces deux vues pour évaluer l'effet de la déformation sur l'organisation des cellules Cu-Fe et sur le caractère filamentaire du nanocomposite.

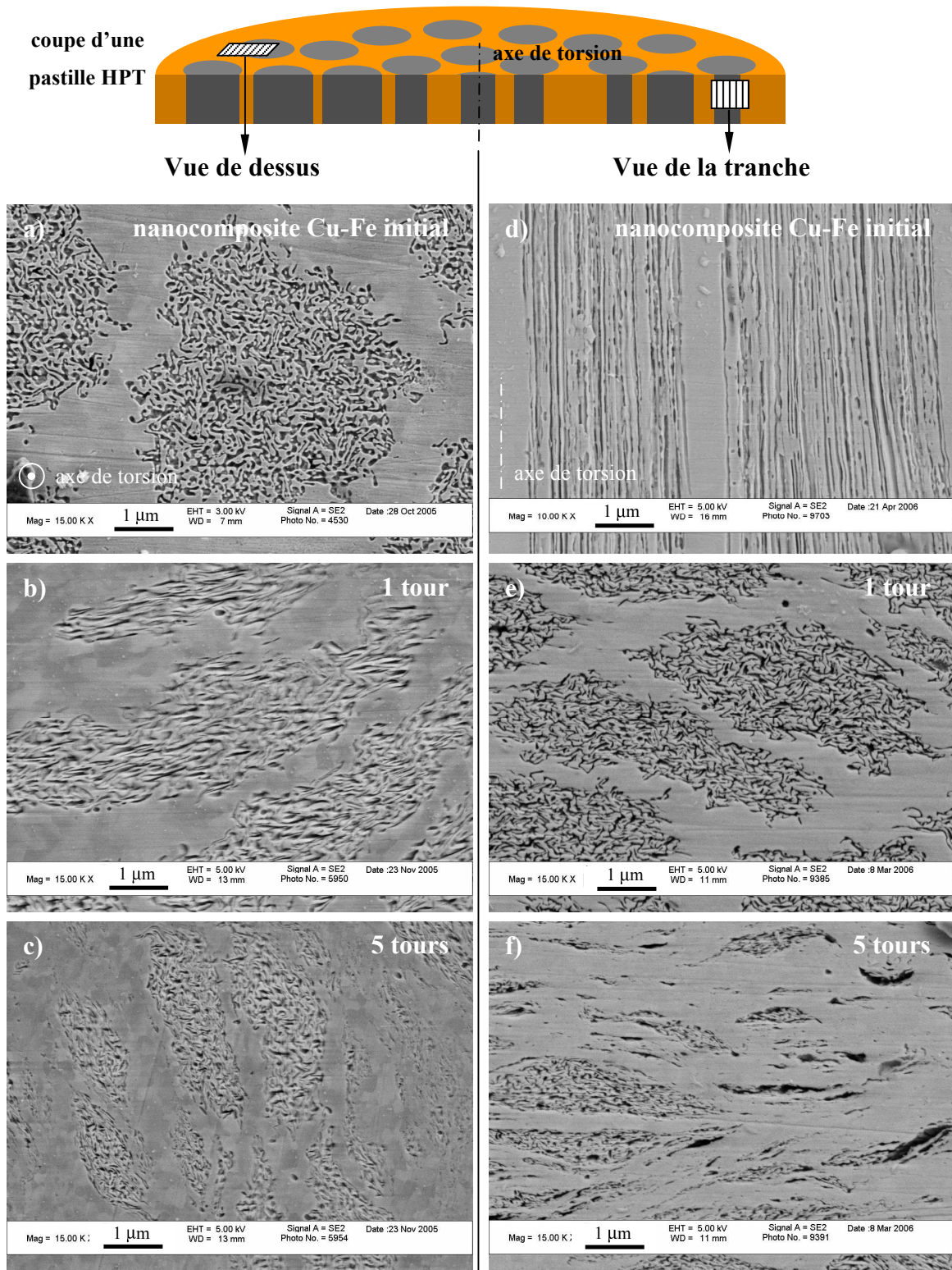


Figure 3.11 : Images MEB en électrons secondaires de la vue de dessus d'une pastille de HPT avant déformation (a) et après 1 (b) et 5 tours (c) de déformation par HPT ( $T=293\text{ K}$  /  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). Images MEB en électrons secondaires de la tranche d'une pastille de HPT avant déformation (d) et après 1 (e) et 5 tours (f) de déformation par HPT ( $T=293\text{ K}$  /  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). La ferrite apparaît en sombre sur les images. Un schéma de la réalisation des vues de dessus et de la tranche accompagne les images MEB.

Après 1 tour de HPT (Figure 3.11-b) les cellules Cu-Fe du nanocomposite subissent une forte élongation due au mouvement de torsion du matériau. Les sections des filaments de ferrite sont moins bien définies dans cette vue après 1 tour de HPT puisque l'axe des filaments n'est plus perpendiculaire à l'image à cause du mouvement de torsion. En effet sur la vue de tranche après 1 tour de HPT (Figure 3.11-e) on n'observe plus les filaments dans leur sens longitudinal, comme sur la figure 3.11-d avant déformation, mais on retrouve une image très ressemblante à celle des cellules Cu-Fe avant déformation en vue de dessus (Figure 3.11-a). Ces cellules sont écrasées et allongées sous l'effet de la pression de maintien ( $P=6$  GPa) et du mouvement de torsion. Les filaments, qui étaient parallèles à l'axe de torsion avant le début de la déformation en HPT, ont subi une rotation pour se retrouver quasiment perpendiculaires à l'axe de torsion.

Après 5 tours de HPT (Figure 3.11-c) les images en vue de dessus et en vue de tranche sont assez ressemblantes, comme c'était le cas après 1 tour de HPT. L'augmentation de la déformation a entraînée une fragmentation des cellules Cu-Fe. En effet, ce qui peut être identifié comme une cellule Cu-Fe sur la figure 3.11-c ne semble pas contenir autant de filaments de ferrite qu'à l'état initial ou après 1 tour de HPT. On retrouve l'organisation très allongée des cellules Cu-Fe observées auparavant due au mouvement de torsion sous pression intense.

Bien que le nanocomposite Cu-Fe ait subi une très forte déformation (après 5 tours de HPT la déformation est de 10800 % à 3 mm du centre de l'échantillon), l'organisation de la microstructure reste comparable avant et après déformation avec des filaments de ferrite regroupés en cellules séparées par des canaux de cuivre. Cependant on observe un début de désorganisation de cette microstructure avec un écrasement et une fragmentation des cellules Cu-Fe.

Pour approfondir la caractérisation de cette nanostructure il est nécessaire d'utiliser la microscopie électronique à transmission, notamment pour évaluer l'épaisseur moyenne des filaments de ferrite. Cependant on a vu que la déformation par cisaillement des filaments de ferrite entraîne une rotation de ceux-ci, mais aussi un aplatissement dû à une réduction de l'épaisseur des pastilles de HPT sous la pression de maintien ( $P=6$  GPa). La déformation des filaments n'est donc pas axisymétrique. Dans ces conditions, le choix de la direction d'observation doit avoir une influence sur la mesure de l'épaisseur des filaments de ferrite comme le montre la figure 3.12.

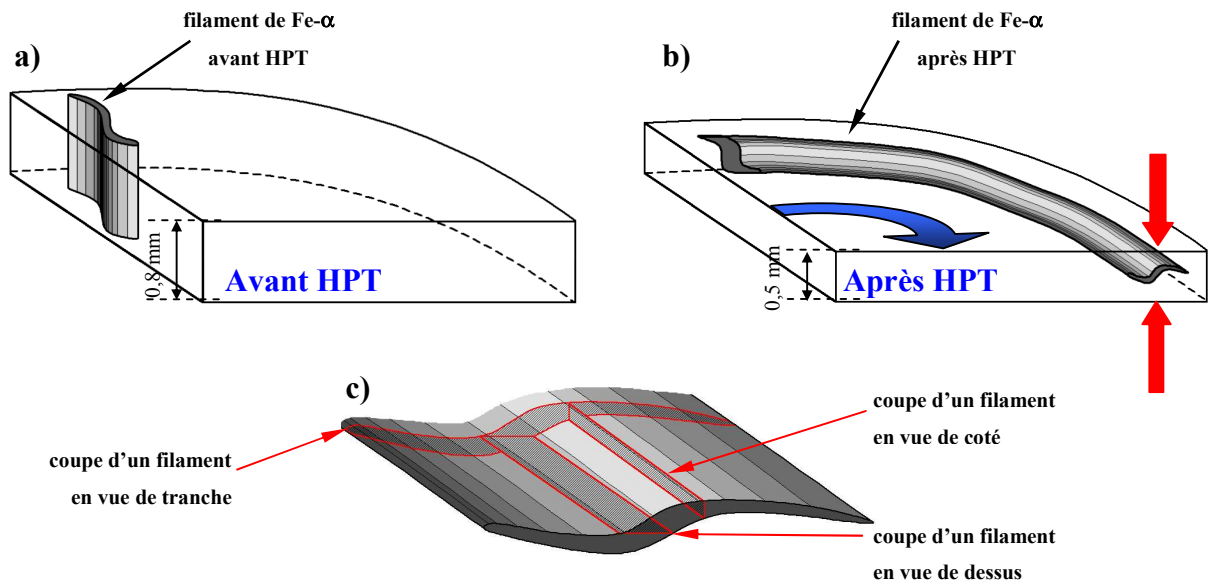


Figure 3.12 : Schéma illustrant la déformation d'un filament de Fe- $\alpha$  (a) par rotation et cisaillement en HPT(b). La pastille de HPT subit une réduction de son épaisseur due à la déformation sous forte pression ( $P=6$  GPa). c) Schéma d'un filament de Fe- $\alpha$  illustrant les différentes coupes qui peuvent être observées selon la direction d'observation en microscopie électronique à transmission : vue de dessus, vue de côté et vue de la tranche.

Selon l'illustration de la figure 3.12, réalisée à partir des observations faites en MEB, les deux vues qui permettent de mettre en évidence le caractère filamentaire du nanocomposite après déformation par HPT, et donc de mesurer l'épaisseur des filaments, sont la vue de dessus et la vue de côté. Pour bien caractériser la morphologie des filaments de ferrite il faut donc les observer avec ces deux types de vue. Dans la pratique la vue de dessus sera le plus souvent utilisée, puisque les échantillons sont plus facile à réaliser (voir annexe 2), et il sera fait appel à la vue de coté lorsque cela s'avérera nécessaire.

### b) Morphologie des grains.

Sur la figure 3.13 on peut voir un cliché de diffraction électronique d'un échantillon ayant subi 1 tour de HPT.

Le cliché de diffraction présente des réflexions en anneaux. La taille des filaments étant inférieurs à 50 nm, le diaphragme de sélection utilisé sur le MET ( $2\mu\text{m}$  de diamètre) englobe un grand nombre de filaments. Le cliché de diffraction est donc composé par les réflexions de tous ces filaments de ferrite et de cuivre. La réflexion la plus intense de la ferrite est Fe- $\alpha$  (110). Mais cet anneau de diffraction est très proches de l'anneau Cu-cfc (111) ( $d_{111}(\text{Cu-cfc}) \sim$

$d_{110}(\text{Fe-}\alpha)$  ). Pour réaliser des champs sombres et révéler les filaments de ferrite, la seule réflexion de Fe- $\alpha$  qui peut être isolée de celles de Cu-cfc est la réflexion (200) Fe- $\alpha$ . Mais en procédant ainsi seule une petite partie des filaments de ferrite est mise en évidence. Les filaments de ferrite et de cuivre ont même épaisseur dans les cellules Cu-Fe. C'est pourquoi les champs sombres ont été effectués en sélectionnant une partie des anneaux formés par les réflexions Cu-cfc (111) et Fe- $\alpha$  (110), donnant ainsi une bonne estimation de l'épaisseur de filaments de ferrite.

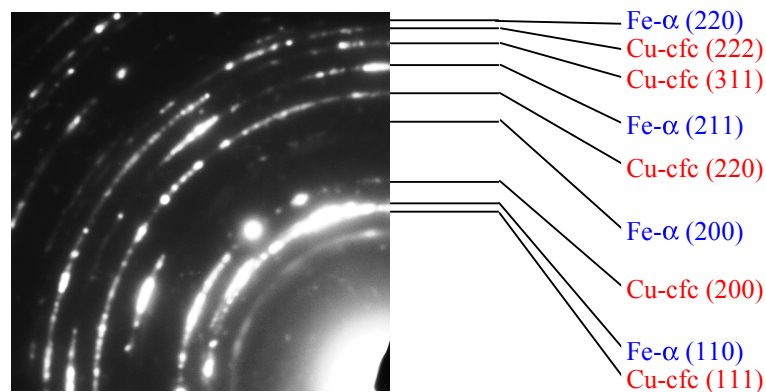


Figure 3.13 : Partie d'un cliché de diffraction électronique (diaphragme de  $2\mu\text{m}$  de diamètre) d'un échantillon déformé par 1 tour de HPT. Les anneaux de diffraction de Fe- $\alpha$  et de Cu-cfc sont indexés.

La figure 3.14-a montre une vue de dessus des filaments de cuivre et de ferrite d'une cellule Cu-Fe (zone notée 1) adjacente à un canal de cuivre (zone notée 2 : tube de cuivre Cu-

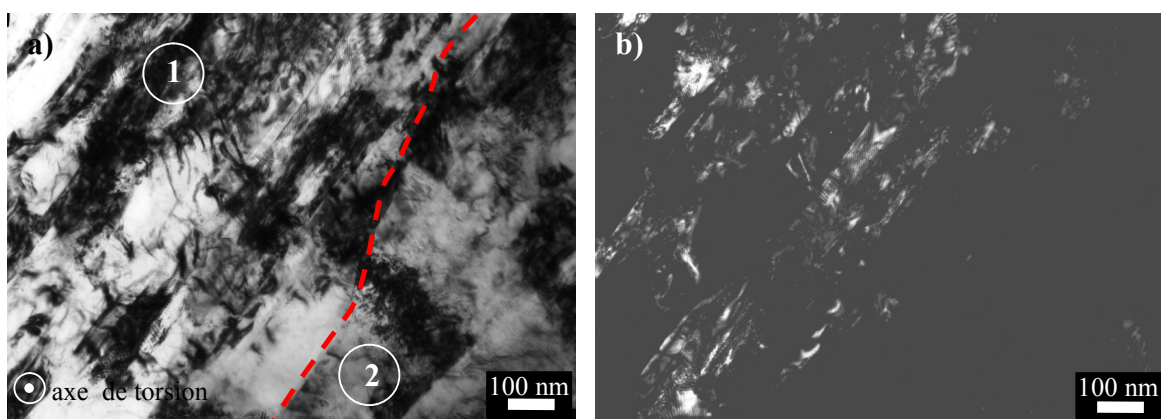


Figure 3.14 : Images MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en vue de dessus après 1 tour de HPT (a) contenant une partie de cellule Cu-Fe (zone notée 1), avec des filaments de cuivre et de Fe- $\alpha$ , jointive à un canal de cuivre (zone notée 2) dont la limite est représentée par un trait en pointillés. Un champ sombre ( Cu-cfc (111) et Fe- $\alpha$  (110) ) met en évidence les filaments de la cellule Cu-Fe (b).

1 utilisé pour le premier ré-empilement lors de la fabrication du nanocomposite Cu-Fe initial) après 1 tour de HPT. La séparation entre ces deux zones est marquée par un trait en pointillés. Les filaments de la cellule Cu-Fe sont mis en évidence par un champ sombre (Figure 3.14-b) obtenu en sélectionnant une partie des réflexions Cu-cfc (111) et Fe- $\alpha$  (110).

Comme expliqué précédemment, la rotation des filaments après seulement 1 tour de HPT fait que l'on n'observe plus ces filaments dans leur section, comme avant déformation en vue de dessus, mais dans leur sens longitudinal. L'épaisseur moyenne des filaments observés de la zone 1 est de  $39 \pm 4$  nm tandis qu'avant déformation cette épaisseur a été mesurée à 53 nm (Chapitre 2 - partie B). Au cours du premier tour de torsion en HPT, les filaments ne sont que très peu amincis lors de leur rotation. Cependant on a vu précédemment que la direction d'observation influait sur l'estimation de l'épaisseur des filaments (Figure 3.12). C'est pourquoi une étude de ce même échantillon a été faite en vue de côté pour savoir si la déformation des filaments de ferrite par HPT était axisymétrique. La figure 3.15 montre une vue de côté d'un échantillon déformé pendant 1 tour de HPT (au cœur de la pastille et toujours à 3 mm du centre de l'échantillon) dans les mêmes conditions que pour la figure 3.14.

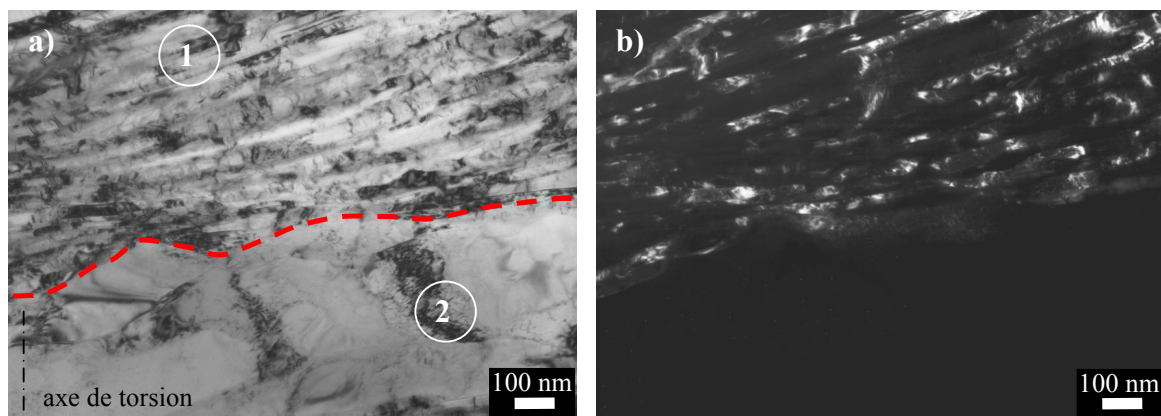


Figure 3.15 : Images MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe dans la tranche après 1 tour de HPT (a) contenant une partie de cellule Cu-Fe (zone notée 1), avec des filaments de cuivre et de Fe- $\alpha$ , jointive à un canal de cuivre (zone notée 2) dont la limite est représentée par un trait en pointillés. Un champ sombre ( Cu-cfc (111) et Fe- $\alpha$  (110) ) met en évidence les filaments de la cellule Cu-Fe (b).

L'épaisseur des filaments mesurée sur la figure 3.15-b est de  $25 \pm 4$  nm en moyenne. La différence avec la valeur relevée pour ces mêmes filaments en vue de dessus est suffisamment

importante pour dire que la déformation des filaments de ferrite n'est pas axisymétrique. L'amincissement des filaments des cellules Cu-Fe est donc plus important dans l'épaisseur de la pastille de HPT. La majorité des images MET, et donc des mesures d'épaisseurs de filaments, ayant été réalisées en vue de dessus pour des raisons techniques, on tiendra compte de cette différence (facteur d'environ 1,5) dans l'utilisation de ces relevés d'épaisseurs de filaments de ferrite (en considérant que ce rapport est le même pour les autres états de déformation).

Sur la figure 3.16-a on peut voir, comme pour l'image MET précédente, une vue de dessus de filaments de cuivre ou de ferrite de cellules Cu-Fe (zones notées 1) adjacentes à un canal de cuivre au centre de l'image (zone notée 2) après 5 tour de HPT. Les filaments des cellules Cu-Fe sont mis en évidence par un champ sombre (Figure 3.16-b) obtenu en sélectionnant une partie des réflexions Cu-cfc (111) et Fe- $\alpha$  (110).

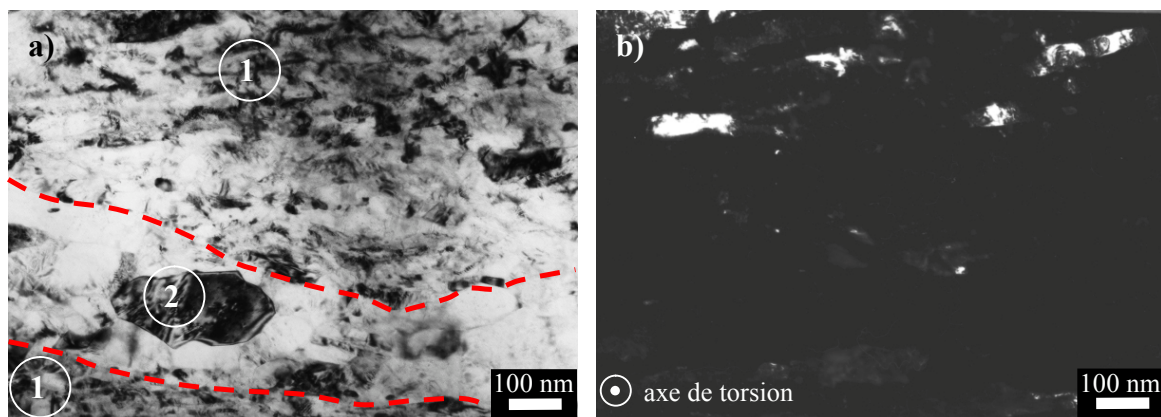


Figure 3.16 : Images MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en vue de dessus après 5 tours de HPT (a) contenant des parties de cellules Cu-Fe (zone notée 1), avec des filaments de cuivre et de Fe- $\alpha$ , jointives à un canal de cuivre (zone notée 2) dont les limites sont représentées par deux traits en pointillés. Un champ sombre ( Cu-cfc (111) et Fe- $\alpha$  (110) ) met en évidence les filaments de la cellule Cu-Fe (b).

Les images MET obtenues après 5 tours de HPT mettent bien en évidence la réduction de l'épaisseur des filaments dans les cellules Cu-Fe. Celle-ci est de  $17 \pm 4$  nm dans les zones notées 1 de la figure 3.16-a. Après la rotation des filaments de ferrite observée au premier tour de HPT et un faible amincissement (passage de 53 à 39 nm d'épaisseur après 1 tour de HPT), les tours suivant engendrent un fort affinement de la microstructure. Les filaments sont subdivisés en domaines allongés avec un facteur de forme compris entre 2 et 3 (rapport

longueur sur largeur). Les grains de cuivre de la zone 2, qui correspondent au cuivre Cu-1 du premier tube de ré-empilement utilisé pour la fabrication du nanocomposite Cu-Fe, présentent eux aussi un aspect allongé.

Une autre microstructure très fréquemment observée sur les échantillons de MET, pour 1 et 5 tours de HPT, sont des zones avec des grains de cuivre dont la taille est comprise entre 100 et 200 nm (absence des réflexions caractéristiques de la ferrite). Ces zones de cuivre sont les tubes de ré-empilements dont la taille était de plusieurs micromètres avant déformation par HPT (Cu-2, Cu-3, Cu-4). Le cliché de diffraction montre que les domaines diffractants sont des grains et non des cellules de dislocations puisque les réflexions sont organisées en anneaux (fortes désorientations entre les domaines diffractants). Ces grains de cuivre sont équiaxes comme le montre la figure 3.17. Après 1 tour de HPT la taille moyenne de ces grains est de  $130 \pm 4$  nm (Figure 3.17-a) et de  $110 \pm 4$  nm après 5 tours de HPT (Figure 3.17-b). Ces observations sont cohérentes avec celles faites par certains auteurs [244] sur des pastilles de HPT de cuivre pur autant par les tailles de grains atteintes que par la morphologie des grains. Les canaux de cuivre Cu-1, qui sont en contact avec les cellules Cu-Fe (zone 2, Figure 3.15-a) ont une morphologie plus allongée et une taille de grains inférieure (environ 80 nm). Les cellules Cu-Fe compriment donc les canaux de cuivre Cu-1 et leur déformation est donc plus importante que pour les autres types de canaux de cuivre.

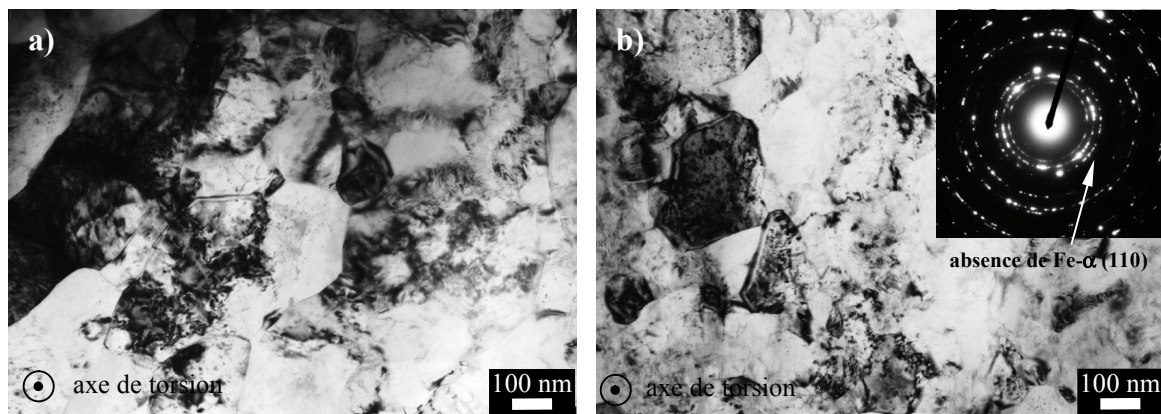


Figure 3.17 : Images MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en vue de dessus après 1 tour (a) et 5 tours de HPT (b) montrant la structure de grains équiaxes des canaux de cuivre. Le cliché de diffraction de l'image b) ne présente pas de réflexions caractéristiques de la ferrite.

Pour les échantillons qui ont subi peu de tours de torsion sous pression intense, en l'occurrence 1 et 5 tours de HPT, l'organisation particulière du nanocomposite Cu-Fe en



cellules Cu-Fe et en canaux de cuivre, résultat de la fabrication du nanocomposite, est toujours présente. Les modifications majeures de la microstructure consistent en une réduction des épaisseurs caractéristiques de cette organisation (canaux de cuivre et filaments de ferrite), une fragmentation des cellules Cu-Fe en cellules plus petites et une réduction de la taille des grains de cuivre des tubes de ré-empilements du nanocomposite.

Les microstructures observées pour 1 et 5 tours de HPT permettent d'expliquer l'allure des profils de dureté de ces échantillons. L'absence de gradient de dureté entre le centre et le bord des pastilles de HPT après 1 tour est due au fait que le début de la déformation s'effectue par rotation de la microstructure sous l'effet du cisaillement. Les filaments de ferrite ne subissant pas un fort amincissement, il n'y a pas de différence notable de microstructure, et donc de dureté, entre le centre et le bord des échantillons. En revanche après 5 tours de HPT la réduction de l'épaisseur des filaments de ferrite entraîne une augmentation de la dureté. Cette réduction d'épaisseur étant fonction de la déformation, et donc du rayon  $R$ , la dureté est plus élevée au bord de l'échantillon qu'au centre. Plus la déformation devient importante et plus l'épaisseur des filaments de ferrite et de cuivre devient petite, créant ainsi un grand nombre d'interfaces qui jouent un rôle important dans le durcissement de ces matériaux (Chapitre 1 – partie 3). Nous allons voir dans la suite de cette partie comment cette structure supporte et s'adapte à un nombre de tours en torsion sous pression intense plus important (14 et 25 tours de HPT).

## **2. Perte du caractère filamentaire.**

### **a) Structure à grains équiaxes.**

Après un affinement de la microstructure du nanocomposite soumis à de la torsion sous pression intense, qui correspond à un durcissement progressif visible sur les profils de dureté (5 tours de HPT), le matériau subit une transformation de sa microstructure. Cette transformation aboutit à la formation d'un palier de saturation en dureté à une valeur de 240 Hv. La figure 3.18 nous montre une microstructure typique de ce palier de saturation en dureté (25 tours de HPT) en vue de dessus et dans la tranche de l'échantillon.

L'image MEB de la figure 3.18-a montre une microstructure de grains équiaxes. Contrairement aux images MEB après 1 et 5 tours de HPT, les cellules Cu-Fe et le caractère

fortement filamentaire du nanocomposite initial Cu-Fe ne sont plus observable à cet état de déformation. Il existe cependant des résidus de ces cellules en faible quantité qui sont visibles en noir sur la figure 3.18. Ces résidus sont fortement allongés et écrasés dans la tranche (figure 3.18-b) sous l'effet de la torsion et de la pression.

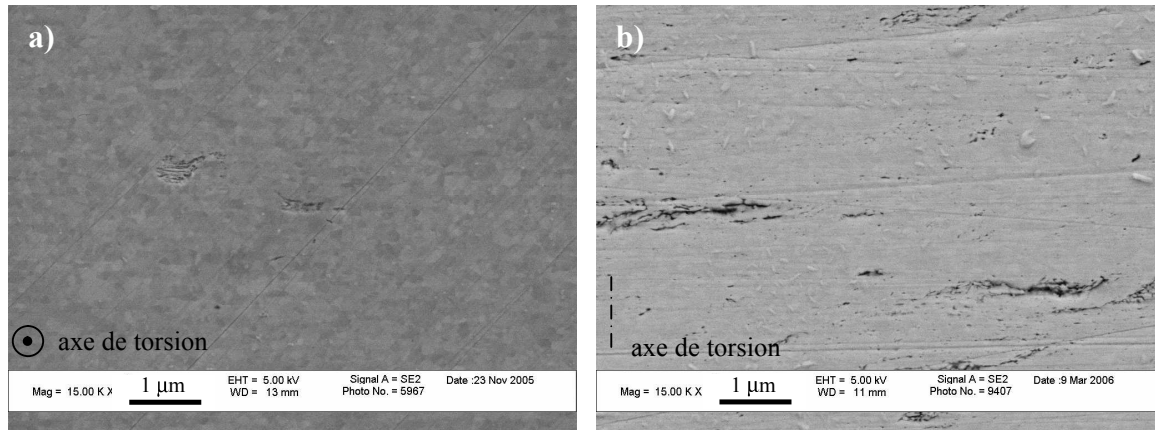


Figure 3.18 : Images MEB en électrons secondaires du nanocomposite Cu-Fe après 25 tours de déformation par HPT en vue de dessus (a) et dans la tranche (b). La ferrite apparaît en sombre sur les images.

Grâce aux observations faites sur les images MEB de la figure 3.18, on peut supposer que les filaments de ferrite sont soit trop petits pour être visible en MEB, soit transformés en austénite comme suggéré par les analyses en spectroscopie Mössbauer, soit dissous et les atomes de fer sont en solution solide dans le cuivre. A cet état de déformation, les résultats apportés par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer ont montrés que le signal majoritaire du fer correspond à une solution solide Cu-Fe. Le signal de la ferrite ne représente en effet plus que  $13 \pm 5 \%$  du signal de l'ensemble de l'échantillon en spectroscopie Mössbauer (Figure 3.6). De plus il a été montré en cachant le centre de l'échantillon que 75 % de ce signal de la ferrite se situait au centre de la pastille de HPT (Figure 3.10). Les observations MEB faites à 3 mm du centre de la pastille de HPT après 25 tours de déformation sont donc cohérentes avec l'hypothèse de la formation d'une solution solide Cu-Fe.

La microstructure filamentaire Cu-Fe, qui avait été conservée après 1 et 5 tours de HPT, s'est transformée sous l'effet de l'augmentation du nombre de tours de déformation pour aboutir à une structure de grains équiaxes. Cependant les observations en MEB ne sont pas adaptées à l'observation d'une telle microstructure. Pour observer une taille de grains si petite

l'utilisation du MET semble un choix plus judicieux. Cela devrait permettre de confirmer la présence de résidus des cellules Cu-Fe au sein d'une matrice de grains équiaxes. En revanche, il faut noter que l'hypothèse de la transformation de la ferrite en austénite avant la formation d'une solution solide Cu-Fe, émise lors de l'étude par diffraction des rayons X, ne pourra pas être confirmée par cette technique du fait que les réflexions caractéristiques de Cu-cfc et de Fe- $\gamma$  se confondent sur les clichés de diffraction électronique. La figure 3.19 présente les microstructures du matériau après 14 et 25 tours de HPT, observées par MET en vue de dessus.

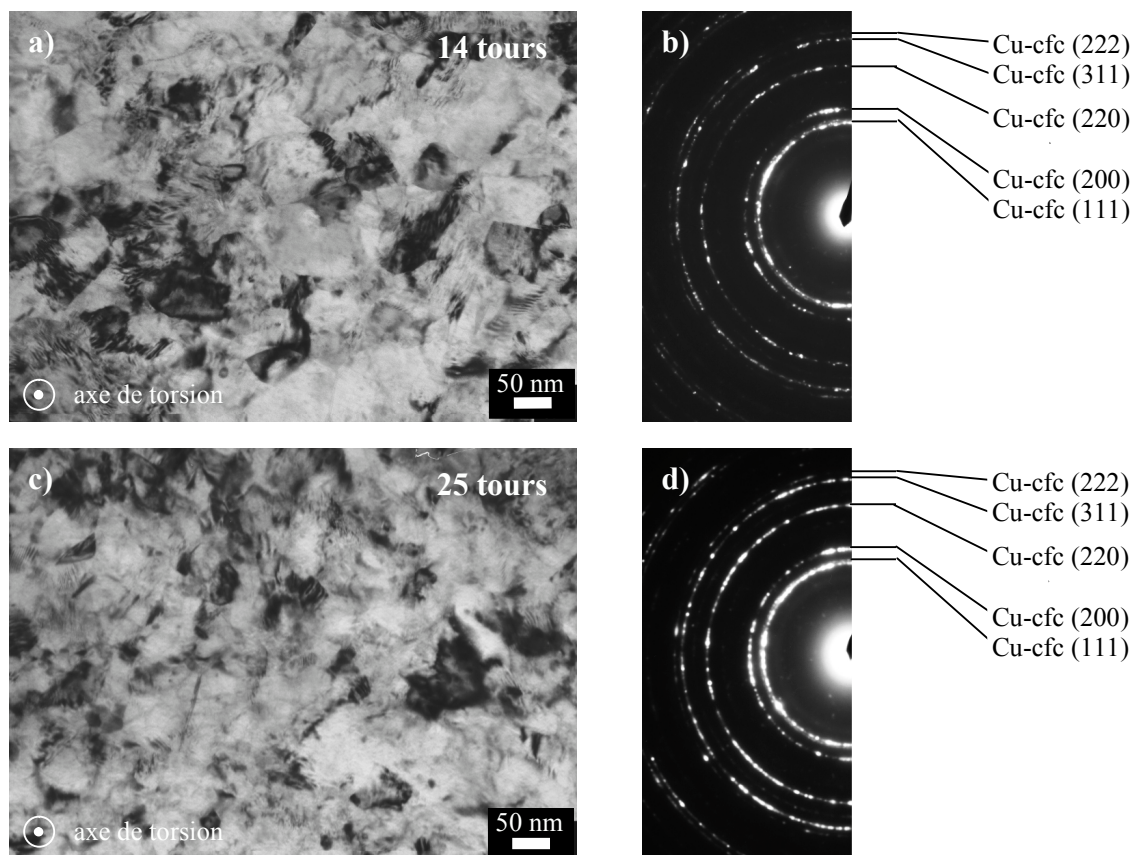


Figure 3.19 : Images MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en vue de dessus après 14 tours (a) et 25 tours de HPT (c) accompagnées de leurs clichés de diffraction indexés (respectivement b et d).

Comme suggéré par les images MEB (Figure 3.18) on observe des grains de morphologies équiaxes dont les tailles sont inférieures à 50 nm ( $40 \pm 4$  nm après 14 tours et  $43 \pm 4$  nm après 25 tours de HPT). Ces grains présentent de nombreux contrastes de contraintes élastiques. Sur les clichés de diffraction associés à ces images MET en champ clair seuls les réflexions de Cu-cfc sont présentes. Ces zones de grains nanométriques de

cuivre représentent la microstructure majoritaire à 3mm du centre de la pastille de HPT. En effet, au cours de l'observation de ces échantillons (14 et 25 tours), aucun canal de cuivre n'a peut être observé. La formation de cette nouvelle microstructure, qui est le résultat de la disparition des cellules Cu-Fe, s'accompagne donc aussi de la disparition des canaux de cuivre (Cu-0 à Cu-4).

Cette structure de grains équiaxes, qui correspond à la microstructure du palier de saturation en dureté, ne semble pas évoluer après sa formation puisque qu'elle est similaire pour les échantillons déformés par 14 et 25 tours de HPT. La stabilité de cette microstructure de grains équiaxes avec la déformation est la cause de l'existence du palier de saturation en dureté. On remarquera que lors de la déformation de matériaux monophasés, comme le cuivre ou le fer pur, le même phénomène est observé avec une saturation de la dureté qui correspond à une saturation de la taille de grains (Chapitre 1 - partie 2). Cependant les clichés de MET seuls ne permettent pas d'affirmer que l'on se trouve en présence de zones monophasées, qui seraient les zones de localisation de la solution solide Cu-Fe. En effet si on considère l'hypothèse de la transformation de la ferrite en austénite par HPT, cette microstructure pourrait être un mélange de grains nanométriques de cuivre et d'austénite. Comme expliqué précédemment, les clichés de diffraction de MET ne permettent pas de faire la différence entre Cu-cfc et Fe- $\gamma$ . Il faut donc coupler ces images avec des analyses EDX qui nous donnerons une estimation de la concentration en Fe de ces grains de cuivre de dimensions nanométriques.

#### **b) Résidus de la structure filamentaire après un grand nombre de tours.**

Bien que la microstructure de l'état de saturation soit principalement organisée en une assemblée homogène de grains équiaxes de cuivre, il est tout de même possible d'observer une faible quantité de grains fortement allongés et organisés en filaments parallèles entre eux (Figure 3.20). Le cliché de diffraction de la figure 3.20 est essentiellement composé des anneaux caractéristiques de Cu-cfc mais on peut observer aussi des réflexions de Fe- $\alpha$  qui n'étaient pas visibles dans la structure de grains équiaxes précédente (Figure 3.19). Des filaments de ferrite et de cuivre qui correspondent aux résidus des cellules Cu-Fe sont donc encore présents, mais en très faible quantité. Ces observations sont cohérentes avec les données des autres techniques d'analyses utilisées précédemment (MEB et spectroscopie

Mössbauer). L'épaisseur moyenne de ces filaments est de  $6 \pm 4$  nm pour 14 tours de HPT et de  $13 \pm 4$  nm pour 25 tours de HPT. L'épaisseur de ces filaments a été mesurée à 17 nm pour les échantillons déformés par 5 tours (Figure 3.16). Il paraît étonnant que l'épaisseur de ces filaments après 25 tours de HPT soit si proche de celle mesurée à 5 tours. L'évolution de la taille de ces filaments de Fe- $\alpha$  sera commentée par la suite.

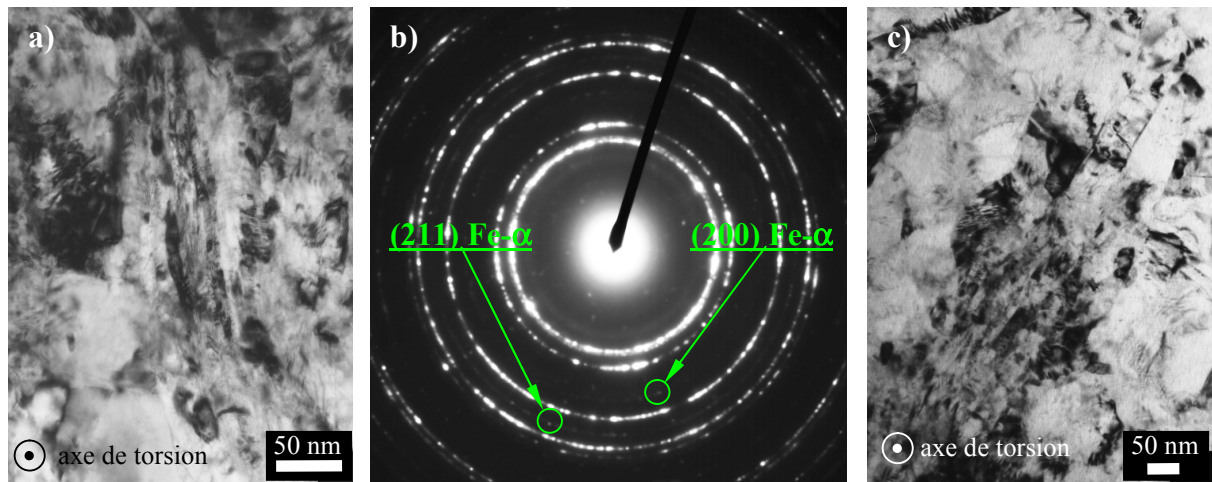


Figure 3.20 : Images MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en vue de dessus après 14 tours (a) et 25 tours (c) de HPT. Le cliché de diffraction (b) associé au champ clair a) permet de mettre en évidence la persistance en faible quantité de réflexions caractéristiques de la ferrite (tâches Fe- $\alpha$  (200) et Fe- $\alpha$  (211) indiquées par des flèches).

### c) Analyses EDX des zones nanogranulaires de cuivre (14 et 25 tours de HPT).

Pour connaître les différences globales de concentrations en Fe de la microstructure de grains équiaxes identifiée précédemment en MET, on peut effectuer des analyses EDX. Sur la figure 3.21 est présentée une analyse EDX d'une structure nanogranulaire développée après 14 tours de déformation par HPT. La taille de la sonde EDX (taille du spot MET) utilisée est d'environ 100 nm de diamètre. Les concentrations fournies par ce type de mesures peuvent être considérées, compte tenue des faibles tailles de grains des échantillons, comme des valeurs moyennes de concentrations.

Bien que le cliché de diffraction associé à l'image MET de la figure 3.21 contienne uniquement des tâches caractéristiques du cuivre, les analyses EDX réalisées dans cette zone

montrent toutes un signal identifié comme étant dû à la présence de Fe. La concentration en fer relevée sur cette analyse (figure 3.21-b) est de 11,5 %at. Fe.

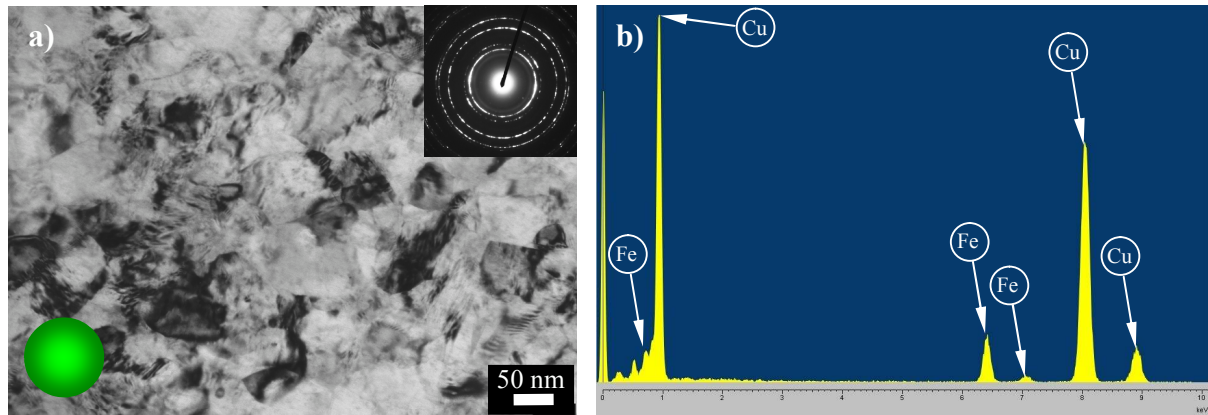


Figure 3.21 : a) Image MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe après 14 tours de HPT (T=293 K, v=0,2 s<sup>-1</sup>). Le cercle vert schématise la taille du spot utilisé pour les analyses EDX. b) Spectre en énergie de l'analyse EDX réalisée sur la microstructure nanogranulaire montrant les pics des signaux du cuivre et du fer.

Ce type de relevé ayant été systématiquement effectué sur les différents échantillons, on peut comparer les valeurs des concentrations en fer mesurées pour les différentes microstructures (filamentaire et nanogranulaire). Le tableau 3.1 présente une synthèse de ces mesures (en valeurs moyennes).

	N (tours) HPT	%at. Fe	
		T = 293 K	T = 77 K
Zones filamenteuses Cu-Fe	0	65	65
	14	53,6	52,6
	25	37,6	51,5
Zones nanogranulaires Cu	14	10,4	11,2
	25	12,6	11,3

Tableau 3.1 : Valeurs des concentrations en fer mesurées par analyse EDX dans les zones filamenteuses Cu-Fe et nano-granulaires Cu pour les échantillons déformés à T=293 K et T=77 K (v=0,2 s<sup>-1</sup>) par 14 et 25 tours de HPT.

Pour les zones filamenteuses Cu-Fe les valeurs de concentration en fer sont cohérentes puisque la fraction volumique en ferrite avant déformation des cellules Cu-Fe est de 50 %. La fluctuation de cette valeur pour les différentes mesures dépend essentiellement du nombre de filaments de cuivre ou de ferrite interceptés par le faisceau d'électrons. Pour les zones

nanogranulaires de cuivre (14 et 25 tours de HPT) les valeurs de concentration en fer relevées sont toutes voisines de 11 % at. Fe. La stabilité de la microstructure observée entre 14 et 25 tours de HPT semble s'accompagner aussi d'une stabilité de la concentration en Fe. La valeur de cette concentration n'est pas anodine et sera discutée lors de l'analyse en sonde atomique de cette microstructure.

Il faut noter que les concentrations en fer mesurées dans les gros canaux de cuivre (Cu-2, 3 et 4) du nanocomposite Cu-Fe avant déformation par HPT sont toutes inférieures à 1 % at. Fe, ce qui correspond probablement à la pollution des échantillons de MET lors de leurs préparations par amincissement ionique. Cependant en spectroscopie Mössbauer 11 % des atomes de fer se trouvent dans un environnement de solution solide. Ces atomes de fer en solution solide se trouvent vraisemblablement localisés dans le cuivre Cu-0 des cellules Cu-Fe. Les analyses EDX ne peuvent pas le confirmer compte tenu de la résolution des analyses (taille de sonde d'environ 100 nm).

Les fortes valeurs de concentrations en fer des zones nanogranulaires de cuivre sont donc bien une preuve de la présence d'une forte quantité d'atome de fer dans cette microstructure, et la stabilité des relevés de concentration laisse supposer que la répartition de ces atomes est homogène au moins à l'échelle de la taille de sonde EDX (~100 nm de diamètre). Cependant si le fer se trouve sous la forme de domaines Fe- $\gamma$  de petites tailles, alors les fluctuations que cela engendrerait sur la concentration en Fe ne seraient pas ressenties à l'échelle des mesures EDX.

### **3. Effet de la température de déformation sur la microstructure.**

Les analyses par spectroscopie Mössbauer des échantillons déformés par HPT ont permis de mettre en évidence l'influence des différents paramètres de déformation sur la formation de la solution solide Cu-Fe. Sur les deux paramètres de déformation testés que sont la vitesse de déformation et la température de déformation, seul ce dernier a un effet notable sur la quantité de solution solide Cu-Fe formée (révélé en spectroscopie Mössbauer). En effet la diminution de la température entraîne une baisse de cette quantité. De plus les échantillons déformés à la température de l'azote liquide ont tous une dureté plus grande que celles obtenues à température ambiante, ce qui peut être attribué soit à une plus grande quantité de défauts soit à une taille de grains plus petites. Nous nous intéresserons donc à l'évolution de la

microstructure avec la déformation des échantillons déformés à basse température ( $T=77\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ).

La figure 3.22 montre les observations faites sur la microstructure après 1 et 5 et 14 tours de HPT, déformations faites à température de l'azote liquide ( $T=77\text{ K}$ ) et avec une vitesse de déformation  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ .

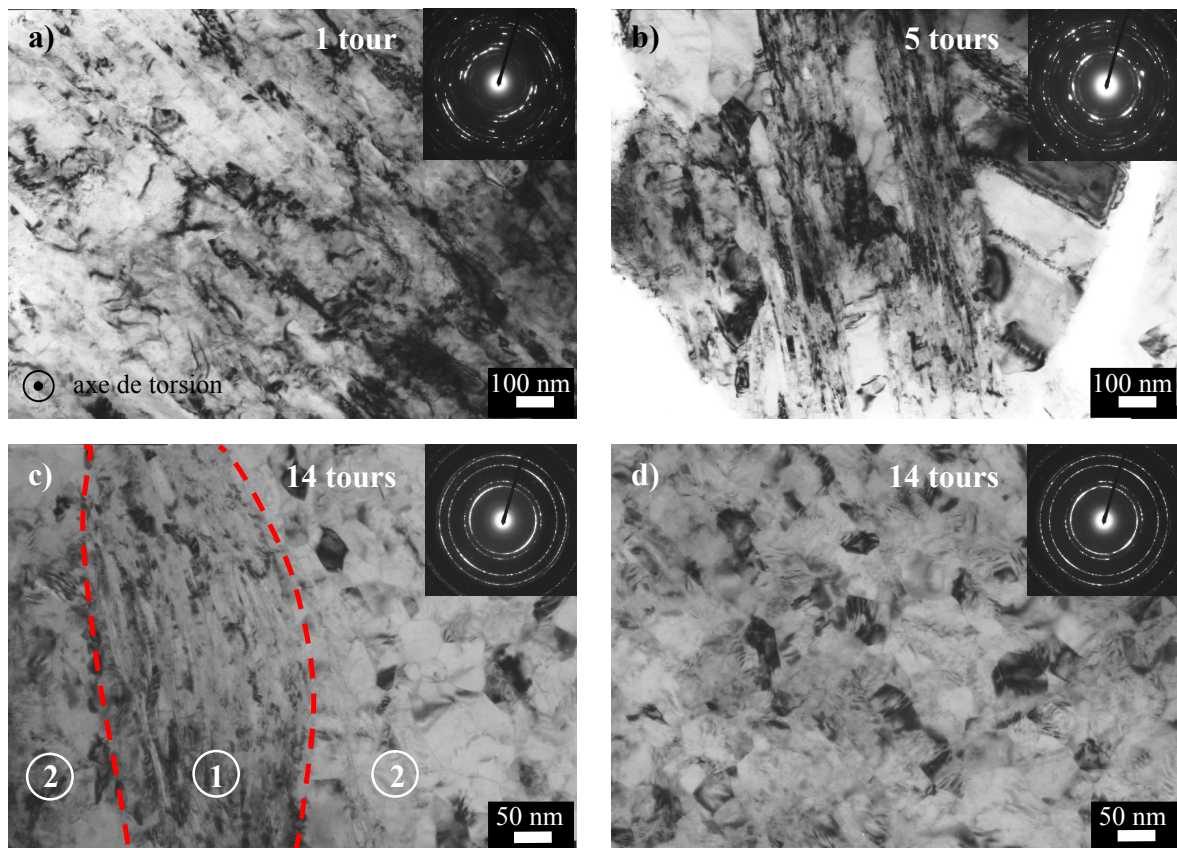


Figure 3.22 : Images MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en vue de dessus déformé à la température de l'azote liquide ( $T=77\text{ K}$ ) par 1 tour (a), 5 tours (b) et 14 tours (c et d) de HPT, associées à leurs clichés de diffraction électronique.

Les microstructures des échantillons déformés par 1 et 5 tours de HPT des figures 3.22-a et b sont similaires à celles obtenues après déformation à température ambiante. De même la microstructure à l'état de saturation, qui est représentée par les figures 3.22-c et d, faites sur un échantillon déformé durant 14 tours de HPT, contient principalement une structure de grains équiaxes de cuivre avec quelques zones éparses à caractère filamentaire qui sont les résidus de la déformation des cellules Cu-Fe. La concentration en fer des zones granulaires équiaxes est de 10,2 %at. Fe sur la figure 3.22-d et de 13,4 %at. Fe dans les zones notées 2 de



la figure 3.22-c, zones qui sont jointives à un résidu d'une cellule Cu-Fe. Une différence notable entre les microstructures des échantillons déformés à  $T=293$  K et  $T=77$  K est la présence de maclage dans les canaux de cuivre de larges dimensions. Sur la figure 3.23 on peut voir un exemple de la présence de ce mode de déformation du cuivre, à  $T=77$  K, pour un canal de cuivre dont la largeur est voisine du micromètre après 5 tours de HPT. Il s'agit donc probablement des canaux de cuivre Cu-2 3 ou 4 qui peuvent atteindre des épaisseurs de plusieurs micromètres avant déformation. Cependant, les canaux de cuivre ayant été exclus des zones de mesures de la microdureté, la présence de ce type de défauts n'explique pas la variation de la dureté avec la température de déformation.



Figure 3.23 : Images MET en champ clair du nanocomposite Cu-Fe en vue de dessus déformé à la température de l'azote liquide ( $T=77$  K) par 5 tours de HPT, associée à son cliché de diffraction électronique. La flèche indique la présence de maclage pour les gros canaux de cuivre.

Il semble donc très difficile de différencier les échantillons déformés à température ambiante et à température de l'azote liquide par les microstructures des zones riches en fer, que se soit les zones filamentaires ou les zones équiaxes. Mais les tailles de grains mesurées sur les images MET champs clairs des figures 3.22-c et d sont respectivement de  $36 \pm 4$  nm et  $35 \pm 4$  nm après 14 et 25 tours de HPT. A température ambiante les mesures de tailles de grains sur les images MET en champs clairs avaient données des valeurs de 40 nm à 14 tours et 43 nm à 25 tours de HPT. La diminution de la température de déformation entraîne donc une diminution de la taille de grains à saturation, ce qui pourrait expliquer les plus fortes duretés pour les déformations à  $T=77$  K. De plus la saturation de la taille de grains est généralement attribuée à un phénomène similaire à la restauration dynamique [127, 136], et

résulte de la compétition entre création et annihilation des dislocations. La diminution de la taille de grains à saturation avec la diminution de la température de déformation peut donc être expliquée par une plus grande quantité de défauts à basse température ( $T=77\text{ K}$ ), ce qui est la cause de l'augmentation de dureté.

#### 4. Evolution de la taille des éléments caractéristiques de la microstructure avec la déformation.

Pour comprendre l'évolution de la microstructure du nanocomposite Cu-Fe déformé par HPT, nous allons nous intéresser aux tailles des éléments caractéristiques de celle-ci (filaments de ferrite et canaux de cuivre) en fonction du taux de déformation.

##### a) Filaments de ferrite.

Les épaisseurs des filaments ont été mesurées sur les images MET en champs clairs. Ce type d'images ne permettant pas la distinction entre filaments de ferrite et filaments de cuivre, on considérera que les filaments de ferrite et de cuivre ont même épaisseur.

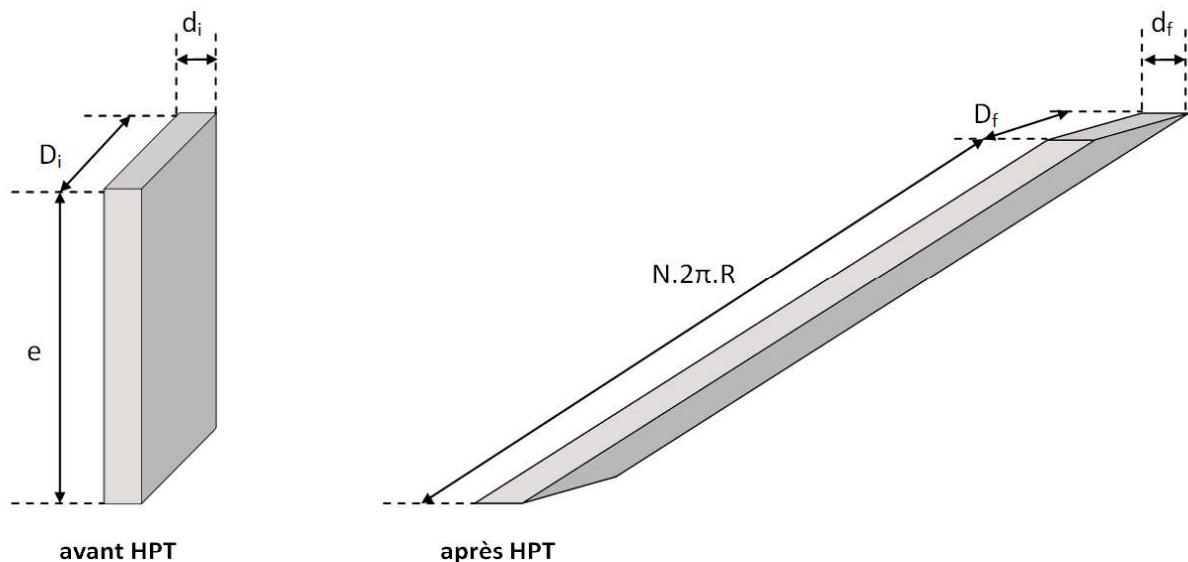


Figure 3.24 : Schéma de principe du calcul théorique de l'épaisseur des filaments de fer qui sont considéré comme étant des plaquettes qui conservent le même rapport  $D/d$  après déformation par HPT. La plaquette après déformation est représenté droite, mais sa longueur de  $N \cdot 2\pi \cdot R$  tient compte de sa courbure due à la torsion.

Avant de tracer la tendance de la diminution de l'épaisseur des filaments de ferrite on peut évaluer théoriquement cette diminution d'épaisseur avec des considérations géométriques simples, comme le montre la figure 3.24. Les filaments de ferrite sont considérés comme étant des plaquettes de longueur  $e$  (épaisseur de la pastille de HPT) avant déformation et  $N.2\pi.R$  après  $N$  tours de HPT. Si on suppose que la section des plaquettes conserve le même rapport de forme lors de la déformation, alors l'épaisseur de ces plaquettes  $d_f$  après déformation (relation 3.3) peut être obtenue en supposant que le volume des plaquettes avant et après déformation reste constant.

$$d_f = \sqrt{\left(\frac{d_i^2 \cdot e}{N \cdot 2\pi \cdot R}\right)} \quad (3.3)$$

On peut voir sur la figure 3.25 l'évolution de l'épaisseur des filaments de ferrite pour les échantillons déformés à température ambiante et à température de l'azote liquide pour  $v=0,2 \text{ s}^{-1}$ . En fonction du taux de déformation. Ces valeurs sont comparées aux valeurs théoriques de l'épaisseur des filaments de ferrite issues de la relation 3.3.

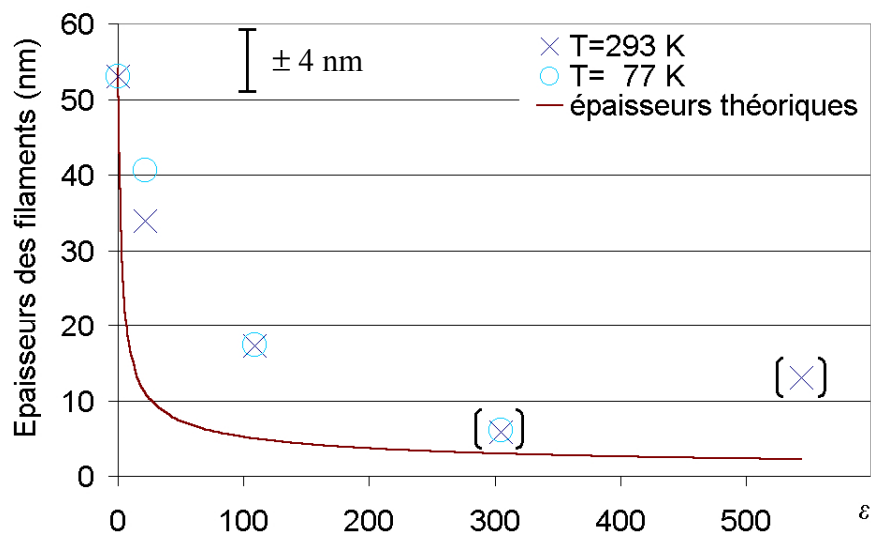


Figure 3.25 : Evolution de l'épaisseur moyenne des filaments de ferrite en fonction du taux de déformation  $\epsilon$  pour les échantillons déformés à température ambiante ( $T=293 \text{ K}$ ) et à la température de l'azote liquide ( $T=77 \text{ K}$ ) avec  $v=0,2 \text{ s}^{-1}$ . Les valeurs expérimentales sont comparées à leurs estimations théoriques. On notera que les valeurs mesurées pour 14 et 25 tours de HPT sont entre parenthèses puisqu'il s'agit de résidus des cellules Cu-Fe.

La tendance de la diminution de l'épaisseur des filaments de ferrite observée en MET est conforme à celle prédite par la relation 3.3, avec une diminution moins importante que prévue pour les 5 premiers tours de HPT ( $\epsilon < 100$ ) qui correspondent au durcissement du matériau (Figure 3.9). Cependant l'écart entre les valeurs mesurées en MET et celles calculées est important pour les premiers tours de HPT. En effet, après seulement 1 tour, la relation 3.3 prévoit une épaisseur de 10 nm tandis que les observations montrent des filaments de 40 nm d'épaisseur moyenne en vue de dessus et de 25 nm en vue de côté. La déformation lors du premier tour de HPT, qui a été identifiée en MET comme une étape de rotation des filaments de ferrite, ne semble pas être une déformation homogène du matériau. Ce fort décalage entre les observations en MET et la prévision peut aussi être observée pour 5 tours de HPT ( $\epsilon = 100$ ). Pour 14 tours et 25 tours de HPT les valeurs mesurées ne correspondent plus aux cellules Cu-Fe mais à des résidus de ces cellules du fait de la transformation de la ferrite en solution solide Cu-Fe. Il est donc difficile de comparer ces valeurs à celles prédites par un calcul de réduction géométrique de l'épaisseur des filaments de ferrite.

Pour expliquer le retard de la déformation des filaments de ferrite observés en MET il faut observer les tailles caractéristiques des autres parties du matériau, c'est à dire les canaux de cuivre provenant de la fabrication du nanocomposite Cu-Fe (utilisation de tube de ré-empilement en cuivre).

#### **b) Canaux de cuivre.**

Pour évaluer le comportement des canaux de cuivre lors de la déformation, l'épaisseur moyenne des canaux Cu-1 (entourant les cellules Cu-Fe) a été mesurée sur des images MEB (vue de tranche figure 3.11) avant et après 1 et 5 tours de HPT ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $v = 0,2 \text{ s}^{-1}$ ). Les mesures sont reportées sur la figure 3.26-a et comparées aux valeurs prédites par la relation 3.3. Afin de comparer l'amincissement des cellules Cu-Fe et des canaux Cu-1, la figure 3.26-b montre l'écart relatif entre les valeurs prédites et les valeurs mesurées de ces deux parties du matériau. Un écart relatif positif correspond à un retard par rapport à la prévision.

Contrairement aux filaments de ferrite, les mesures de l'épaisseur de Cu-1 montrent une tendance très semblable à celle de la courbe théorique pour 1 et 5 tours de HPT. En effet, dès le premier tour de torsion, cette grandeur caractéristique des canaux Cu-1 est réduite de 60 % tandis que l'épaisseur des filaments de ferrite est réduite de 25 % au même stade de déformation (pour la même vue d'observation). Sur la figure 3.26-b on peut voir que l'écart

entre la prévision et l'observation est plus fort pour les filaments de ferrite que pour les canaux Cu-1. Bien que le cuivre Cu-1 accuse aussi un retard dans sa réduction d'épaisseur par rapport à la prévision, on remarque que celui-ci subit plus de déformation que les filaments des cellules Cu-Fe. Il est donc légitime de penser que les autres canaux de cuivre (Cu-2, Cu-3, Cu-4), qui ont des épaisseurs plus grandes que Cu-1 ( $d(\text{Cu-4}) > d(\text{Cu-3}) > d(\text{Cu-2})$ ), se comportent de façon identique aux canaux Cu-1, voire subissent une déformation plus importante. Cela explique le retard de la déformation des filaments de ferrite dans les premiers tours de HPT.

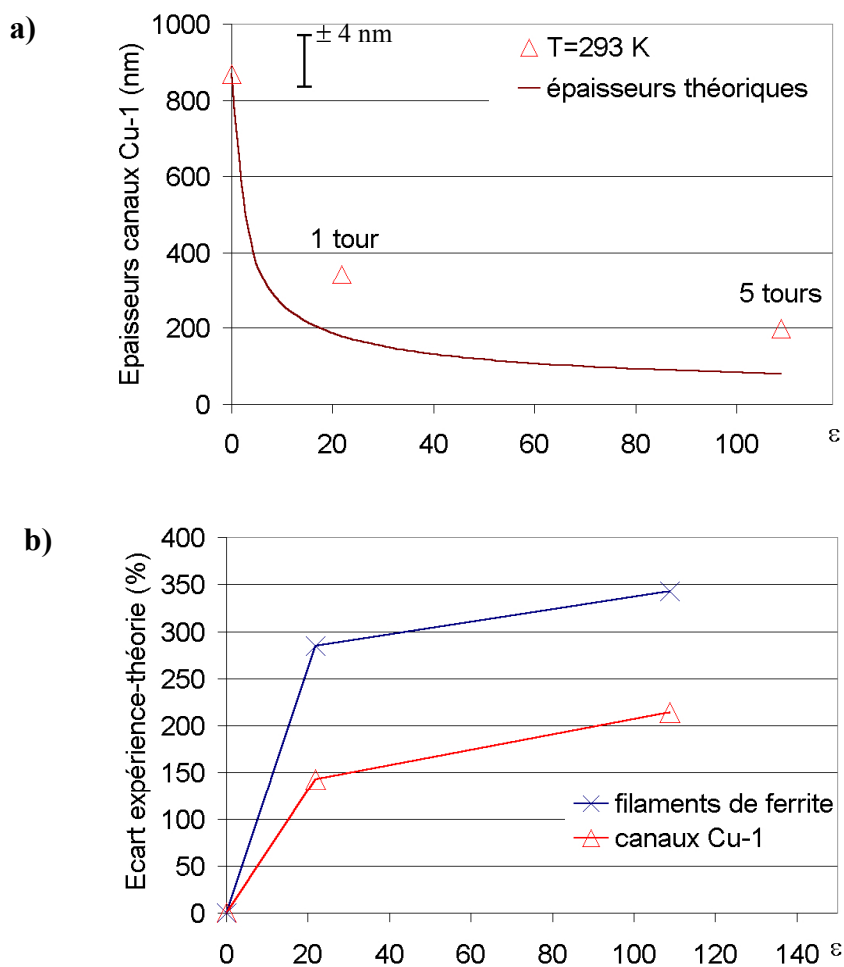


Figure 3.26 : a) Evolution de l'épaisseur des canaux de cuivre Cu-1 avec le taux de déformation  $\epsilon$ . ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ) comparée à une estimation théorique de cette évolution. b) Ecarts relatifs entre les valeurs mesurées expérimentalement et les valeurs théoriques de l'épaisseur des filaments de ferrite et des canaux de cuivre Cu-1.

Lors du premier tour de HPT la microstructure du nanocomposite Cu-Fe subit une rotation tandis que la déformation est assurée par un amincissement préférentiel des différents canaux de cuivre. Au cours des tours suivant (entre 1 et 5 tours de HPT) les filaments de Cu-cfc et Fe- $\alpha$  subissent à leurs tours une forte réduction de taille, responsable de l'augmentation de la dureté du matériau et on peut détecter le début de la formation d'une solution solide Cu-Fe en spectroscopie Mössbauer. Entre 5 et 14 tours de HPT la formation de la solution solide Cu-Fe en grande quantité s'accompagne par une modification de la microstructure filamentaire en une microstructure de grains équiaxes identifiée comme étant du cuivre avec une concentration de 12 %at. Fe en solution solide. Cette microstructure reste stable entre 14 et 25 tours de HPT et entraîne la saturation de la dureté du matériau. Cependant les analyses en spectroscopie Mössbauer montre une augmentation de la quantité de solution solide formée. En effet les observations faites précédemment sont valables à 3 mm du centre de la pastille de HPT. La formation de la solution solide Cu-Fe étant dépendante du taux de déformation, le nombre de tours nécessaire à l'apparition de ce phénomène est plus grand à 1 mm qu'à 3 mm du centre de l'échantillon. La dissolution de la ferrite progresse donc vers le centre de l'échantillon entre 14 et 25 tours de HPT.

Le couplage des analyses en diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer avec la caractérisation de la microstructure du nanocomposite en microscopie électronique a permis de mettre en évidence la dissolution de la ferrite avec la déformation, ainsi que la formation d'une nouvelle microstructure qui a été attribuée à la formation d'une solution solide Cu-Fe. Cependant, dans le contexte de cette étude, les analyses globales et les techniques de microscopie électronique ne permettent pas de comprendre comment se forme, sous l'effet de la déformation, la solution solide hors équilibre Cu-Fe. En effet, pour identifier les mécanismes physiques qui sont responsables de cette transformation, il est nécessaire d'obtenir des informations au niveau atomique et d'évaluer l'interdiffusion des atomes de fer et de cuivre, en fonction de la déformation, avec des gradients de diffusion. De plus les observations par microscope électronique ne nous informent pas sur l'homogénéité de la solution solide identifiée. C'est pourquoi des analyses chimiques locales ont été entreprises par sonde atomique tomographique.

### III. Analyse à l'échelle atomique de l'interdiffusion de Cu et Fe.

Comme cela a été fait dans la partie précédente avec la caractérisation du matériau par microscopie électronique, les résultats de sonde atomique tomographique seront présentés en fonction de l'évolution de la déformation par HPT pour mettre en évidence les étapes de formation du mélange forcé sous déformation plastique intense.

#### 1. Premiers stades de la déformation et structure lamellaire.

##### a) Influence de la taille des filaments sur les gradients de diffusion.

Pour étudier l'interdiffusion de Cu et Fe, nous allons nous focaliser sur les gradients de concentration aux interfaces Cu-Fe qui peuvent être observés en sonde atomique tomographique. Il n'a pas été possible au cours de cette étude d'analyser des interfaces Cu-Fe avant déformation par HPT (problème d'attaque préférentielle du cuivre lors de la préparation des échantillons). De plus les analyses faites en spectroscopie Mössbauer n'ont pas été faites sur les échantillons déformés par 1 tour de HPT. C'est pourquoi, pour commencer l'étude de l'interdiffusion de Cu et Fe, le premier état de déformation que l'on va étudier dans cette partie sera une déformation par 5 tours de HPT ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ).

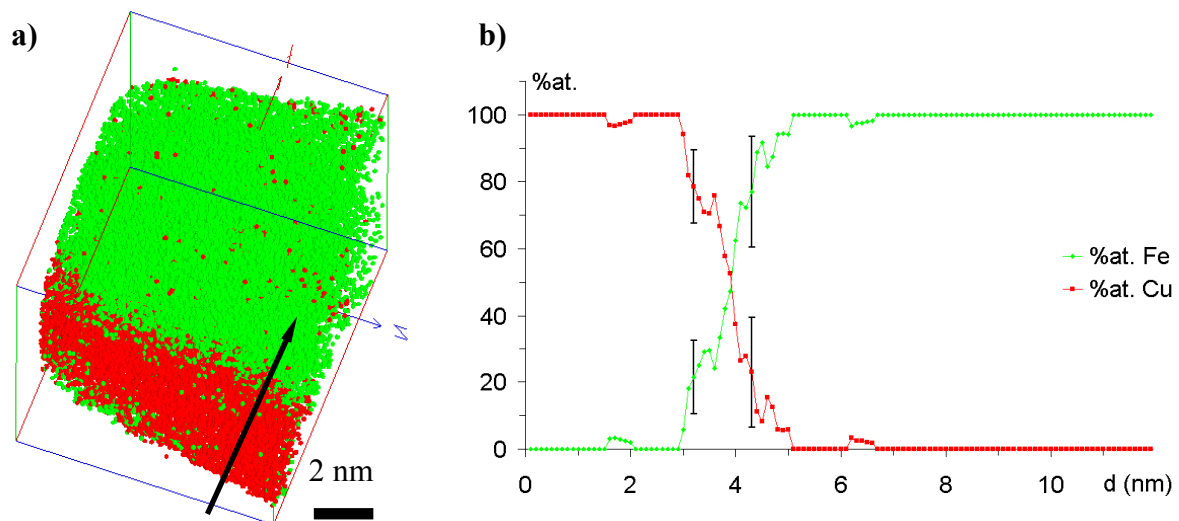


Figure 3.27 : (a) Volume analysé en sonde atomique tomographique (mode électrique) après 5 tours de déformation en HPT du nanocomposite Cu-Fe ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). Les atomes de cuivre sont représentés en rouge et ceux de fer en vert. (b) Profil de concentration en fer et en cuivre tracé au travers de l'interface Cu-Fe du volume analysé selon la direction de la flèche (épaisseur de volume d'échantillonnage :  $5\text{ \AA}$ ).

L'un des volumes analysés sur ce type d'échantillon est présenté sur la figure 3.27-a. On y voit une partie riche en cuivre (points rouges) et une partie riche en fer (points verts). L'interface entre ces deux parties du volume analysé est mise en évidence par un profil de concentration tracé à travers cette interface (figure 3.27-b).

A cet état de déformation la microstructure filamentaire du nanocomposite Cu-Fe est toujours fortement présente. Le volume de la figure 3.27-a est donc composé d'une interface entre un filament de Fe- $\alpha$  et un filament de Cu-cfc. Cette interface s'étend, à la vue du profil de concentration (figure 3.27-b), sur une distance de 2 nm. Cette épaisseur de l'interface Cu-cfc/Fe- $\alpha$  est surestimée à cause de l'effet des grandissements locaux (chapitre 2 - partie 2) et de la rugosité de l'interface. Le grandissement dans les zones riches en fer étant plus grand que dans les zones riches en cuivre, il peut exister un recouvrement entre les trajectoires des atomes évaporés à l'interface de ces deux zones. On peut supposer que l'interface analysée est abrupte. Les spectres de masse issus des filaments de ferrite et de cuivre (figure 3.28) montrent que les teneurs en cuivre dans Fe- $\alpha$  et en fer dans Cu-cfc sont en dessous du seuil de détection du TAP utilisé (0,02 %). En effet, aucun atome de fer n'est détecté dans la partie riche en cuivre et de même le spectre de masse de la partie riche en fer est vierge de tout pic de cuivre. Les limites de solubilité à T=550 °C (température du dernier traitement thermique pour la fabrication du nanocomposite) de Cu dans Fe- $\alpha$  (0,125 %at. Cu) [245] et de Fe dans Cu-cfc (0,175 %at. Fe) [241] étant supérieures au seuil de détection du TAP, il n'y a donc pas de mélange entre Cu et Fe dans le volume analysé de la figure 3.27.

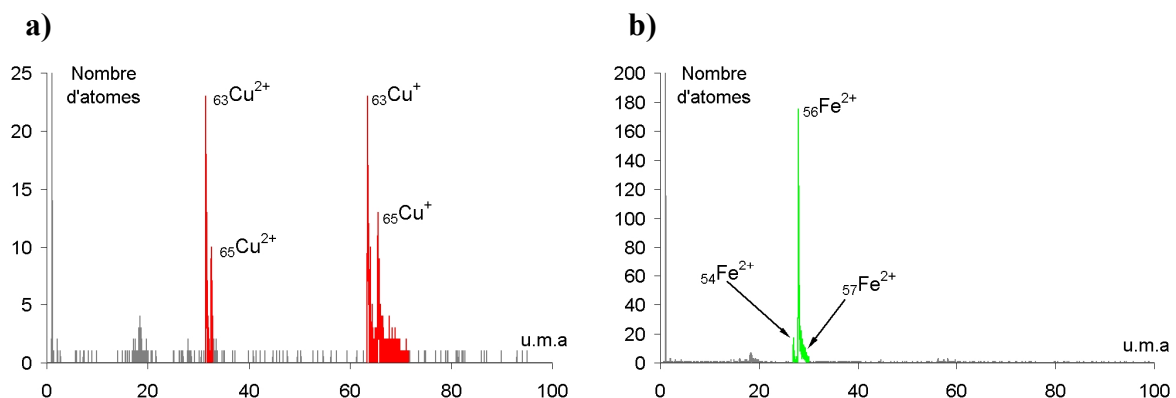


Figure 3.28 : Spectres de masse de la partie riche en cuivre (a) et de la partie riche en fer (b) du volume analysé de la figure 3.27-a.



L'analyse en sonde atomique de la figure 3.29-a est issue du même type d'échantillon (5 tours de HPT) que pour le volume analysé de la figure 3.27. Elle est caractérisée par une structure lamellaire très fine avec un filament riche en fer (noté 2) dont l'épaisseur n'est que de quelques nanomètres. Un profil de concentration au travers des interfaces Cu-Fe est présenté sur la figure 3.29-b.

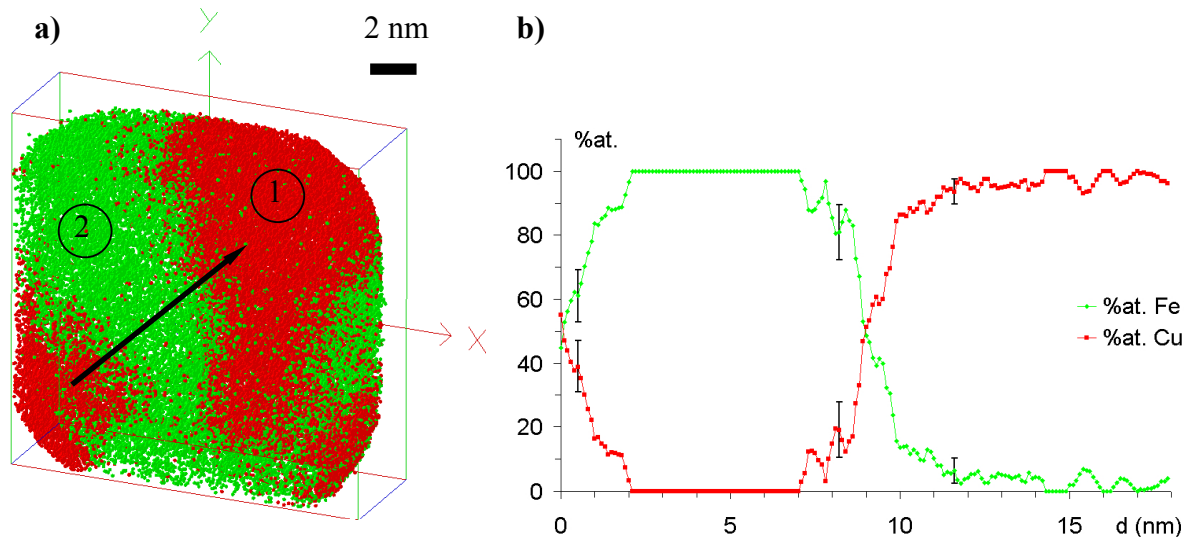


Figure 3.29 : (a) Volume analysé en sonde atomique tomographique (mode électrique) après 5 tours de déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe ( $T=293$  K,  $v=0,2$  s<sup>-1</sup>). Les atomes de cuivre sont représentés en rouge et ceux de fer en vert. (b) Profil de concentration en fer et en cuivre tracé au travers des interfaces Cu-Fe du volume analysé selon la direction de la flèche (épaisseur de volume d'échantillonnage : 5 Å).

L'épaisseur du filament de fer analysé peut être quantifiée sur le profil de concentration (figure 3.29-b) et vaut  $5 \pm 1$  nm. Cette mesure est une limite supérieure puisque le grandissement est plus fort dans les zones riches en fer que dans les zones riches en cuivre à cause de l'effet de grandissement local. Si on compare ce profil à celui de la figure 3.27, il est évident que l'on n'a plus à faire dans le cas présent à une interface abrupte. L'interface de droite s'étale en effet sur une distance de  $8 \pm 1$  nm et un gradient significatif en fer apparaît dans le cuivre. En traçant les spectres de masse de part et d'autre de cette interface (figure 3.30) on constate qu'une faible quantité d'atome de fer est détectée dans le cuivre tandis que la teneur en Cu dans le filament de Fe- $\alpha$  est toujours inférieure au seuil de détection du TAP. La quantité d'atome de fer présent dans le cuivre est mesurée à  $3,3 \pm 0,5$  %at. Fe. Cette quantité, qui est bien supérieure à la limite de solubilité de Fe dans Cu-cfc, est la preuve d'un début de mise en solution d'atome de fer dans le cuivre à cet état de déformation.

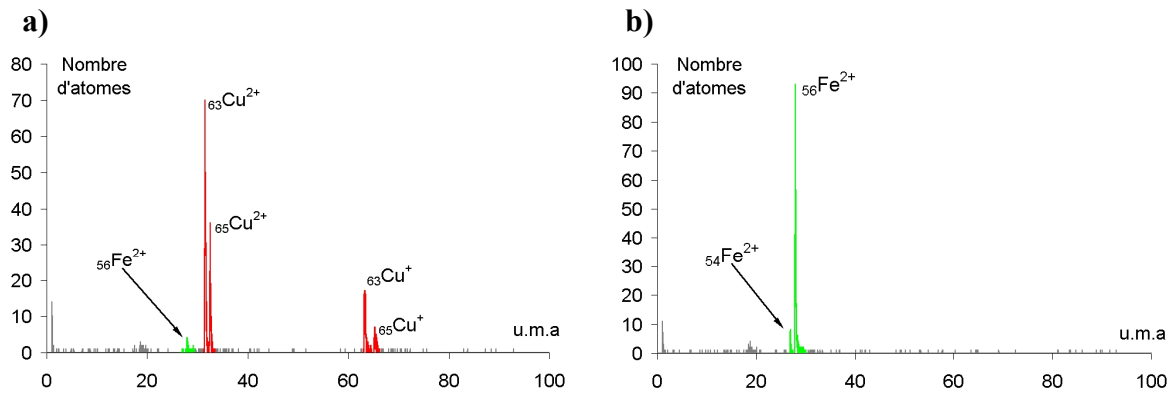


Figure 3.30 : Spectres de masse de la partie riche en cuivre notée 1 (a) et de la partie riche en fer notée 2 (b) du volume analysé de la figure 3.29-a.

Les analyses en spectroscopie Mössbauer ont permis de mettre en évidence la formation d'une solution solide Cu-Fe lors de la déformation par HPT après 5 tours, ce qui est confirmé par les analyses en sonde atomique tomographique. Cependant la concentration mesurée en TAP et celle déduite de la spectroscopie Mössbauer ne peuvent pas être (environ 3 %at. Fe) comparées puisque l'estimation faite par spectroscopie Mössbauer ne tenait pas compte du fait que la solution solide est préférentiellement formée au bord de l'échantillon. Il en résulte tout de même que les résultats obtenus avec ces deux techniques sont cohérents.

Les deux volumes qui viennent d'être présentés proviennent du même état de déformation. Pourtant l'allure des profils de concentration et les concentrations mesurées sont très différentes. Dans le premier cas le fer et le cuivre sont bien démixés tandis que dans le second on observe une mise en solution des atomes de fer dans Cu-cfc pendant que Fe- $\alpha$  reste exempt d'atome de cuivre. Cette différence peut être corrélée aux épaisseurs des filaments de ferrite analysés. En effet dans le premier volume analysé, bien que la totalité de l'épaisseur du filament de Fe- $\alpha$  ne soit pas interceptée par le volume, on peut dire que celle-ci est supérieure à 10 nm. En revanche, dans le second cas, l'épaisseur du filament de Fe- $\alpha$  analysé vaut seulement 5 nm. Les deux volumes correspondent à des structures filamenteuses Cu-Fe du type de celle de la figure 3.16 mais présentent des épaisseurs de filaments de ferrite différentes. L'épaisseur des filaments de ferrite est donc un facteur essentiel qui semble contrôler la diffusion de Fe dans Cu-cfc. Ainsi, pour former une solution solide hors-équilibre, il pourrait exister une épaisseur critique (certainement proche de 5 nm) à partir de laquelle la dissolution de Fe- $\alpha$  serait effective.

Le début de la dissolution de Fe- $\alpha$  a été observé pour des échantillons déformés par 5 tours de HPT (3 mm du centre de la pastille de HPT). Il n'est donc pas nécessaire d'analyser des états de déformation antérieurs (1 tour de HPT) pour étudier la formation du mélange forcé Cu-Fe. Nous allons voir maintenant comment évoluent les gradients de concentration lorsque le taux de déformation augmente.

### b) Effet de la déformation sur les gradients de diffusion.

La figure 3.31 montre un volume analysé après 14 tours de HPT ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ) ainsi que deux profils de concentration en fer et en cuivre tracés à travers ce volume.

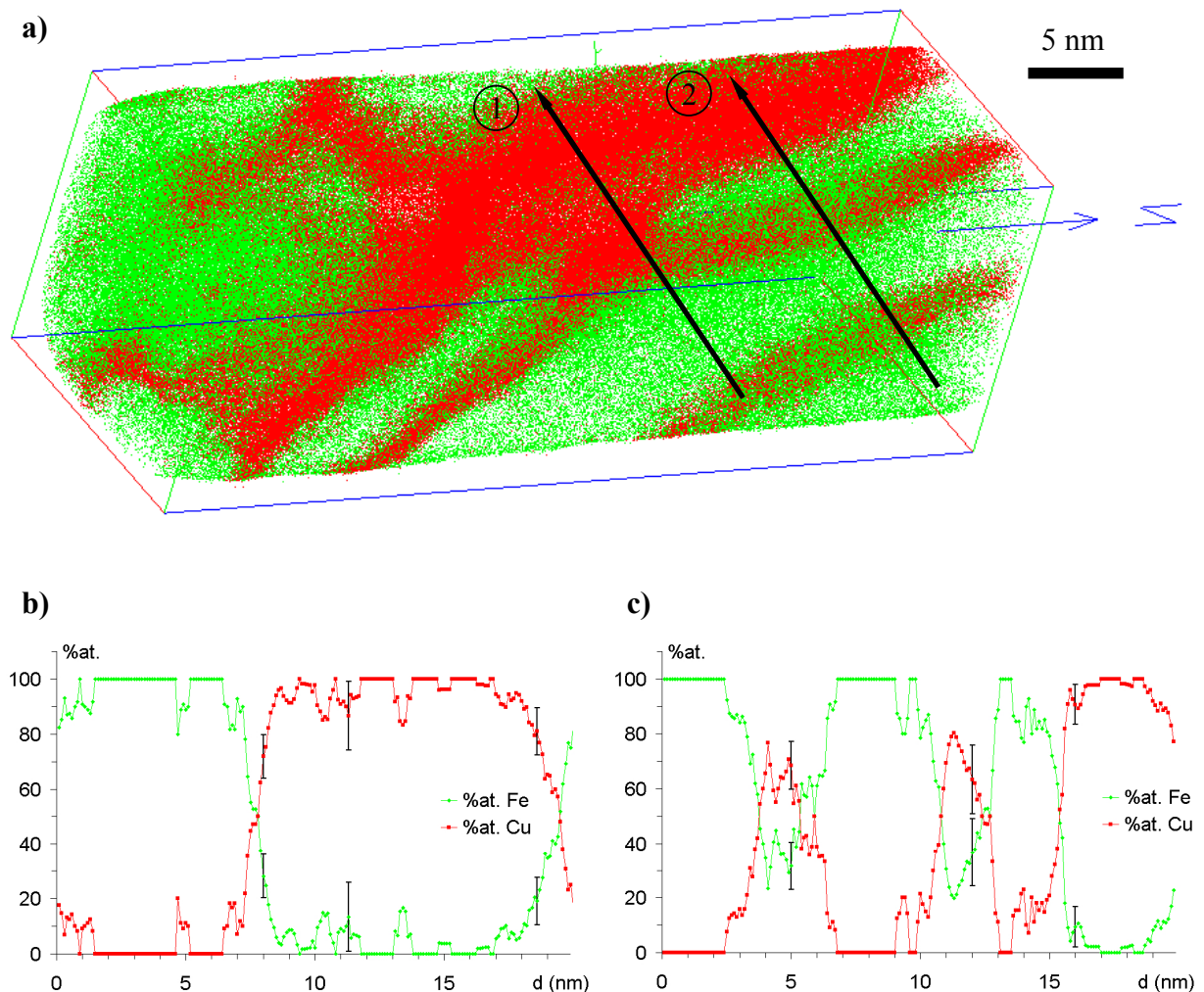


Figure 3.31 : (a) Volume analysé en sonde atomique tomographique (mode laser) après 14 tours de déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). Les atomes de cuivre sont représentés en rouge et ceux de fer en vert. Profils de concentration tracés selon les directions des flèches notées 1 (b) et 2 (c) (épaisseur de volume d'échantillonnage :  $5\text{ \AA}$ ).

Le volume analysé de la figure 3.31 est composé d'une structure lamellaire de zones riches en fer et de zones riches en cuivre. A cet état de déformation l'étude par MET a montré que des résidus des cellules Cu-Fe, avec des épaisseurs de filaments proche de 5 nm, sont encore présents à 3 mm du centre de la pastille de HPT. Ces résidus, qui sont entourés de la structure nanogranulaire équiaxe, sont les structures lamellaires les plus fines qui ont été révélées par MET (figure 3.21). Le volume de la figure 3.31 est donc une analyse des ces résidus de cellules Cu-Fe. Deux profils de concentration ont été tracés à travers ce volume.

Le premier profil de concentration (figure 3.31-b) a été tracé dans la zone où les filaments de fer et de cuivre sont les plus épais (selon la flèche notée 1 sur la figure 3.31-a). Tout comme le profil de la figure 3.29, le gradient de concentration à l'interface montre une diffusion de Fe dans le cuivre pour un filament de ferrite dont l'épaisseur est de  $5 \pm 1$  nm.

Le second profil de concentration (figure 3.31-c), qui a été tracé selon la flèche notée 2 de la figure 3.31-a, révèle la succession des filaments de ferrite et de cuivre avec des épaisseurs inférieures à 5 nm. Comme pour le profil de concentration précédemment, les zones riches en fer sont dépourvues de Cu. Cependant la concentration en Fe des filaments de cuivre est comprise entre 20 et  $40 \pm 10$  %at. Fe.

On trouve donc dans un même volume d'analyse un début de dissolution de la ferrite pour un espacement entre filament supérieur à 5 nm et une plus forte dissolution de Fe- $\alpha$  pour un espacement inférieur à 5 nm. On peut en conclure que plus l'épaisseur des filaments de ferrite est petite, plus la quantité d'atomes de fer mis en solution dans le cuivre est importante. Cela confirme l'existence d'une épaisseur critique proche de 5 nm à partir de laquelle la ferrite se dissout dans le cuivre. De plus les filaments de ferrite analysés, que ce soit à 5 ou 14 tours de HPT, ont tous des concentrations en Cu nulles. La formation de la solution solide Cu-Fe débute donc par une mise en solution dans le cuivre des atomes de fer issus de dissolution de la ferrite, et non par une interdiffusion de ces deux espèces chimiques. On peut tout de même se demander si les filaments analysés sont des filaments de ferrite ou si, comme suggéré par les données de spectroscopie Mössbauer, les filaments de ferrite se transforment en austénite avant de se dissoudre. Compte tenu qu'il n'a pas été possible de reconstruire des plans atomiques dans les zones riches en fer, nous ne pouvons pas identifier de quelle phase il s'agit. Nous continuerons donc à nommer ferrite les zones riches en fer. La question de la transformation ferrite/austénite au cours de la déformation sera discutée dans la dernière partie de ce chapitre.

**c) comparaison des données obtenues par analyse en mode laser et en mode électrique.**

**(i) Raisons et modalités de la comparaison.**

L'analyse de la figure 3.31 a été réalisée avec des impulsions lasers. Cela permet d'obtenir pour un matériau fragile lors de l'analyse en TAP, comme un matériau hyperdéformé, des volumes d'analyses plus volumineux que pour lors des analyses avec des impulsions électriques (figure 3.29). Cependant l'analyse avec des impulsions lasers est une méthode récente et les conditions d'analyse optimum sont encore mal connues. En effet, l'éclairement laser de l'échantillon pouvant engendrer une élévation de température de celui-ci, les mesures des tailles des filaments peuvent être biaisées par l'effet de grossissements locaux et les mesures de concentrations peuvent être faussées par de l'évaporation préférentielle (chapitre 2- partie 2). Pour prévenir ces effets, les analyses en mode laser ont été réalisées à  $T=20$  K. Il faut donc comparer des données analysées avec des impulsions lasers à d'autres obtenues avec des impulsions électriques, mode d'analyse dont les conditions expérimentales optimum sont connues, pour savoir si les conditions d'analyse choisies sont judicieuses.

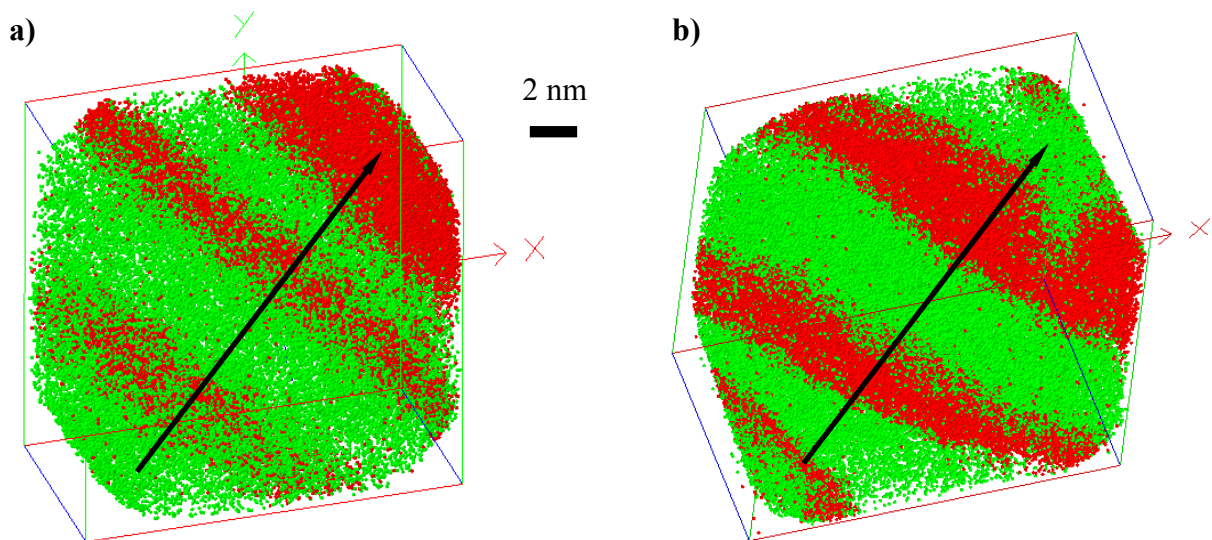


Figure 3.32 : (a) Fin de l'analyse en sonde atomique tomographique (mode laser) après 14 tours de déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe ( $T=293$  K,  $v=0,2$  s<sup>-1</sup>) présentée sur la figure 3.31. Les atomes de cuivre sont représentés en rouge et ceux de fer en vert. (b) Suite de l'analyse de l'échantillon par sonde atomique tomographique en mode électrique.

Afin de pouvoir comparer les données recueillies en analyse mode laser et mode électrique, l'analyse de la figure 3.31 a été arrêtée avant la rupture de l'échantillon et poursuivie en mode électrique. Ainsi il est possible de comparer les informations fournies par ces deux modes d'analyses, comme les allures des profils de concentration et les valeurs de concentrations relevées dans la ferrite et dans le cuivre. La figure 3.32 présente cette comparaison avec la fin du volume analysé en mode laser (figure 3.32-a) et le volume analysé en mode électrique (figure 3.32-b).

On retrouve une alternance de filaments de Fe- $\alpha$  et de Cu-cfc dans les deux volumes de la figure 3.32. Cependant il semble y avoir un décalage vers le bas des trois filaments de Cu-cfc en mode électrique. Ce décalage est dû au changement de mode d'analyse. En effet l'axe des filaments n'étant pas parfaitement parallèle à l'axe d'analyse l'évaporation d'une petite partie du volume entre les deux analyses a créé ce décalage qui n'est pas en soit une entrave à la comparaison.

### (ii) Évaporation préférentielle et mesures de concentrations.

Deux profils de concentration, tracés à travers les deux volumes selon les directions indiquées sur la figure 3.32, sont présentés sur la figure 3.33 dans le but de comparer les concentrations mesurées.

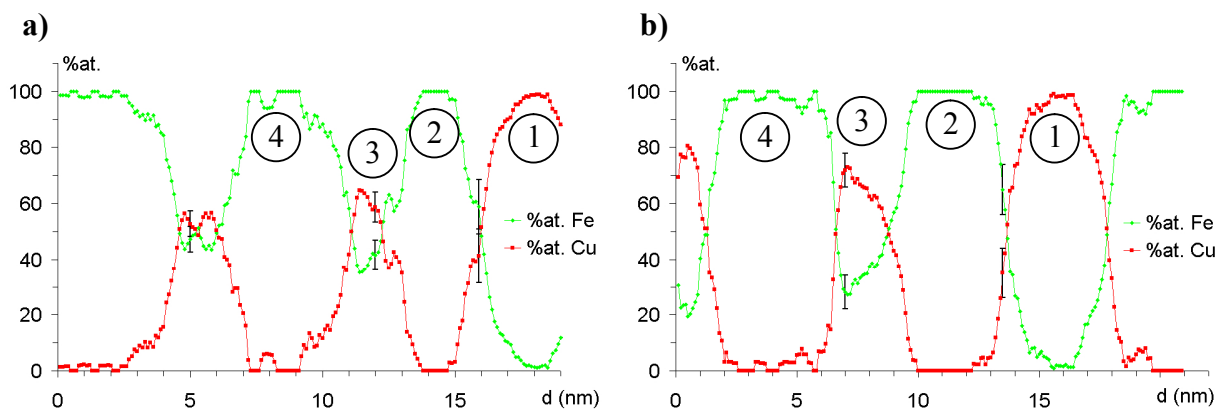


Figure 3.33 : Profils de concentration réalisés dans les volumes de sonde atomique tomographique de la figure 3.32 analysés en mode laser (a) et en mode électrique (b) selon les axes des flèches de la figure 3.32 (épaisseur de volume d'échantillonnage : 5 Å). Les numéros reportés sur les deux profils de concentration permettent de faire correspondre les mêmes lamelles analysées en mode laser et électrique afin de les comparer.

Les allures des deux profils sont sensiblement les mêmes. Les conditions d'analyse avec les impulsions électriques pour qu'il n'y ait pas une évaporation préférentielle de Cu étant connues [233], on peut évaluer l'effet des impulsions laser sur la quantification de Cu avec ces deux profils. Si on compare la lamelle de cuivre notée 1 sur les deux profils (même lamelle de cuivre analysée en mode laser puis en mode électrique) on remarque qu'elles ont toutes les deux une concentration maximum en Cu de 100 %. Pour la seconde lamelle de cuivre, noté 3 sur les profils, elle contient 35 % at. Fe en mode laser et 27 %at. Fe en mode électrique. La concentration d'une même lamelle de cuivre pouvant fluctuer légèrement, la faible différence observée n'est probablement pas imputable au mode d'analyse mais aux variations de concentration de la solution solide produite par déformation plastique. Notons que de telles variations de concentration se retrouvent pour d'autres transformations de phase induites par déformation plastique intense, comme la dissolution de la cémentite dans les perlites déformées par HPT [146]. Les lamelles de fer (noté 2 et 4) présentent elles aussi des concentrations quasiment identiques (voisines de 100 % at. Fe) avec très peu d'atomes de Cu au sein de ces lamelles. Les mesures de concentration relevées aux seins des lamelles de Cu-cfc et de Fe- $\alpha$  sont donc cohérentes pour les deux modes d'analyses ce qui permet d'affirmer que les données recueillies peuvent être comparées et que les conditions d'analyse choisies en mode laser (température, puissance laser, focalisation) donnent des mesures quantitatives.

### **(iii) Effet du grandissement local sur l'épaisseur des filaments.**

Cette comparaison peut être prolongée en traçant ces mêmes profils de concentration mais en nombre d'atomes détectés (figure 3.34). Cela permet de voir l'effet du mode d'analyse sur les effets de grandissements locaux.

Avec ce type de profil, l'absence d'atome de cuivre dans les lamelles de fer est bien mise en évidence. Cependant on remarque que le nombre d'atomes est beaucoup plus important dans les zones riches en cuivre que dans les zones riches en fer, quel que soit le mode d'analyse utilisé. Il s'agit d'une bonne illustration du phénomène de grandissement local dû à la différence des champs d'évaporation de Fe- $\alpha$  et de Cu-cfc. Le rayon de courbure développée par Cu-cfc étant plus grand que celui de Fe- $\alpha$ , le grandissement local au niveau de la phase riche en cuivre est plus petit que celui de la phase riche en fer. Il en résulte une

surdensité en atomes dans le volume reconstruit provenant de la phase riche en cuivre par rapport à celle riche en fer.

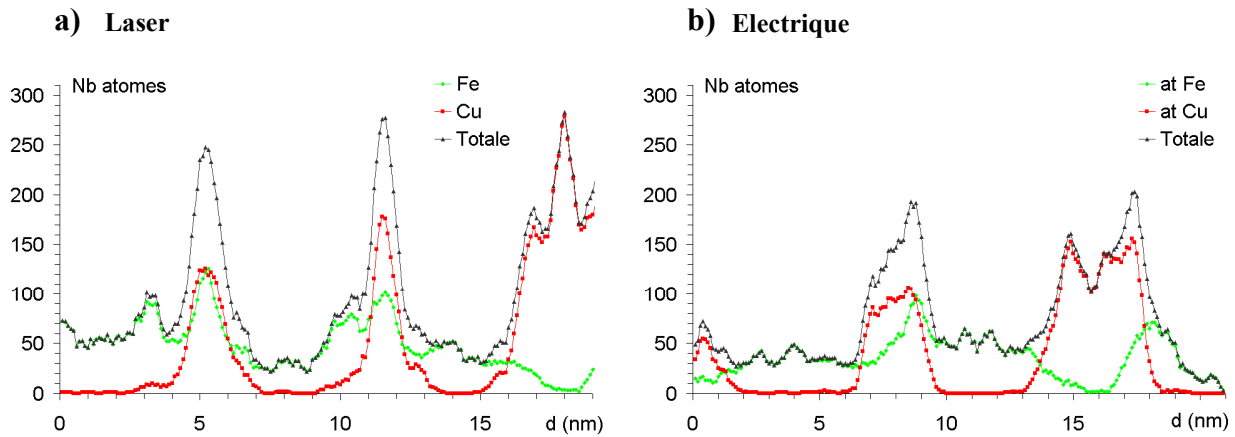


Figure 3.34 : Profils de concentration identiques à ceux de la figure 3.33, mais tracés en nombre d'atomes dans le volume d'échantillonnage. a) Analyse en mode laser. b) Analyse en mode électrique (épaisseur de volume d'échantillonnage : 5 Å).

La quantité moyenne d'atomes relevés sur les deux profils (figure 3.34) dans les zones riches en fer est voisine de 50 atomes (par volume d'échantillonnage). Pour les zones riches en cuivre cette quantité est d'environ 250 atomes au maximum en analyse mode laser et de 200 atomes au maximum pour l'analyse en mode électrique. De plus les pics d'atomes des zones riches en cuivre sont plus resserrés pour les analyses en mode laser, ce qui indique que les trajectoires des atomes ionisés en mode laser sont plus resserrées. Cependant la quantité moyenne d'atomes dans les zones riches en cuivre est d'environ 100 atomes pour les deux modes d'analyses. Il y a donc un rapport de 2 entre les densités moyennes dans Fe- $\alpha$  et dans Cu-cfc. Le champ d'évaporation utilisé pour la reconstruction des volumes d'analyse étant celui de la ferrite (voir annexe 5), l'épaisseur des lamelles de cuivre est donc sous-estimée à cause de l'effet de grandissements locaux. A la vue de ces résultats on peut dire que l'épaisseur des lamelles de cuivre est sous-estimée dans les volumes analysés avec les deux modes d'impulsions (laser et électrique), avec une sous estimation probablement plus forte en mode laser puisque les trajectoires des ions issus de Cu-cfc sont plus resserrées. Cela est probablement dû à un effet thermique engendré par l'éclairement laser. L'augmentation de



température de l'échantillon due à l'échauffement engendré par les impulsions laser peut augmenter la différence de champs d'évaporation des deux phases analysées et ainsi aggraver l'effet de grandissements locaux [225]. Du fait de la sous-estimation de l'épaisseur des lamelles de cuivre on peut dire que les valeurs mesurées sont des bornes inférieures de cette grandeur. De plus, cette sous-estimation de l'épaisseur des lamelles de cuivre entraîne automatiquement une surestimation de l'épaisseur des lamelles de ferrite qui doivent donc être prises comme des bornes supérieures de cette grandeur.

#### **(iv) Effet du grandissement local sur les gradients de concentrations.**

L'effet de grandissements locaux peut aussi créer un recouvrement spatial entre Cu-cfc et Fe- $\alpha$  aux interfaces. Les allures des deux profils à la gauche de l'interface de la lamelle noté 1 sur la figure 3.33 sont comparables. Mais ces deux profils souffrent d'un effet de grandissements locaux mis en évidence précédemment et les fortes concentrations en fer relevées dans les lamelles de cuivre peuvent donc être la conséquence du recouvrement des trajectoires. Cependant, si on compare les deux lamelles de cuivre notées 1 et 3 sur le profil de la figure 3.29-b, on peut remarquer qu'elles ont des concentrations en Fe très différentes (proche de 0 %at. Fe pour la lamelle notée 1 et 27 %at. Fe au maximum pour la lamelle notée 3) tandis que leurs épaisseurs sont très proches (environ 7 nm pour la lamelle notée 1 et environ 5 nm pour la lamelle notée 3). L'effet de grandissement ne semble donc pas être influant sur les valeurs de concentration en Fe des lamelles de cuivre. On peut alors considérer qu'il n'y a pas de recouvrement spatial entre Cu-cfc et Fe- $\alpha$ . Les concentrations mesurées révèlent bien la présence d'atomes de fer mis en solution dans le cuivre.

A partir de cet état déformation, il a donc été possible de comparer un même échantillon analysé en sonde atomique par deux types d'impulsions différents (laser et électrique). Pour conclure cette comparaison on peut dire que, malgré un effet de grandissement évident entre la ferrite et le cuivre pour les deux modes d'analyse, les données recueillies sont comparables. Le choix des paramètres d'analyses en mode laser ( $T = 20$  K, fraction d'impulsion laser d'environ 35 %) permet d'obtenir des analyses quantitatives, comme c'est le cas pour le mode électrique. Pour les autres états de déformation, il sera donc présenté indifféremment des données de TAP en mode laser ou électrique.

## 2. Déstabilisation de la structure lamellaire Cu-Fe.

A partir de 14 tours de déformation par HPT certains volumes analysés en sonde atomique tomographique ne présentent plus une structure lamellaire. La figure 3.35 présente deux volumes de ce type. Notons aussi que le volume de la figure 3.35-a est le début de l'analyse de la structure lamellaire précédente.

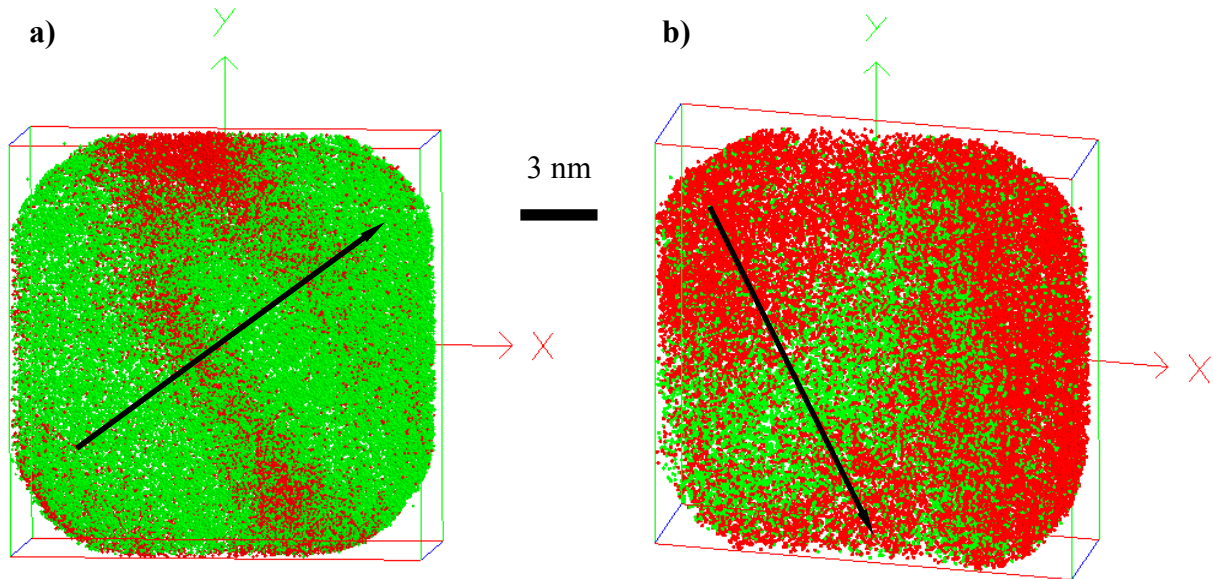


Figure 3.35 : Volumes analysés en sonde atomique tomographique après 14 tours de déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe ( $T=293$  K,  $v=0,2$  s<sup>-1</sup>). a) Analyse mode laser. b) Analyse mode électrique. Les atomes de cuivre sont représentés en rouge et ceux de fer en vert (épaisseur de volume d'échantillonnage : 5 Å).

Bien que l'on puisse encore voir des zones riches en cuivre ou riche en fer dans ces deux volumes (figure 3.35) la distinction entre celles ci est moins évidente que pour les structures lamellaires analysées au même nombre de tours (14 tours de HPT). Pour mettre en évidence les gradients de concentration dans ces volumes, des profils (figure 3.36) on été tracés selon les directions indiquées sur la figure 3.35.

La concentration en Fe dans les zones riches en cuivre (notées 1 sur la figure 3.36) est comprise entre 10 et 40 %at. Fe. Celles ci avaient été mesurées entre 20 et 40 %at. Fe dans la structure lamellaire (figure 3.33). En revanche les zones riches en fer, qui étaient dépourvues de Cu dans la structure lamellaire (figure 3.33), ont des concentrations qui peuvent elles aussi

être comprises entre 20 et 40 %at. Cu (zones notées 2 sur la figure 3.36). Il reste donc la trace de la structure lamellaire analysée précédemment. Cependant ce type d'analyse correspond à un mélange plus prononcé entre Cu et Fe.

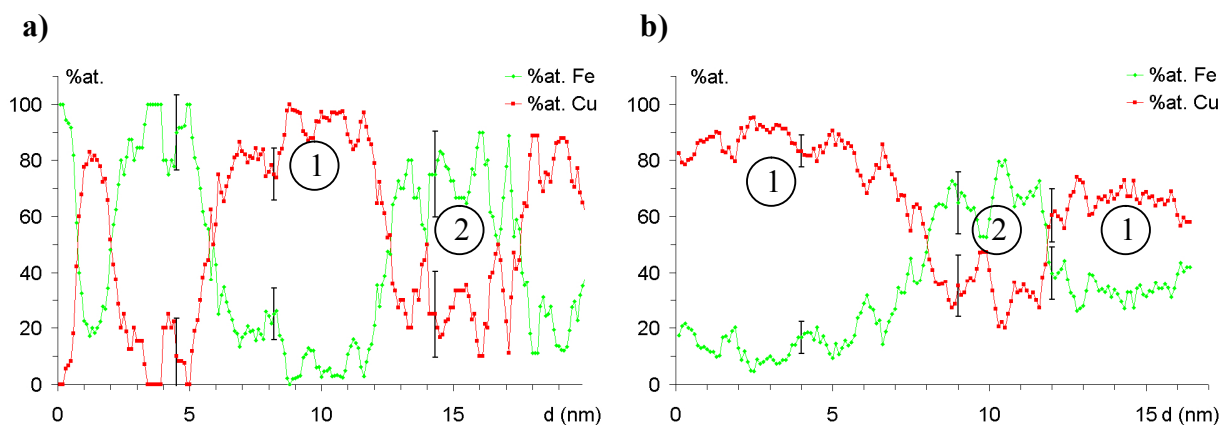


Figure 3.36 : Profils de concentration réalisés sur les volumes de sonde atomique tomographique de la figure 3.35 analysés en mode laser (a) et en mode électrique (b) selon les axes des flèches de la figure 3.35 (épaisseur de volume d'échantillonnage : 5 Å).

Les volumes analysés après 14 tours de HPT de la figure 3.35 correspondent donc à une progression de la dissolution de la ferrite avec une grande quantité de Fe en solution solide dans le cuivre et surtout des zones riches en Fe qui commencent à accueillir des atomes de cuivre. Après un fort amincissement des structures lamellaires Cu-Fe et le début de la mise en solution des atomes de Fe dans le cuivre, la déstabilisation de cette structure lamellaire marque le début de l'interdiffusion de Cu et Fe, par opposition à la diffusion de Fe dans Cu-cfc pour la structure lamellaire.

Les microstructures identifiées par MET à 14 tours de HPT sont une structure lamellaire, qui a été analysée en TAP (figure 3.32), et une structure nanogranulaire de Cu-cfc dont la concentration moyenne est de 12 %at. Fe. Si on prend les concentrations moyennes des volumes des figures 3.35-a et b, elles sont respectivement de  $66,83 \pm 0,02$  %at. Fe et de  $27,1 \pm 0,2$  %at. Fe. Ces concentrations sont beaucoup plus élevées que celles mesurées par analyse EDX dans la structure nanogranulaire. De plus les fluctuations de concentrations des profils de la figure 3.36 varient sur des distances comprises entre 4 et 8 nm tandis que les tailles de grains, mesurées par MET en champ clair sur la structure nanogranulaire, sont comprises

entre 35 et 40 nm. Les analyses de la figure 3.35 ne sont donc pas issues de la structure nanogranulaire Cu-cfc identifiées en MET. Compte tenu du fait que le volume de la figure 3.35-a est jointif à la structure lamellaire de la figure 3.31, on peut en déduire que les volumes précédemment analysés révèlent la transition entre la structure lamellaire et la structure nanogranulaire.

Cette nouvelle étape de la formation de la solution solide Cu-Fe est suivie par une tendance à l'homogénéisation du système (25 tours) que nous allons mettre en évidence.

### 3. Une solution solide Cu-Fe à caractère homogène.

Après 25 tours de HPT ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ) toutes les analyses réalisées sont identiques à celles de la figure 3.37. Les deux volumes représentent la même analyse mais les espèces chimiques ont été séparées pour une meilleure visualisation.

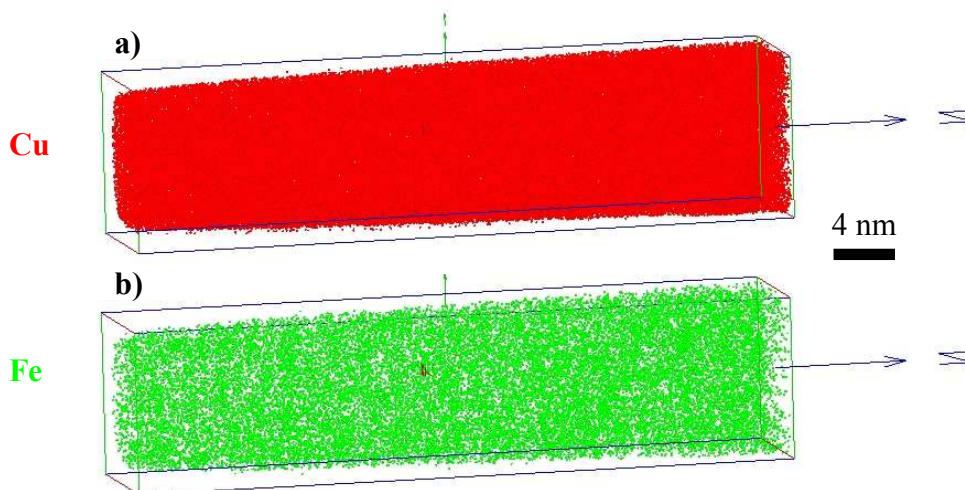


Figure 3.37 : Volume analysé en sonde atomique tomographique (mode laser) après 25 tours de déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). a) Seuls les atomes de cuivre sont représentés dans le volume. b) Seuls les atomes de fer sont représentés dans le volume.

Contrairement à la structure filamentaire (figure 3.32), ou bien les structures issues de la déstabilisation de la structure filamentaire (figure 3.35), les atomes de fer semblent répartis de façon homogène dans une matrice de cuivre (figure 3.37). La concentration en Fe de ce volume est de  $12.66 \pm 0.09\text{ \%at. Fe}$ . Les valeurs relevées sur les autres analyses sont présentées dans le tableau 3.2.

Analyse (TAP)	Mode d'analyse	C <sub>Fe</sub> (%at. Fe)	incertitude (%at. Fe)	volume (nm <sup>3</sup> )
1	électrique	11,9	0,6	259
2	électrique	11,5	0,6	308
3	électrique	11,4	0,4	240
4	électrique	11,9	0,4	324
5	électrique	12,2	0,6	300
6	électrique	8,3	0,4	389
7	laser	12,66	0,09	6854

Tableau 3.2 : Concentrations en Fe mesurées dans les volumes analysés en TAP après 25 tours de HPT (T=293K,  $v=0,2s^{-1}$ ). L'incertitude de mesure en analyse mode laser est plus faible que pour les analyses en mode électrique grâce au grand volume analysé en mode laser (grand nombre d'atomes détectés).

Les valeurs des concentrations dans les volumes analysés qui présentent une répartition homogène d'atomes de fer dans le cuivre (tableau 3.2) sont toutes très proches de 12 %at. Fe (pour les deux modes d'analyses). De plus elles sont aussi très cohérentes avec les valeurs de concentrations en fer mesurées par EDX sur les images MET à microstructure nanogranulaire de Cu-cfc après 25 tours de HPT. Les analyses EDX de cette microstructure donnaient en effet des concentrations en Fe voisines de 11 %at. Fe. On peut donc affirmer que les analyses TAP du type de celle présentée par la figure 3.37 sont bien issues de la microstructure nanogranulaire de Cu-cfc. La déstabilisation de la structure filamentaire Cu-Fe aboutit donc à la formation d'une solution solide hors-équilibre Cu-Fe à structure nanogranulaire Cu-cfc.

La concentration de 12 %at. Fe de la solution solide Cu-Fe finale n'est pas une concentration anodine dans le cadre de cette étude. En effet la fraction volumique en ferrite du nanocomposite Cu-Fe est de 0,12 si on exclue le dernier canal de ré-empilement utilisé lors de la fabrication du matériau (Cu-4). Fe et Cu ayant le même volume atomique, 12 % des atomes du nanocomposite sont des atomes de fer (Cu-4 excepté). La solution solide Cu-Fe analysée avec une concentration de 12 %at. Fe correspond donc à une homogénéisation de la distribution des atomes de Fe dans le nanocomposite. La déformation du nanocomposite Cu-Fe entraîne donc la formation d'une structure nanogranulaire Cu-cfc dont la composition en Fe et la distribution en Fe semblent stable avec la déformation. Cette stabilité de la microstructure est responsable de la saturation de la dureté après 14 et 25 tours.

Les valeurs de concentration en Fe ne permettent cependant pas de savoir si les atomes de fer sont répartis de manière homogène dans la solution solide, même si on peut le soupçonner visuellement. Pour confirmer ce point, la distribution de fréquence des concentrations en Fe dans le volume de la figure 3.37 peut être comparée à une distribution aléatoire (figure 3.38).

Pour ce faire le volume d'analyse est séparé en volumes élémentaires ( $12 \times 12 \times 12 \text{Å}^3$ ) dans lesquels la concentration en Fe est calculée.

Cette comparaison entre la distribution expérimentale (diagramme vert) avec une distribution aléatoire (distribution noire), montre que peu de différence existe entre ces deux distributions. Cependant si on teste l'hypothèse d'une distribution de type aléatoire avec un test statistique de  $\chi^2$ , dans des conditions requises pour que ce type de test [246], l'hypothèse est rejetée avec une précision de 0,001 %. Ce rejet traduit la faible différence entre les deux distributions décrites par la courbe rouge de la figure 3.38. Bien que le test du  $\chi^2$  montre que cette solution solide n'est pas parfaitement aléatoire et que la courbe de différence montre que la distribution expérimentale possède plus de zones appauvries en Fe par rapport à la distribution aléatoire, on peut tout de même dire que le système tend vers une homogénéisation. La dernière étape de la décomposition de la ferrite par la déformation en HPT est donc la formation d'une solution solide à caractère homogène de Fe dans Cu-cfc à 12 %at. Fe.

#### 4. Influence de la température de déformation.

Les analyses en spectroscopie Mössbauer ont montrées que la température de déformation, contrairement à la vitesse de déformation, a une influence notable sur la quantité de solution

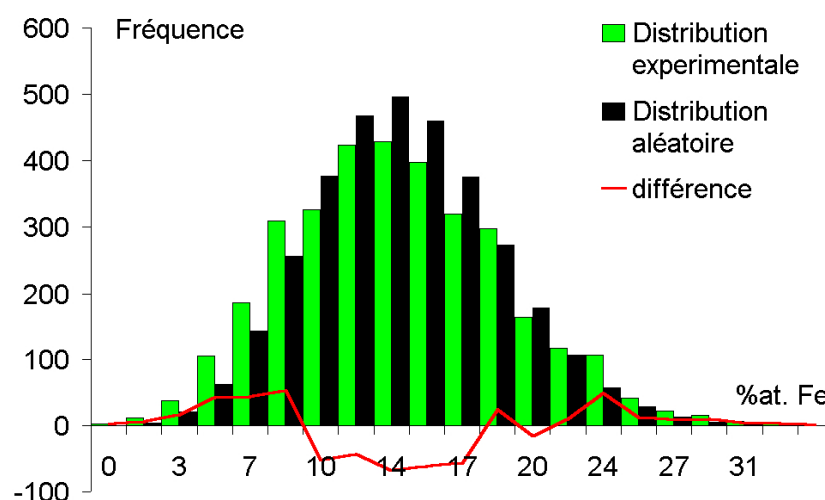


Figure 3.38 : Diagramme de la distribution des atomes de fer calculée dans le volume de sonde atomique de la figure 3.37 (distribution expérimentale) comparée à une distribution aléatoire des atomes (distribution de Bernoulli). La courbe de différence entre les deux distributions est tracée en rouge.

solide Cu-Fe formée. Il peut être intéressant de voir si cette influence de la température de déformation peut être mise en évidence à l'échelle atomique.

Les données obtenues en sonde atomique tomographique sur des échantillons déformés à la température de l'azote liquide ne concerne que les deux derniers états de déformation étudiés (14 et 25 tours de HPT). La comparaison des données en fonction de la température de déformation en HPT n'est donc possible que pour les dernières étapes de la dissolution de la ferrite.

La figure 3.39 présente un volume analysé en TAP (mode laser) après 25 tours de déformation ( $T=77\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ), dans lequel on peut voir les atomes de fer détectés, ainsi que le diagramme la distribution de fréquence des concentrations en Fe dans le volume.

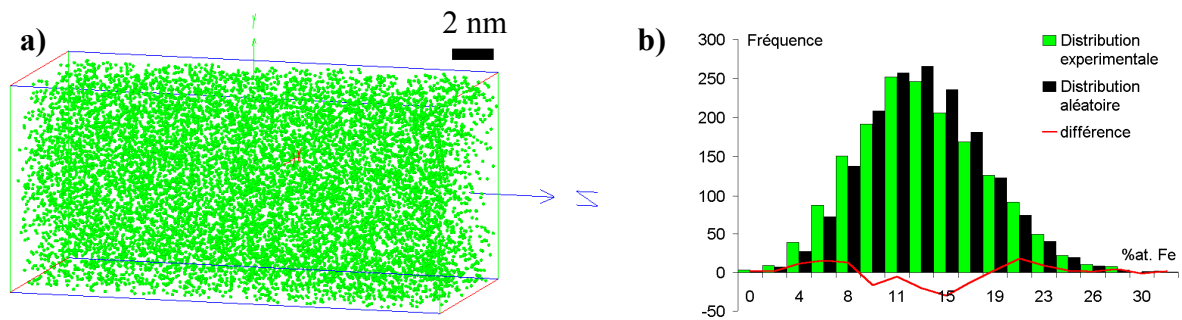


Figure 3.39 : a) Volume analysé en sonde atomique tomographique (mode laser) après 25 tours de déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe ( $T=77\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). Seuls les atomes de fer sont représentés dans le volume. b) Diagramme de distribution des atomes de fer (vert) comparée à une distribution aléatoire (noire). La courbe de différence entre les deux distributions est tracée en rouge.

De même que pour la solution solide Cu-Fe formée par la déformation à température ambiante, la distribution des atomes de fer dans ce volume est proche d'une distribution aléatoire (Figure 3.39-b). De plus la composition en fer de ce volume est de  $12,2 \pm 0,1\%$  at. Fe. Les solutions solides Cu-Fe analysées après déformation à température ambiante ou température de l'azote liquide sont donc identiques. Bien que les microstructures obtenues à ces deux températures de déformation soient quasiment identiques, excepté la présence de maillage des gros canaux de cuivre (Cu-4) pour la déformation à  $T=77\text{ K}$ , on a vu que la quantité de solution solide produite à  $T=77\text{ K}$  (74 % d'atomes de fer en solution solide Cu-Fe

après 25 tours de HPT) était moins importante qu'à  $T=293$  K (87 % d'atomes de fer en solution solide Cu-Fe après 25 tours de HPT). La température de déformation en HPT ne semble donc pas avoir d'effet sur l'état final de la déformation (même type de solution solide Cu-Fe que pour les déformations à  $T=293$  K) mais est influente sur la cinétique de formation de la solution solide Cu-Fe.

Après 14 tours de déformation de HPT à  $T=77$  K un large volume analysé, qui semble être une solution solide Cu-Fe, a une concentration en atome de fer de  $12,59 \pm 0,04$  %at. Fe. Cependant le profil de concentration en Fe le long de l'axe d'analyse révèle de fortes fluctuations locales de cette concentration qui sont supérieures aux fluctuations statistiques (Figure 3.40). Cette concentration passe par exemple, comme le montre la figure 3.40, de  $19,4 \pm 1,4$  %at. Fe à  $11,6 \pm 1,2$  %at. Fe en seulement 2 nm de profondeur d'analyse. De telles variations ne sont pas observées sur les autres solutions solides Cu-Fe analysées à 12 %at. Fe. Cependant des zones de ce profil de concentration semblent avoir des variations de concentration très faibles (voir la fin du profil figure 3.40).

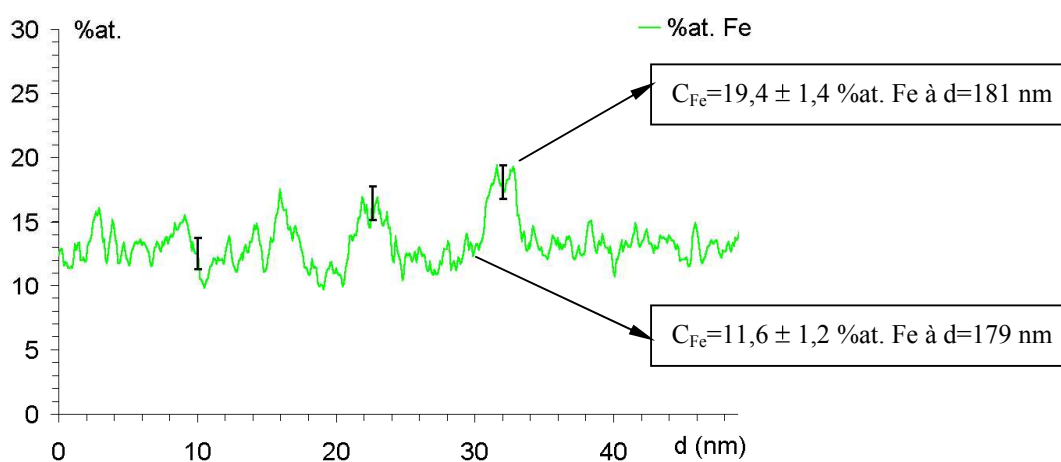


Figure 3.40 : Profil de concentration en fer le long de l'axe d'analyse d'un échantillon déformé par 14 tours de HPT à  $T=77$  K ( $v=0,2$  s<sup>-1</sup>) (épaisseur de volume d'échantillonnage : 5 Å). Les concentrations maximum et minimum de la plus forte variation de concentration sont reportées sur le profil.

Pour révéler l'inhomogénéité de répartition des atomes de fer dans ce long volume, une représentation par seuillage en concentration a été effectuée. Sur la figure 3.41-a on peut voir



le volume dans lequel le profil de concentration de la figure 3.40 à été effectué. Dans ce volume seuls les atomes qui ont une concentration de plus de 20 %at. Fe dans leur environnement proche (sphère d'un rayon de 15 Å centrée sur l'atome testé) sont représentés. Cela permet d'identifier les zones qui sont à l'origine des fluctuations de concentration sur le profil de la figure 3.40.

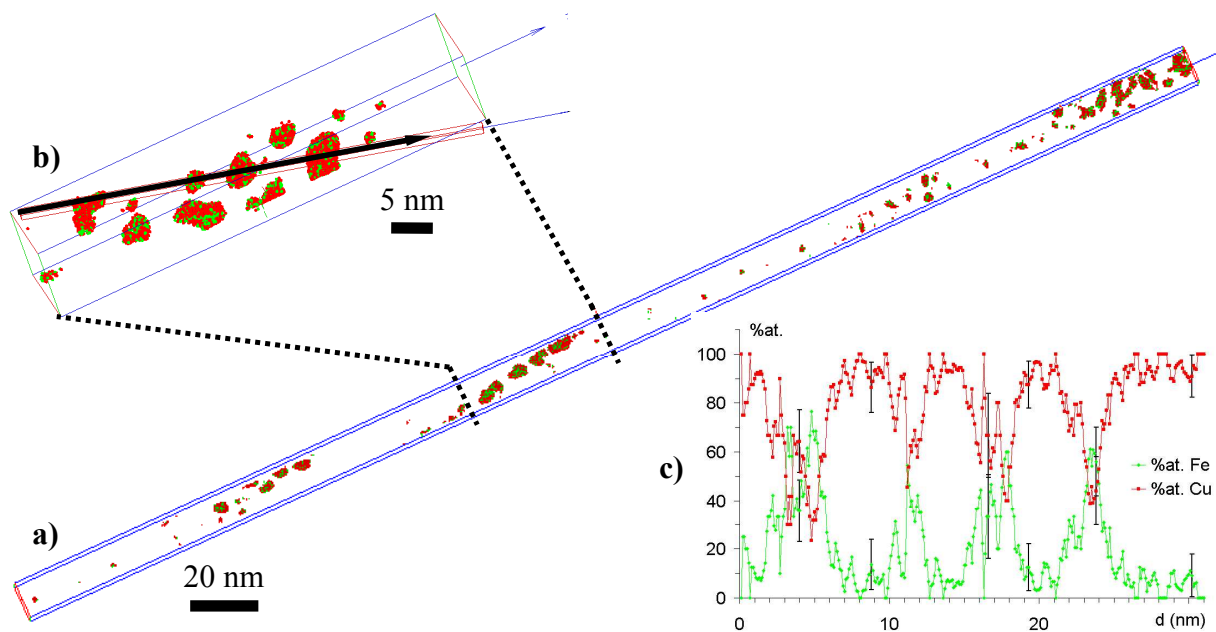


Figure 3.41 : a) Volume analysé en sonde atomique tomographique (mode laser) après 14 tours de déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe ( $T=77\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ). Seuls les atomes de cuivre (rouge) et de fer (vert) qui ont une concentration en Fe dans leur l'environnement local supérieure à 20 %at. Fe sont représentés. b) Zoom d'une partie du volume analysé (délimitée par des traits en pointillés). c) Profil de concentration selon la direction indiquées sur la figure 3.41-b (épaisseur de volume d'échantillonnage : 5 Å).

Le filtrage en concentration des données de la figure 3.41 permet de voir que des zones plus riches en Fe, par rapport à la concentration nominale du volume analysé, sont organisées en chapelets alignés. Le profil de concentration de la figure 3.41-c a été tracé à travers ces zones plus riches en Fe, selon l'axe indiquées sur la figure 3.41-b. Les maximum de concentration sont relevés entre 40 et 60 %at. Fe sur des distances comprises entre 3 et 5 nm.

Entre ces zones riches en Fe la concentration en fer est en moyenne de 7 % at. Fe. Ce profil de concentration peut être comparé aux autres profils de concentration tracés précédemment au travers des alternances de zones riches en Fe ou en Cu (Figure 3.31-c et figure 3.36). Les zones riches en cuivre accueillent toujours une grande quantité de Fe et la concentration en Fe des zones riches en fer continue à décroître. Ce profil de concentration est donc la marque d'un état plus avancé de la dissolution de Fe- $\alpha$  que ceux révélés par les autres profils de concentration. Il s'agit des derniers résidus de la ferrite qui se trouvent noyés dans une solution solide Cu-Fe.

Les analyses en spectroscopie Mössbauer ont clairement montrées que la quantité de solution solide Cu-Fe formée à température de l'azote liquide était moins grande qu'à température ambiante. La comparaison des données de TAP pourrait laisser penser que ces données sont en contradiction avec les analyses en spectroscopie Mössbauer. Cependant il ne faut pas perdre de vue que les analyses en TAP sont des analyses très locales. C'est pourquoi on peut affirmer que l'abaissement de la température de déformation ralentit le processus de formation de la solution solide Cu-Fe, comme le montre la spectroscopie Mössbauer, et que la différence observé à 14 tours de HPT en TAP pour les deux températures de déformation est la conséquence d'une inhomogénéité de la déformation. Il en reste tout de même que le volume de la figure 3.41 nous montre clairement que, avant une dissolution complète de la ferrite, des zones riches en Fe de très faible taille (3 à 5 nm de diamètre) peuvent exister à l'intérieur de la solution solide Cu-Fe à 12 %at. Fe.

## **IV. Mécanisme de formation de la solution solide hors-équilibre Cu-Fe.**

### **1. Résumé des évolutions microstructurales du nanocomposite Cu-Fe en HPT.**

Dans la partie précédente nous avons pu mettre en évidence les modifications de la microstructure du nanocomposite Cu-Fe qui se produisent lors d'une déformation par HPT. Ces évolutions microstructurales se traduisent par :

- i) une modification de la taille et de la morphologie des grains initiaux sous l'effet du cisaillement,
- ii) une transformation de la ferrite en austénite,
- iii) une transformation de phase induite par déformation plastique intense : la dissolution de Fe- $\alpha$  conjointe à la formation d'une solution solide hors-équilibre Cu-Fe.

Les paramètres de déformation testés ( $\epsilon$ , T et  $v$ ) montrent clairement que le paramètre pertinent traduisant ces transformations microstructurales est le taux de déformation  $\epsilon$ . De plus, la diminution de la température de déformation diminue la quantité de solution solide Cu-Fe produite tandis que la vitesse de déformation n'a pas d'influence. Ces faits sont résumés en fonction du taux de déformation  $\epsilon$  dans le tableau 3.3.

Avant la déformation par HPT, la microstructure du nanocomposite peut être qualifiée de filamentaire. Les filaments de Fe- $\alpha$  sont organisés en cellules Cu-Fe et ont des épaisseurs voisines de 50 nm. Ces cellules Cu-Fe sont entourées de larges canaux de cuivre (héritage de la technique de tréfilage et ré-empilements successifs utilisée pour la fabrication du nanocomposite Cu-Fe) dont l'épaisseur est voisine du micromètre pour les canaux Cu-1.

Le premier tour de HPT engendre une rotation de la microstructure mais les filaments de Fe- $\alpha$  conservent une épaisseur très proche de l'épaisseur initiale. La déformation est localisée dans les canaux de cuivre (les canaux Cu-1 subissent une réduction d'épaisseur environ deux fois plus importante que les filaments de Fe- $\alpha$ ). Bien qu'ils n'aient pas été observés directement, les canaux de cuivre plus larges que Cu-1 (Cu-2, Cu-3, Cu-4) doivent suivre cette même tendance. Il semble, au vue des données de spectroscopie Mössbauer, que lors de cette première étape de déformation une partie de la ferrite se transforme en austénite, transformation qui sera discutée plus loin.

Etat de déformation ( $\epsilon$ à 3 mm du centre)	Microstructures observées	Evolution du mélange Cu-Fe	Effet des paramètres de déformation T et v
<b>Avant HPT</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Structure filamenteuse Cu-cfc / Fe-<math>\alpha</math> (cellules Cu-Fe) grains allongés d~50 nm</li> <li>Canaux de cuivre entourant les cellules Cu-Fe grains équiauxes ; E-870 nm pour Cu-I</li> </ul>	/	/
<b>1 tour</b> ( $\epsilon = 21$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Rotation de la structure filamenteuse Cu-cfc / Fe-<math>\alpha</math> grains allongés d~35 nm</li> <li>Canaux de cuivre préférentiellement déformés grains équiauxes ; E~340 nm pour Cu-I</li> </ul>	/	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas d'influence notable de T sur la diminution de d.</li> </ul>
<b>5 tours</b> ( $\epsilon = 108$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aplatissement et amincissement de la structure filamenteuse Cu-cfc / Fe-<math>\alpha</math> grains allongés d~17 nm</li> <li>Canaux de cuivre préférentiellement déformés grains équiauxes ; E~200 nm pour Cu-I</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>d &gt; 5 nm : pas de mélange d &lt; 5 nm : début du mélange avec diffusion de Fe dans Cu-cfc (~3 % at. Fe)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas d'influence notable de T sur la diminution de d.</li> </ul>
<b>14 tours</b> ( $\epsilon = 304$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Résidus de la structure filamenteuse Cu-cfc / Fe-<math>\alpha</math> grains allongés d~6 nm</li> <li>Déstabilisation de la structure filamenteuse</li> <li>Structure nanogranulaire grains équiauxes D~40 nm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Diffusion de Fe dans Cu-cfc (20 à 40 % at. Fe)</li> <li>Interdiffusion de Fe et Cu</li> <li>Solution solide homogène Cu-Fe à ~12 % at. Fe dans Cu-cfc</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>La quantité de solution solide Cu-Fe ainsi que D de la structure nanogranulaire diminuent avec T</li> <li>Influence de v : pas d'influence notable</li> </ul>
<b>25 tours</b> ( $\epsilon = 544$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Résidus de la structure filamenteuse Cu-cfc / Fe-<math>\alpha</math> grains allongés d~13 nm</li> <li>Structure nanogranulaire grains équiauxes D~40 nm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas de données</li> <li>Solution solide homogène Cu-Fe à ~12 % at. Fe dans Cu-cfc</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>La quantité de solution solide Cu-Fe ainsi que D de la structure nanogranulaire diminuent avec T</li> <li>Influence de v : pas d'influence notable</li> </ul>

Tableau 3.3 : Récapitulatif des observations et des mesures faites sur chaque état de déformation étudié. (d : épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  ; E : épaisseur des canaux de cuivre Cu-I ; D : taille de grains ; T : température de déformation en HPT ; v : vitesse de déformation en HPT).

Les microstructures des échantillons déformés par 1 et 5 tours de HPT sont très comparables. Cependant après 5 tours de HPT on peut observer un fort amincissement des filaments de Fe- $\alpha$  ( $d \sim 17$  nm) tandis que la déformation préférentielle des canaux de cuivre continue. Cet état de déformation correspond aussi au début de la diffusion de Fe dans Cu-cfc. En effet, lorsque l'épaisseur des filaments est inférieure à 5 nm on observe des gradients de diffusion significatifs en sonde atomique tomographique et la formation d'une solution solide de 3 %at. Fe dans Cu-cfc. Pour des filaments plus épais, le mélange de Cu et Fe ne se produit pas.

Pour un taux de déformation plus important, une grande quantité de solution solide se forme et 60 % du fer se trouve dissous dans Cu-cfc après 14 tours de HPT. Cette solution solide hors-équilibre Cu-Fe, caractérisée par une structure nanogranulaire équiaxe dont la taille de grains est d'environ 40 nm, a une composition de 12 %at. Fe et présente une distribution homogène de Fe. La structure filamentaire Fe- $\alpha$ /Cu-cfc existe toujours sous la forme de résidus des cellules Cu-Fe initiales et est entourée de la structure nanogranulaire de la solution solide Cu-Fe. La transition entre ces deux microstructures se produit par une déstabilisation de la structure filamentaire Cu-Fe au cours de laquelle on observe une forte interdiffusion de Cu et Fe. La perte du caractère filamentaire entraîne donc la formation d'une nouvelle microstructure avec une taille de grains plus grande (filaments d'épaisseur moyenne de 6 nm / grains équiaxes de taille moyenne de 40 nm).

La déformation produite entre 14 et 25 tours de HPT ne modifie pas les caractéristiques de la solution solide Cu-Fe (taille de grains, composition). De plus, on observe toujours des résidus des cellules Cu-Fe. Cependant une plus grande quantité de solution solide a été créée puisque la proportion d'atomes de fer dans un environnement de solution solide Cu-Fe atteint plus de 80 % à 25 tours de HPT. La formation de la solution solide dépend du taux de déformation  $\epsilon$  atteint lors du cisaillement. Si on considère que la solution solide se forme pour un taux de déformation critique  $\epsilon_c$ , alors celle-ci se forme dans un premier temps sur les bords de la pastille de HPT, où  $\epsilon$  est le plus fort, pour progresser vers l'intérieur, c'est à dire lorsque  $\epsilon_c$  est atteint. Cette nouvelle microstructure hors-équilibre est stable sous l'effet de la déformation, stabilité mise en évidence par l'étude de la microstructure et la formation d'un palier de saturation en dureté atteint avec l'apparition de la structure nanogranulaire équiaxe. Le schéma de la figure 3.42 résume l'évolution de la nanostructuration au cours de la déformation par HPT.

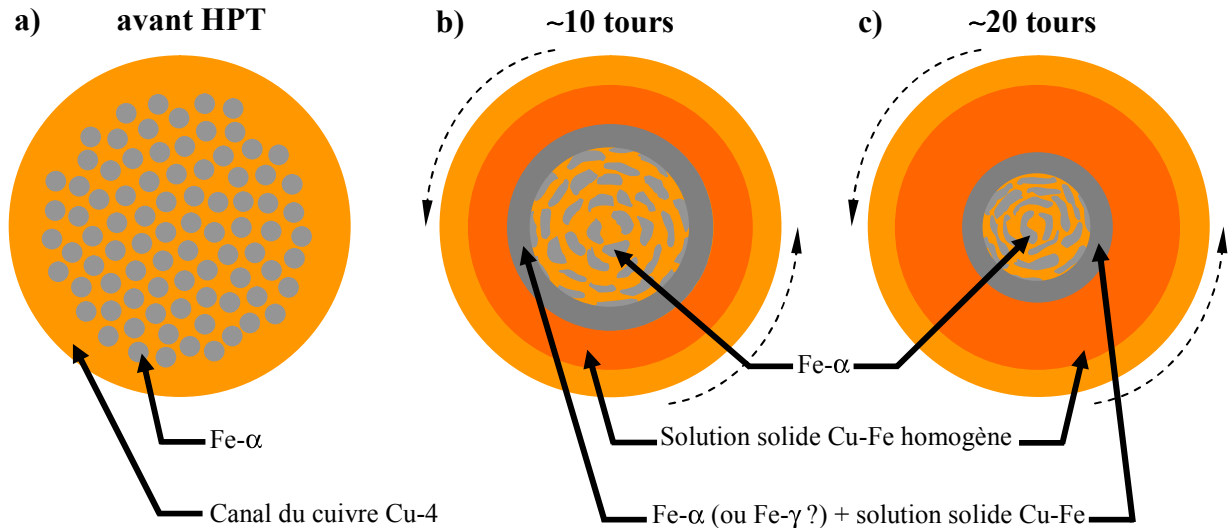


Figure 3.42 : Schéma de l'évolution de la localisation de la ferrite, de l'austénite et de la solution solide Cu-Fe avec la déformation par HPT : a) avant déformation, b) après environ 10 tours de HPT, c) après environ 20 tours de HPT.

Ces observations soulèvent plusieurs questions :

- i) La ferrite se transforme-t-elle en austénite lors des premiers tours de HPT ?
- ii) Quel rôle joue la diminution de l'épaisseur des filaments du nanocomposite dans la déstabilisation de la ferrite ?
- iii) Cette diminution de taille des filaments apporte-t-elle une force motrice suffisante pour la formation de la solution solide Cu-Fe ?
- iv) Comment se forme, à partir de la déstabilisation de la structure filamentaire, une structure équiaxe dont la taille de grains est supérieure à l'espacement lamellaire avant dissolution de Fe- $\alpha$  ?
- v) Quels est le mécanisme le plus probable mis en jeu dans la formation de la solution solide hors-équilibre Cu-Fe, notamment parmi ceux exposés dans le premier chapitre ?
- vi) Ce ou ces mécanismes permettent-ils de prendre en compte les influences de T et de  $v$  sur la formation de la solution solide Cu-Fe ?

Nous tenterons dans la suite de cette partie d'apporter des éclaircissements sur les points qui viennent d'être évoqués.

## **2. Une transformation de Fe- $\alpha$ en Fe- $\gamma$ ?**

La transformation de la ferrite (CC) en austénite (CFC) au cours de la déformation par HPT a été évoquée afin d'expliquer la très forte diminution du signal du pic majoritaire de Fe- $\alpha$  en diffraction des rayons X. Notons qu'une phase Fe-cfc a déjà été mise en évidence par Jiang [27] par spectroscopie Mössbauer dans des poudres Cu-Fe broyées, mais dans de faibles proportions (<3 %vol.). Une telle transformation de la ferrite en austénite a également été observée par MET haute résolution par Ivanisenko [247] dans des perlites déformées par HPT. Ivanisenko explique que les conditions de déformation en HPT fournissent une force motrice suffisante pour une transformation martensitique inverse. D'une part, la forte pression appliquée lors de cette déformation (7 GPa) modifie les équilibres thermodynamiques et élargit le domaine Fe- $\gamma$  vers les basses températures [247]. D'autre part la nanostructuration de la ferrite entraîne une forte augmentation de l'énergie de cette phase de part la contribution des joints de grains. De ce fait la différence d'enthalpie libre entre la ferrite nanostructurée et l'austénite sous une pression de plusieurs GPa est proche de zéro et permet une transformation de la ferrite en austénite. Le matériau utilisé dans cette étude permet donc une telle transformation dès les premiers tours de la déformation puisque la ferrite est présente sous la forme de filaments nanométriques avant la déformation par HPT. L'application d'une pression de 6 GPa ainsi que la diminution de l'épaisseur de filaments de ferrite lors de la déformation sont donc des conditions favorables pour la transformation de Fe- $\alpha$  en Fe- $\gamma$ . La ferrite se transformerait alors en austénite par cisaillement, sous l'application des forts taux de déformation en HPT.

## **3. Formation de la structure nanogranulaire équiaxe.**

Nous avons vu que la formation de la solution solide se produit dans un premier temps dans la structure filamentaire Cu-Fe (cellules Cu-Fe) qui sont des zones de composition 50 %at. Fe. Comme l'ont montré les données de sonde atomique tomographique, les concentrations du mélange mesurées dans cette structure tendent vers cette valeur. Cependant le mélange final est une solution solide homogène à 12 %at. Fe. La déformation du nanocomposite étant localisée dans les canaux Cu-i lors des premiers tours de torsion, ceux-ci sont amincis jusqu'à des épaisseurs proches de celles observées dans les cellules Cu-Fe. Il se

produits alors une homogénéisation de la distribution des atomes de fer entre les zones filamentaires Cu-Fe où s'est produit le mélange forcé et les canaux de cuivre Cu-i. La structure finale de la solution solide hors équilibre Cu-Fe est une structure nanogranulaire à grains équiaxes dont la taille est voisine de 40 nm. L'épaisseur des filaments du nanocomposite Cu-Fe avant cette transformation est d'environ  $5 \pm 1$  nm (borne supérieure). La déstabilisation de la structure filamentaire Cu-Fe entraîne donc la formation d'une nouvelle phase avec une taille de grains supérieure à celle de la structure filamentaire. Cette transformation se produit probablement par recristallisation dynamique [127, 136], comme évoqué dans le premier chapitre pour la déformation par HPT de matériaux monophasés. Cette hypothèse est confirmée par la plus faible taille de grains obtenue pour les déformations à  $T=77$  K ( $\sim 35$  nm) qu'à  $T=293$  K ( $\sim 40$  nm), due à une plus faible mobilité des dislocations.

#### 4. Taille de grains et force motrice de la dissolution de Fe- $\alpha$ .

Le début de la diffusion des atomes de fer dans le cuivre a clairement été mis en évidence pour des filaments de Fe- $\alpha$  dont l'épaisseur est inférieure à environ 5 nm. Au dessus de cette épaisseur de filaments, il ne semble pas y avoir de formation de solution solide Cu-Fe lors de la déformation en HPT. Les filaments de ferrite doivent donc atteindre une épaisseur minimum au cours du processus de cisaillement pour être dissous.

Cet effet de taille dans la déstabilisation de la ferrite pourrait s'expliquer par la forte augmentation de la proportion d'interfaces Fe- $\alpha$ /Cu-cfc, comme pour les mélanges de poudres Cu-Fe [32]. L'énergie d'interface  $E_{\text{int}}$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) peut être exprimée dans le cas des systèmes lamellaires par la relation 3.4 [248].

$$E_{\text{int}} = \frac{\gamma \cdot V_m}{d} \quad (3.4)$$

avec  $\gamma$  l'énergie d'interface ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $V_m$  le volume molaire ( $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $d$  l'espacement entre les lamelles.



La figure 3.43 représente la variation de cette énergie d'interface pour le système Cu-Fe en fonction de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$ , avec  $\sigma = 1370 \text{ mJ.m}^{-2}$  [32] et  $V_m = 7.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$  (volume molaire identique pour Fe- $\alpha$  et Cu-cfc).

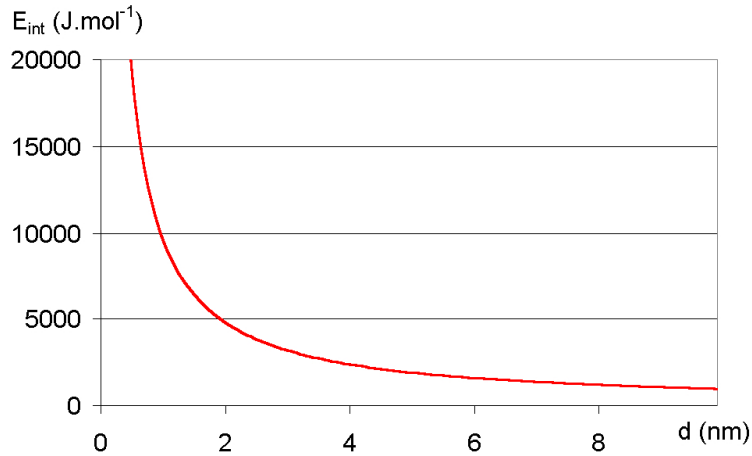


Figure 3.43 : Variation de l'énergie d'interface  $E_{int}$  en fonction de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  pour le système Cu-Fe.

L'énergie de mélange pour un système  $\text{Fe}_{60}\text{Cu}_{40}$  est calculée comme étant d'environ  $12 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [31]. Dans cette étude le mélange formé dans un échantillon déformé par 25 tours de HPT est un mélange  $\text{Fe}_{12}\text{Cu}_{88}$ . Cependant, comme expliqué précédemment, le mélange se produit initialement dans des zones de composition 50 %at. Fe. L'énergie à fournir pour former une solution solide dans cette microstructure doit donc être proche des  $12 \text{ kJ.mol}^{-1}$  donnés dans l'étude de Huang [31]. Comme le montre la figure 3.43, l'énergie stockée aux interfaces Cu-Fe devient supérieure à l'enthalpie de mélange Cu-Fe pour des valeurs d'épaisseurs de filaments de Fe- $\alpha$  inférieures à 1 nm. La diminution de l'épaisseur des filaments de Fe- $\alpha$  est donc un facteur de déstabilisation thermodynamique de la ferrite. Cependant la valeur critique de l'épaisseur des filaments de ferrite ou d'austénite à partir de laquelle la dissolution se produit a été mesurée à  $5 \pm 1 \text{ nm}$  (borne supérieure). Malgré cette différence, les mesures vont dans le sens d'un effet de taille comme force motrice de la dissolution. De plus, la transformation de la ferrite en austénite pourrait abaisser l'énergie nécessaire à fournir pour former la solution solide puisque Fe- $\gamma$  et Cu-cfc sont du même système cristallographique et leurs paramètres de maille sont proches. La prévision de

l'épaisseur critique de dissolution des filaments devrait donc être revue à la hausse. Une autre contribution qui peut être en faveur d'une réduction de l'écart entre la mesure (~ 5 nm) et la prévision (~ 1 nm) de cette épaisseur est l'accumulation des dislocations aux joints de grains lors de la déformation [174]. L'énergie d'interface serait donc augmentée par cette accumulation de défauts, contribuant aussi à l'augmentation de l'épaisseur critique de dissolution des filaments.

## **5. Mécanisme physique de la formation de solutions solides sous déformation intense.**

Nous avons vu dans le premier chapitre qu'un certain nombre de modèles ont été développés pour rendre compte de la formation de solutions solides hors-équilibre dans les poudres broyées. Les trois principaux modèles sont :

- i) le transport de solutés par les dislocations,
- ii) le cisaillement répété des interfaces (ou «mechanical roughening»),
- iii) la diffusion accélérée lors de la déformation plastique intense.

Nous allons voir dans cette partie s'il est possible de privilégier l'un de ces scénarios à partir des données recueillies dans cette étude.

### **a) Transport des atomes de solutés par les dislocations.**

Le rôle des dislocations a souvent été mis en avant pour expliquer la mise en solution d'éléments immiscibles par déformation plastique [17, 56-58]. Ce mécanisme est basé sur l'interaction entre le champ de contrainte des dislocations et les atomes de solutés. Eckert [17] estime que l'augmentation de solubilité  $X/X_0$  de Fe dans Cu-cfc serait de 3,4 pour une densité de dislocations de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à une température de 400 K ( $X_0$  la solubilité à l'équilibre thermodynamique). Dans le cas présent, si on prend la limite de solubilité de Fe dans Cu-cfc donnée dans la partie 1 de ce chapitre (0,17 %at. Fe à  $T=550 \text{ °C}$  : température du dernier traitement thermique lors de l'élaboration du nanocomposite Cu-Fe), alors la concentration de la solution solide devrait être d'environ 0,6 %at. Fe. Cependant la concentration de la solution solide analysée, après 14 et 25 tours de HPT, est de 12 %at. Fe. Le modèle proposé par Eckert ne permet pas d'expliquer les concentrations atteintes lors de cette étude. De plus Ma [62]

remarque que ce mécanisme n'est pas favorable dans le cas du système Cu-Fe. En effet, la faible différence de rayon atomique entre Cu et Fe ne favorise pas la ségrégation de Fe le long des dislocations. Notons également que les analyses en sonde atomique tomographique de la solution solide Cu-Fe ont montrées que la répartition de Fe dans le cuivre tend vers une distribution homogène (voir page 163). Il n'y aurait donc pas de ségrégation de Fe le long de défauts linéaires. Le modèle de transport des atomes de solutés par les dislocations ne permettrait donc pas d'expliquer les observations faites au cours de cette étude.

#### **b) Cisaillement répété des interfaces Fe- $\alpha$ /Cu-cfc ou «mechanical roughening».**

Lors d'une déformation plastique, les interfaces peuvent être cisillées par les dislocations en mouvement. Un cisaillement répété des interfaces au cours de la déformation peut donc entraîner un morcellement progressif des phases et un mélange entre éléments immiscibles par glissement des plans cristallins, comme le montre le modèle développé par Bellon [33]. Le résultat de ce cisaillement répété est la mise en solution progressive des éléments immiscibles et la formation d'une solution solide hors équilibre dont la composition dépend uniquement de la quantité d'atomes A et B utilisée lors de la simulation (voir première partie du chapitre 1). Ce second modèle permettrait d'expliquer le caractère homogène des solutions solides hors équilibre Cu-Fe obtenues dans cette étude ainsi que la concentration de 12 %at. Fe dans Cu-cfc (composition initiale du nanocomposite Cu-Fe). En revanche, il ne rend pas compte des évolutions microstructurales observées par MET. En effet les résidus des filaments de Fe- $\alpha$  observés à 14 et 25 tours de HPT, qui ont une épaisseur voisine de 5 nm, ne semblent pas avoir subit de morcellement et leurs interfaces restent planes même à ces épaisseurs critiques avant dissolution de Fe- $\alpha$  (voir page 143). Les filaments sont amincis jusqu'à ce que la taille critique de déstabilisation thermodynamique de Fe- $\alpha$  soit atteinte. De plus, la formation de la solution solide Cu-Fe se produit dans un premier temps par diffusion de Fe dans Cu-cfc. Cela ne peut pas être expliqué par un déplacement des atomes aux interfaces Fe- $\alpha$ /Cu-cfc par cisaillement. Cela impliquerait en effet une interdiffusion de Cu et Fe dès le début de la formation de la solution solide.

### c) Diffusion accélérée lors de la déformation plastique intense.

Des expériences ont montrées qu'une déformation plastique intense a pour conséquence la production d'une très grande quantité de défauts ponctuels [249-252]. Les concentrations obtenues par mesures de résistivité [246, 250] ( $10^{-5}$  à  $10^{-4}$ ) ou par analyses des diagrammes de diffraction des rayons X [251] ( $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ ) sur des matériaux hyperdéformés sont étonnamment élevées et souvent proches de la concentration de lacunes à l'état d'équilibre thermodynamique pour des températures proches de la température de fusion  $T_f$ . Ce phénomène de production de lacunes sous forte déformation est décrit comme étant le résultat de la recombinaison des dislocations et l'annihilation de ces lacunes en excès se fait sur les joints de grains [60, 252]. Kiritani [253] montre que, pour de très grandes vitesses de déformation ( $v \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ ), une grande quantité de lacunes pourrait même être produite sans génération de dislocations. Kina [60] a développé un modèle basé sur une diffusion accélérée due à cette forte production de défauts ponctuels au cours de la déformation plastique. Il applique son modèle dans le cas du couple Al/Cu déformé par laminage. Les profils de diffusion qu'il trace aux interfaces du couple Al/Cu montrent une forte diffusion de Cu dans l'aluminium tandis que peu d'atomes d'aluminium migrent dans le cuivre. Cette diffusion accélérée de Cu dans Al est attribuée à une augmentation des concentrations de lacunes  $C_v$  et à des coefficients de diffusion plus forts dans Al que dans Cu (environ 9 ordres de grandeur de différence à l'équilibre thermodynamique). De tels gradients asymétriques ont justement été observés dans cette étude aux interfaces Fe- $\alpha$ /Cu-cfc, notamment dans les premiers temps de la dissolution de Fe- $\alpha$  avec un fort gradient de diffusion de Fe dans Cu-cfc (voir pages 152 et 154). De plus, si on considère que la diffusion forcée par déformation intense est un phénomène stochastique, le système doit tendre vers une homogénéisation avec une répartition aléatoire des atomes de soluté dans la matrice. C'est ce qui a été observé après 25 tours de HPT avec la mise en évidence d'une solution solide homogène Cu-Fe. Un mécanisme de formation d'une solution solide entre éléments immiscible basé sur une diffusion accélérée est donc capable de prédire l'évolution des gradients de diffusion mis en évidence dans cette étude ainsi que la formation d'une solution solide à caractère homogène.

On peut se demander si la forte diffusion produite par déformation plastique intense en HPT ne serait pas l'effet d'un échauffement de l'échantillon lors du cisaillement. En effet une partie de l'énergie fournie pour la déformation est transformée en chaleur, ce qui peut

entraîner une élévation de la température du matériau. Pour estimer cette élévation de température Mishra [254] utilise une équation de transfert de chaleur. Il prédit ainsi une augmentation de la température d'environ de 140 K (alliage Al-Si pour 5 tours de HPT). Cependant, lors des expériences réalisées dans cette étude, les pastilles de HPT pouvaient être manipulées à la main après la déformation sans temps de refroidissement. L'augmentation de température lors d'une déformation en HPT est donc probablement très limitée et ne peut expliquer les fortes diffusions atomiques observées. La diffusion accélérée due à la forte production de défaut ponctuel semble donc être à l'origine de la forte diffusion mis en évidence au cours de cette étude.

La comparaison des résultats de ce travail, et notamment les données obtenues en sonde atomique tomographique, avec les modèles de la formation de solutions solides Cu-Fe par déformation plastique intense montre que seul un mécanisme de diffusion accéléré par une concentration de lacunes hors-équilibre permettrait d'expliquer l'évolution des concentrations et des gradients de diffusion entre Cu-cfc et Fe- $\alpha$  (ou Fe- $\gamma$ ). C'est pourquoi nous allons étudier dans la partie suivante le rôle des lacunes en excès produites par la déformation intense sur la diffusion.

## **6. Influence des lacunes en excès produites par la déformation sur la diffusion dans le matériau.**

L'hypothèse de la mise en solution de Fe dans Cu-cfc sous forte déformation par diffusion forcée semble être une hypothèse à privilégier à la vue des résultats obtenus dans cette étude. Pour évaluer quelle serait l'influence d'un tel mécanisme sur la diffusion dans notre matériau, et donc sur la formation d'une solution solide Cu-Fe, en fonction des différents paramètres de déformation ( $\epsilon$ ,  $T$ ,  $v$ ), nous nous sommes basés sur l'estimation des taux de production et d'annihilation de lacunes en excès sous forte déformation plastique prédits par le modèle de Mestring et Estrin [255].

### **a) Modélisation de la production et de l'annihilation de lacunes en excès.**

Selon les travaux de Mecking et Estrin [255] sur l'influence de la production de lacunes sur la déformation plastique, le taux de production  $P$  (lacunes. $m^{-3}.s^{-1}$ ) de lacunes peut être

estimé comme étant donné par la relation 3.5, dans le cas d'une déformation homogène et pour une répartition homogène des lacunes.

$$P = \frac{X}{\alpha} \cdot \frac{\sigma \cdot v}{G \cdot b^3} \quad (3.5)$$

avec X la fraction d'énergie produite par la déformation plastique qui est utile à la production des lacunes,  $\sigma$  la contrainte d'écoulement (Pa), v la vitesse de déformation ( $s^{-1}$ ), G le module de cisaillement (Pa), b la distance inter-atomique (nm) et  $\alpha$  une constante numérique.

Le taux de production de lacunes en excès est donc le rapport entre la partie de l'énergie mécanique utile à la création de lacunes en excès ( $X \cdot \sigma \cdot v$ ) et l'énergie de formation d'une lacune ( $E_f \sim \alpha \cdot G \cdot b^3$ ).

Le taux d'annihilation A (lacunes. $m^{-3} \cdot s^{-1}$ ) des lacunes est quand à lui estimé comme étant donné par la relation 3.6 :

$$A = \frac{D}{\lambda^2} \cdot (C_v - C_0) \quad (3.6)$$

avec D le coefficient de diffusion ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ),  $\lambda$  la distance moyenne entre puits de lacunes (m),  $C_v$  la concentration de lacunes et  $C_0$  la concentration en lacunes à l'équilibre thermodynamique.

La concentration de lacune en excès dans un matériau hyperdéformé peut être obtenue par la différence entre la production et l'annihilation de lacunes. Nous allons voir dans la suite de cette partie qu'en modifiant l'expression du taux de production P il est possible de connaître l'évolution de la concentration de lacunes au cours de la déformation et d'en déduire l'influence des paramètres de déformation (T et v).

## **b) Modification du modèle de création de lacunes.**

### **(i) Modification du taux de production de lacunes P.**

Nous avons vu que les concentrations de lacunes mesurées en HPT atteignent des valeurs proches de celles à l'équilibre thermodynamique pour la température de  $T_f$  ( $C_v(T_f)$ )[249-252]. Nous supposons que  $C_v(T_f)$  représente une limite physique supérieure de la concentration de lacunes dans le matériau déformé. Pour ne pas dépasser cette condition limite, il faut que le taux de production tienne compte de la saturation du système en lacunes, ce qui n'est pas le cas dans la relation 3.5. C'est pourquoi l'expression de P a été modifiée pour que l'énergie de formation d'une lacune ( $E_f$ ) soit très grande lorsque  $C_v$  devient proche de  $C_v(T_f)$ , limitant ainsi la production de lacunes à l'approche de cette valeur. P s'exprime alors selon la relation 3.7.

$$P = \frac{X \cdot \sigma \cdot v}{E_f(C_v)} \quad (3.7)$$

La fonction choisie pour décrire  $E_f$  en fonction de  $C_v$  est donnée sur la relation 3.8.

$$E_f(C_v) = E_f \cdot \left( \frac{C_v}{C_v(T_f) - C_v} \right) \quad (3.8)$$

Cette expression phénoménologique permet de limiter la production de lacunes pour que la concentration en lacunes ne dépasse pas celle calculée à l'équilibre thermodynamique pour une température proche de  $T_f$ . Cette fonction (Figure 3.44) décrit donc une asymptote pour  $C_v(T_f)$ , avec une valeur de  $E_f$  qui devient très grande. Pour la valeur de  $C_v(T_f)$  nous avons pris  $10^{-3}$ , ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs de  $C_v$  à  $T_f$  dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$  (que nous donnerons par la suite). Nous reviendrons par la suite sur les valeurs de  $E_f$  utilisées (1,49 eV pour Fe- $\alpha$  et 1,12 eV pour Cu-cfc).

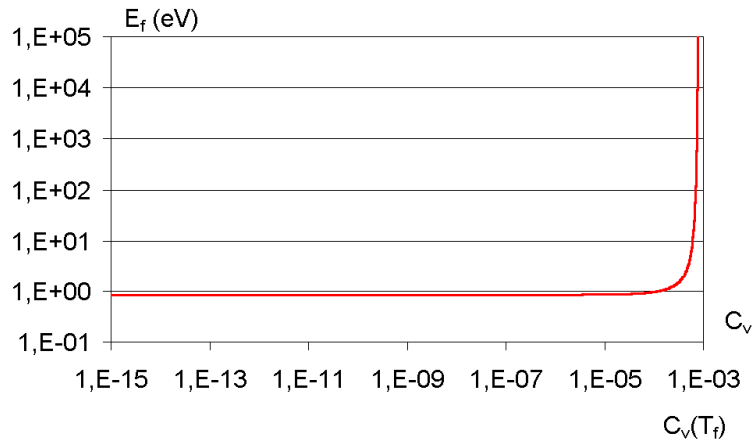


Figure 3.44 : Variation de  $E_f$  en fonction de  $C_v$  utilisée pour limiter la production de lacunes P lorsque  $C_v$  devient proche de  $C_v(T_f)$ .

### (ii) Calcul de la concentration de lacunes.

Le modèle de Mecking et Estrin [255] a été utilisé pour déterminer l'évolution de P, A et  $C_v$  en fonction du taux de déformation  $\epsilon$ . A partir de ce modèle il est possible de calculer la concentration de lacunes  $C_v$  comme étant (relation 3.9) :

$$C_v = C_0 + \frac{(P - A) \cdot M}{N \cdot \rho} \quad (3.9)$$

avec  $C_0$  la concentration à l'état d'équilibre et  $(P - A) \cdot M / (N \cdot \rho)$  la concentration de lacunes en excès, pour M la masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), N le nombre d'Avogadro ( $6.02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et  $\rho$  la densité ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

P et A sont exprimés en lacunes. $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . La concentration de lacunes en excès dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$  est donc calculée pour un incrément de temps de 1 s. La vitesse de déformation utilisée permet de connaître la déformation appliquée au matériau pendant cette durée de 1 s. En partant de la concentration en lacunes à l'état d'équilibre  $C_0$ , on peut calculer les taux de production P et d'annihilation A de lacunes lors de la première seconde de déformation (pour les deux phases Cu-cfc et Fe- $\alpha$ ), puisque ces deux grandeurs dépendent de la concentration en lacunes.



La concentration en lacunes  $C_v$  est alors incrémentée de la concentration de lacunes en excès (dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ ), comme décrit par la relation 3.9. Cette nouvelle valeur de  $C_v$  peut servir à calculer P et A pour la deuxième seconde de déformation. Les concentrations en lacunes dans Cu-cfc et dans Fe- $\alpha$ , ainsi que leurs A et P respectifs, ont donc été discrétisés par pas de 1 seconde de déformation et peuvent être représentés en fonction du taux de déformation  $\varepsilon$ . Mais avant de représenter  $C_v$ , A et P en fonction de  $\varepsilon$ , il faut quantifier les paramètres nécessaires aux calculs de ces grandeurs.

### c) Paramétrage du modèle de production et d'annihilation de lacunes en excès.

Avant la déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe, on considère que les concentrations en lacunes dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$  sont celles de l'équilibre thermodynamique à la température ambiante (température de fabrication du nanocomposite Cu-Fe). Ces concentrations peuvent être déterminées par la relation 3.10.

$$C_0 = \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E_f}{k_B \cdot T}\right) \quad (3.10)$$

avec  $S_f$  l'entropie de formation d'une lacune ( $J.K^{-1}$ ),  $E_f$  l'énergie de formation d'une lacune (J) et  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,38062 \cdot 10^{-23} J.K^{-1}$ ).

Les valeurs de  $S_f$  et  $E_f$  utilisées sont données dans le tableau 3.4 ainsi que les valeurs de  $C_0$ , à  $T=300 K$ , calculées par la relation 3.10.

	$S_f$	$E_f$ (eV)	$C_0$
Fe- $\alpha$	$2,17 \cdot k_B$ [256]	1,6 [257]	$1 \cdot 10^{-26}$
Cu-cfc	$1,5 \cdot k_B$ [258]	1,2 [258]	$3 \cdot 10^{-20}$

Tableau 3.4 : Valeurs de  $S_f$  et de  $E_f$  utilisées pour calculer  $C_0$  dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ .

Les valeurs des énergies de formation et de migration de lacunes varient lorsque le système est soumis à une forte contrainte. En effet, les travaux de Sato [259] ont mis en

évidence par simulation que l'énergie de formation des lacunes  $E_f$  était diminuée de 7 % sous une déformation élastique de compression de 5 % pour du cuivre. De même, pour l'énergie de migration des lacunes  $E_m$ , les travaux de Sato [260] montrent que, pour du cuivre sous une déformation élastique de compression de 5 %, cette valeur diminue d'environ 30 %. Pour obtenir un tel niveau de déformation élastique par compression en HPT dans le matériau il faudrait une pression d'environ 6 GPa, ce qui est le cas dans cette étude. Les valeurs de  $E_f$  et  $E_m$  utilisées pour calculer  $C_v$ ,  $P$  et  $A$  seront donc diminuées à hauteur des prévisions de Sato. Ces valeurs sont données dans le tableau 3.5.

	libre de contrainte		sous contrainte	
	$E_f$ (eV)	$E_m$ (eV)	$E_f$ (eV)	$E_m$ (eV)
Fe-a	1,6 [257]	1,2 [257]	1,49	0,84
Cu-cfc	1,2 [258]	0,7 [258]	1,12	0,49

Tableau 3.5 : Valeurs des énergies de formation  $E_f$  et de migration  $E_m$  des lacunes dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$  utilisées pour les calculs de  $P$ ,  $A$  et  $C_v$ .

Pour le calcul du taux de production de lacunes  $P$ , il reste à connaître  $\sigma$  et  $X$ . Les valeurs des contraintes d'écoulement  $\sigma$  dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$  utilisées sont issues des travaux de Wetscher [137]. Celui-ci a montré que la contrainte d'écoulement dans le cuivre et dans le fer ARMCO sont respectivement de 400 MPa et de 1400 MPa. Pour déterminer  $X$  (fraction de l'énergie mécanique utile à la création de lacunes), ont fait le rapport entre l'énergie mécanique et l'énergie nécessaire pour atteindre la valeur de la concentration à saturation. En prenant des concentrations de lacunes proches de celles à  $T_f$ , soit  $8,5 \cdot 10^{-4}$  dans Cu-cfc ( $T_f=1357$  K) et  $3,1 \cdot 10^{-4}$  dans Fe- $\alpha$  ( $T_f=1809$  K) et en supposant que  $X$  ne dépend pas des paramètres de déformation, alors  $X$  est de 0,02 % dans Cu-cfc et de 0,004 % dans Fe- $\alpha$ . Ce calcul ne prend pas en compte le fait que des lacunes sont continûment éliminées avant que la valeur de concentration à saturation soit atteinte. Les valeurs de  $X$  utilisées sont donc des estimations minorées. Par conséquent  $P$  sera sous-estimé.

Pour calculer  $A$  il faut connaître la distance entre les puits de lacunes  $\lambda$ . Nous faisons l'hypothèse que les lacunes s'éliminent uniquement sur les défauts comme les dislocations et les joints de grains. Mais la distance moyenne entre dislocations ainsi que la densité de

dislocations n'étant pas connues, on considérera que la valeur de  $\lambda$  est la distance moyenne entre les joints de grains, c'est à dire la taille de grains. Cette valeur a été prise à 50 nm, qui est l'épaisseur des filaments dans la nanocomposite Cu-Fe initial. Bien entendu cette valeur ne tient pas compte de la diminution de l'épaisseur des filaments au cours de la déformation et il en sera tenue compte dans l'interprétation des valeurs de A. De plus, en faisant cette hypothèse, l'annihilation des lacunes par les dislocations est ignorée et les valeurs de  $C_v$  seront donc des estimations majorées.

## 7. Résultats issus du modèle de production et d'annihilation de lacunes.

### a) Evolution des concentrations de lacunes.

La figure 3.45 présente l'évolution de la concentration de lacunes en fonction du taux de déformation  $\varepsilon$  dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ , calculées à partir de la relation 3.9 (selon une

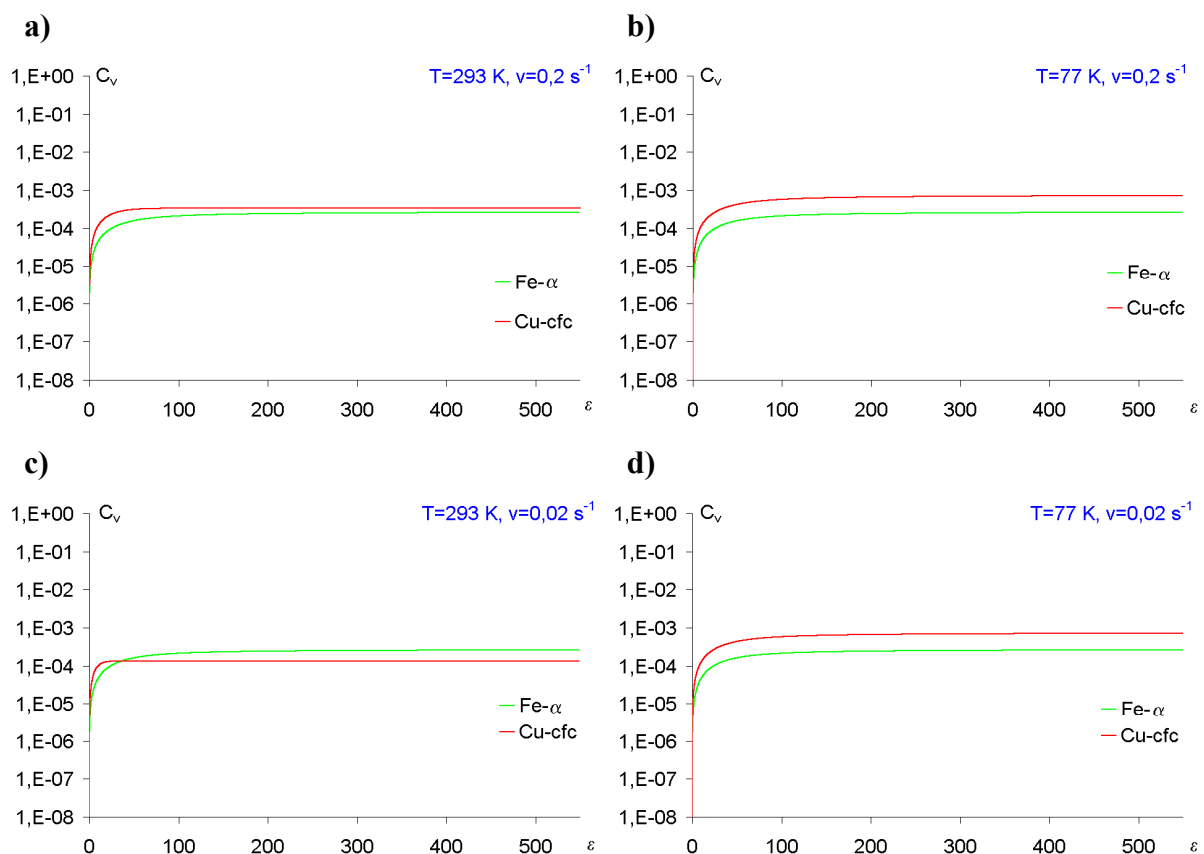


Figure 3.45 : Variations de  $C_v$  en fonction de  $\varepsilon$  calculées par la relation 3.9 pour a)  $T=293\text{ K}, v=0,2\text{ s}^{-1}$  ; b)  $T=77\text{ K}, v=0,2\text{ s}^{-1}$  ; c)  $T=293\text{ K}, v=0,02\text{ s}^{-1}$  et c)  $T=77\text{ K}, v=0,02\text{ s}^{-1}$  dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ .

discrétisation par pas de calcul de 1 seconde comme décrit précédemment), pour les quatre jeux de paramètres de déformation ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ;  $T=77\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ;  $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,02\text{ s}^{-1}$  et  $T=77\text{ K}$ ,  $v=0,02\text{ s}^{-1}$ ).

L'allure de l'évolution de  $C_v$  avec la déformation est semblable pour les quatre jeux de paramètres de déformation utilisés. Les concentrations de lacunes atteignent très rapidement des valeurs de saturation comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$ , quelque soit la température de déformation ou la vitesse de déformation, pour des taux de déformation proches de 50 (c'est à dire dans les deux premiers tours de déformation). Les valeurs de concentrations calculées sont très élevées. Pour obtenir de telles valeurs, le taux de production  $P$  de lacunes a été calculé en émettant l'hypothèse que  $C_v$  allait atteindre des valeurs proches de  $C_v$  pour  $T_f$ , ce qui est exprimé par la valeur de  $X$  (fraction d'énergie mécanique utile à la création de lacunes).

On a vu précédemment (voir page 186) que les valeurs de  $C_v$  calculées sont des valeurs majorées. En effet la distance entre puits de lacunes, assumée comme étant au départ l'épaisseur des filaments du nanocomposite Cu-Fe initial, ne tient pas compte de l'amincissement de la microstructure filamentaire avec la déformation. On peut donc se demander si les fortes valeurs de  $C_v$  ne sont pas la conséquence de taux d'annihilation de lacunes trop faibles. Pour vérifier cela la figure 3.46 présente les valeurs de  $C_v$  calculées lorsque  $\lambda$  varie entre 50 et 5 nm.

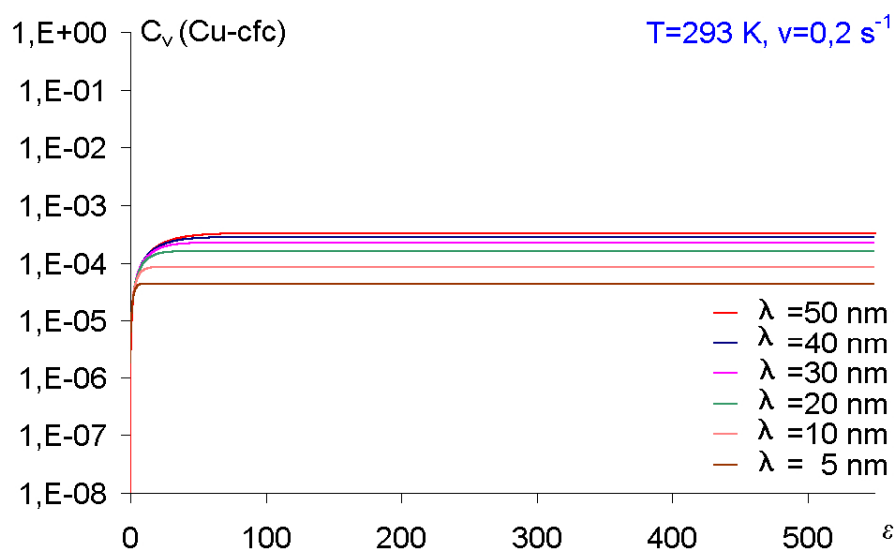


Figure 3.46 : Variations de  $C_v$  en fonction du taux de déformation  $\epsilon$  ( $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ) calculées pour différentes distances moyennes entre puits de lacunes ( $\lambda$ ).

La valeur de  $C_v$  passe de  $3.10^{-4}$  à  $4.10^{-5}$  pour des  $\lambda$  respectivement de 50 nm et de 5 nm. La réduction de la distance moyenne entre puits de lacunes d'un ordre de grandeur, c'est à dire une annihilation des lacunes plus efficace, a pour conséquence une diminution également d'un ordre de grandeur de  $C_v$ . De plus  $C_v$  sature plus rapidement lorsque  $\lambda$  diminue. Cependant les valeurs de  $C_v$  restent très élevées et concordes toujours avec les valeurs de la bibliographie comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  [249-251]. La déformation plastique des échantillons entraîne bien la création de lacunes en excès et en grande quantité dans le matériau.

Les courbes de variations de  $C_v$  avec  $\epsilon$  sont identiques pour les quatre jeux de paramètres de déformation dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ . Les paramètres de déformation  $v$  et  $T$  n'ont pas d'influence sur les valeurs de concentrations de lacunes à saturation. Compte tenue des très fortes concentrations de lacunes dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ , on pourrait penser que cela devrait entraîner une forte interdiffusion de Cu et Fe. Cependant les données de sonde atomique tomographique obtenues dans des zones filamentaires Cu-Fe après 5 et 14 tours de HPT montrent une forte diffusion de Fe dans Cu-cfc sans que Cu diffuse dans Fe- $\alpha$ . Pour expliquer cette différence nous allons nous intéresser dans la suite à l'effet de ces fortes concentrations de lacunes sur les valeurs des coefficients de diffusion dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ . Nous verrons ensuite comment expliquer l'influence des paramètres  $T$  et  $v$  sur la formation de la solution solide Cu-Fe.

### **b) Diffusion et concentrations de lacunes.**

Comme nous l'avons vu précédemment, Khina [60] a montré qu'une forte différence de diffusion peut être à l'origine d'une diffusion sélective, notamment dans le cas du système Cu-Al. Les coefficients de diffusion dans Cu-cfc et dans Fe- $\alpha$  peuvent être calculés par la relation 3.11 si on néglige l'entropie de migration des lacunes [4].

$$D = \frac{Z.v.b^2}{6} . C_v . \exp\left(\frac{-E_m}{k.T}\right) \quad (3.11)$$

avec  $Z$  la coordinence de la phase (12 pour Cu-cfc et 8 pour Fe- $\alpha$ ),  $v$  la fréquence de vibration ( $\sim 10^{13}$  Hz) et  $b$  la distance de saut ( $\sim 2,5$  Å pour Cu-cfc et Fe- $\alpha$ ).

Comme dans le cas du système Cu/Al étudié par Khina [60], on trouve une différence de coefficients de diffusion de plusieurs ordres de grandeur dans le cas du système Cu-Fe (6 ordres de grandeur) en faveur de la phase qui accueille une grande quantité d'atomes de soluté (Cu-cfc). Cette grande différence peut être à l'origine de la diffusion de Fe dans Cu-cfc. De plus, les lacunes produites sous forte déformation se comportent différemment dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ , différence mise en évidence par Ohkubo [261]. Celui-ci mesure par annihilation de positons la taille des amas de lacunes produits par déformation en laminage dans du cuivre et du fer hautes puretés. Il montre que dans les métaux à cristallographie CFC, comme le cuivre, le signal des lacunes produites par la déformation est principalement dû à des mono-lacunes. En revanche dans les métaux à cristallographie CC, comme Fe- $\alpha$ , une forte composante (entre 20 et 40 % de l'intensité du signal) est due à des amas de 2 à 9 lacunes. Les lacunes produites dans Fe- $\alpha$  ont donc tendance à former des amas. Ces amas de lacunes sont moins mobiles que les mono-lacunes, d'autant plus si le nombre de lacunes qui forment un amas devient supérieur à 6 lacunes [262], ce qui pourrait expliquer la faible diffusion de Cu dans Fe- $\alpha$  au sein de la structure filamentaire.

La formation de profils de concentrations asymétriques aux interfaces Cu-cfc/Fe- $\alpha$  s'explique donc par une forte différence des coefficients de diffusion dans ces deux phases. Nous allons voir dans la suite si l'influence des paramètres de déformation  $T$  et  $v$  sur la diffusion dans le matériau suffit à expliquer l'influence de ces paramètres sur la formation de la solution solide Cu-Fe.

### **c) Influence de la vitesse de déformation sur la diffusion.**

Si on regarde l'expression de  $D$  donnée par la relation 3.11, pour une température  $T$  constante, la variation de la vitesse de déformation  $v$  d'un ordre de grandeur n'a pas d'effet sur les valeurs des coefficients de diffusion. En effet nous venons de voir que le seul paramètre variable  $C_v$  de la relation 3.11 (à  $T$  constant) ne change pas avec la vitesse de déformation  $v$ . Ce paramètre de déformation n'a donc pas d'influence sur la diffusion dans le matériau. Les mesures par spectroscopie Mössbauer ont montrées que la quantité de solution solide Cu-Fe formée est identique pour les deux vitesses de déformation utilisées ( $v=0,2 \text{ s}^{-1}$  et  $v=0,02 \text{ s}^{-1}$ ). En posant l'hypothèse que la formation de cette solution solide hors équilibre dépend uniquement de la quantité de lacunes et de leur mobilité, alors le modèle utilisé

permet de prévoir la faible influence de la vitesse de déformation sur la formation de la solution solide, puisque ni  $C_v$ , A, P (figure 3.47) ou D ne varient à température constante.

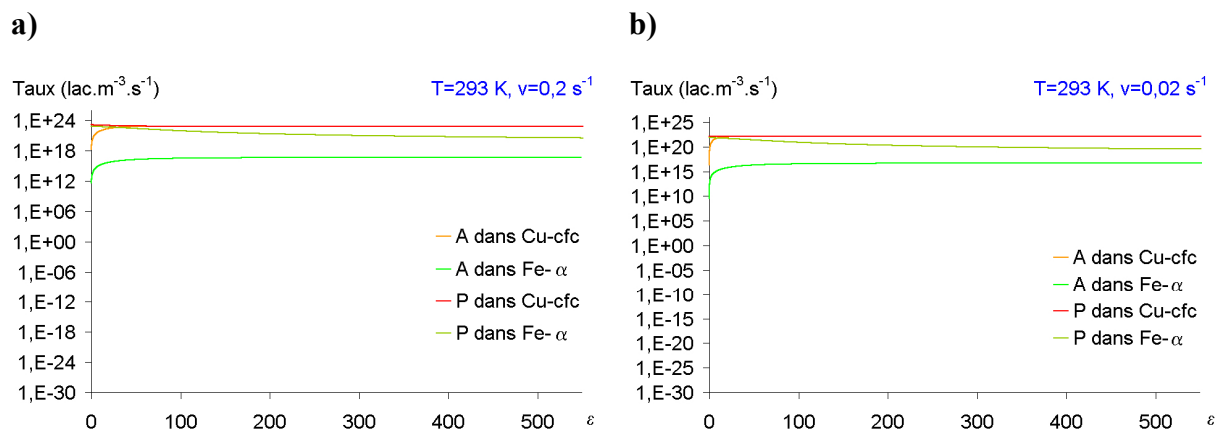


Figure 3.47 : Variations de A et P en fonction de  $\epsilon$  calculées pour les paramètres de déformation a)  $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$  et b)  $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,02\text{ s}^{-1}$  dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ .

#### d) Influence de la température de déformation sur la diffusion.

Comme pour la vitesse de déformation (figure 3.47), on peut regarder les variations de  $C_v$ , P, A et D pour les deux températures de déformation utilisées (à vitesse de déformation constante). La figure 3.48 montre les variations de P et A en fonction du taux de déformation pour  $T=293\text{ K}$  et  $T=77\text{ K}$  ( $v=0,2\text{ s}^{-1}$ ).

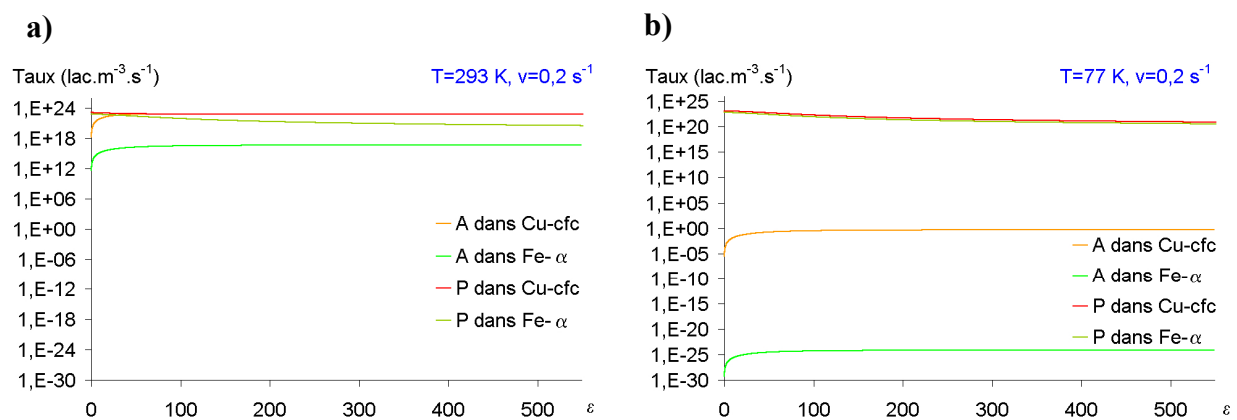


Figure 3.48 : Variations de A et P en fonction de  $\epsilon$  calculées pour les paramètres de déformation a)  $T=293\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$  et b)  $T=77\text{ K}$ ,  $v=0,2\text{ s}^{-1}$  dans Cu-cfc et Fe- $\alpha$ .

Contrairement à la vitesse de déformation, la température de déformation a une grande influence sur les valeurs de A. En effet A devient quasiment nul lorsque la température est de 77 K ( $A \sim 1$  pour Cu-cfc et  $A \sim 10^{-25}$  pour Fe- $\alpha$ ) tandis qu'à 293 K les valeurs des taux d'annihilation de lacunes A sont plus proches des taux de production P ( $A \sim 10^{22}$  pour Cu-cfc et  $A \sim 10^{16}$  pour Fe- $\alpha$ ). Cette grande différence des valeurs de A pour les deux températures de déformation s'explique par la grande différence des coefficients de diffusion D, A étant proportionnel à D (relation 3.6). Pour une déformation à 293 K, le coefficient de diffusion D (relation 3.11) est de  $7,35 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  lorsque  $C_v$  sature dans Cu-cfc, tandis que pour une déformation à 77 K D n'est que de  $2,4 \cdot 10^{-41} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Lorsque la température est de 77 K, l'annihilation des lacunes est donc rendue inefficace à cause de la faible mobilité des lacunes. La concentration de lacunes est très forte mais les lacunes produites sont très peu mobiles et donc peu éliminées sur les puits de lacunes. En revanche à 293 K le taux d'annihilation de lacunes A est équivalent à P, notamment dans Cu-cfc lorsque  $C_v$  sature ( $\epsilon < 50$ ). Les lacunes produites sont donc très mobiles et rapidement éliminées après le second tour de HPT créant ainsi un fort flux de lacunes entre les sources et les puits de lacunes.

Ce modèle n'est pas capable de prévoir l'influence de la température de déformation puisque les mesures en spectroscopie Mössbauer ont montrées que la quantité de solution solide formée à  $T=77 \text{ K}$ , bien qu'inférieure à celle produite à  $T=293 \text{ K}$  ( $\sim 87 \%$  des atomes de fer), est très élevée ( $\sim 74 \%$  des atomes de fer), tandis que le modèle prévoit une mobilité nulle des lacunes. Une explication de cette différence serait que, comme évoqué précédemment, la déformation en HPT entraîne une augmentation de température importante. Pour voir quelle augmentation de température  $\Delta T$  il faudrait pour que la diffusion devienne efficace, on peut tracer le libre parcours moyen de diffusion dans Cu-cfc à partir de la relation 3.12 [258].

$$L = \sqrt{6 \cdot D \cdot t} \quad (3.12)$$

La figure 3.49 présente le libre parcours moyen de diffusion dans Cu-cfc calculé pour une valeur de concentration de lacunes issue de la figure 3.45 ( $C_v = 3 \cdot 10^{-4}$ ).



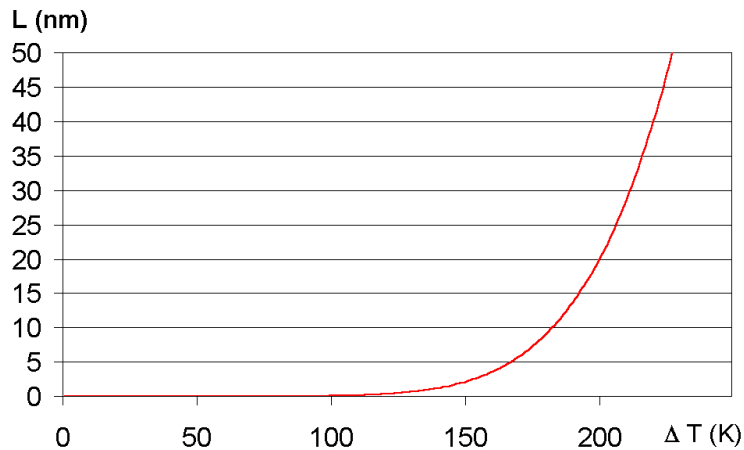


Figure 3.49 : Variation de la longueur de diffusion L dans Cu-cfc en fonction de l'élévation de température  $\Delta T$  provoquée par la déformation en HPT.

La distance moyenne de diffusion dans Cu-cfc pour une déformation en HPT, faite à  $T=77$  K, devient significative avec une augmentation de température d'au moins 150 K. En effet, à partir de cette valeur de  $\Delta T$ , L devient équivalent à la moitié de l'épaisseur critique des filaments de ferrite du nanocomposite Cu-Fe atteinte en HPT. La température de déformation des expériences réalisées avec une circulation d'azote liquide serait donc d'au moins 230 K. Cette augmentation de température peut soit être due à un échauffement des échantillons par la déformation comme expliqué par Mishra [254], soit à une mauvaise mise en température des échantillons par la circulation d'azote liquide. Compte tenu de la faible différence de quantité de solution solide produite dans les échantillons déformés à  $T=293$  K et  $T=77$  K (~87 % et ~74 %), les températures réelles de déformation ne doivent être assez proches. C'est pourquoi un échauffement uniquement due à la déformation est peu probable et cette faible différence entre les deux températures de déformation doit être en grande partie attribuée à une efficacité réduite du système de refroidissement utilisé.

Une seconde hypothèse pour expliquer l'inaptitude du modèle de la diffusion forcée à prévoir la formation de la solution solide Cu-Fe hors-équilibre pour  $T=77$  K est que, à une telle température de déformation, les mécanismes mis en jeu sont autres et qu'ils n'ont pas pu être identifiés dans le cadre de cette étude.

## **Conclusions**

La déformation par HPT du nanocomposite Cu-Fe s'accompagne de fortes modifications de sa microstructure. Après une rotation et un amincissement de la microstructure, il a été montré que la formation de la solution solide Cu-Fe était associée à la formation d'une nouvelle microstructure composée de nanograins de cuivre à 12 %at. Fe. Cependant, comme la formation de cette nouvelle phase est dépendante du taux de déformation, celles-ci se forme d'abord sur les bords des échantillons de HPT où la déformation est la plus forte. De plus la quantité de solution solide Cu-Fe est moins importante lorsque la température diminue, mettant ainsi en évidence un rôle important de ce paramètre de déformation tandis que la vitesse de déformation n'a pas d'influence.

La formation de la solution solide commence à l'intérieur de la structure filamentaire par une diffusion de Fe dans Cu-cfc puis par une déstabilisation de cette microstructure et une interdiffusion de Cu et Fe. La solution solide ainsi formée a une composition proche de la composition initiale du nanocomposite Cu-Fe (~12 %at. Fe) et les atomes de soluté sont distribués de façon homogène.

Les données recueillies en MET et en sonde atomique tomographique permettent de conclure que la force motrice de la formation de la solution solide Cu-Fe est une déstabilisation de la ferrite par une augmentation de l'énergie d'interface Cu-cfc/Fe- $\alpha$ . Le mécanisme identifié comme étant à l'origine de cette transformation de phase est une diffusion accélérée par les lacunes en excès dans le matériau, lacunes créées par la déformation plastique intense. Cependant ce mécanisme ne peut expliquer la formation d'une solution solide à basse température du fait des trop faibles diffusions atomiques. Cette incompatibilité peut être expliquée par une élévation de la température lors de la déformation ou bien par une mauvaise mise en température des échantillons lors des déformations à T=77 K.

## Conclusions générales

Pour étudier la formation d'une solution solide Cu-Fe par déformation plastique intense, la première étape a été de concevoir un matériau adapté à ce travail. Le but de cette élaboration était d'obtenir une répartition homogène de précipités de ferrite dans une matrice de cuivre. Les faibles dimensions des précipités étaient nécessaires pour faciliter le cisaillement des interfaces par HPT et ainsi obtenir une déstabilisation rapide du système. Nous avons élaborés ce matériau par tréfilage et ré-empilements successifs afin de produire des filaments de ferrite de dimensions nanométriques dans une matrice de cuivre. L'épaisseur moyenne des filaments répond aux exigences de départ puisqu'elle est inférieure à 100 nm. Afin de tester l'influence des paramètres de déformation sur le mélange forcé, ce matériau a subi 1, 5, 14 et 25 tours de HPT avec deux vitesses de déformation ( $v=0,2 \text{ s}^{-1}$  et  $v=0,02 \text{ s}^{-1}$ ) et deux températures de déformation ( $T=293 \text{ K}$  et  $T=77 \text{ K}$ ).

La déformation par HPT du nanocomposite filamentaire entraîne rapidement de fortes modifications de sa microstructure. Après une rotation de la structure filamentaire sous l'effet de la torsion, les filaments de ferrite sont amincis jusqu'à des épaisseurs proches de 5 nm et une partie de la ferrite se transforme en austénite. Cependant les premiers tours de la déformation sont marqués par une déformation préférentielle des canaux de cuivre, héritage de la méthode de fabrication du nanocomposite Cu-Fe. A partir de ces filaments extrêmement fins, la microstructure évolue vers une structure nanogranulaire de cuivre contenant 12 %at. Fe. En effet l'analyse à l'échelle atomique du matériau par sonde atomique tomographique a permis de suivre les évolutions de compositions aux interfaces en fonction de la déformation. Le début de la mise en solution de fer dans le cuivre commence après 5 tours de HPT. Cette diffusion préférentielle de Fe dans Cu-cfc continue tant que la structure filamentaire est clairement identifiable. Après déstabilisation de cette structure, on observe une forte interdiffusion qui évolue rapidement vers une répartition homogène de Fe dans Cu-cfc.

Si les techniques de microscopie ont permis de révéler les évolutions microstructurales et de compositions du matériau, l'analyse à une échelle globale a permis d'identifier les paramètres qui influencent la formation du mélange forcé. La production de la solution solide Cu-Fe est principalement dépendante de l'augmentation du taux de déformation. De plus, l'abaissement de la température par une circulation d'azote liquide diminue significativement la quantité de mélange Cu-Fe. En revanche la variation de la vitesse de déformation d'un ordre de grandeur n'a pas d'effet.

Les premiers tours de la déformation donnent lieu à la transformation d'une partie de la ferrite en austénite. Cette transformation est rendue possible grâce à la forte pression en HPT combinée à la nanostructuration de la ferrite. La déstabilisation thermodynamique des filaments par l'accroissement de la quantité d'interfaces procure une force motrice pour la mise en solution de Fe dans Cu-cfc.

Afin d'identifier les mécanismes physiques à l'origine de la formation de la solution solide Cu-Fe, les résultats expérimentaux ont été confrontés avec les modèles développés par différents auteurs sur la base des expériences de broyage de poudres. Ni le modèle du transport de solutés par les dislocations, ni le modèle du cisaillement répété des interfaces ne sont cohérents avec les résultats de cette étude. En revanche le modèle de la diffusion accélérée par les lacunes produites lors de la déformation plastique explique bien les profils de concentrations mesurés. En supposant que la formation de la phase hors-équilibre est uniquement dépendante de la quantité de ces défauts et de leur mobilité, nous avons utilisé un modèle basé que les taux de production et d'annihilation de lacunes en excès pour expliquer l'influence des paramètres de déformation. Si ce modèle permet de prévoir que la vitesse de déformation est sans effet, il ne peut pas expliquer les fortes diffusions observées à la température de l'azote liquide. L'échauffement dû à la déformation mais surtout une mauvaise mise en température par la circulation d'azote liquide sont évoqués pour expliquer cette contradiction.

Pour confirmer l'effet de la température de déformation il serait intéressant de procéder à du HPT à des températures supérieures à 293 K. De plus, des observations par microscopie électrique en transmission à haute résolution pourraient être utiles pour déterminer si un autre mode de déformation, comme du maclage, intervient dans la formation de la solution solide. De même, des investigations sur des vitesses de déformation différentes de plusieurs ordres de grandeur révéleraient si le mécanisme physique de mise en solution de Fe dans Cu-cfc identifié dans cette étude est valable pour d'autre régime de déformation.

La déformation par HPT du système Cu-Fe est capable de produire un mélange forcé avec une grande quantité de Fe dans Cu-cfc. Cette quantité d'atomes de soluté ne dépend que de la composition initiale du matériau déformé. Cela semble idéal pour faire précipiter une grande quantité de précipités nanométriques de ferrite (phase magnétique) dans une matrice de cuivre (phase non magnétique) à l'aide de traitements thermiques adaptés. Un tel matériau pourrait avoir des propriétés magnéto-résistives intéressantes.

## Références bibliographiques

- 1 – E. Ma, *Scripta Mater.* 2003, 49 (10), 941.
- 2 – E. Ma, *Progress Mater. Sci.* 2005, 50, 413.
- 3 – E. Ma, H.W. Sheng, J.H. He, P.S. Schilling, *Mater. Sci. Eng.* 2000, A286, 48.
- 4 – D.A. Porter, K.E. Easterling, “Phase transformations in Metals and Alloys” (Eds : Champan & Hall) second édition, 1992.
- 5 – T.B. Massalski, editor. *Binary alloy phase*, vol1-3. Materials Park, OH: American Society for Metals; 1986.
- 7 – K. Uenishi, K.F. Kobayashi, K.Y. Ishihara, P.H. Shingu, *Mater. Sci. Eng.* 1991, A134, 1342.
- 6 – C. Suryanarayana, *Progress Mater. Sci.* 2001, 46, 1.
- 8 – R. Najafabadi, D.J. Srolovitz, E. Ma, M. Atzmon, *J. Appl. Phys.* 1993, 74, 3144.
- 9 – T. Klassen, U. Herr, R.S. Averback., *Acta Mater.* 1997, 45, 2921.
- 10 – F. Wu, P. Bellon, V. Melmed, T. Lusby. *Acta Mater.* 2001, 49, 453.
- 11 – J. Xu, U. Herr, T. Klassen, R.S. Averback, *J. Appl. Phys.* 1996, 79, 3935.
- 12 – E. Inanov, K. Sumiyama, H. Yamauchi, K. Suzuki, *J. Alloys Comp.* 1993, 192, 252.
- 13 – C. Gente, M. Oehring, R. Bormann, *Phys. Rev. B* 1993, 48, 13244.
- 14 – T.D. Shen, C.C Koch, *Acta Mater.* 1996, 44, 753.
- 15 – Y. Ogino, T. Yamasaki, S. Muruyama, R. Sakai, *J. Non-Cryst. Sol.* 1990, 117-118, 737.
- 16 – K. Sakurai, M. Mori, U. Mizutani, *Mater. Sci. Eng.* 1991, A134, 863.
- 17 – J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, W.L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 1993, 73 (6), 2794.
- 18 – E. Ma, M. Atzmon, F. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* 1993, 74 (2), 955.
- 19 – J.S. Benjamin, *Metall. Trans.* 1970, 1, 2943.
- 20 – C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. MacKamey, J.O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* 1983, 43, 1017.
- 21 – H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu, W.L. Johnson, *Metall. Trans.* 1990, 21A, 2333.

- 22 – L.B. Hong, C. Bansal, B. Fultz, *Nanostructured Mater.* 1994, 4, 949.
- 23 – Z. Fu, W.L. Johnson, *Nanostructured Mater.* 1993, 3, 175.
- 24 – Y. Qin, L. Chen, H. Shen, *J. Alloys and Compounds* 1997, 256, 230.
- 25 – D. R. Maurice, T. H. Courtney, *Metall. Trans.* 1990, 21A, 289.
- 26 – M. Magini, A. Iasonna, F. Padella. *Scrip. Mater.* 1996, 34 (1), 13.
- 27 – J.Z. Jiang, C. Gente, R. Bormann, *Mater. Sci. Eng.* 1998, A242, 268.
- 28 – O. Drbohlav, A.R. Yavari, *Acta Metall. Mater.* 1995, 43, 1799.
- 29 – M. Qi, M. Zhu, D.Z. Yang, *J. Mater. Sci. Lett.* 1994, 13, 966.
- 30 – G. Mazzone, M. Vittori Antisari, *Phys. Rev. B* 1996, 54, 441.
- 31 – J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li, H.Q. Ye, *Acta Mater.* 1997, 45 (1), 113.
- 32 – A.R. Yavari, P.J. Desré, T. Benameur, *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68 (14), 2235.
- 33 – P. Bellon, R.S. Averback, *Phys. Rev. Lett.* 1995, 74 (10), 1819.
- 34 – J.Z. Jiang, U. Gonser, C. Gente and R. Bormann. *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), p. 1056.
- 35 – T. Ambrose, A. Gavrin and C.L. Chien. *J. Magn. Magn. Mater.* 124 (1993), p. 15.
- 36 – P. Crespo, A. Hernando, R. Yavari, O. Drbohlav, A.G. Escorial, J.M. Barandiaran and I. Orue. *Phys. Rev. B* 48 (1993), p. 7134.
- 37 – A. Hernando, P. Crespo, J.M. Barandiaran, A.G. Escorial and R. Yavari. *J. Magn. Magn. Mater.* 124 (1993), p. 5.
- 38 – T. Li, Y.Z. Li, Y.H. Zhang, C. Gao, S.Q. Wei and W.H. Liu. *Phys. Rev. B* 52 (1995), p. 1120.
- 39 – M. Angioloni, F. Cardellini, M. Krasnowski, G. Mazzone, M. Urchulutegui and M.V. Antisari. *Mater. Sci. Forum* 195 (1995), p. 13.
- 40 – E. Ivanov, C. Suryanarayana, *Materials and process design through mechanochemical routes*, *J. Mater. Synth. Process* 2000;8:235–44.
- 41 – B. Fultz, C.C Ahn, S. Spooner, L.B. Hong, J. Eckert, W.L. Johnson, *Metall. Mater. Trans.* 1996, 27A, 2934.
- 42 – P.J. Schilling, J.H. He, R.C. Tittsworth, E. Ma, *Acta Mater.* 1999, 47, 2525.

- 43 – C. Kuhrt, L. Schultz, J. Appl. Phys. 1993, 73, 6588.
- 44 – L.B. Hong, B. Fultz, J. Appl. Phys. 1996, 79, 3946.
- 45 – F. Bodker, S. Morup, S. Lindroth, Phys. Rev. Lett. 1994, 72, 2829.
- 46 – J.Y. Huang, J.Z. Jiang, H. Yasuda, H. Mori, Phys. Rev. B 1998, 58 (18), 817.
- 47 – N. Hansen, B. Ralph, Acta Metall. 1982, 30, 411.
- 48 – A.T. Winter, O.B. Pederson, K.V. Rasmussen, Acta Metall. 1981, 29, 735.
- 49 – L. Kaufman, CALPHAD 1978, 2, 117.
- 50 – J.Y. Huang, Y.K. Wu, A.Q. He, H.Q. Ye, Nanostructured Mater. 1994, 4, 293.
- 51 – G. Veltl, B. Scholz, H.D. Kunze, Mater. Sci. Eng. 1991, A134, 1410.
- 52 – W. L. Johnson, Prog. Mater. Sci. 1986, 30, 81.
- 53 – H.J. Fecht, E. Hellstem, Z. Fu, W.L. Johnson, Adv. Powder Metall. 1989, 1, 11.
- 54 – J.S.C. Jang, C.C. Koch, Ser. Metall. Mater. 1990, 24, 1599.
- 55 – J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, W.L. Johnson, Mater. Sci. Forum 1992, 88-90, 505.
- 56 – R.B. Schwarz, Mater. Sci. Forum 1998, 269-272, 665.
- 57 – Y. Estrin, E. Rabkin, Scripta Mater. 1998, 39 (12), 1731.
- 58 – S. Odunuga, Y. Li, P. Krasnochtchekov, P. Bellon, R.S. Averback, Phys. Rev. Lett. 2005, 045901.
- 59 – K. Sato, T. Yoshiie, Y. Satoh, E. Kuramoto, M. Kiritani, Radiat. Effects Defects Solids 2002, 157, 171.
- 60 – B.B. Khina, I. Solpan, G.F. Lovshenko, J. Mater. Sci. 2004, 39, 5135.
- 61 – F.R.N. Nabarro, Z.S. Basinski, D.B. Holt, Adv. Phys. 1964, 50, 193.
- 62 – E. Ma, Mater. Trans. 2006, 47 (5), 1269.
- 63 – R. Lardé, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2005.
- 64 – V.N. Gridnev, V.G. Gavriluk, Phys. Metals 1982, 4, 531.
- 65 – F.G.S. Araujo, B.M. Gonzales, P.R. Celtin, A.R.Z. Coelho, R.A. Mansur, Wire J. Inter. 1993, 191.

- 66 – M.H. Hong, W.T. Reynolds, T. Tarui, K. Hono, *Metall. Mater. Trans.* 1999, 30A, 717.
- 67 – J. Languillaume, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- 68 – F. Danoix, D. Julien, X. Sauvage, J. Copreaux, *Mater. Sci. Eng.* 1998, A250, 8.
- 69 – K. Hono, M. Ohnuma, M. Murayama, S. Nishida, A. Yoshie, T. Takahashi, *Scripta Mater.* 2001, 44, 977.
- 70 – X. Sauvage, X. Quelellenc, J.J. Malandain, P. Pareige, *Scripta Mater.* 2006, 54, 1099.
- 71 – X. Sauvage, L. Renaud, B. Deconihout, D. Blavette, D. H. Ping, K. Hono, *Acta Mater.* 2001, 49 (3), 389.
- 72 – H. W. Sheng, G. Wilde, E. Ma, *Acta Mater.* 2002, 50 (3), 475.
- 73 – S. Ohasaki, K. Yamazaki, K. Hono, *Scripta Mater.* 2003, 48, 1569.
- 74 – X. Sauvage, G.P. Dinda, G. Wilde, *Scripta Mater.* 2007, 56 (3), 181.
- 75 – Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Saikai, *Acta Mater.* 1999, 47, 579.
- 76 – Y. Takayama, M. Yamaguchi, T. Tozawa, H. Kato, H. Watanabe, T. Izawa, *Proc. Of the 4<sup>th</sup> Int. Conf. On Recrystallization and Related Phenomena, The Japan Inst. Of Metals, Sendai, Japan 1999*, 321.
- 77 – D.H. Shin, J.-J. Park, Y-S. Kim, K.-T. Park, *Mater. Sci. Eng.* 2002, A328, 98.
- 78 – J.Y. Huang, Y.T. Zhu, H. Jiang, T.C. Lowe, *Acta Mater.* 2001, 49 (9), 1497.
- 79 – A. Vorhauer, R. Pippan, *Nanomater. Bt Severe Plastic Deformation*, Weinheim, Wiley-VCH 2004.
- 80 – R.M. Imayev, V.M. Imayev, G.A. Salishchev, *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 4465.
- 81 – G.A. Salishchev, O.R. Valiakhmetov, R.M. Galejev, 1993, 28, 2998.
- 82 – V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevskij, V.I. Kopylov, *Metally* 1981, 1, 115.
- 83 – R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng.* 1993, A168, 141.
- 84 – R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng.* 1991, A137, 35.
- 85 – J. Richert, M. Richert, *Aluminium* 1986, 62, 604.
- 86 – M. Richert, H.P. Stüwe, M.J. Zehetbauer, J. Richert, R. Pippan, C. Motz, E. Schafner, *Mater. Sci. Eng.* 2003, A355, 180.
- 87 – Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, *TMS Annual Meeting*, 2002.



- 88 – D.V. Orlov, V.V. Stolyarov, H.S. Salimgareyev, E.P. Soshnikova, A.V. Reshetov, Y.Y. Beygelziraer, S.G. Synkov, V.N. Varyukhin, *Ultra Grained Mater.* III 2004.
- 89 – V.A. Zhorin, D.P. Shashkin, N.S. Yenikoponyan, *DAN SSR* 1984, 278, 144.
- 90 – A. Vorhauer, R. Pippan, *Scripta Mater.* 2004, 51, 921.
- 91 – V.M. Segal, V.I. Reznikov, V.I. Kopylov, D.A. Pavlik, V.F. Malyshev, *Proc. of Plastic Transformation of Metals*, Minsk, Navuka i Teknika, 1984, 295.
- 92 – N.H. Ahmadeev, R.Z. Valiev, V.I. Kopylov, R.R. Mulyukov, *Russian Metally* 1992, 5, 96.
- 93 – R.Z. Valiev, T.G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.* 2006, 51 (7), 881.
- 94 – R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* 2000, 45, 103.
- 95 – Y.T. Zhu, T.C. Lowe, *Mate. Sci. Eng.* 2000, A291, 46.
- 96 – Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 1998, 46, 1589.
- 97 – S. Ferrase, V.M. Segal, K.T. Hartwig, R.E. Goforth, *Metall. Mater. Trans.* 1997, 28A, 1047.
- 98 – Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 1997, 45, 4733.
- 99 – K. Oh-ishi, A.P. Zhilyaev, T.R. McNelley, *Mater. Sci. Eng.* 2005, A410–411, 183.
- 100 – P. Málek, M. Cieslar and R. K. Islamgaliev, *J. Alloys and Compounds* 2004, 378 (1-2), 237.
- 101 – W.H. Huang, C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang, *Mater. Sci. Eng.* 2004, A366, 221.
- 102 – V. Stolyarov, R.Z. Valiev, (éditeurs: Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe), *Ultrafine grained materials II*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, 2002, 209.
- 103 – C.X. Huang, K. Wang, S.D. Wu, Z.F. Zhang, G.Y. Li, S.X. Li, *Acta Mater.* 2006, 54, 655.
- 104 – A.P. Zhilyaev, B-K Kim, G.V. Nurislamova, M.D. Baro', J.A. Szpunar, T.G. Langdon, *Scripta Mater.* 2002, 48, 575.
- 105 – G. Wilde, H. Rösner, *Nanostructured Mater. Process.* 2007, 42, 1772.
- 106 – G.P. Dinda, H. Rösner, G. Wilde, *Scripta Mater.* 2005, 52, 577.
- 107 – G.P. Dinda, H. Rösner, G. Wilde *Mater. Sci. Eng.* 2005, A410, 328.

- 108 – S. Ohsaki, S. Kato, N. Tsuji, T. Ohkubo, K. Hono. *Acta Mater.* 2007, 55, 2885.
- 109 – V.A. Zhorin, D.P. Shashkin, N.S. Yenikopyan, *DAN SSSR* 1984, 278, 144.
- 110 – R.I. Kuznetsov, V.I. Bykov, V.P. Chernyshov, V.P. Pilyugin, N.A. Yefremov, V.V. Posheyev, Plastic deformation of solid bodies under pressure, Sverdlovsk, IFM UNTS RAN, 1985, 4, 85.
- 111 – N.A. Smirnova, V.I. Levit, V.I. Pilyugin, R.I. Kuznetsov, L.S. Davydova, V.A. Sazonova, *Fiz. Met. Metalloved* 1986, 61, 1170.
- 112 – N.A. Smirnova, V.I. Levit, V.I. Pilyugin, R.I. Kuznetsov, M.V. Degtyarov, *Fiz. Met. Metalloved* 1986, 62, 566.
- 113 – R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov, *Mater. Sci. Eng.* 1993, A168, 141.
- 114 – O.V. Mishin, V.Y. Gertsman, R.Z. Valiev, G. Gottstein, *Scripta Mater.* 1996, 35, 873.
- 115 – R.Z. Valiev, Y.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudalet, *Acta Mater.* 1996, 44, 4705.
- 116 – A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, B.-K. Kim, M.D. Baro', J.A. Szpunar, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 2003, 51, 753.
- 117 – Z. Horita, D.J. Smith, M. Furukawa, M. Nemoto, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, *J. Mater. Res.* 1996, 11, 1880.
- 118 – Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Metall. Mater. Trans.* 1998, 29A, 2503.
- 119 – R.S. Mishra, R.Z. Valiev, S.X. McFadden, R.K. Islamgaliev, A.K. Mukherjee, *Philos. Mag.* 2001, A81, 37.
- 120 – R.K. Islamgaliev, N.F. Yunusova, I.N. Sabirov, A.V. Sergueeva, R.Z. Valiev, *Mater. Sci. Eng.* 2001, A319–A322, 877.
- 121 – S.V. Dobatkin, (éditeurs : Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe), *Ultrafine grained materials II*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society; 2002, 183.
- 122 – R.K. Islamgaliev, W. Buchgraber, Y.R. Kolobov, N.M. Amirkhanov, A.V. Sergueeva, K.V. Ivanov, G.P. Grabovetskaya, *Mater. Sci. Eng.* 2001, A319–A321, 872.
- 123 – K. Oh-ishi, Z. Horita, D.J. Smith, R. Z. Valiev, M. Nemoto, T.G. Langdon, *J. Mater. Res.* 1999, 14, 4200.
- 124 – N. Dudova, R. Kaibyshev, V. Valitov (éditeurs : Y.T. Zhu, T.G. Langdon, R.S. Mishra, S.L. Semiatin, M.J. Saran, T.C. Lowe), *Ultrafine grained materials II*. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society; 2002, 75.

- 125 – Y.H. Zhao, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, Z. Horita, T.G. Langdon, *Mater. Sci. Eng.* 2005, A410-411, 188.
- 126 – R. Pippan, F. Wetscher, M. Hafok, A ; Vorhauer, I. Sabirov, *Adv. Eng. Mater.* 2006, 8 (11), 1046.
- 127 – T. Hebesberger, H.P. Stüwe, A. Vorhauer, F. Wetscher, R. Pippan, *Acta Mater.* 2005, 53, 393.
- 128 – A. Vorhauer, W. Knabl, R. Pippan, *Mater. Sci. Forum* 2003, 426, 2747.
- 129 – E. Schafler and R. Pippan, *Mater. Sci. Eng.* 2004, A387, 799.
- 130 – N. Hansen and D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Mater. Sci. Eng.* 1986, 81, 141.
- 131 – A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev, *Acta Metall. Mater.* 1993, 41, 1033.
- 132 – J.Y. Chang, J.S. Yoon, G.H. Kim, *Scripta Mater.* 2001, 45, 347.
- 133 – A. Gholinia, P.B. Prangnell, M.V. Markushev, *Acta Mater.* 2000, 48, 1115.
- 134 – J.C. Huang, I.C. Hsiao, T.D. Wang, B.Y. Lou, *Scripta Mater.* 2000, 43, 213.
- 135 – Y.T. Zhu, T.G. Langdon, *Mater. Sci. Eng.* 2005, A409, 234.
- 136 – M.E. Kassner, S.R. Barabes, *Mater. Sci. Eng.* 2005, A410, 152.
- 137 – F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Pippan, *Mater. Sci. Eng.* 2005, A401, 213.
- 138 – J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, *Métallurgie du minerai au matériau* (2<sup>e</sup> édition), Dunod, Paris, 2002.
- 139 – A.V. Korznikov, Y.V. Ivanisenko, D.V. Laptionok, I.M. Safarov, V.P. Pilyugin, R.Z. Valiev, *Nanostructured Mater.* 1994, 4 (2), 159.
- 140 – I. Sabirov, R. Pippan, *Scripta Mater.* 2005, 52, 1293.
- 141 – R. K. Islamgaliev, W. Buchgraber, Y. R. Kolobov, N. M. Amirkhanov, A. V. Sergueeva, K. V. Ivanov and G. P. Grabovetskaya, *Mater. Sci. Eng.* 2001, A319, 872.
- 142 – I. Sabirov, O. Kolednik, R. Pippan, *Metall. Mater. Trans.* 2005, 36A, 2861.
- 143 – F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Stock, R. Pippan, *Mater. Sci. Eng.* 2004, A387, 809.
- 144 – F. Wetscher, R. Pippan, S. Sturm, F. Kauffmann, C. Scheu, G. Dehm, *Metall. Mater. Trans.* 2006, 37A, 1963.
- 145 – Y. Ivanisenko, W. Lojkowski ; R.Z. Valiev, H.J. Fecht, *Acta Mater.* 2003, 51, 5555.

- 146 – X. Sauvage, Y. Ivanisenko, *J. Mater. Sci.* 2007, 42, 1615.
- 147 – V.N. Gridnev, V.G. Gavrilyuk, *Phys. Metals.* 1982, 4, 531.
- 148 – X. Sauvage and R. Pippan, *Mater. Sci. Eng.* 2005, A410-411, 345.
- 149 – X. Sauvage, F. Wetscher, P. Pareige, *Acta Mater.* 2005, 53 (7), 2127.
- 150 – A.M. Russell, L.S. Chumbley, Y. Tian, *Adv. Eng. Mat.* 2000, 2 (1-2), 11.
- 151 – J. Gil Sevillano, *Mater. Sci. Eng.* 1975, 21, 221.
- 152 – J. Bevk, J.P. Harbison, J.L. Bell, *J. Appl. Phys.* 1978, 49 (12), 6031.
- 153 – J.P. Harbison, J. Bevk, *J. Appl. Phys.* 1977, 48 (12), 5180.
- 154 – F.P. Lévi, *J. Appl. Phys.* 1960, 31 (8), 1469.
- 155 – L. Thilly, F. Lecouturier, G. Coffe, J. P. Peyrade, S. Askénazy, *Physica B.* 2001, 294-295, 648.
- 156 – X. Sauvage, R. Pippan, *Mat. Sci. Eng.* 2005, A410-411, 345.
- 157 – L. Thilly, M. Véron, O. Ludwigb, F. Lecouturier, *Mat. Sci. Eng.* 2001, A309-310, 510.
- 158 – C.L. Trybus, Thèse de doctorat, Iowa State University, Ames, IA 1988.
- 159 – C.L. Trybus, W.L. Spitzig, *Acta Metall.* 1989, 37 (7), 1971.
- 160 – P.H. Shingu, K.N. Ishihara, A. Otsuki, I. Daigo, *Mat. Sci. Eng.* 2001, A304-306, 399.
- 161 – Y. Watanabe, K.N. Ishihara, P.H. Shingu, *Scripta Mater.* 2001, 44, 1853.
- 162 – M. Sasaki, D. Imai, K. Shirae, N. Igata, *J. Phys. IV France* 2000, 10 (6), 27.
- 163 – J.D. Verhoeven, F.A. Schmidt, E.D. Gibson, W.A. Spitzig, *J. Met.* 1986, 38 (9), 20.
- 164 – M.A. Morris, D.G. Morris, *Mater. Sci. Eng.* 1989, A111, 115.
- 165 – W.A. Spitzig, P.D. Krotz, *Acta Metall.* 1988, 36 (7), 1709.
- 166 – J.D. Verhoeven, W.A. Spitzig, F.A. Schmidt, C.L. Trybus, *Mater. Manuf. Processes* 1989, 4 (2), 197.
- 167 – V. Vidal, L. Thilly, F. Lecouturier, P.-O. Renault, *Acta Mater.* 2006, 54 (4), 1063.

- 168 – J. Bevk, W.A. Sunder, In Situ Composites IV (Eds : F.D. Lemkey, H.E. Cline, M. McLean), Elsevier Science, New York 1982, 121.
- 169 – J. Bevk, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1983, 13, 319.
- 170 – K. Han, J.D. Embury, J.R. Sims, L.J. Campbell, H.-J. Schnaider-Muntan, V.I. Pantsyrnyi, A. Shikov, A. Nikulin, A. Vorobieva, *Mat. Sci. Eng.* 1999, A 267, 99.
- 171 – C. Biselli, D.G. Morris, *Acta Mater.* 1996, 44 (2), 493.
- 172 – D.G. Morris, C. Biselli, *Mater. Sci. Forum* 1996, 225-227, 733.
- 173 – Y.S. Go, W.A. Spitzig, *J. Mater. Sci.* 1991, 26, 163.
- 174 – A. Misra, M. Verdier, Y.C. Lu, H. Kung, T.E. Mitchell, M. Nastasi, J.D. Embury, *Scripta Mater.* 1998, 39, 555.
- 175 – D. Raabe, U. Hangen, *Composites Sci. Tech.* 1995, 55, 57.
- 176 – J. Gil Sevillano, *J. Phys. III* 1991, 1, 967.
- 177 – J.D. Verhoeven, E.D. Gibson, T.W. Ellis, *Key Eng. Mater.* 1995, 104-107, 483.
- 178 – E. Snoeck, F. Lecouturier, L. Thilly, M. J. Casanove, H. Rakoto, G. Coffe, S. Askénazy, J. P. Peyrade, C. Roucau, V. Pantsyrny, *Scripta Mater.* 1998, 38 (11), 1643.
- 179 – L. Thilly, J. Colin, F. Lecouturier, J. P. Peyrade, J. Grilhé and S. Askénazy, *Acta Mater.* 1999, 47 (3), 853.
- 180 – F. Lecouturier, K. Spencer, L. Thilly and J. D. Embury, *Physica B*, 2004, 346-347, 582.
- 181 – V. Vidal, L. Thilly, F. Lecouturier and P.-O. Renault, *Scripta Mater.* 2007, 57 (3), 245.
- 182 – K. Spencer, F. Lecouturier, L. Thilly, J.D. Embury, *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6 (5), 290.
- 183 – L. Thilly, F. Lecouturier, G. Coffe, J.P. Peyrade, S. Askénazy, *Physica B* 2000, 1294–295, 648.
- 184 – L. Thilly, M. Véron, O. Ludwig and F. Lecouturier, *Mater. Sci. Eng.* 2001, A309-310, 510.
- 185 – G. Frommeyer, G. Wassermann, *Acta Metall.* 1975, 23, 1353.
- 186 – J.D. Embury, *Scripta Metall.* 1992, 27, 981.
- 187 – A. Benghalem, D.G. Morris, *Acta Mater.* 1997, 45 (1), 397.

- 188 – G.Y. Chin, ASM Metals Handbook, vol. 8 (editeur : T. Lyman), ASM int., Materials Park, OH 1973, 229.
- 189 – W.F. Hosford, Jr., Trans. Metall. Soc. AIME 1964, 230, 12.
- 190 – C.L. Trybus, L.S. Chumbley, W.A. Spitzig, J.D. Verhoeven, Ultramicroscopy 1989, 30, 315.
- 191 – A.R. Pelton, F.C. Laabs, W.A. Spitzig, C.C. Cheng, Ultramicroscopy 1987, 22, 251.
- 192 – H.R.Z. Sandim, M.J.R. Sandim, H.H. Bernardi, J.F.C. Lins, D. Raabe, Scripta Mater. 2004, 51, 1099.
- 193 – J.D. Verhoeven, W.A. Spitzig, L.S. Chumbley, L.G.L. Fritzmeier, G.D. Schnittgrund, J. Mater. Eng. 1990, 12 (2), 127.
- 194 – C. Bisselli, D.G. Morris, Acta Metall. Mater. 1994, 42 (1), 163.
- 195 – H.G. Brokmeier, R.E. Bolmaro, J.A. Signorelli, A. Fourty, Physica B 2000, 276-278, 888.
- 196 – H.G. Brokmeier, Mater. Sci. Eng. 1994, A175, 131.
- 197 – A. Phelippeau, Thèse de doctorat, Ecole centrale des Arts et Manufactures, 2003.
- 198 – J.C. Malzahn Kampe, T.H. Courtney, Y. Leng, Acta Metall. 1989, 37 (7), 1735.
- 199 – T.H. Courtney, J.C. Malzahn Kampe, Acta Metall. 1989, 37 (7), 1747.
- 200 – W.A. Spitzig, P.D. Krotz, L.S.L. Chumbley, H.L. Downing, J.D. Verhoeven, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1988, 120, 45.
- 201 – J. Bevk, K.R. Karsek ; New Developments and applications in composites (Eds : D. Kuhlmann-Wilsdorf, W.C. Harrigan, Jr.), Met. Soc. Of AIME, Warrendale, PA 1979, 101.
- 202 – A.M. Russell, L.S. Chumbley, F.C. Laabs, J.D. Russell, J. Mater. Sci. 1999, 34, 1447.
- 203 – A.M. Russell, L.S. Chumbley, T.W. Ellis, F.C. Laabs, B. Norris, G.E. Donizetti, J. Mater. Sci. 1995, 30, 4249.
- 204 – J.A. Jensen, L.S. Chumbley, Met. Trans. A 1998, 29A, 863
- 205 – J.A. Jensen, A.M. Russell, T.W. Ellis, L.S. Chumbley, Tarve & Reactive metals ; Processing and Technology (Eds : R.G. Reddy, B. Mishra), TMS Publications, Warrendale, PA 1995, 508.
- 206 – C.L.H. Thieme, S. Pourrahimi, S. Foner, Scr. Metall. Mater. 1993, 28, 913.


- 207 – K. Xu, A.M. Russell, L.S. Chumbley, F.C. Laabs, V.B. Gantovnik, Y. Tian, *J. Mater. Sci.* 1999, 34, 5955.
- 208 – A.M. Russell, T. Lund, L.S. Chumbley, F.A. Laabs, L.L. Keehner, J.L. Haringa, *Composites Part A* 1999, 30, 239.
- 209 – A.M. Russell, Y. Tian, J.D. Rose, T.W. Ellis, L.S. Chumbley, *J. Mater. Res.* 1999, 14 (1), 8.
- 210 – C.L.H. Thieme, S. Pourrahimi, S. Foner, *Scripta Metall.* 1993, 28, 913.
- 211 – A.M. Russell, L.S. Chumbley, J.E. Parks, K. Xu, *Gold Bull.* 1998, 31 (3), 88.
- 212 – H.K. Kang, *Scripta Mater.* 2004, 51, 473.
- 213 – A. Guillet, E. Yama Nzoma, P. Pareige, *J. Mater. Proc. Tech.* 2007, 182 (1-3), 50.
- 214 – S.R. Dong, J.P. Tu, X.B. Zhang, *Mater. Sci. Eng.* 2001, A313, 83.
- 215 – L.M. Peng, J.H. Wang, H. Li, J.H. Zhao, L.H. He, *Scripta Mater.* 2005, 52, 243.
- 216 – "Recrystallization of metallic materials", Frank Haessner (Dr. Riederer) Stuttgart, 1978, 138
- 217 – B. Avitzur, "Handbook of Metal Forming Processes", John Wiley, New York, 1983.
- 218 – J.G. Wistreich, "Investigation of the Mechanics of Wire Drawing" Proceedings, The Institution of Mechanical Engineers 1955, 169, 654.
- 219 – C. Janot, « L'effet Mössbauer et ses applications », Masson, Paris, 1972.
- 220 – J.P. Eymery, J. Theillet, « Spectrométrie Mössbauer », *Techniques de l'ingénieur*, P2 600, 1998
- 221 – A. Bostel, D. Blavette, A. Menand, J.M. Sarrau, *J. Phys.* 1989, 50-C8, 501.
- 222 – D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J.M. Sarrau, A. Menand, *Rev. Sci. Inst.* 1993, 64, 2911.
- 223 – E.W. Müller, J.A. Panitz, S.B. Mc Lane, *Rev. Phys. Inst.* 1968, 39, 83.
- 224 – T.T. Tsong, "Atom-probe field ion microscopy", Cambridge university press, Cambridge, 1990.
- 225 – M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington, G.D.W. Smith, "Atom probe field ion microscopy", Clarendon press, Oxford, 1996.
- 226 – B. Deconihout, A. Bostel, M. Bouet, J. M. Sarrau, P. Bas, D. Blavette, *App. Surf. Sci.* 1995, 87-88, 428.

- 227 – B. Deconihout, F. Vurpillot, A. Menand, D. Blavette, « La sonde atomique tridimensionnelle », *Technique de l'ingénieur*, à paraître.
- 228 – B. Gault, F. Vurpillot, A. Vella, M. Gilbert, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, *Rev. Sci. Instrum.* 2006, 77, 043705.
- 229 – A. Vella, F. Vurpillot, B. Gault, B. Deconihout, *Phys. Rev. B.* 2006, 73, 165416.
- 230 – F. Vurpillot, B. Gault, A. Vella, M. Bouet, B. Deconihout, *App. Phys. Lett.* 2006, 88, 094105.
- 231 – P. Bas, A. Bostel, B. Deconihout, D. Blavette, *App. Surf. Sci.* 1995, 87-88, 298.
- 232 – B. Deconihout, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1993.
- 233 – P. Pareige, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1994.
- 234 – B. Gault, A. Vella, F. Vurpillot, A. Menand, D. Blavette, B. Deconihout, *Ultramicroscopy* 2007, 107, 713.
- 235 – F. Danoix, G. Granicher, A. Bostel, D. Blavette, *Ultramicroscopy* 2007, 107 (9), 739.
- 236 – J.I. Langford, *J. Appl. Crystallogr.* 1978, 11, 10.
- 237 – Y. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev, H-J Fecht, *Acta Mater.* 2006, 54, 1659.
- 238 – W.B. Pearson, "Handbook of lattice spacings and structures of metals", Pergamon press, 1958.
- 239 – S.J. Campbell, T.J. Hicks, *J. Phys.* 1975, F 5, 27.
- 240 – X. Sauvage, J. M. Le Breton, A. Guillet, A. Meyer, J. Teillet, *Mater. Sci. Eng.* 2003, 362 (1-2), 181.
- 241 – P. Fratzl, Y. Yoshida, G. Vogl, *Phys. Rev. B* 1992, 46 (18), 11323.
- 242 – C.L. Chien, S.H. Liou, D. Kofalt, W. Yu, T. Egami, T. McGuire, *Phys. Rev. B* 1986, 33, 3247.
- 243 – R.W.K. Honeycombe, "The plastic deformation of metals", Edward Arnold, Londres, 1968.
- 244 – X. Z. Liao, Y. H. Zhao, and Y. T. Zhu, *J. Appl. Phys.* 2004, 96 (1), 636.
- 245 – B. Radiguet, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2004.
- 246 – M.K. Miller, "Atom probe tomography : analyse at the atomic level", Springer, 2000.



- 247 – Y. Ivanisenko, I. MacLaren, X. Sauvage, R.Z. Valiev, H-J. Fecht, *Acta Mater.* 2006, 54, 1659.
- 248 – X. Sauvage, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 2001.
- 249 – T.H. Blewitt, R.R. Coltman, J.K. Redman, *J. Appl. Phys.* 1954, 28, 651.
- 250 – M. Winterberger, *Acta Metall.* 1959, 7, 549.
- 251 – T. Ungár, E. Schafner, P. Hanák, S. Bernstorff, M. Zehetbauer, *Mater. Sci. Eng.* 2006, A462, 398.
- 252 – B.B. Staumal, B. Baretzky, A.A. Mazilkin, F. Phillipp, O.A. Kogtenkova, M.N. Volkov, R.Z. Valiev, *Acta Mater.* 2004, 52, 4469.
- 253 – M. Kiritani, *Mater. Sci. Eng.* 2003, A350, 1.
- 254 – A. Mishra, B.K. Kad, F. Gregori, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 2007, 55, 13.
- 255 – H. Mecking, Y. Estrin, *Scripta Mater.* 1980, 14, 815.
- 256 – J.J. Burton, *Phys Rev. B*, 1972, 5 (8), 2948.
- 257 – A. Barbu, G. Martin, *Solid State Phenom.* 1993, 30, 179.
- 258 – R.W. Cahn, P. Hasen, *Physical metallurgy*, 3rd ed., Amsterdam, North-Holland Physics Publishing; 1983, 1139.
- 259 – K. Sato, T. Yoshiie, Y. Satoh, E. Kuramoto, M. Kiritani, *Radiat. Effects Defects Solids*, 2002, 157, 171.
- 260 – K. Sato, T. Yoshiie, Y. Satoh, Q. Xu, M. Kiritani, *Mater. Sci. Eng.* 2003, A350, 220.
- 261 – H. Ohkubo, Z. Tang, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Tawara, M. Kiritani, *Mater. Sci. Eng.* 2003, A350, 95.
- 262 – F.G. Djurabekova, L. Malerba, C. Domain, C.S. Becquart, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007, B255, 47.
- 263 – F. Danoix, Thèse de doctorat, Université de Rouen, 1991.

## Annexe 1 : Filières de tréfilage utilisées pour la fabrication du nanocomposite Cu-Fe.

 : ajout de filières intermédiaires.

$\phi$ filière (mm)	Reduction d'aire (%)	$\alpha_{opt}$ (m=0,06)
14		
13	13,8	4,7
12	14,8	4,9
11,6	6,6	3,2
11,1	8,4	3,6
10,5	10,5	4,1
10	9,3	3,8
9,5	9,8	3,9
9	10,2	4,0
8,5	10,8	4,1
8,2	6,9	3,3
7,7	11,8	4,3
7,2	12,6	4,5
6,6	16,0	5,1
6,1	14,6	4,8
5,6	15,7	5,0
5,2	13,8	4,7
4,9	11,2	4,2
4,7	8,0	3,5
4,4	12,4	4,4
4,2	8,9	3,7
4	17,4	3,8
3,7	14,4	4,8
3,4	15,6	5,0

3,16	13,6	4,7
3,1	3,8	2,4
3	6,3	3,1
2,8	12,9	4,5
2,6	13,8	4,7
2,4	14,8	4,9
2,2	16,0	5,1
2	17,4	5,3
1,9	9,8	3,9
1,75	15,2	4,9
1,7	5,6	2,9
1,6	11,4	4,2
1,55	6,2	3,1
1,5	6,3	3,1
1,45	6,6	3,2
1,4	6,8	3,2
1,35	7,0	3,3
1,3	7,3	3,3
1,25	7,5	3,4
1,2	7,8	3,5
1,15	8,2	3,5
1,1	8,5	3,6
1,05	8,9	3,7
1	9,3	3,8

Tableau A 1.1 : Diamètres et angles optimum de tréfilage  $\alpha_{opt}$  des différentes filières utilisées pour la fabrication du nanocomposite Cu-Fe ainsi que la réduction d'aire de la section du fil entre chaque passe de tréfilage.

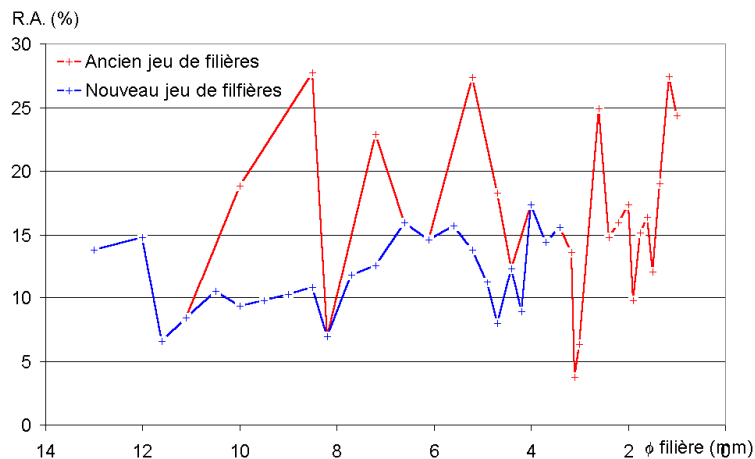


Figure A 1.1 : Evolution de la réduction d'aire de la section de fil entre chaque passe de tréfilage avant (ancien jeu de filières) et après ajout de filières intermédiaires (nouveau jeu de filières).

## **Annexe 2 : Préparation des échantillons pour les techniques de microscopie.**

### **Echantillons pour microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) :**

La préparation des échantillons pour une observation de la microstructure par ces deux techniques de microscopie ont été identiques. Les échantillons sont enrobés par une résine thermodurcissante (10 mn à 180°C) laissant la surface à observer affleurée à la surface de la résine (vue de dessus ou vue de la tranche). La surface à observer est préparée pour l'observation grâce à un polissage mécanique (polissage final avec suspension de poudre diamant 1µm). La différence de phase est ensuite révélée par une attaque au nital (5% HNO<sub>3</sub> dans ethanol). Les images de MEB ayant été réalisées avec des électrons secondaires, les contrastes sont révélateurs de la topographie des échantillons. La ferrite apparaît donc toujours plus sombre que le cuivre du fait de l'attaque au nital.

### **Echantillons pour microscopie électronique en transmission (MET) :**

Les échantillons de MET se présentent sous la forme de pastilles de diamètre 3 mm de diamètre et d'une épaisseur voisine de 100 µm. Les schémas des figures A 2.1 et A 2.2 résument respectivement comment de tels échantillons sont prélevés dans le nanocomposite Cu-Fe et dans les échantillons de HPT.

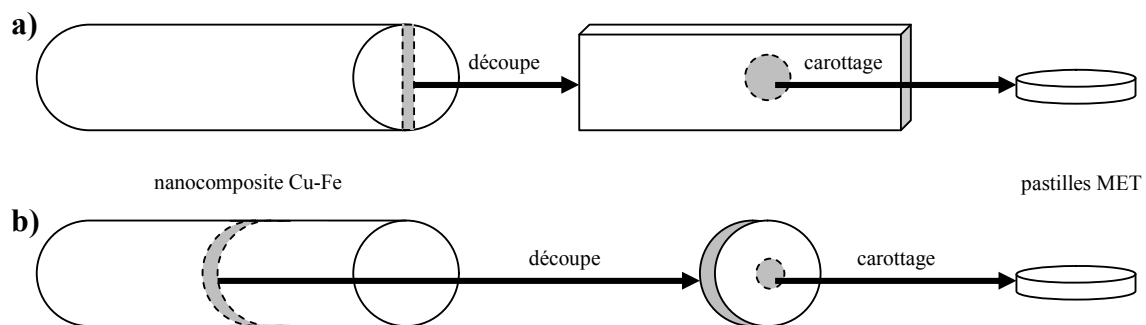


Figure A 2.1 : Schémas du prélèvement des pastilles pour MET dans le nanocomposite Cu-Fe pour l'observation de la microstructure dans le sens longitudinal (a) et en vue de section (b).

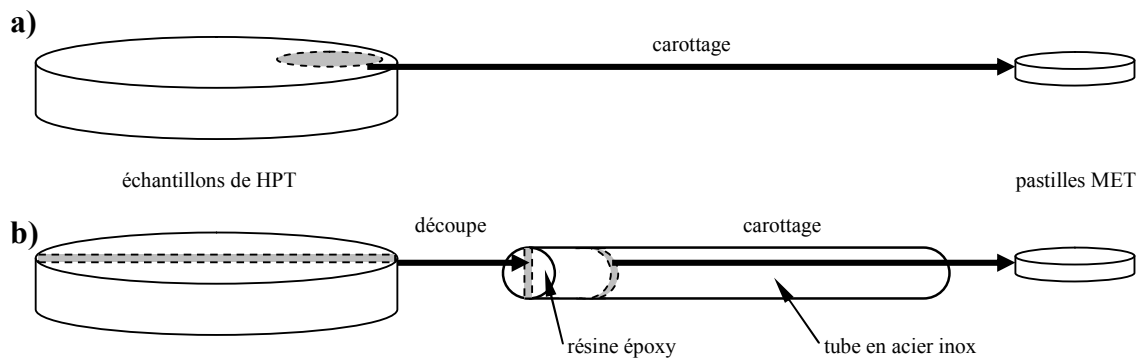


Figure A 2.2 : Schémas du prélèvement des pastilles pour MET dans les échantillons de HPT pour l'observation de la microstructure dans la vue de dessus (a) et dans la vue de tranche (b).

On notera que le prélèvement des pastilles pour MET sur les échantillons de HPT se font toujours à 3 mm du centre du disque de HPT. Après le prélèvement des pastilles pour MET, celles-ci sont amincies par abrasion mécanique jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Afin de rendre une partie de cette pastille transparente aux électrons, il faut percer un trou au centre de cette pastille de telle sorte que l'épaisseur des bords du trou soit inférieure à 50 nm. Cela se fait d'abord par une étape de cuvetage (GATAN Dimple Grinder model 656). La partie centrale de la pastille n'est alors plus épaisse que d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Le trou est enfin formé grâce à un amincisseur ionique (PIPS : Precision Ion Polishing System) GATAN modèle 691 (angle de bombardement :  $4^\circ$  à  $8^\circ$  ; énergie de bombardement : 5 à 6 keV). Le processus de formation de la zone observable en MET est schématisé par la figure A 2.3.

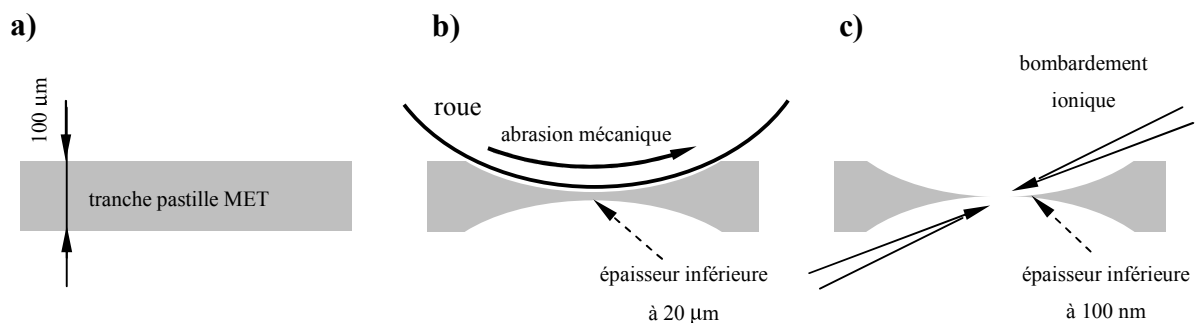


Figure A 2.3 : Schémas de la tranche d'une pastille de MET : après amincissement mécanique jusqu'à une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ , b) après amincissement mécanique par une roue pour le cuvetage, c) après amincissement ionique par deux canons d'ions.

### **Annexe 3 : Préparation des échantillons pour analyse en sonde atomique tomographique.**

Les échantillons pour analyse en sonde atomique tomographique doivent être préparés sous la forme de pointes. Pour ce faire des barreaux sont prélevés à 3 mm du centre des échantillons de HPT (figure A 3.1-a) puis amincis par abrasion mécanique pour que la section de ceux-ci soit de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . La seconde étape (figure A 3.1-b) consiste à former un col par attaque électrolytique à l'aide d'une boucle contenant une goutte d'électrolyte. Le barreau est plongé dans cette goutte d'électrolyte et le balayage de celle-ci à la surface du barreau provoque la formation d'un col. Après formation du col, la dernière étape (figure A 3.1-c) consiste à rompre le col avec la goutte d'électrolyte par l'attaque électrolytique. La partie notée 2 de l'échantillon reste dans le goutte d'électrolyte tandis que la partie notée 1 forme la pointe analysable en sonde atomique tomographique.

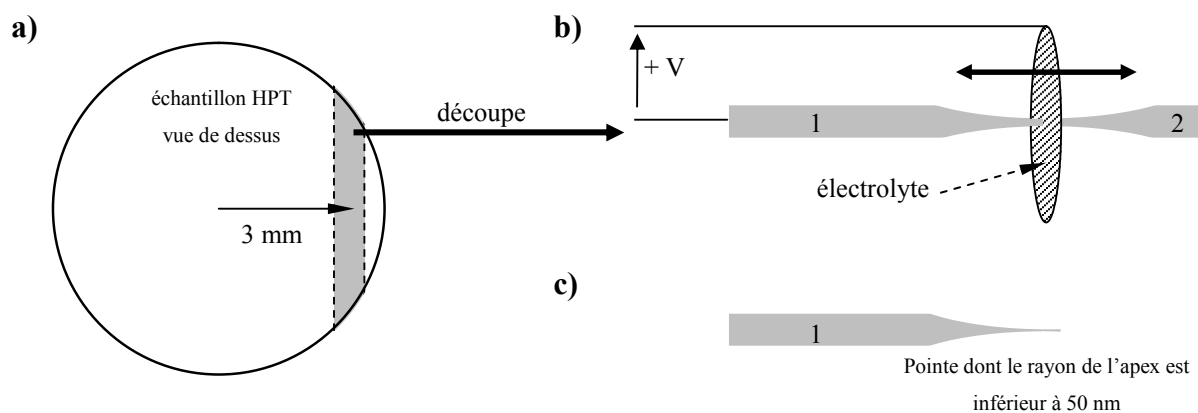


Figure A 3.1 : a) Prélèvement d'un barreau à 3 mm du centre de l'échantillon de HPT. b) Attaque électrolytique du barreau et formation d'un col. c) Rupture du col par la goutte d'électrolyte et obtention d'une pointe analysable en sonde atomique tomographique.

La forme de la pointe (rayon de courbure et angle du cône de la pointe) est vérifiée par microscopie électronique en transmission (JEOL 100 C) avant d'être analysée en sonde atomique tomographique.

Les conditions de préparation des échantillons par attaque électrolytique sont les suivantes :

- électrolyte : 5 g  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  dans 45 ml d'acide acétique.
- tension : environ 25 V pour formation du col et inférieure à 10 V pour la rupture du col.
- température ambiante.

Toutes les analyses en sonde atomique tomographique ont été réalisées sur des échantillons de HPT ayant subi au moins 1 tour de déformation. Du fait de la rotation des filaments de ferrite lors de ce premier tour de torsion, l'axe de ces filaments est toujours approximativement parallèle à l'axe des échantillons préparés sous forme de pointes et donc de l'axe d'analyse en sonde atomique tomographique.

## **Annexe 4 : Conditions d'analyse en sonde atomique tomographique.**

Les analyses en sonde atomique tomographique ont été menées avec deux types d'impulsions : les impulsions électriques et les impulsions lasers. Nous donnerons les paramètres d'analyse utilisés pour chacun de ces deux modes d'analyse.

### **Paramètres d'analyse avec impulsions électriques :**

Température de l'échantillon : 50K

Flux de détection : ~ 0,005 at/impulsions

Fraction d'impulsions : ~ 19%

### **Paramètres d'analyse avec impulsions lasers :**

Température de l'échantillon : 20K

Flux de détection : ~ 0,01 at/impulsions

Fraction d'impulsions équivalente : ~ 35%

Puissance laser : 1 à 10 mW (dépend de la forme de la pointe et de l'alignement du laser)

Longueur d'onde du laser : 1030 nm

On remarquera que les analyses en mode laser ont permis de résoudre le problème de fragilité des échantillons lors des analyses en mode électrique. Cela se voit notamment par l'utilisation d'un flux de détection plus élevé (pour des températures d'analyse plus basses en mode laser qu'en mode électrique).

## **Annexe 5 : Paramètres de reconstruction des volumes analysés en sonde atomique tomographique.**

Comme expliqué dans le chapitre 2, les paramètres nécessaires pour la reconstruction des volumes analysés en sonde atomique tomographique sont  $Q$ ,  $m$ ,  $V_{at}$  et  $E.\beta$ . Les paramètres  $Q$ ,  $m$  et  $V_{at}$  ont été pris identiques pour les deux modes d'analyse (modes électrique et mode laser). Bien qu'il y est deux espèces chimiques dans les volumes analysés (Fe et Cu) le volume atomique associé à la détection d'un atome est pris comme étant une valeur unique puisque les volumes atomique de Fe- $\alpha$  et de Cu-cfc sont à peu près identiques.

$$Q= 60 \%$$

$$V_{at}= 11,8.10^{-3} \text{ nm}^3$$

$$m=0,6$$

Pour le champ d'évaporation, il faut d'abord choisir si on utilise celui du cuivre ou celui de la ferrite, puisque un seul champ d'évaporation peut être utilisé dans les paramètres de reconstruction du volume analysé. De plus, pour les raisons discutées dans le chapitre 2, la valeur du champ d'évaporation  $E.\beta$  est différente lors des analyses avec des impulsions électriques et des impulsions lasers. Le champ d'évaporation de la ferrite a été utilisé puisque celui-ci est connu en mode électrique [263] et qu'il a été possible de le mesurer en mode laser (bonne distance entre plans Fe- $\alpha$  (110) dans l'analyse de la page 101).

$$E.\beta \text{ (électrique)}= 23 \text{ V.}\text{\AA}^{-1}$$

$$E.\beta \text{ (laser)}= 20 \text{ V.}\text{\AA}^{-1}$$