

Propriétés mécaniques et modélisation multiéchelle de l'effet de taille dans les polycristaux nanométriques

Sâd Benkassem

▶ **To cite this version:**

Sâd Benkassem. Propriétés mécaniques et modélisation multiéchelle de l'effet de taille dans les polycristaux nanométriques. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. NNT : 2007METZ029S . tel-01749029

HAL Id: tel-01749029
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749029

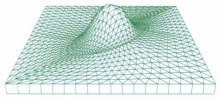
Submitted on 29 Mar 2018

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 PAUL VERLAINE
METZ

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
ET MECANIQUE DES MATERIAUX



THESE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE
PAUL VERLAINE DE METZ

PAR

Sâd BENKASSEM

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE de METZ

SPECIALITE : ***Physique et Sciences pour l'ingénieur***
OPTION : ***Mécanique et matériaux***

Propriétés mécaniques et modélisation multiéchelle de l'effet de taille dans les polycristaux nanométriques

---

SOUTENUE LE 22 JUIN 2007 DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

Président :	**Mr André ZAOUI**	***Directeur de recherche au CNRS - LIM/ ENSAM Paris***
Rapporteurs :	**Mr Samuel FOREST**	***Directeur de recherche au CNRS - Ecoles des Mines Paris***
	Mr Jean Claude MICHEL	***Directeur de recherche au CNRS – LMA Marseille***
Examinateurs :	**Mr Etienne PATOOR**	***Directeur du LPMM - Professeur à l'ENSAM Metz***
	Mr Mostapha BOUSMINA	***Professeur à l'Université LAVAL CANADA***
	Mr Sébastien ALLAIN	***Ingénieur de recherche à* Arcelor Research**
	Mr André ZAOUI	***Directeur de recherche au CNRS - LIM/ ENSAM Paris***
Directeur de thèse :	**Mr Mohamed CHERKAOUI**	***Professeur à Georgia Tech ATLANTA USA***

A
ma famille

A
Ounaïssa,
Laïla et Catherine

A
la mémoire de ma mère,
à la mémoire de mon père

Remerciements

C'est au Laboratoire de Physique et Mécanique de Matériaux de l'Institut Supérieur de Génie Mécanique et Productique à l'Université Paul Verlaine de Metz, que le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé.

Je tiens tout d'abord à adresser mes profonds remerciements à Monsieur le Professeur Mohamed CHERKAOUI pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir confié un sujet de recherche prestigieux et passionnant. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour son aide, son amabilité et sa rigueur scientifique. Ses encouragements constants et son amical soutien m'ont grandement aidé à l'achèvement de ce travail. Je suis fier d'avoir été l'un de ses thésards.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Messieurs les professeurs Samuel FOREST et Jean Claude MICHEL pour avoir accepté la charge de rapporter ce travail de recherche. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Messieurs les professeurs André ZAOUI, Etienne PATOOR, Sébastien ALLAIN et Mostapha BOUSMINA de m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de cette thèse. Qu'il me soit permis de leurs exprimer ma profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur André EBERHARDT pour la qualité et la rareté des documents scientifiques qu'il m'a communiqué et dont je me suis servi.

Je souhaiterais adresser mes remerciements les plus sincères à Laurent Capolungo, à mon camarade de bureau Yao Koutsawa, à tous les membres du LPMM, à mes amis et à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de cette thèse. Je pense à Saint Exupéry, qui épinglait la mémoire en disant qu'elle ne servait qu'à oublier… Alors je ne cite pas de noms de peur d'en oublier.

Mes plus tendres remerciements seront pour mon épouse Catherine, qui m'a soutenu tout au long de ma thèse, surtout dans les moments difficiles en compagnies de mes deux filles Ounaïssa et Laïla, qui ont su en ces moments me remonter le moral.

Enfin, sur un plan plus personnel, je pense à ma famille, mes frères et mes sœurs qui m'ont toujours encouragé. Et je n'oublierai pas la mémoire de ma mère et de mon père qui, de leur vivant, m'avaient apporté un soutien sans faille, ainsi une partie de cette thèse leurs revient.

Sommaire

Chapitre I - Introduction générale 1

Chapitre II - Etat de l'art 10

II-1. Structure et élaboration des nanomatériaux 11

1. Diverses classes des nanomatériaux 12
1.1 Classification de Siegel et Niihara 12
1.2.Classification de Gleiter 14

2. Composition des nanomatériaux 15
2.1. Cœur de grain 16
2.2. Joints de grains 17
2.3. Lignes triples 19

3. Fraction volumique 20

4. Techniques d'élaboration des nanomatériaux 21
4.1. Condensation par gaz inerte 23
4.2. Electrodéposition 24
4.3. Technique Sol-gel 25
4.4. Mécanosynthèse 27
4.5. Déformation plastique sévère 28

II-2. Limite élastique et mécanisme de déformation. Loi de Hall Petch 30

1. Loi de Hall-Petch 31

2. Comportement élastique. Module d'Young 32

3. Mécanismes de déformations.Dislocations 37
3.1. Glissement 37
3.2. Ecrouissage 39
3.3. Empilement des dislocations 41

4. Effet Hall Petch inverse 44

5. Taille de grain critique 46

6. La transparence des joints de grains hors équilibre 48

7. Simulation de dynamique moléculaire 48

8. Emission de dislocations par les joints de grains 52

9. Superplasticité et ductilité 55

II-3.Diffusion et glissement des joints de grains 60

1. Phénomène de diffusion 61

2. Fluage-diffusion 63
2.1 Loi de Fick 63
2.2. Diffusion de Coble et de Nabarro-Herring 64
2.3. Diffusion dans les lignes triples 65
2.4. Expression générale de la diffusion 66

3. Mécanisme de diffusion dans le grain et dans le joint de grains 66

4. Glissement des joints de grains 69

5. Modèle des interfaces collées 70

Chapitre III – Etude de quelques modèles 74

1. Modèle de Scattergood et Koch 75

2. Modèle de Carsley 76

3. Modèle de Fedorov et Masumura 78

4. Modèle de Kim 80

5. Modèle de Jiang et Weng 82

Chapitre IV - Modélisation micromécanique 84

1. Carte de déformation 85

2. Techniques d'homogénéisation 87

3. Organigramme de la méthode utilisée 89

4. Approximation autocohérente 90

5. Choix du modèle 90
5.1. Homogénéisation. Module viscoplastique effectif 91
5.2. Modèle autocohérent généralisé 95
5.3. Topologie de l'inclusion enrobée 97

6. Equations constitutives 97
6.1. Comportement du cœur de grains 97
6.1.1. Mécanisme de glissement de dislocations 98
6.1.2. Contribution de la diffusion 100
6.2. Comportement des joints de grains 102
6.3. Comportement effectif 102

7. Equation intégrale 103
7.1. Opérateurs interfaciaux 106
7.2. Conditions de compatibilité d'Hadamard sur le saut de la vitesse de déformation 107
7.3. Expression du saut de la vitesse de déformation 108

8. Application au modèle 110
8.1. Evaluation des tenseurs de localisations 111
8.2. Cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope 112
8.3. Cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope et incompressible 113
8.4. Fraction volumique 114

9. Résultats numériques et discussion 115
9.1. Evolution des fractions volumique 115
9.2. Evaluation des constantes numériques 117
9.3. Comportement de l'inclusion 117
9.4. Comportement de la matrice 120
9.5. Comportement global 120
9.6. Courbe de Hall-Petch 121

10. Conclusion 123

Chapitre V – Modélisation de l'émission de dislocation par les joints de grains 124

1. Activation thermique 125

2. Les sources de dislocations intragranulaires 127

3. Modélisation de l'émission de dislocation par les joints de grains 131
3.1. Schéma micromécanique et transition d'échelle 132
3.2. Comportement du cœur de grain 134
3.3. Comportement des joints de grains 138

4. Paramètres du modèle 140

5. Résultats numériques 142
5.1. Réponse de l'inclusion et de la matrice 142
5.2. Réponse macroscopique 144
5.3. Evolution de la contrainte d'écoulement avec la taille des grains 144

6 Analyse par éléments finis 146

7. Conclusion 147

Chapitre VI - Glissement des joints de grains 149

1. Mécanisme de glissement des joints de grains 150
1.1. Introduction 150
1.2. Mise en évidence du glissement du joint de grain 150
1.3. Choix de la démarche de modélisation du glissement des joints de grains 154

2. Mécanisme de Stick-Slip 155

3. Position du problème de l'interface imparfaite 157

4. Modélisation micromécanique du glissement du joint de grains 157
4.1. Résolution du problème de l'interface imparfaite 159
4.1.1. Comportement de l'inclusion (cœur de grain) 160
4.1.2. Comportement des joints de grains et des lignes triples 161
4.1.3. Interface grains/ joint de grains 162

5. Estimation type Mori-Tanaka 165
5.1. Equations du modèle 166
5.2. Localisation 172

6. Approximation autocohérente : interface imparfaite homogénéisée 172
6.1. Vitesses de déformations et localisation 174
6.2. Cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope et incompressible 175

7. Méthode numérique 177
7.1. Expression numérique du glissement 177
7.2. Organigramme 178

8. Résultats 180
8.1. Courbes de glissement 180
8.2. Courbes contrainte-déformation 185
8.2.1. Comportement de l'inclusion avec glissement du joint de grains 185
8.2.2. Comportement des joints de grains 187
8.2.3. Comportement macroscopique global 188

9. Influence du facteur de concentration de la contrainte 190
9.1. Courbe contrainte-déformation avec Kcc=1 190
9.2. Courbes de Hall Petch pour Kcc=1 191
9.3. Courbe contrainte-déformation avec Kcc=2 192
9.4. Courbes de Hall Petch pour Kcc=2 194
9.5. Effet de l'activité des dislocations 195

10. Comparaison avec les expériences 196

11. Carte de mécanisme de déformation 198

12. Discussion 199

Conclusion générale et perspectives 201

Références bibliographiques 205

Annexes 220

Annexe A 220
Annexe B 222

Chapitre I

Introduction générale

Depuis une dizaine d'années, le terme "nano" est sans doute le préfixe le plus en vogue dans le domaine de la science. La thématique "nanomatériau, nanostructure, nanosystème" foisonne et elle est en pleine émergence en ce $21^{ème}$ siècle.

Dès 1872, Lord Kelvin s'interrogea déjà sur les possibles caractéristiques physiques, chimiques et thermiques des matériaux très finement divisés.

En 1959, le prix Nobel de physique Richard Feynman imagina la possibilité d'inscrire les 24 volumes de l'Encyclopedia Brittanica sur une tête d'épingle. Il annonça qu'une nouvelle ère de recherche était à la portée des scientifiques en évoquant les potentialités de la matière à petite échelle dans un discours intitulé " ***There is plenty of room at the bottom***" dont le résumé est le suivant:

" Il y a plein de place en bas de l'échelle ! Considérons la possibilité de faire un objet très petit, à l'image des cellules, aussi petit et aussi fonctionnel, que nous puissions commander, et qui exerce une fonction à cette échelle !...Qu'est-ce que cela voudrait dire ? La chimie reviendrait alors à placer les atomes un par un exactement à la position voulue !... Mais actuellement, nous devons toujours accepter les arrangements atomiques que la nature nous impose. Je ne doute pas que, lorsque nous aurons quelque contrôle sur l'arrangement des objets à une petite échelle, nous découvrirons que la matière possède une gamme possible de propriétés énormément plus étendue, et qu'avec nous pourrons réaliser beaucoup plus de choses."

Dès le début des années 60, des études et des recherches dans le domaine nanométrique mobilisent toute la communauté scientifique qui ne cesse de confirmer cette formidable intuition qu'a eue Richard Feynman par des découvertes voire par la production de nanomatériaux présentant des propriétés mécaniques et physiques qui étaient impensables il y a quelques années.

Actuellement, les nanomatériaux suscitent un fort engouement qui s'explique par plusieurs facteurs notamment les progrès des techniques de microscopie comme le microscope électronique à transmission, à effet tunnel ou encore les microscopes à force atomique. Ces outils ultramodernes ont permis de voir la matière autrement, même jusqu'aux

dimensions de l'atome, ce qui a rendu l'univers des nanomatériaux et leur réalité plus palpables.

Ainsi les nanomatériaux se définissent par le fait qu'ils sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques, dont la taille est inférieure à 100 nm. Les matériaux traditionnels sont habituellement composés de particules de plusieurs centaines et, plus souvent, de plusieurs milliers de nanomètres.

En effet, si on parvient à manipuler et à agencer des nano objets, on passe alors de l'élaboration et de l'étude de ces matériaux nouveaux à une nouvelle technologie appelée nanotechnologie qu'on peut définir comme étant *l'ensemble des théories, des techniques, des mécanismes et des réalisations visant à produire et manipuler des objets de taille comparable à celle des molécules et des atomes, de longueur caractéristique de l'ordre de quelques nanomètres.*

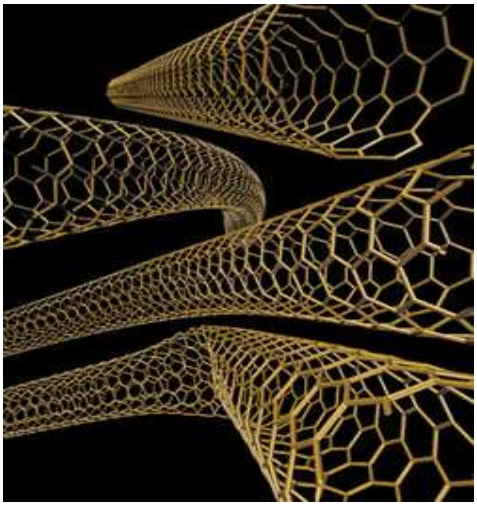
Les nanotechnologies sont promises à des utilisations mirifiques. Le nombre de secteurs visé est illimité et ouvre la porte à une domestication totale de la matière. Les avancées scientifiques rapides de cette nouvelle technologie pluridisciplinaire apportent une révolution dans les domaines de l'électronique, de l'optoélectronique, des matériaux, de la médecine dont la biologie et l'écologie ou encore de l'énergie.

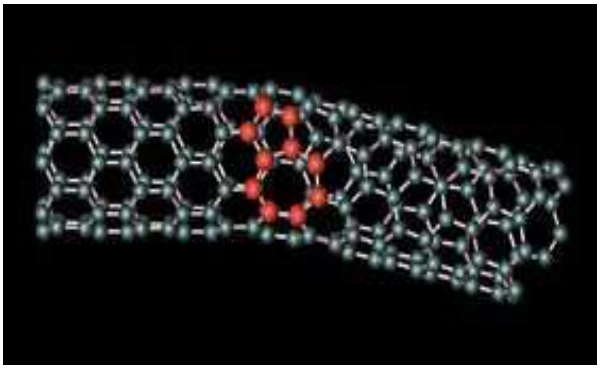
La nanotechnologie est porteuse de promesses car elle dispose déjà de quelques grandes pistes pour se développer. En médecine, grâce à elle, des avancées réelles ont été enregistrées ces dernières années notamment dans deux domaines : le premier est celui du diagnostic in vivo, qu'il s'agisse de scanner, d'imagerie par résonance magnétique ou par tomographie, le second est la généralisation des puces à ADN qui sont des dispositifs in vitro permettant d'analyser en quelques heures l'expression génétique d'une cellule grâce à des oligonucléotides qui sont des petits segments d'ADN. La médecine, en s'aidant de nanotechnologie, a pour ultime but d'identifier la transformation tumorale dès la première cellule affectée.

La NASA envisage d'utiliser des nanotubes de carbone (NTC) comme éléments conducteurs des composants électroniques du futur. Dans le domaine du stockage de l'information elle imagine la lithographie utilisant un NTC et du diamant, en codant

l'information au niveau atomique par un greffage différent d'atomes en surface. La découverte des NTC est due à Sumio Iijima (1991) qui les a identifiés par microscopie électronique en 1991 dans un sous-produit de synthèse des fullerènes. Le fullerène a été découvert en 1985 comme étant une nouvelle forme de carbone. C'est la molécule C_{60} qui contient 60 atomes de carbone répartis sur les sommets d'un polyèdre régulier constitué de facettes hexagonales et pentagonales.

Afin de donner une idée plus précise, un NTC est un objet tubulaire creux avec un diamètre interne nanométrique et une longueur de l'ordre de quelques micromètres. Il est constitué d'un feuillet de graphite enroulé sur lui même de façon à former un cylindre fermé aux deux extrémités par deux demi-fullerènes. La résistance d'un NTC est 100 fois supérieure à l'acier, il supporte des températures extraordinairement élevées. On rappelle que jusqu'en 1985, les seules formes cristallisées connues du carbone pur étaient le graphite et le diamant.





Nanotubes de carbone

Hamada et al.,(1992) pensent que les NTC peuvent être de type semi-conducteur ou métallique suivant leur diamètre et leur élicité. Le transport électronique dans les NTC a été prédit comme étant de type balistique ou quasi-balistique par White et Todorov (1998). Les prévisions actuelles montrent que les dispositifs nanométriques tels que des transistors à base de nanotubes de carbone (CNTFET) ou de nanofils de silicium pourraient être les successeurs des technologies CMOS.

Les phénomènes physiques qui se manifestent dans le domaine nanométrique sont étonnants ; ainsi une équipe de recherche mixte ENS/CNRS/CEA-Saclay (2006) a montré que les lois fondamentales de l'électricité, comme la loi de Kirchoff établie depuis 1845, ne peuvent plus décrire les propriétés d'un circuit électronique lorsque ses dimensions atteignent l'échelle nanométrique. Ces études confirment des prédictions théoriques de Büttiker et al.,(1993) énoncées il y a plus de dix années et jamais encore vérifiées. La même équipe a effectué des mesures sur un circuit quantique composé de deux composants nanométriques montés en série : une résistance quantique R et une capacité quantique C. Ils ont constaté que l'impédance équivalente est en moyenne deux fois plus petite. Cela veut dire qu'un tel circuit fonctionnera deux fois plus vite et consommera donc moins d'énergie. Ces chercheurs ont déduit que cette découverte peut aussi jouer un rôle fondamental dans le domaine de l'électronique moléculaire, permettant de mieux comprendre l'équivalent électronique d'une molécule ou d'un circuit moléculaire via son circuit quantique équivalent.

On ne peut pas parler de nanotechnologie sans évoquer les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) ou encore les N/MEMS (Nano/Micro Electro Mechanical Systems) qui regroupent microélectronique et micromécanique appelée encore mécatronique. Définissons d'abord les MEMS: *ils sont l'intégration des éléments mécaniques, optiques, électromagnétiques, des sondes, des déclencheurs, et de l'électronique sur un substrat commun de silicium par la technologie de nanofabrication.* Les MEMS assurent des fonctions de capteurs ou d'actionneurs pouvant identifier des paramètres physiques de leur environnement: pression, température, accélération, vitesse…

Chi-Hwan Han et al. (2005) ont élaboré, dans le cadre de la recherche sur les carburants propres, une microsonde de type semi-conducteur nanométrique utilisant le dioxyde d'étain nanocristallin fabriqué par Gong et al. (2004) par la technique sol-gel et dopé par le fluor. La conception de la sonde utilise la technologie des N/MEMS. Des tests ont été ensuite faits sur la sensibilité au dihydrogène par ce semi-conducteur nanométrique. Chi-Hwan Han et al. (2005) ont constaté une sensibilité plus élevée et une meilleure stabilité à ce gaz qu'aux autres par rapport à la même sonde F-SnO_2 non dopée. Ces auteurs ont aussi remarqué une basse consommation en énergie de ce semi-conducteur nanométrique.

Intel Corporation vient de franchir une nouvelle étape dans les techniques de production des semi-conducteurs à l'aide du procédé de gravure de ces microprocesseurs en

45 nm comme taille des interconnections. Le passage à une gravure en 13 nm, prévue en 2007 d'après Intel, permettra de doubler le nombre de transistors et d'augmenter de 20 % la fréquence de fonctionnement de la puce, tout en réduisant de 30 % sa consommation. On voit là tout l'enjeu économique très concurrentiel que suscite cette course vers la miniaturisation et l'infiniment petit et les nanomatériaux en sont désormais le fer de lance.

En effet, la diminution de la taille des grains se traduit par une augmentation significative de la contrainte d'écoulement. Cette augmentation suit une loi expérimentale bien connue sous le nom de la loi de Hall Petch (1951,1953) qui relie la contrainte élastique limite à l'inverse de la racine carrée de la taille de grain **d** par la relation: $\sigma_y = \sigma_o + \frac{k}{\sqrt{d}}$.

σ_o est la contrainte de friction, K est la pente de Hall Petch.

Nous constatons que la diminution de la taille des grains permet de raffiner la structure des matériaux et d'augmenter la limite élastique afin d'obtenir des matériaux d'une grande résistance. On peut par exemple essayer d'améliorer la limite élastique et les propriétés de rupture à des dimensions qui varient, selon les cas, entre quelques nanomètres et 100 nm. Un développement bien détaillé et une explication de la loi de Hall Petch seront traités dans les prochains chapitres.

Les Travaux de Nieh et Wadsworth (1991), El-Sherik et al. (1992), Weertman (1993), Conrad et Narayan (2000) montrent qu'il existe une déviation de cette loi en dessous d'une taille de grains critique d_c située selon la littérature entre 20 et 40 nm: lorsque la taille de grains est supérieure à d_c, la loi de Hall-Petch est bien vérifiée et pour des tailles de grains inférieures à d_c, la contrainte nécessaire pour initier la déformation plastique diminue et il y a inversion de cette loi. Le matériau se durcit donc pour $d > d_c$ et s'adoucit pour $d < d_c$.

Lors de ces dix dernières années, une multitude de modèles ont été développés afin d'expliquer le comportement inverse de la loi de Hall-Petch. La plupart de ces modèles considèrent un matériau biphasé composé d'une inclusion représentée par le cœur de grain et une matrice, considérée souvent comme amorphe, représentée par les joints de grains et parfois les lignes triples incluses. Ainsi, le comportement macroscopique du matériau composite, dans les modèles de Carsley et al. (1995), Konstantinidis et Aifantis (1998), Kim

et al. (2000), Kim et al. (2001), Kim et al. (2001) et Kim et al. (2005) n'est pas d'une grande précision, ils ont tous utilisé une simple loi des mélanges. Capolungo et al. (2004) avaient développé un modèle micromécanique biphasé inspiré du modèle de Kim et al. (2000), basé sur une méthode d'homogénéisation.

Jiang et Weng (2004) avaient élaboré un modèle micromécanique utilisant la méthode autocohérente généralisée de Christensen et Lo (1979) ; Le cœur de grain et le joint de grain sont plongés dans une phase constituant le milieu effectif. Comme dans les autres modèles, la phase du joint de grain est considérée amorphe. Le modèle a été appliqué à une plaquette nanométrique d'oxyde de titane TiO_2 et les résultats ont été comparés avec les données expérimentales d'Averback et al. (1993). Dans le modèle de Jiang et Wang (2004), le développement des mécanismes de déformations ainsi que la justification de l'utilisation du modèle des trois phases n'étaient pas bien expliqués.

Scattergood et Koch (1992) ont proposé un modèle basé sur une tension linéaire des dislocations dépendante de la taille des grains combinée à un renforcement du réseau des dislocations. Ils ont obtenu deux équations, l'une valable dans le cas d'un durcissement ($d \geq d_C$), où la résistance mécanique est contrôlée par la coupure du réseau des dislocations et l'autre dans le cas d'un adoucissement ($d < d_C$), où la résistance mécanique sera contrôlée par le contournement d'Orowan du réseau de dislocation. Ce modèle reste cependant basé sur le mouvement de dislocation, responsable de la déformation plastique, aussi bien dans le cas de gros grains que pour les grains fins où l'activité de dislocation cesse, comme on le verra dans les prochains chapitres.

L'objectif principal de cette thèse est d'examiner l'effet inverse de Hall-Petch par une modélisation multiéchelle de l'effet de taille dans les polycristaux nanocristallins. Une approche micromécanique d'homogénéisation, en vue de prédire le comportement viscoplastique des matériaux nanocristallins sera développée par le biais d'un modèle prenant en compte la microstructure du grain et du joint de grains. On privilégiera un comportement quasi-statique.

Dans le chapitre II, intitulé état de l'art, on étudiera la structure et l'élaboration des nanomatériaux. Une description de diverses approches et diverses investigations concernant la

problématique posée par la loi de Hall-Petch seront ensuite analysées notamment les mécanismes de déformations plastiques, de diffusions, d'émission de dislocations par le joint de grains et de glissement des joints de grains. Une bonne partie sera consacrée à la simulation par dynamique moléculaire. Ce grand chapitre sera clos par une discussion concernant les modèles des interfaces collées ou cohésives.

Le troisième chapitre portera sur l'étude de quelques modèles qui ont tenté d'expliquer le comportement inverse de Hall-Petch dans les nanomatériaux.

Dans le chapitre IV, on présentera le modèle micromécanique élaboré et on discutera succinctement les techniques classiques d'homogénéisation. Ce modèle prendra en compte le mécanisme de glissement des dislocations basé sur les travaux d'Estrin (1996,1998), le mécanisme de diffusion de Coble (1963) dans lequel les lacunes diffusent à travers le joint de grain et celui de Nabarro-Hering (1948,1950) dans lequel les lacunes diffusent dans le cœur de grain. La résolution du problème est basée sur une approche micromécanique utilisant l'équation intégrale et les opérateurs interfaciaux simultanément. La transition d'échelle utilise un schéma autocohérent généralisé (Christensen et Lo, 1979). Le choix de cette démarche sera expliqué. On traitera ensuite le cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope et incompressible.

Nous consacrerons le chapitre V à la contribution d'émission et de pénétration des dislocations par le joint de grain. On modélisera donc ce mécanisme qui est thermiquement activé en considérant que la déformation plastique dans l'inclusion est contrôlée par le glissement des dislocations et prenant en compte l'effet des contraintes exercées à distance par les joints de grains sur les dislocations mobiles.

Le chapitre VI sera consacré au glissement du joint de grains .Cela va nous conduire à des modifications du modèle au chapitre IV. L'interface (grain/joint de grains) sera imparfaite. On analysera le comportement effectif du composite dans la phase antérieure à la décohésion de l'interface. Ce modèle sera basé sur une double transition d'échelle permettant ainsi de prendre en compte le mécanisme de stick-slip engendré par le glissement des joints de grains. On donnera enfin dans ce chapitre la carte des mécanismes de déformation complète qui découle de cette étude et qui regroupe les différents mécanismes étudiés.

Nous ferons enfin, à l'aide d'une conclusion générale, la synthèse des démarches entreprises et des différents résultats obtenus et on proposera des perspectives dans ce domaine en pleine expansion. Des annexes viendront compléter le développement des différentes techniques de calcul.

Chapitre II

E t a t d e l'a r t

Ce chapitre est composé de trois parties : II-1 ; II-2 et II-3.

On étudiera dans un premier temps la structure, la composition, les diverses classifications ainsi que les techniques d'élaboration des nanomatériaux.

On verra ensuite d'une manière détaillée des généralités liées à la plasticité des matériaux conventionnels et on examinera surtout la problématique posée par la loi de Hall-Petch quant à la limite d'élasticité des matériaux à architecture nanométrique. On examinera ensuite les principaux changements qui affectent les propriétés mécaniques engendrées par ce qu'on appelle l'effet inverse de Hall-Petch. On accordera une large discussion au mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains. On se penchera ensuite sur la simulation de dynamique moléculaire qui ne cesse de progresser avec la puissance des microprocesseurs et l'espace de stockage des données.

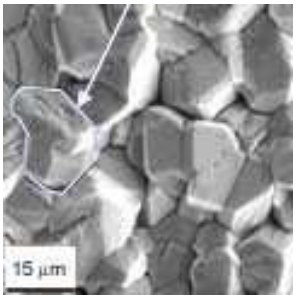
La troisième partie sera consacrée aux mécanismes de diffusion dans les joints de grains ou à l'intérieur des grains liés au fluage-diffusion de Nabarro-Herring et au fluage-diffusion de Coble. On discutera ensuite le mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains et le mécanisme de glissement des joints de grains qui pourront conduire au comportement dit '' anormal '' des nanomatériaux.

II-1. Structure et élaboration des nanomatériaux

Un nanomatériau se rapporte à un matériau ayant des tailles de grains inférieures à au moins 100 nm. C'est seulement par l'utilisation du microscope à force atomique ou de la microscopie à transmission électronique ou encore par la diffraction de rayon X que la taille des grains dans la gamme du nanomètre peut être visualisée.

Afin de se rendre compte de l'extrême petitesse du nanomètre, on donne l'exemple d'une balle de golf qui est environ 45 millions de fois plus grande qu'une sphère de diamètre 1 nanomètre (10^{-9} m). Si la taille moyenne d'un grain d'un matériau nanocristallin est de l'ordre de 15 nm, elle est 1000 fois plus petite que celle d'un matériau conventionnel, dont la taille de grain moyenne est de 15 µm. Les micrographies suivantes montrent ce qu'on peut voir et à la même échelle dans un matériau conventionnel et dans un nanomatériau.

Matériau conventionnel



Matériau nanocristallin

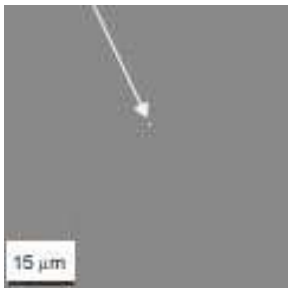


Figure II-1 : Micrographies montrant un matériau conventionnel et un matériau nanocristallin

1. Diverses classes de nanomatériaux

1.1 Classification de Siegel et Niihara

On distingue dans la littérature plusieurs classifications des nanomatériaux. Elles sont fondées sur la dimension de la phase ou des phases nanométriques (0, 1, 2 ou 3) selon qu'il s'agit respectivement de particules dispersées, de baguettes, de couches planes ou de nanograins assemblés en volumes; ou selon qu'il s'agit de systèmes monophasés ou multiphasés composites. Deux de ces classifications, celle de Siegel (1993) (figure II-2), et celle de Niihara (1991) (figure II-3) seront présentées.

Selon Siegel, les matériaux nanocristallins se présentent sous forme d'amas ou d'agrégats (clusters), de multicouches, de monocouches superficielles ou incluses ou encore sous forme de matériaux tridimensionnels.

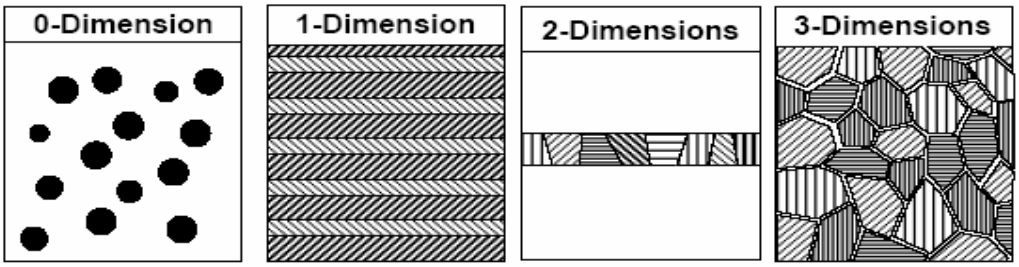


Figure II- 2 : Différentes classes de nanomatériaux selon Siegel
(a) nanoparticules ou amas d'atomes,
(b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique,
(c) couches simples nanostructurées, (d) matériaux nanocristallins à 3D
(Siegel, 1993)

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de 10^4 atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide (ferrofluides). Les clusters interviennent dans la réalisation de matériaux selon le concept de « Bottom-up », comme on le verra dans la suite de ce chapitre.

Les matériaux nanocristallins à une dimension (1D) sont constitués d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à deux dimensions (2D) est constituée d'une monocouche polycristalline d'épaisseur nanométrique. Les propriétés d'une couche sont étroitement liées à la nature du substrat et à l'interface. Notons que cette catégorie de matériaux présente une grande densité d'interface; de l'ordre de $10^{25} / m^3$ pour des grains de diamètre moyen égal à 10 nm.

Les matériaux nanostructurés à trois dimensions (3D) sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est voisine de 50 nm. Ces matériaux, qui feront l'objet de notre étude, sont composés essentiellement de grains, de joints de grains et des lignes triples.

Niihara (1991) suggère des nanocomposites se répartissant en quatre sous-classes. La matrice n'est pas généralement à l'échelle nanométrique : elle contient des particules à l'intérieur et le composite est dit alors de type intragranulaire.

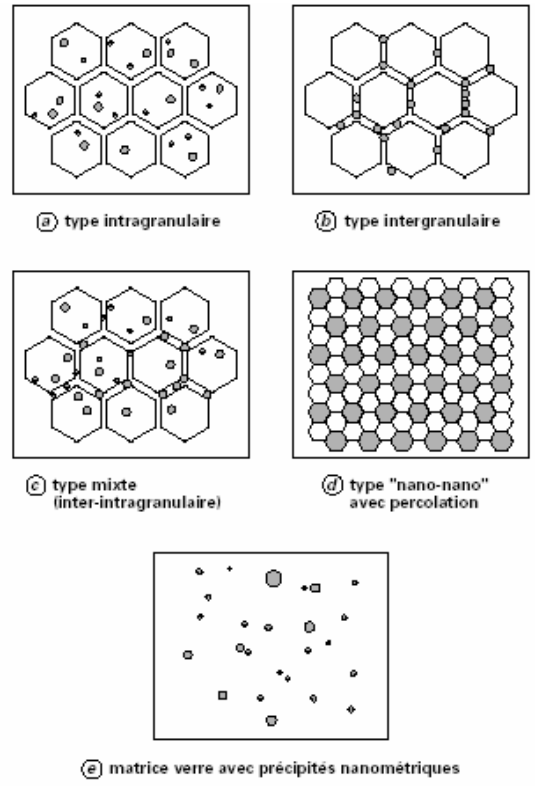


Figure II-3 : les classes des nanomatériaux selon Niihara (Niihara ,1991)

Si au contraire ces particules nanométriques se situent dans la zone de joints de grains, les composites sont de type intergranulaire.

Il y a aussi des nanocomposites mixtes qui contiennent à la fois des particules intra et intergranulaires. Dans ces trois cas on se réfère à la distribution d'une phase nanométrique minoritaire vis-à-vis d'une phase majoritaire micrométrique.

1.2. Classification de Gleiter

D'après Gleiter (2000), il existe au moins une des dimensions des constituants dont la taille est inférieure à 50 nm et environ 50% des atomes sont dans les joints de grains.

Le tableau de la figure II-4 donne la classification des nanomatériaux selon leur composition chimique et la dimension des cristallites. Les régions des joints de grains de la première et de la deuxième famille sont indiquées en noir afin d'accentuer les différents arrangements atomiques dans les grains (cristallites) et dans les joints de grains. La composition chimique des grains et des joints de grains est identique dans la première famille. Dans la deuxième famille, les joints de grains (en noir) sont les régions où deux cristaux de composition chimique différente se joignent ensemble et causent ainsi une augmentation de la concentration. Ainsi :

- les plaquettes (ou lamelles) ont une dimension (1D).
- Les aiguilles ont deux dimensions (2D).
- Les grains équiaxes ont trois dimensions (3D).

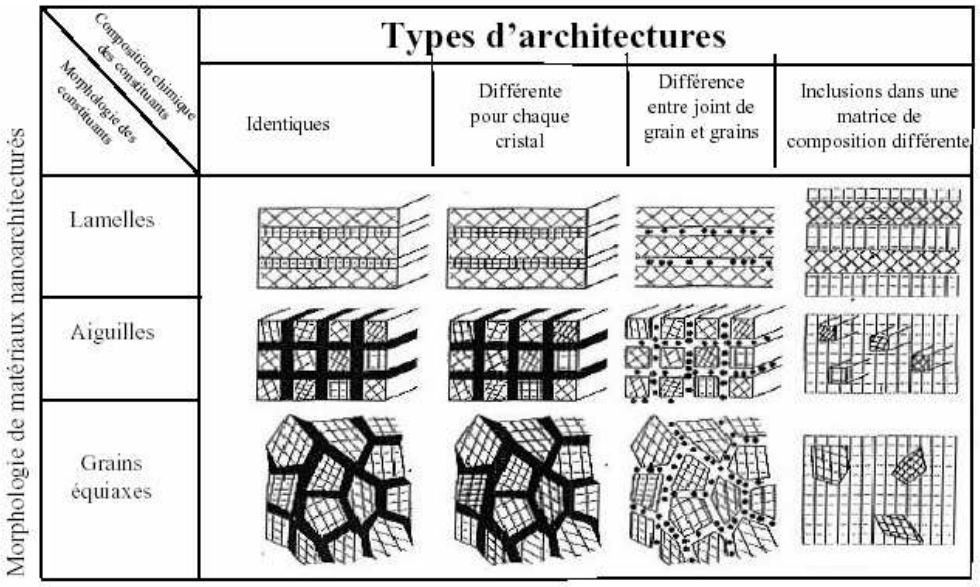


Figure II- 4 : Les différentes familles des nanomatériaux selon Gleiter (Gleiter ,2000)

2. Composition des nanomatériaux

La microstructure des matériaux à petits grains influe directement sur le mécanisme dominant la transformation. On peut considérer en effet que la composition cristalline d'un nanomatériau est constituée de trois phases : le cœur de grain (grain core), le joint de grain (grain boundary) et les lignes triples (triple jonctions).

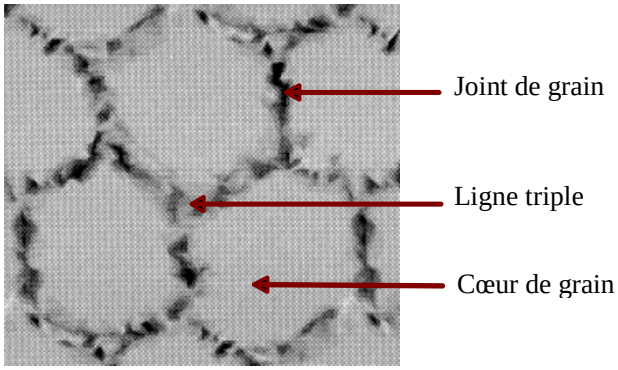


Figure II-5: composition des nanomatériaux

2.1. Cœur de grain

Le cœur de grain est composé d'un cristal dont la configuration géométrique dépend des atomes qui composent le matériau (CC, CFC, HC).
Ces cristaux ou grains sont orientés au hasard les uns par rapport aux autres.

Kumar et al. (2003) ont révélé selon une étude récente et après un examen microscopique de l'intérieur du grain, que sa structure cristalline s'étale jusqu'à la limite du joint de grains. Les images hautes résolutions de la figure II-6 obtenues par un microscope à transmission d'électrons montrent le cœur de grain du nickel nanocristallin.

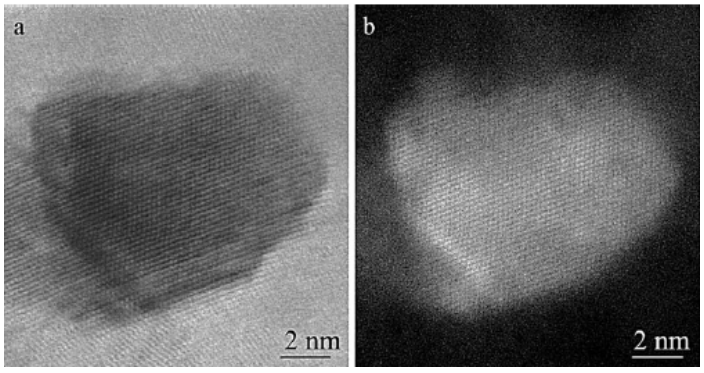


Figure II-6 : image haute résolution du cœur de grain du nickel nanocristallin
(Kumar et al., 2003)

Les travaux et les observations de Kumar et al. (2003) confortent une autre étude expérimentale réalisée par Ranganathan et al. (2001) sur le titane nanocristallin.

2.2. Joints de grains

Le joint de grain est la région qui sépare deux grains. L'une des caractéristiques essentielles des nanomatériaux est liée au nombre important d'atomes qui se trouvent dans les joints de grains. En supposant que les grains aient une forme sphérique ou cubique, la fraction volumique d'interface, donnée par Mutschele et Kirchheim (1987) est $f_{gb} = \frac{3\Delta}{d}$ où Δ est l'épaisseur moyenne des joints de grains et d la taille moyenne des grains.

Afin d'illustrer cette relation liant la fraction volumique des joints de grains à la taille des cristallites, on peut citer les travaux de Siegel (1991) faisant l'hypothèse que l'épaisseur moyenne du joint de grain varie de 0,5 à 1 nm, c'est-à-dire une largeur de 2 à 4 plans atomiques. Si l'épaisseur du joint de grain est égale à 1 nm et pour une taille moyenne de grain de 5 nm, on trouve presque 49% d'atomes dans le joint de grain (figure II-7).

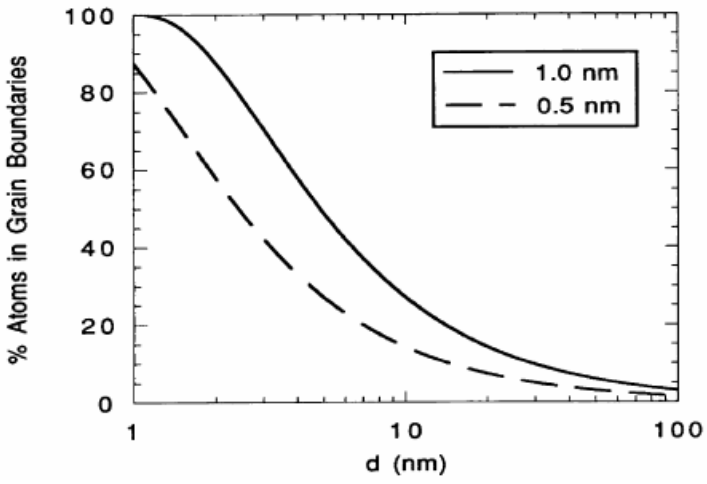
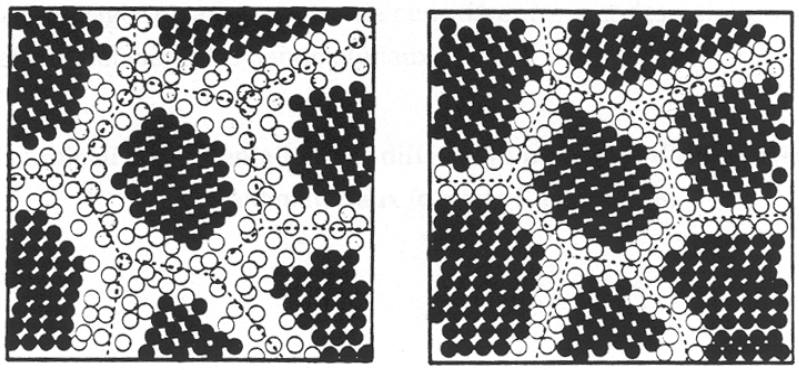


Figure II-7 : Pourcentage d'atomes localisés dans les joints de grains en fonction de la taille d (Siegel, 1991)

Selon Gleiter (2000), les atomes de joints de grains peuvent aussi être localisés selon deux cas résumés par les figures II-8. Ils sont dans une structure complètement désordonnée (Fig.II-8a) ou une structure localisée sur les sites du réseau cristallin (fig.II-8b).



(a) **(b)**

Figure II-8 : Types de configuration des atomes dans les joints de grains (Gleiter, 2000)**.**

Deux grains adjacents ont des orientations différentes, les atomes localisés dans les joints de grains accommodent leur position en attraction ou en répulsion avec les atomes appartenant aux grains. Ce qui explique l'orientation des joins de grains.

Ranganathan et al. (2001) ont obtenu des images haute résolution (figure II-9) montrant des joints de grains à face orientée A-B et d'autres en désordre D-E.

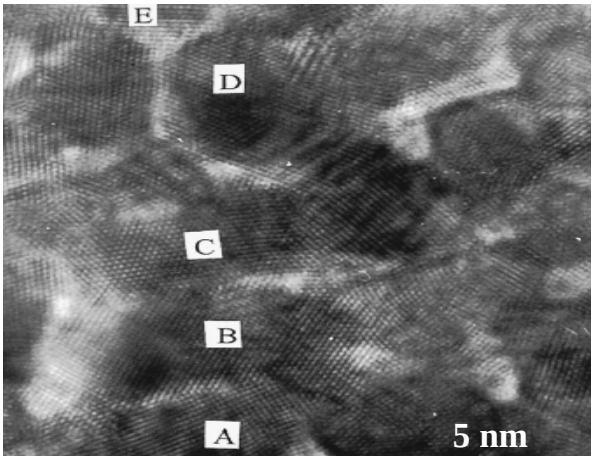


Figure II-9 : Orientation et désorientation des joints de grains du Pd nanocristallin
(Ranganathan et al., 2001)

Les joints de grains ne sont pas dépourvus de défauts qui dépendent essentiellement de la méthode et des processus de fabrication des nanomatériaux. (Voir paragraphe 4)

Gleiter et al. (1989) considèrent que l'épaisseur du joint de grain est égale à 1nm. On prend parfois cette épaisseur approximativement égale à 3b où b est le vecteur de Burgers. La figure II-10 montre une image STEM (Scanning transmission electron microscope) très haute résolution d'un joint de grains après déformation sans aucune dislocation résiduelle.

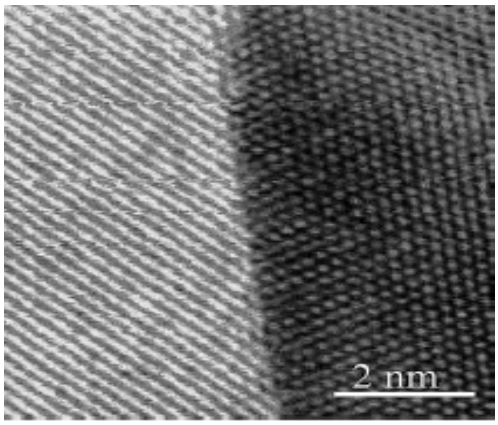


Figure II-10: Image (STEM) haute résolution du nickel nanométrique
(Kumar et al., 2003)

2.3. Lignes triples

On appelle lignes triples (LT) ou encore joints triples l'intersection entre au moins trois grains. Il s'agit de régions très peu explorées. Les LT possèdent une fraction volumique directement liée à la géométrie cristalline, et surtout à la taille moyenne des grains. D'après Ranganathan et al. (2001), les LT pourraient avoir un rôle important dans la déformation des matériaux à grains ultrafins.

Les travaux de Masumura et al. (1998) ainsi que ceux de Fedorov et al. (2002) prouvent, par le modèle qu'ils ont élaboré, le rôle joué par les LT ainsi que leur contribution au comportement macroscopique qui est liée à leur fraction volumique, leur composition chimique, et leur pourcentage.

Des observations expérimentales faites par Ranganathan et al. (2001), Schuh et al. (2002) et Kumar et al. (2003) montrent que les LT sont des régions où les atomes sont désordonnés, ce qui est favorable à l'existence de la plupart des impuretés trouvées et qui sont, d'après ces auteurs, localisées dans les LT. Ces mêmes auteurs (Ranganathan et al., 2001 ; Schuh et al., 2002) affirment qu'aucune dislocation n'a été observée dans les LT.

Wang et al. (1995) accordent une grande importance aux lignes triples dans leur modèle composite et notamment leur contribution à la diffusion (cf. § II-3).

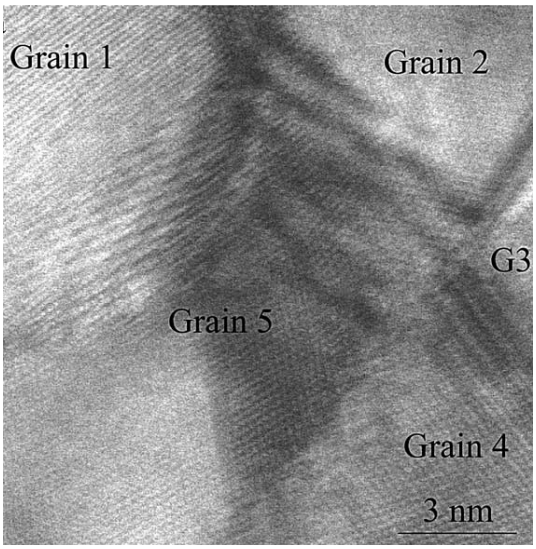


Figure II-11 : Image (STEM) haute résolution montrant des grains, des joints de grains et des lignes triples (Kumar et al., 2003)

3. Fraction volumique

Les nanomatériaux se distinguent par deux paramètres importants:la réduction du volume et l'augmentation du rapport surface/volume (S/V). La fraction volumique de ces trois phases dépend de la taille de grain. Les travaux de Zhou et al. (2003) démontrent l'évolution de la fraction volumique en fonction de la taille de grain (figure II-12).

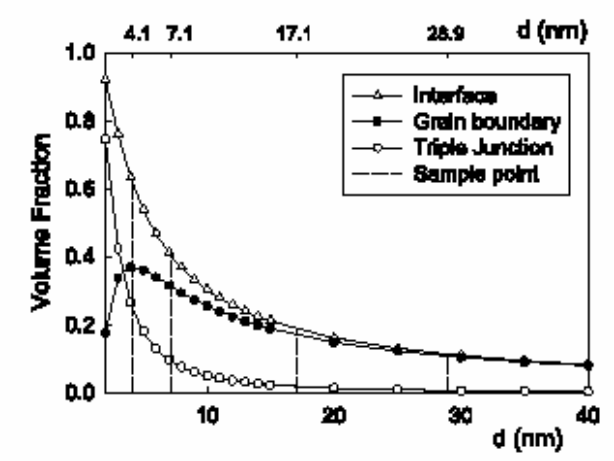


Figure II-12 : fractions volumiques des différentes phases en fonction de la taille des grains d (Zhou et al., 2003)

On constate que pour des tailles de grains supérieures à 20 nm, la contribution des lignes triples est négligeable. Cependant, pour des tailles de grains inférieures à 10 nm, leur fraction volumique augmente très rapidement.

4. Techniques d'élaboration des nanomatériaux

Il existe actuellement plusieurs procédés de fabrication des nanomatériaux. Cependant, les échantillons nanocristallins fabriqués pour être testés expérimentalement contiennent des défauts dans la nanostructure qui ont un impact direct sur le comportement durant les essais. On peut énumérer quelques défauts assez fréquents comme les défauts de nanopores, de macles, de dislocations, d'interstitiels, des défauts d'empilements, de porosité, de cohérence des interfaces, ou encore de distribution de la taille des grains. Les procédés de fabrication utilisent soit des principes de dépôt physique (PVD, Physical Vapor Deposition) tels que faisceaux d'électrons, ablation laser… soit des principes de dépôt chimique (CVD, chemical Vapor Deposition) comme l'épitaxie, la technique sol-gel,…. ou encore AL-CVD (Atomic Layer CVD).

Les procédés de fabrication sont classés par "The Royal Society & The Royal Academy of Engineering", (Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties, 2004) selon deux approches dites top-down et bottom-up.

Dans l'approche top-down dite descendante, on cherche toujours à miniaturiser les structures existantes; on commence par le matériau massif et on décompose la microstructure en nanostructure par réduction de la taille des grains.

L'approche bottom-up dite ascendante correspond à la démarche inverse : on doit assembler la nanostructure atome par atome ou molécule par molécule (figure II-13)

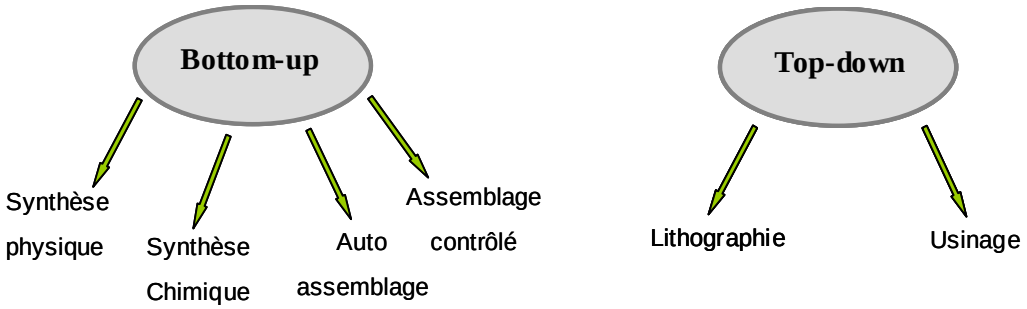


Figure II-13: Utilisation des approches bottom-up et top-down

L'approche top-down est utilisée en microélectronique par Intel pour la gravure des microprocesseurs. La figure II-14 montre l'évolution et les prévisions des technologies de gravure en microélectronique où l'assemblage physique se réfère à l'assemblage positionnel par lequel les atomes ou les molécules sont délibérément manipulés et positionnés un par un pour former un dispositif. Cette opération est extrêmement laborieuse. Certains dépôts non uniformes créent des imperfections à l'échelle moléculaire qui peuvent inhiber les propriétés du composant.

L'auto-assemblage chimique est une technique de production bottom-up dans laquelle les atomes ou les molécules s'organisent dans une structure nanométrique ordonnée par les interactions chimiques et physiques programmées entre unités moléculaires identiques. Au niveau expérimental actuel, on part de substances chimiques que l'on fait réagir entre elles pour obtenir une géométrie particulière. Il existe toutefois d'autres méthodes de synthèse des nanomatériaux notamment la condensation à partir d'un gaz inerte, l'électrodéposition, la mécanosynthèse, la cristallisation à partir d'un matériau amorphe, la déformation plastique sévère, la déposition en phase vapeur et la technique sol-gel.

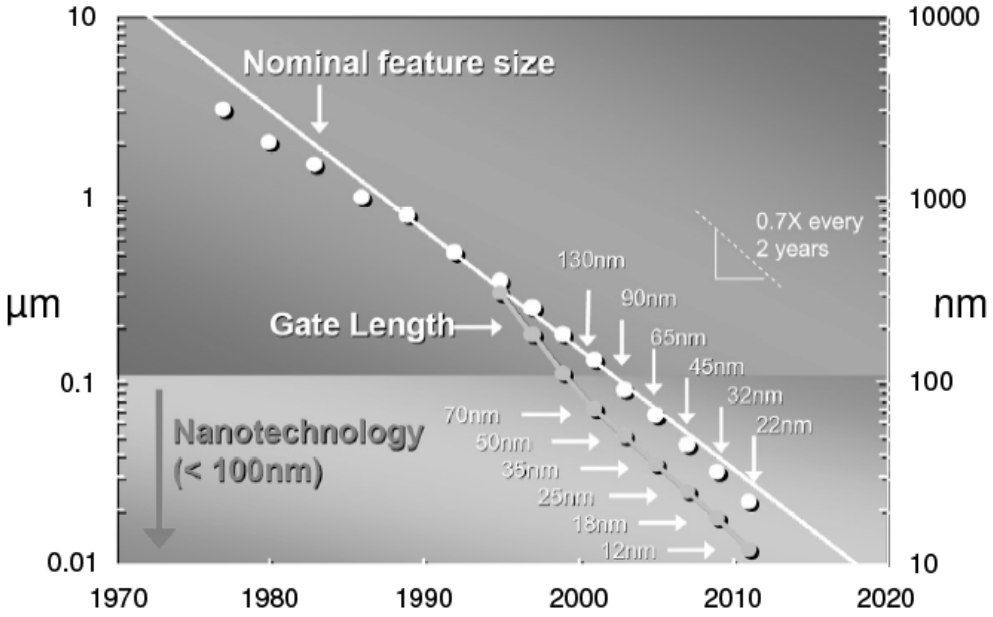


Figure II-14: évolution des technologies de gravure des microprocesseurs selon Intel
(Intel Corporation,2006)

4.1. Condensation par gaz inerte

La technique de condensation par gaz inerte, proposée par Gleiter (1989) consiste en l'évaporation des atomes du matériau source à l'intérieur d'une chambre (figure II-15)

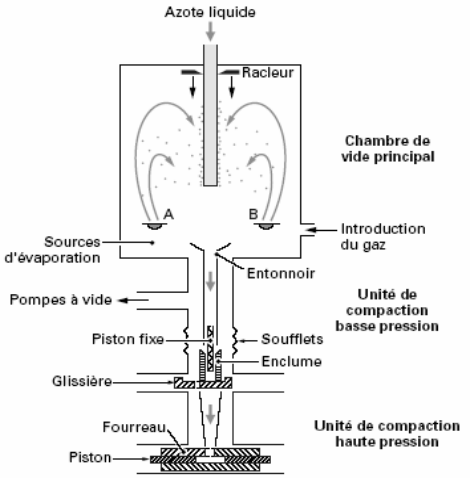


Figure II-15: fabrication de nanoparticules par condensation par gaz inerte
(Gleiter, 1989)

La phase vapeur est extraite par chauffage ou par bombardement. Les atomes évaporés s'entrechoquent avec ceux du gaz inerte, ils perdent leur énergie cinétique et se condensent sous forme de petites particules nanométriques par refroidissement par azote liquide.

A l'aide de cette technique, Champion et Bigot (1996), Champion et Bigot (1998) ont obtenu des nanoparticules de cuivre ayant une distribution log-normale et une forme sphérique d'un diamètre moyen de 25 nm. Ils ont obtenu aussi des poudres d'aluminium nanométriques synthétisées par la même méthode dont seulement 60% des grains possèdent une taille en dessous de 70 nm. L'une des grandes difficultés rencontrées lors de l'élaboration des nanomatériaux est liée à la quantité et à la répartition des tailles des nanograins obtenues par la technique de condensation par gaz inerte. Cette technique dépend de l'appauvrissement ou de l'enrichissement en atomes dans la région de la sursaturation où la condensation se produit, du taux d'énergie des atomes chauffés et de la vitesse d'évaporation. Par une augmentation de cette dernière, on augmente également le nombre de germes, la coalescence devient alors importante et la taille des particules croît. L'inconvénient de cette méthode, c'est qu'elle est très lente et ne peut être utilisée que pour des métaux à bas point d'ébullition.

4.2.Électrodéposition

Cette technique d'élaboration a des avantages significatifs par rapport aux autres car elle permet la synthèse de nanoparticules à partir d'une grande variété de métaux purs ou d'alliages. Le principe de cette méthode est présenté par la figure II-16.

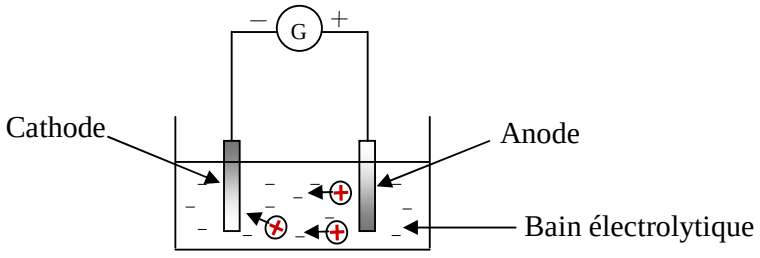


Figure II-16: Principe de l'électrodéposition

L'échantillon sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode, l'anode est constituée du métal à déposer. L'ensemble baigne dans une solution chimique appelée électrolyte contenant les ions métalliques à déposer. La polarisation des électrodes à l'aide d'une source de courant provoque une migration de ces ions vers la cathode (substrat) et se dépose sur celle-ci sous forme de métal à grains nanométrique.

Plusieurs paramètres agissent sur la taille des grains et la vitesse du dépôt. On distingue notamment la concentration du bain en ions, les proportions relatives de ses constituants, sa température, la densité surfacique de courant au niveau de la cathode, la nature et la qualité du substrat (cathode), le positionnement, la forme et la nature de l'anode, le pH du bain et la géométrie de l'ensemble. Ebrahimi et al. (1999) avaient constaté que la taille des grains du nickel nanocristallin diminue lorsque le pH augmente.

L'un des grands avantages de cette méthode c'est qu'elle est peu coûteuse, rapide et permet de produire des nanograins en grande quantité de l'ordre de 20 nm. L'industrie automobile l'utilise notamment contre la corrosion en déposant de fines couches de chrome sur les tôles des carrosseries.

4.3. Technique Sol-gel

La technique sol-gel a été utilisée pendant plusieurs années pour produire des oxydes métalliques et des poudres céramiques et pour fabriquer des couches minces optiques pour le traitement de lentilles ophtalmiques. D'énormes progrès utilisant la technique sol-gel ont été effectués ces dernières années pour la réduction de la taille des particules à partir des précurseurs organiques ou inorganiques. La technique sol-gel permet l'obtention de divers matériaux notamment sous forme de films, de fibres, de monolithes ou poudres submicroniques.

Dans cette technique, le sol est constitué de précurseurs qui sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide de taille comprise entre un nanomètre et un micromètre, soit des alkoxydes (organométalliques en solution dans un solvant).

La technique sol-gel est basée sur deux réactions chimiques classiques de substitutions nucléophiles qui sont l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse se schématise par la réaction:

$$=M\text{- }OR + H_2O \rightarrow =M\text{- }OH + ROH$$

La condensation se représente comme suit:

$$= M - OR + HO- M = \rightarrow = M- O- M = + ROH$$
$$= M - OH + HO- M = \rightarrow = M- O- M = + H_2O$$

où M représente un cation métallique tel que le silicium, le titane ou le zirconium et R un groupe organique alkyle.

Pour l'obtention des poudres, on doit éliminer par séchage la phase liquide interstitielle constituée principalement d'alcool et d'eau piégés dans la structure du gel humide. Le procédé du séchage est généralement un traitement thermique qui se fait à une température inférieure à 200°C. On aboutit à un matériau qui peut avoir plusieurs formes (figure II-17), par exemple des matériaux massifs tel que des monolithes de verre ou des céramiques, des poudres, des aérogels obtenus par séchage supercritique, des fibres, des composites, des gels poreux, des films et des couches minces dont la fabrication par les procèdes sol-gel séduit de plus en plus car elle utilise des techniques simples et peu coûteuses.

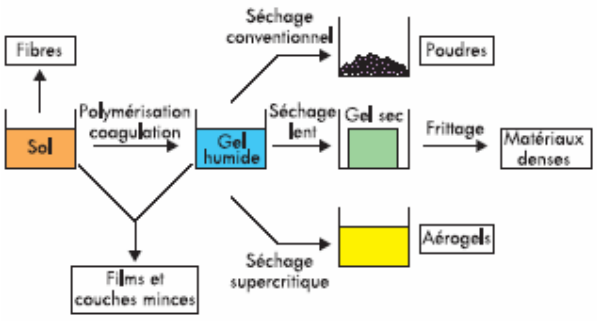


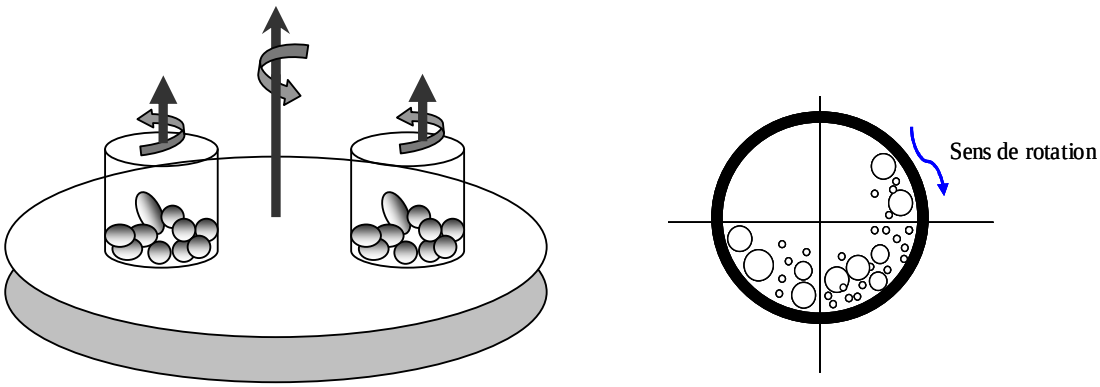
Figure II-17: Produits de la technique sol-gel (Brincker, 1990)

Le dopage d'un élément de base dans un système sol-gel est couramment utilisé dans le but de modifier les propriétés de certains oxydes métalliques. Les nanoparticules hôtes classiquement utilisées sont l'oxyde de zirconium ZrO_2 ou l'oxyde de titane TiO_2 .On utilise aussi des nanoparticules de semi-conducteurs tels que l'oxyde de zinc ZnO , l'oxyde d'étain SnO_2 ou de l'oxyde de titane TiO_2 . Shek et al. (1999) ont obtenu à l'aide de la technique sol-gel de l'oxyde d'étain nanocristallin SnO_2 d'une taille de grain voisine de 3,5 nm. Piccaluga et al. (2000) et Huang et al. (2003) ont fabriqué des nanopoudres composites contenant des particules élémentaires du nano- Ni/SiO_2 et $Fe-Al_2O_3$.

Bruni et al. (1999) avaient synthétisé par l'utilisation de cette méthode des oxydes de nanocomposites tels que Fe_2O_3-SiO_2, NiO-SiO_2 ou $3Al_2O_3$-$2SiO_2$, vérifiant ainsi que la technique sol-gel est un bon moyen de fabrication des nanocomposites renfermant des nanoparticules inorganiques.

4.4. Mécanosynthèse

La mécanosynthèse (mechanical alloying) permet d'obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs, des poudres métalliques résultant de déformations plastiques sévères. La figure II-18 montre le schéma d'un broyeur à mouvement planétaire qui tourne sur lui- même et qui est porté par un plateau lui-même en rotation.



(a) (b)

Figure II-18: (a) - Broyeur à mouvement planétaire

(b) - Mouvement des billes

La déformation des particules de poudre est répétée jusqu'à ce que la composition désirée soit réalisée. Les grains nanométriques sont obtenus après un temps de broyage suffisant. La mécanosynthèse utilise plusieurs types de broyeurs qui contiennent tous des billes de carbure de tungstène ou d'acier dur. Plusieurs techniques permettent le mouvement de ces billes. Contrairement aux autres procédés d'élaboration des nanomatériaux, la mécanosynthèse permet d'obtenir de très grandes quantités. Elle est maintenant reconnue comme l'un des moyens de fabrication d'une large gamme de matériaux à grains fins.

Au début des années 80, Yermakov et al. (1981) et Koch et al. (1983) ont obtenu grâce à la mécanosynthèse des phases amorphes par chocs mécaniques dans le cas des systèmes Co-Y et Ni-Nb respectivement. Edelstein et Cammarata (1996) ont observé à l'aide de cette technique une réduction des tailles de grains initialement situées entre 50 à 100 µm à des tailles variant de 2 à 20 nm. La taille de grain diminue avec le temps de broyage vers une valeur minimale de saturation. Hellstern et al. (1989) ont observé des tailles de saturation de 5 à 10 nm. Fecht et al. (1990) ont observé des tailles de 9 nm pour les cubiques centrés et 13 nm pour les hexagonaux compacts.

Les nanograins préparés par mécanosynthèse par Suryanarayana (2001) présentent des défauts dont la densité est bien plus élevée qu'elle ne l'est dans les matériaux élaborés par nanocristallisation d'alliages amorphes massifs par Li et al. (2000).

4.5. Déformation plastique sévère

Pour raffiner la microstructure des matériaux, on peut avoir recours aux procédés des grandes déformations plastiques. La technique la plus répandue est l'Extrusion Angulaire à Section Constante (EASC) ou Equal Channel Angular Extrusion (ECAE) imaginée par Segal (1981) dans les années 70. L'ECAE consiste à introduire un échantillon lubrifié dans un dispositif et à l'extruder à travers deux canaux de section identique et formant un angle à leur intersection (figure II-19).

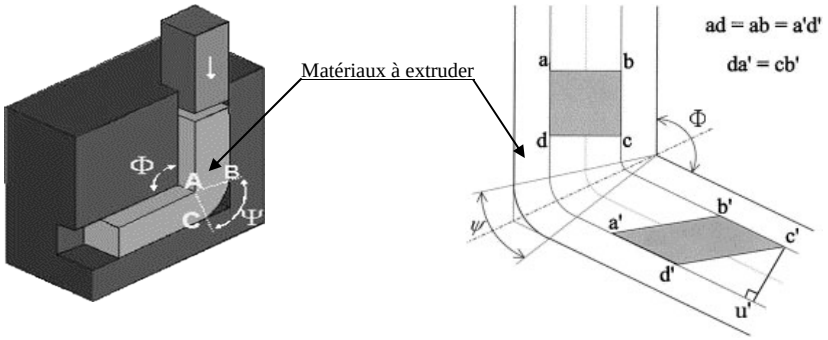


Figure II-19 : dispositif et Trajectoire suivie par l'échantillon dans le procédé ECAE

Gubicza et al. (2005) ont déformé un alliage d'aluminium Al 6082 (Al-Mg-Si-Mn) par le procédé ECAP afin de produire une microstructure à grains ultrafins. Ils ont obtenu et seulement après une passe un raffinement de la taille de grain inférieur à 100 nm. Pendant la déformation et après 4 passes ils ont constaté une diminution de la taille des grains et une augmentation de la contrainte d'écoulement engendrée par l'augmentation de la densité de dislocation.

Un autre procédé basé sur les fortes déformations appelé HPT (High Pressure Torsion) est utilisé pour élaborer des matériaux à grains fins. Une pièce circulaire est maintenue entre un support et un piston. Elle se déforme par torsion sous une grande pression de plusieurs GPa. Ce procédé permet d'induire une grande déformation sans toutefois changer la forme de la pièce. On peut obtenir des tailles de grains allant jusqu'à 50 nm. Cependant le HPT reste limité à des échantillons circulaires de faible épaisseur.

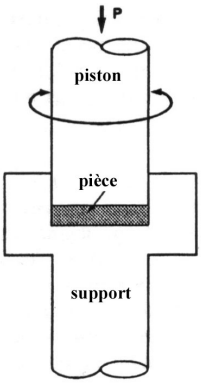


Figure II-20 : Principe de la torsion sous haute pression

II-2. Limite élastique et mécanisme de déformation

Loi de Hall Petch

1. Loi de Hall-Petch

Nous avons vu au chapitre I que l'équation liant la contrainte élastique limite σ_y à la taille des grains d d'un matériau est décrite par la loi de Hall (1951), Petch (1953) :

$$\sigma_y = \sigma_o + \frac{k}{\sqrt{d}} \qquad \text{II-1}$$

σ_o est le terme de friction, « d » est la taille de grain et k est la pente de Hall Petch. Cette loi indique que la contrainte pour la déformation augmente lorsque la taille des grains diminue, et donc qu'un matériau polycristallin à grains fins est plus dur qu'un matériau polycristallin à gros grains.

La figure II-21 montre les résultats des mesures effectuées sur les aciers doux de structure ferritique ayant une teneur en carbone inférieure à 0,1 % en masse.

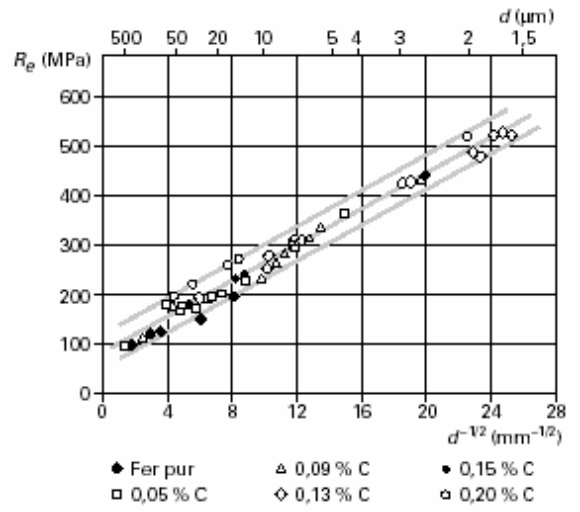


Figure II-21 : Effet de la taille des grains sur la limite d'élasticité nominale en traction dans les aciers au carbone à structure ferritique (structure cc) (Armstrong, 1962)

La valeur de la constante de Hall Petch K est de l'ordre de 20 MPa·mm$^{1/2}$ et la valeur de σ_e est proche de 100 MPa lorsque la taille de grains est très grande ($\simeq$ 500 µm). Dans le

cas des aciers extra doux, quand la taille de grain est réduite à 10 µm, la limite d'élasticité est de l'ordre de 300 MPa, soit une augmentation d'un facteur proche de 3 par rapport à une taille de grain de 500 µm. En agissant sur la taille des grains à l'aide d'un traitement thermomécanique, on fait varier la limite d'élasticité d'un métal de façon considérable.

Champion et al. (2002) ont fait des tests sur deux échantillons de cuivre à taille de grains conventionnelle et nanocristallins notés respectivement (µCu) et (nCu). L'expérience a été effectuée dans les mêmes conditions. Les deux échantillons ont été identiquement soumis à la même charge. La figure II-22(b) montre la courbe contrainte-déformation obtenue. On constate que la contrainte d'écoulement du nCu, environ égale à 385 MPa est beaucoup plus élevée que celle du µCu environ égale à 165 MPa soit une augmentation de la contrainte d'écoulement de 43%, ce qui vérifie la loi de Hall-Petch.

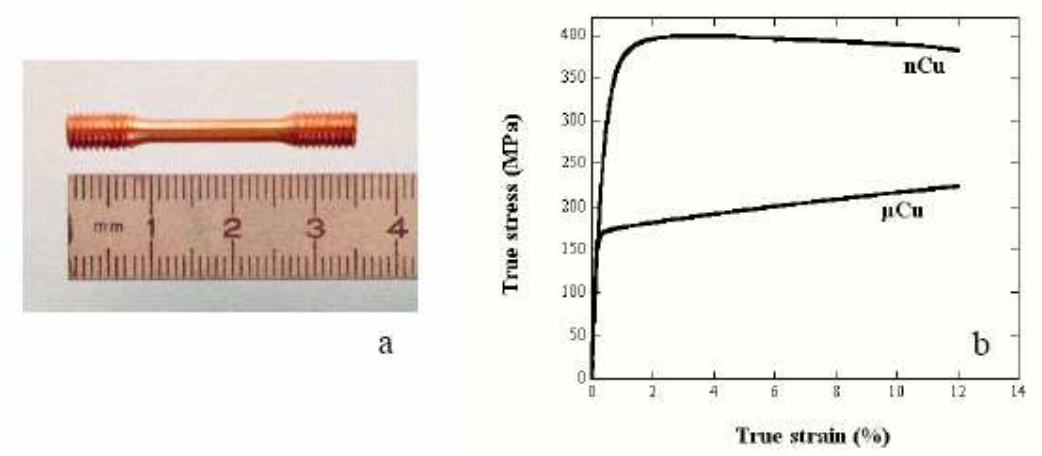


Figure II-22 : (a)-échantillon de cuivre nanocristallin
(b)- courbe contrainte-déformation du (µCu) et (nCu) (Champion et al., 2002)

2. Comportement élastique. Module d'Young

Les transformations élastiques se manifestent au niveau des atomes et dépendent essentiellement de l'énergie de cohésion interatomique. Ces transformations correspondent à des variations des espaces interatomiques et à des mouvements réversibles de dislocations.

Lors d'une transformation élastique, la configuration initiale des atomes est retrouvée après décharge (après cessation de la sollicitation) et les modifications géométriques sont réversibles. On compare généralement une transformation élastique aux petites oscillations d'un ressort autour de sa position d'équilibre (figure II-23). Dans ce cas la contrainte est proportionnelle à la déformation :

$$\sigma = E\varepsilon \qquad \text{II-2}$$

E est le module d'Young du matériau.

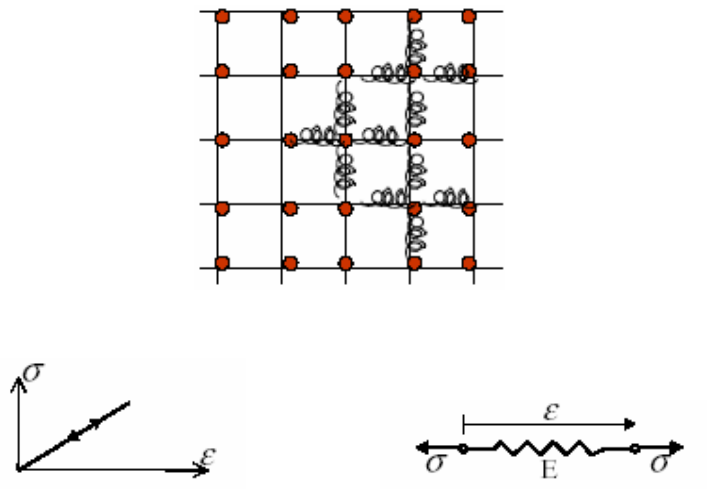


Figure II-23 : réponse et modèle d'une transformation élastique.

Pour l'élasticité non linéaire, la contrainte σ s'écrit en fonction de la déformation ε selon:

$$\sigma = f(\varepsilon) \qquad \text{II-3}$$

Sanders et al. (1997) affirment que les modules élastiques des matériaux nanocristallins sont essentiellement les mêmes que ceux des matériaux classiques pour une taille de grain $d \geq 10$ nm. Prenant en compte l'effet de la porosité, ces mêmes auteurs obtiennent des modules d'Young de 133 GPa et de 130 GPa respectivement pour le palladium à taille de grain conventionnelle et le palladium nanocristallin pour une taille de

grain d≈30-40 nm. De même pour le cuivre nanométrique et le cuivre conventionnel ils ont obtenu respectivement E=121±2 GPa et E=128 GPa (figure II-24)

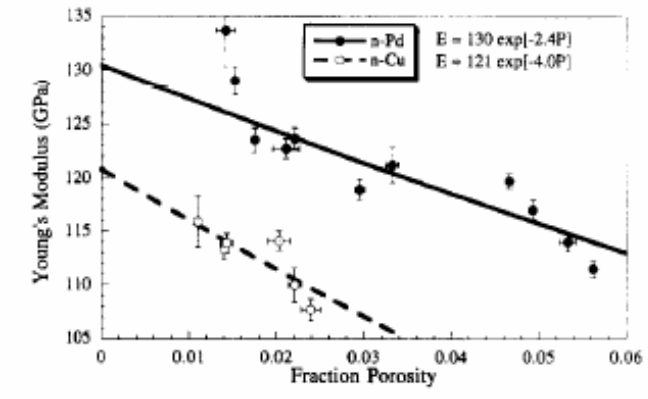


Figure II-24 : Module d'Young en fonction de la porosité du Cu et du Pd nanocristallins (Sanders et al., 1997)

Le module de compressibilité K pour le cuivre nanométrique vaut 144 GPa d'après la relation de l'élasticité isotrope $K = E/\left(3\left(1-2\nu\right)\right)$ pour un coefficient de Poisson ν=0.36.

D'après Koch (1999), les modules élastiques diminuent pour des grains de très petite taille (≤ 5 nm), comme le confirment aussi Van Swygenhoven et al. (1999) par des simulations de dynamique moléculaire qui montrent que les modules d'Young du nickel et du cuivre nanométriques sont identiques à ceux des mêmes métaux à taille de grains conventionnelle : pour le nickel E=214 GPa pour d ≥10 nm, alors qu'ils diminuent d'autant plus que d est petit par exemple d'environ 25% pour d=3.4 nm.

Shen et al. (1995) ont examiné la variation du module d'Young et du module de cisaillement du fer conventionnel et du fer nanométrique préparé par usure mécanique et mesuré par la technique de nano indentation (figure II-25). On constate que lorsque la taille des grains diminue, le module d'Young et le module de cisaillement diminuent. Cette diminution s'accélère entre 10 nm et 5 nm et elle est plus accentuée lorsque l'épaisseur des joints de grains est égale à 1 nm (figure II-25). La courbe interrompue correspond à une épaisseur de joints de grains de 0,5 nm.

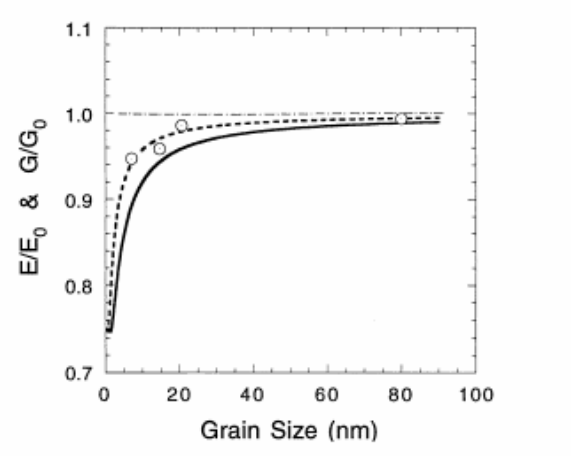


Figure II-25 : Ratio des modules d'Young et de cisaillement du fer nanocristallin et conventionnel en fonction de la taille de grains (Shen et al., 1995)

Zhou et al. (2003) ont étudié l'évolution du module d'Young en fonction de la taille des grains et de la fraction volumique pour un nanomatériau ayant un diamètre moyen de grain allant de 30 nm jusqu'à 5 nm couvrant ainsi une grande gamme des fractions volumiques des lignes triples (figures II-26 et II-27)

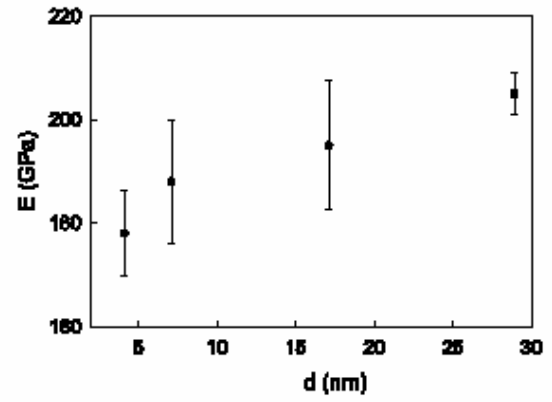


Figure II-26 : Evolution du module d'Young en fonction de la taille des grains d (Zhou et al., 2003)

Zhou et al. (2003) ont constaté que lorsque la taille de grains est voisine de 30 nm, le module d'Young, initialement égal à 205 GPa, est en accord avec celui du même matériau

conventionnel qui est égal à 207 GPa, mais il baisse d'une manière continue jusqu'à 188 GPa quand la taille de grains est de 7 nm (figure II-27).

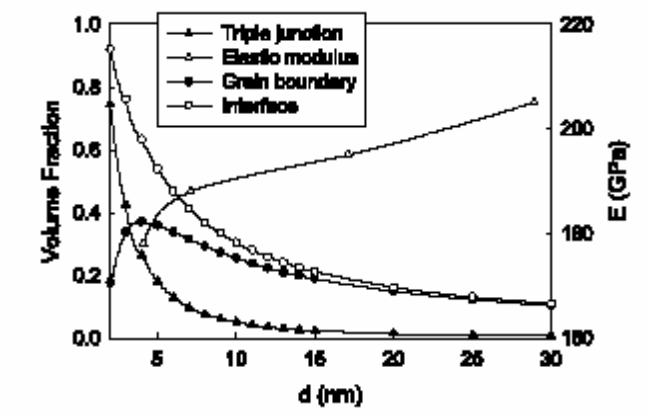


Figure II-27 : Evolution du module d'Young et des fractions volumiques en fonction de la taille des grains (Zhou et al., 2003)

Zhou et al. (2003) ont conclu que l'augmentation de la fraction volumique des lignes triples compte pour une grande part dans la diminution du module d'Young quand la taille des grains est extrêmement petite, de 3 à 4 nm environ. Ils ont ensuite considéré le nanomatériau comme un matériau composite constitué de trois phases : le grain, le joint de grains et les lignes triples, la contribution relative de ces trois phases au module d'Young global pourrait être donnée par une loi de mélange selon :

$$E_m = E_G f_G + E_{GB} f_{GB} + E_{TJ} f_{TJ} \qquad \text{II-4}$$

où E_m est le module d'Young du nanomatériau mesuré, E_G, E_{GB} et E_{TJ} sont les modules d'Young du grain, du joint de grains et des lignes triples respectivement et f_G, f_{GB} et f_{TJ} sont leurs fractions volumiques. En utilisant la valeur de E_m mesurée, Zhou et al. (2003) ont trouvé par calcul E_G=204 GPa ; E_{GB}=184 GPa et E_{TJ}=143 GPa, ils en ont déduit que la réduction du module d'Young dans les joints de grains s'interprète par le volume libre dans ces régions où les distances interatomiques moyennes deviennent relativement grandes.

Schaefer et al. (2000) expliquent de la même façon que la forte réduction du module d'Young aux lignes triples est aussi le résultat direct des plus grands espacements de la distance interatomique dans cette région.

Schiotz et al. (1998,1999) montrent dans des simulations de dynamique moléculaire que la porosité a un effet non négligeable sur le module d'Young et sur la contrainte d'écoulement. Cet effet devient plus important si les vides et les pores sont principalement dans les joints de grains, c'est le cas d'échantillons expérimentaux produits par la méthode de condensation d'un gaz inerte.

3. Mécanismes de déformations. Dislocations

L'une des explications de la loi de Hall-Petch, comme on le verra en détail dans cette thèse, est basée sur l'empilement des dislocations contre le joint de grains. A cet égard, on va évoquer dans ce paragraphe les mécanismes de déformations de base qui sont nécessaires pour la compréhension du fondement de cette loi.

3.1 Glissement

Une déformation plastique se fait par glissement de plans cristallins. Le glissement cristallographique correspond à une translation d'une partie du cristal par rapport à l'autre selon un plan de glissement. Ce glissement se fait petit bout par petit bout. On compare cela au déplacement progressif d'un tapis ou d'une chenille (figure II-28).

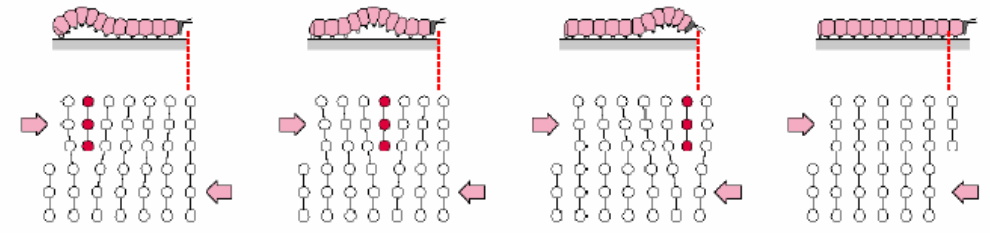


Figure II-28 : déplacement progressif d'une chenille illustrant le mouvement des dislocations.

L'endroit où se produit la déformation est une perturbation de petite taille qu'on appelle dislocation. Selon Orowan, le glissement cristallographique est basé sur le mouvement des dislocations qui, en parcourant le cristal, propagent la déformation plastique qui est, rappelons le, irréversible (figure II-29).

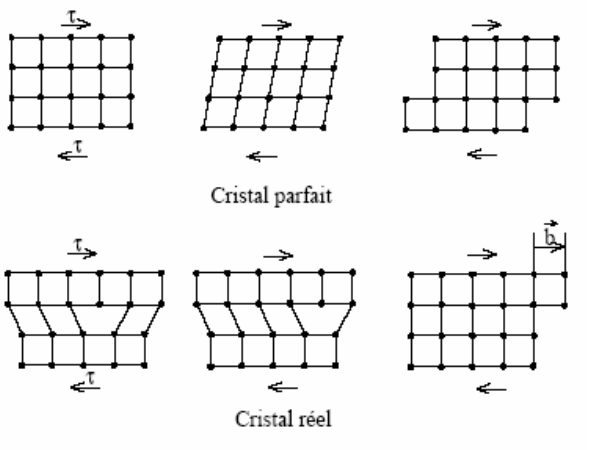


Figure II-29: Déplacement par glissement d'une dislocation

Les directions de glissement, qui sont aussi les directions du vecteur de Burgers, sont des directions denses des réseaux cristallins car elles correspondent aux distances interatomiques les plus courtes (figure II-30).

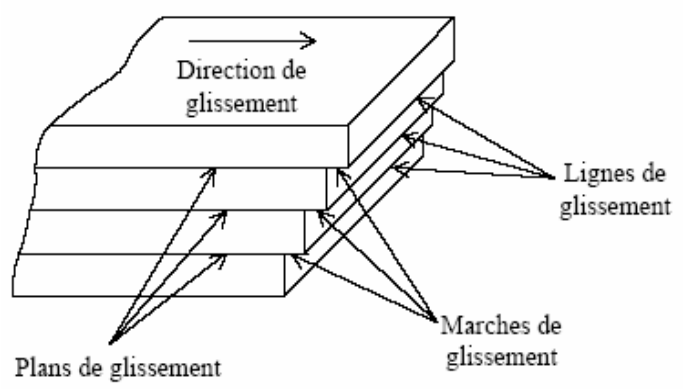


Figure II-30 : représentation de la géométrie des glissements au cours de la déformation plastique dans un cristal

3.2. Ecrouissage

Le phénomène d'écrouissage se manifeste lorsqu'on soumet un matériau à des charges et des décharges dans le domaine de déformation plastique, on constate alors une augmentation de la limite d'élasticité en fonction des déformations successives.

L'approche de Ashby (1970) suppose que chaque grain se déforme par glissement simple et que la limite d'élasticité dépend de la densité des dislocations immobiles due à leur stockage. En effet, les dislocations mobiles s'accumulent et s'immobilisent à l'encontre d'un obstacle ou d'une barrière tels que les joints de grains ou encore les dislocations stockées. L'écrouissage du matériau est ainsi causé par l'augmentation de la densité de ces dislocations.

La densité de dislocations est répartie différemment dans un grain. Nous allons rappeler ici la répartition des dislocations dans un polycristal ainsi que leur contribution à l'écrouissage. On distingue en effet dans un grain une région à faible densité de dislocations et où la déformation est homogène. Cette région contient les dislocations statistiquement présentes qui sont responsables de l'écrouissage intracristallin et dont la multiplication par les sources de Frank-Read et la mobilité sont liées aux interactions entre dislocations mobiles et dislocations immobiles. Ces dislocations sont liées aux incompatibilités du volume des grains. La deuxième région où la densité de dislocations est forte contient les dislocations géométriquement nécessaires qui sont responsables de l'écrouissage intercristallin. D'après Eshelby (1961), ces dislocations sont liées aux incompatibilités de surface localisées dans les joints de grains. Zhonghao et al. (1995) considèrent les joints de grains comme étant une zone à très forte concentration de dislocations géométriquement nécessaires.

Dans le développement de son modèle, Ashby (1970) considère les dislocations géométriquement nécessaires et les dislocations statistiquement présentes. Dans cette thèse, on ne fera pas de différence entre ces deux dislocations puisqu'on ne tient pas compte des effets du gradient de déformation.

Afin de compléter ce paragraphe, on va évoquer le renforcement par écrouissage qui provient de l'interaction des dislocations entre elles et dont le glissement devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que leur nombre augmente. Notons que plus le matériau est

déformé, plus il contient de dislocations. Le franchissement des obstacles se fait essentiellement soit par montée ou par glissement dévié (cross slip), soit par contournement du défaut ou par cisaillement. Le cisaillement s'effectuera sur les précipités les plus mous ou les plus petits ; la déformation propagée par la dislocation est alors compatible avec la structure cristalline du précipité, ce dernier sera donc déformé. (figure II-31). Le durcissement par précipité sera faible si les précipités sont cisaillés car le passage d'une dislocation au travers du précipité facilitera le passage des suivantes.

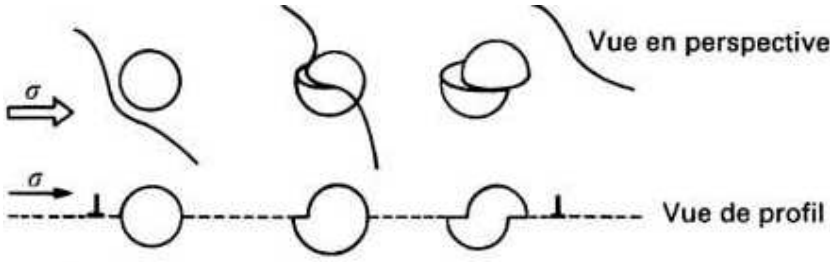


Figure II-31 : Franchissement d'un obstacle par cisaillement

Le contournement d'Orowan concerne des précipités durs ou de gros précipités. La figure II-32 montre des dislocations qui contournent ces précipités. Chaque dislocation ajoute une boucle résiduelle autour des précipités dont la taille apparente augmente à chaque activation de la source de Frank-Read. Lorsque la dislocation a franchi le précipité, les deux bouts se rejoignent, cela libère la dislocation et forme une boucle de dislocation autour du précipité appelée aussi « boucle d'Orowan », qui deviendra plus difficile à franchir pour la dislocation suivante.

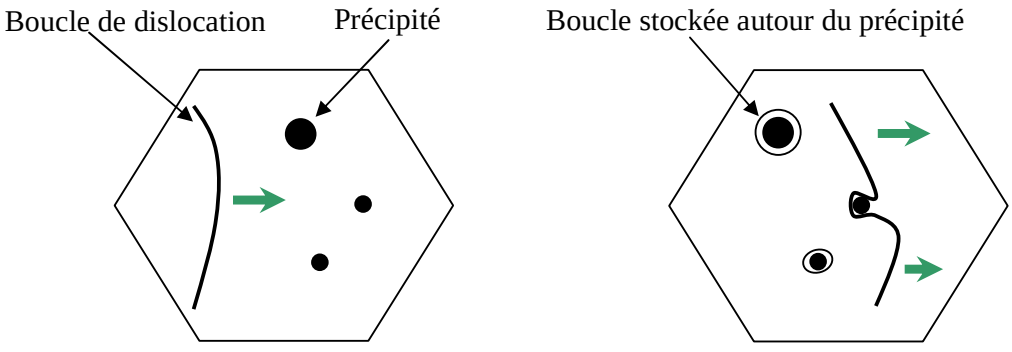


Figure II-32 : Mécanisme d'Orowan : durcissement structural

La contrainte nécessaire pour courber la ligne de dislocations et permettre ainsi le contournement des précipités dépend du libre parcours moyen λ et du rayon de courbure r des dislocations. Si ce dernier est très petit par rapport au libre parcours moyen ($r \ll \lambda$), la courbure autour du précipité se fera plus facilement. Honeycombe (1984) a donné l'expression de cette contrainte critique:

$$\tau_o = \tau_s + \frac{T}{b\frac{\lambda}{2}} \qquad \text{(II-5)}$$

où τ_s,b et T sont respectivement la contrainte critique de cisaillement, le vecteur de Burgers et la tension de ligne des dislocations.

3.3. Empilement des dislocations

Le mécanisme d'empilement des dislocations résulte du phénomène de l'activation d'une source de Frank-Read et du déplacement des dislocations. Une source de Frank-Read est une source locale caractérisée par deux points séparés par une distance L. Lorsque la contrainte appliquée à la source de dislocations est supérieure à la contrainte d'activation critique, la ligne de dislocation se déforme, elle se courbe et passe à l'étape suivante. Une fois qu'elle n'est plus en équilibre, elle se recombine sur elle-même et émet une autre dislocation (figure II-33). Rappelons qu'une source de Frank-Read peut émettre plusieurs dislocations.

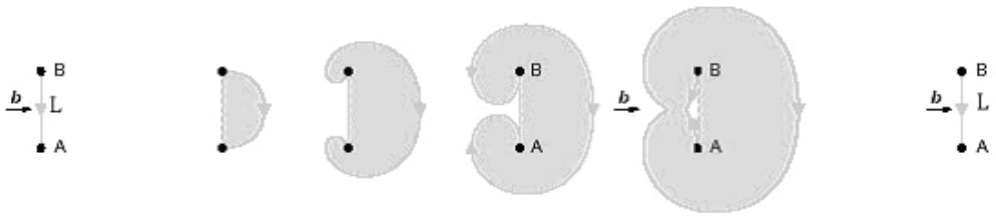


Figure II-33 : Déclenchement de la déformation plastique par l'activation d'une source de Frank Read

Une source n'est activée que si la distance du segment L de la ligne de dislocation est supérieure à une valeur critique donnée par :

$$L_c = \frac{\mu b}{\tau_c} \qquad \text{II-6}$$

où μ est le module de cisaillement, τ_c est la contrainte effective de cisaillement et b le vecteur de Burgers. On en déduit que plus L est petit, moins la source engendre de dislocations. La relation II-6 nous donne directement la contrainte critique d'activation τ_c

Sous l'action d'un chargement, une source de Frank-Read peut produire de nombreuses dislocations dans un plan de glissement. Supposons que la première boucle de dislocation soit arrêtée lors de son déplacement à la rencontre d'un obstacle quelconque tel qu'un joint de grain par exemple. Les dislocations suivantes s'empilent les unes sur les autres (figure II-34) constituant ainsi l'un des moyens de durcissement des cristaux qui dépend de la taille de grains selon la loi de Hall-Petch comme on l'avait déjà mentionné.

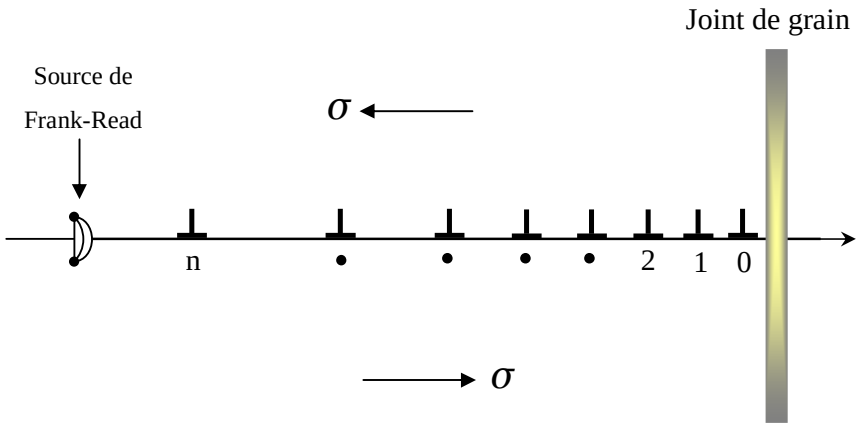


Figure II-34 : Empilement des dislocations contre un obstacle sous l'effet d'un cisaillement σ

En tête de l'empilement, la contrainte est multipliée par le nombre de dislocations empilées n. Si $n\sigma$ est suffisamment élevée, la poussée sur le joint de grain déclenche la déformation plastique dans le grain voisin (figure II-35)

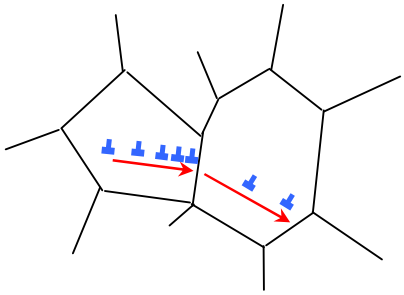


Figure II-35 : Empilement des dislocations contre un joint de grain engendrant des dislocations dans les grains voisins

Lorsqu'une source de Frank-Read émet dans une direction une série de dislocations de même signe, sous l'action d'une contrainte extérieure, il se produit une augmentation de la densité de dislocations qui se bloquent mutuellement entraînant une augmentation de la limite d'élasticité. Le changement de la limite d'élasticité ou encore la contrainte d'écoulement par effet de l'écrouissage est relié à la densité de dislocation par la relation de Taylor comme on le verra au chapitre IV.

L'annihilation de dislocations est thermiquement activée. Elle se produit lorsque des dislocations à caractère vis ou coin de signes opposés se rencontrent où elles peuvent s'attirer et s'annihiler par glissement dévié (figure II-36). Rappelons qu'une diminution de la densité de dislocations par annihilation conduit à l'adoucissement du matériau et que les dislocations ne sont pas générées à la surface du matériau mais par multiplication des dislocations existantes. S'il n'y a pas de dislocation dans le matériau, on atteint la limite d'élasticité théorique $\sigma_e \sim \mu/10$.

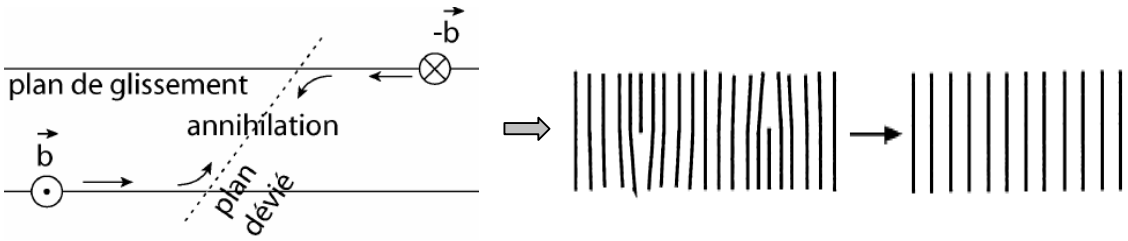


Figure II-36: Annihilation de dislocations

4. Effet Hall Petch inverse

Plusieurs modèles décrivent la loi du Hall-Petch comme étant basée sur l'accumulation de dislocations aux joints de grains. (Hall, 1951 ; Petch, 1953 ; Lasalmonie et Strudel, 1986) et bien d'autres.

Chokshi et al. (1998), El-Sherik et al. (1992) ont fait des essais expérimentaux de dureté sur le cuivre, le palladium et le nickel nanocristallins. Les figures II-37 et II-38 montrent les courbes obtenues mettant en évidence l'effet de Hall-Petch.

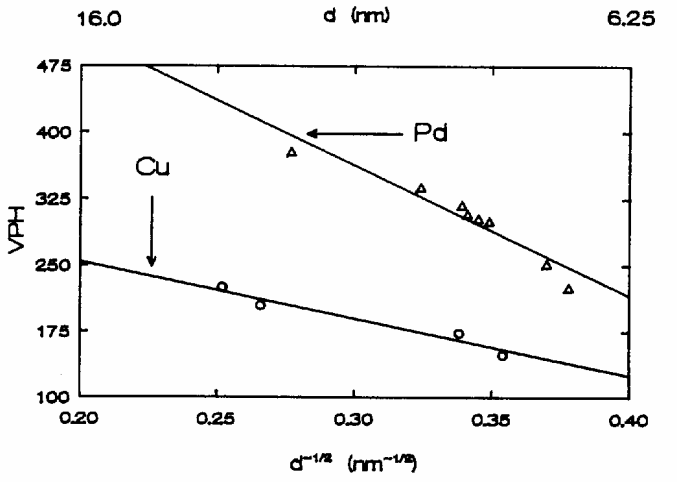


Figure II-37 : Variation de la dureté H en fonction de $(d)^{-1/2}$ dans le cas du cuivre et du palladium nanométriques (Chokshi et al. 1989)

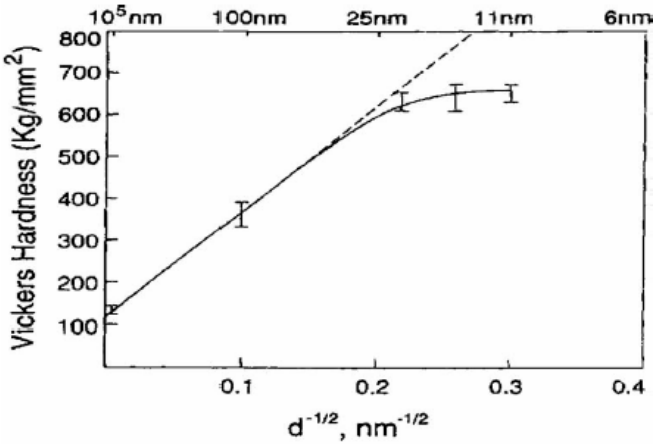


Figure II-38: Variation de la dureté de Vickers en fonction de $(d)^{-1/2}$ dans le cas du Ni nanométrique (El-Sherik et al., 1992)

El-Sherik et al. (1992) ont observé une déviation de la pente de Hall-Petch à partir d'une taille de grain égale à 20 nm (figure II-38)

Plusieurs facteurs ont été pris en compte afin d'expliquer la déviation de la loi de Hall Petch :

Nieman et al. (1989), Lu et al. (1990), Hahn et Padmanabhan (1997) ainsi que Hwang et McCormick (1998) l'expliquent par le glissement des joints de grains. Chokshi et al. (1989) l'attribuent aux phénomènes du fluage par diffusion des joints de grains. Palumbo et al. (1990) et Suryanarayana et al. (1992) ont suggéré que la pente négative dans le cas des nanomatériaux se produit à une taille de grain où la fraction volumique des lignes triples commence à être considérable. Li (1963) l'explique par l'émission de dislocations par les joints de grains. Cette hypothèse sera largement développée et exploitée aux chapitres V et IV.

Fougère et al. (1992) l'attribuent à la densification. Morris et al. (1991) l'expliquent par le joint de grains comme source et puits de dislocations. Scattergood et Koch (1992) expliquent cette déviation par une tension linéaire des dislocations dépendante de la taille des particules combinée à un renforcement du réseau des dislocations.

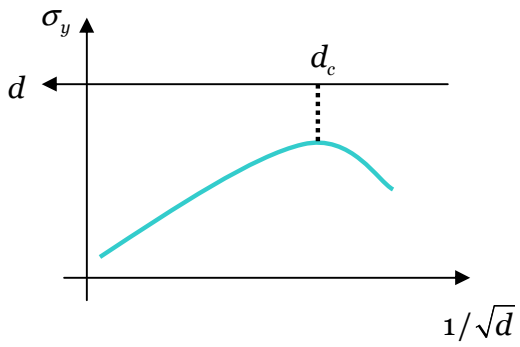
Nieh et Wadsworth (1991) suggèrent que l'effet inverse de Hall Petch est un adoucissement dû au blocage de l'empilement des dislocations à une certaine taille critique suivi d'un changement du mécanisme de déformation.

Qin et al. (1999) ont fait une analyse qualitative de la diminution de l'activité des dislocations dans les matériaux nanocristallins. Sachant que la microstructure de ces matériaux agit beaucoup sur l'empilement des dislocations, ils ont proposé un modèle traitant de la stabilité des dislocations dans les matériaux basé sur les champs de contraintes localisés au niveau des joints de grains. En partant du fait que dans les matériaux conventionnels les joints de grains jouent le rôle d'obstacle au mouvement des dislocations, Qin et al. (1999) suggèrent que la résistance des joints de grains diminue suite à l'augmentation de leur fraction volumique et qu'il existe donc une fraction volumique critique où le module d'élasticité volumique tend vers zéro auquel cas les joints de grains deviennent des obstacles moins efficaces à l'empilement des dislocations, ce qui prouverait la diminution de l'activité des dislocations dans les nanomatériaux et provoquerait l'effet inverse de Hall Petch.

Dans une étude basée sur le gradient de déformation due à la présence de dislocations géométriquement nécessaires dans les joints de grains, Gao et al. (1999) ont montré la dépendance de la contrainte d'écoulement avec la taille des grains.

5. Taille de grain critique

Toutes les études qu'elles soient anciennes ou récentes affirment l'existence d'une taille de grain critique à partir de laquelle on a un comportement anormal de la loi de Hall Petch. On assiste alors à l'inversion de la pente de Hall Petch qui peut même devenir négative, on parle alors de la chute de la loi de Hall-Petch (figure II-39).



FigureII-39: Courbe de Hall Petch

Schuh et al. (2002) ont observé une inversion de la pente de Hall Petch dans le nickel nanocristallin pour une taille de 12 nm. Nieman et al. (1989) ont étudié des échantillons de Pd et de Cu et attribuent la déviation de cette loi à la diminution de la taille des grains jusqu'à la taille des diamètres de cœur de dislocations où les joints de grains n'agissent plus comme des barrières aux mouvements de celles-ci. Nieman et al. (1989) affirment que le processus responsable de l'effet Hall-Petch dans les gros grains peut ne pas avoir lieu dans les matériaux à grains ultrafins.

En terme de régime stationnaire de la taille des cristallites, Nieh et Wadsworth (1991) proposent un mécanisme qui décrit l'empilement des dislocations aux joints de grains. La force répulsive entre deux dislocations est donnée par la relation :

$$f = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)L} \qquad \text{II-7}$$

où b est le vecteur de Burgers, ν est le coefficient de poisson, μ est le module de cisaillement et L est la distance entre deux dislocations. Ces mêmes auteurs (Nieh et Wadsworth, 1991) suggèrent que la taille de grains critique à partir de laquelle on a un effet inverse de Hall Petch correspond à la distance critique d'équilibre entre deux dislocations L = d_c donnée par la relation :

$$d_c = \frac{n\mu b}{\pi(1-\nu)\sigma} \qquad \text{II-8}$$

où n est le nombre de dislocations empilées derrière la dislocation de tête.

Arzt (1998) a montré que le comportement inverse de Hall-Petch dans le cuivre nanocristallin se produit à une taille de grains critique voisine de 50 nm où il y a inversion de la pente de Hall Petch.

Lian et al. (1993) affirment qu'une source de Frank Reed n'a aucune chance d'émettre des dislocations pour une longueur L inférieure à une certaine taille de grains critique. Hahn et al. (1997) ont estimé que la contrainte à appliquer pour activer une source de Frank Reed augmente par un facteur de 1000 si la dimension du grain est réduite à 10 nm à partir de sa taille conventionnelle.

Averback et al. (1993), lors de l'étude de la déformation de l'alliage TiAl, ont déterminé une taille de grains critique égale à 30 nm. Bohn et al. (2001) ont observé un comportement de type Hall Petch jusqu'à une taille de grains égale à 50 nm en utilisant un alliage constitué d'un mélange γ-TiAl majoritaire. Les grains ont été élaborés par Suryanarayana (2001) par la méthode de mécanosynthèse d'une taille comprise entre 45 nm et 1110 nm. Bohn et al. (2001) ont constaté un effet Hall Petch inverse pour une taille de grains critique voisine de 4 nm. Wang et al. (1995) ont estimé que, pour le cuivre, la notion de plasticité causée par les dislocations ne peut plus être valable au dessous d'une taille de grains critique égale à 8,2 nm.

On peut donc supposer que dans le domaine nanométrique il se peut que l'on arrive à une taille de grains critique où les sources ne développent plus aucune dislocation à l'intérieur des grains. Le mécanisme de base sur lequel repose la loi de Hall-Petch ne peut donc plus être applicable pour les nanomatériaux. Il est donc nécessaire d'introduire une taille de grains critique au dessous de laquelle les modèles micromécaniques fondés sur le glissement et l'empilement des dislocations ne peuvent plus suivre la loi de Hall Petch.

6. La transparence des joints de grains hors équilibre

Valiev et al., (1992) ont cherché à démontrer que la structure des joints de grains était la cause de la défaillance de la loi de Hall Petch. Pour se faire, ils ont utilisé un matériau non poreux ne présentant qu'un nombre très faible de dislocations à l'origine, pour que les arguments liés à des défauts d'origine ou de préparation des échantillons soient écartés. Ils ont ensuite effectué plusieurs recuits à des températures diverses et ils ont mesuré la dureté de chaque échantillon. Ils ont constaté que plus la température du recuit est élevée, plus la taille des grains est grande.

L'explication proposée par Valiev et al. (1992) pour les changements de pente de Hall-Petch fait appel à la distinction entre joints de grains à l'équilibre et joints de grains hors équilibre à partir d'une certaine température de recuit. Ainsi, il est possible que les joints de grains hors équilibre, moins ordonnés, soient transparents aux dislocations et soient plus susceptibles d'absorber les dislocations et à la limite de ne même plus représenter un obstacle pour elles. Cette affirmation sera explorée au chapitre V.

7. Simulation de dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire sont des techniques numériques permettant de simuler le comportement des matériaux à l'échelle atomique. Dans ces simulations, on modélise le comportement d'un nombre fini d'atomes qui sont assimilés à des points ayant une masse et dont l'interaction avec les atomes l'environnant est régi par un potentiel. En dynamique moléculaire classique, on intègre numériquement les équations du mouvement de Newton pour chaque particule. Le pas de temps typique utilisé est de l'ordre de 1 à 2 fs (femtoseconde : 1fs =1.E-15s)

Cette technique a connu ces dernières années un véritable essor directement lié à l'amélioration des performances des microprocesseurs et à la puissance des logiciels existants.

Dans le domaine des nanomatériaux, les simulations de dynamique moléculaire restent l'un des meilleurs moyens d'investigations car elles permettent d'étudier et de prédire les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de ces matériaux dans des conditions telles que l'observation expérimentale est très délicate voire impossible.

Schiotz et al. (1999) ont effectué des simulations de dynamique moléculaire de la déformation plastique sur des échantillons de cuivre et de palladium nanocristallins en tenant compte de l'effet de porosité. Chaque échantillon contient 8 à 64 grains et environ 100.000 atomes dans un cube de 10,6 nm (figure II-40). La taille moyenne des grains est de 5,2 nm. Les grains sont obtenus par la construction de Voronoi et ils ont une distribution log-normal.

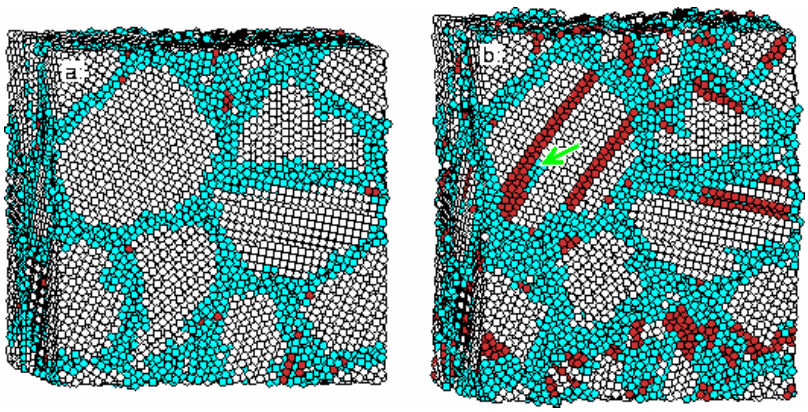


Figure II-40 : Echantillon de cuivre nanométrique avant et après une déformation de 10% (Schiotz et al., 1999)

Les cœurs de grains sont constitués d'atomes formant un réseau cubique à face centrée avec une orientation cristallographique aléatoire. Les atomes dans le joint de grains sont coloriés en bleu et les atomes présentant un défaut d'empilement sont en rouge. Une réplique de cet échantillon a été ensuite faite à l'infini en respectant la périodicité et les conditions aux limites. Le pas de temps des simulations est la picoseconde (1.E-12s), le nombre d'atomes est

environ 10^5 à 10^7 et la déformation peut être suivie pendant une durée totale d'au plus 1 ns. Avant de déformer le système (figure II-40a), il a été recuit par simulation à 300K.

Après une déformation de 10% (figure II-40b), Schiotz et al. (1999) constatent que les joints de grains sont devenus plus épais, cela prouve qu'une activité considérable y a eu lieu pendant la déformation.

A la différence des matériaux conventionnels où le volume occupé par les joints de grains est très petit, Schiotz et al. (1999) constatent la présence d'une fraction considérable d'atomes dans les joints de grains entre 30% et 50%, ce qui est en accord avec les évaluations théoriques avancées par Siegel (1994).

Lors de la déformation, Schiotz et al. (1998) ont calculé la contrainte moyenne dans l'échantillon en fonction de la déformation. La simulation a été faite à des températures et des tailles de grains différentes. La figure II-41 donne les courbes de déformations moyennes dans le cas du cuivre nanocristallin à 0K et à 300K :

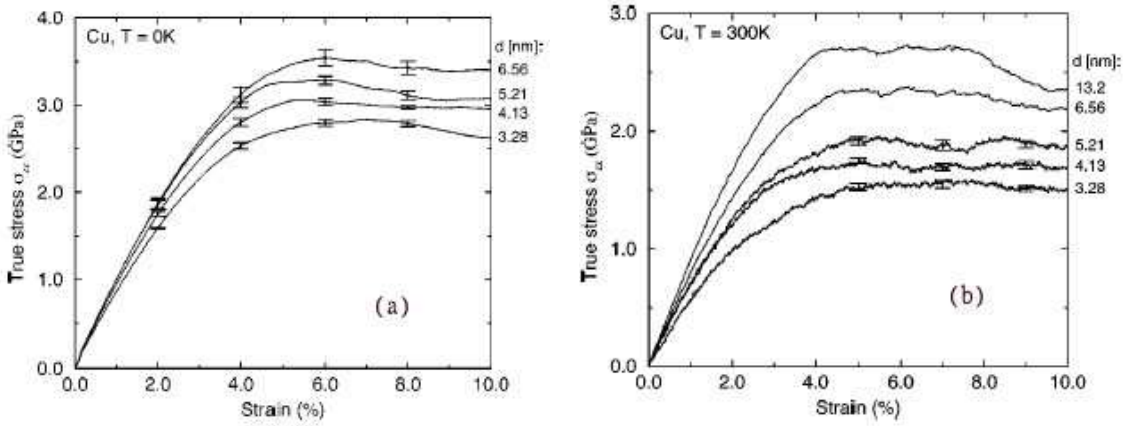


Figure II-41: Contrainte moyenne en fonction de la déformation à T=0K et 300K
(Schiotz et al., 1998)

A T=0K (figure II-41a), chaque courbe est une moyenne obtenue après sept simulations pour une taille de grains donnée. A T=300K et pour $d \leq 5{,}21$ nm (figure II-41b), les courbes sont obtenues après quatre simulations avec un système contenant 100000 atomes et un taux de déformation de 5.10^8 s^{-1}.

Les simulations pour d ≥ 6,56 nm sont faites sur un système contenant 10^6 atomes, à une vitesse de déformation égale à $10^9 s^{-1}$. Les fluctuations observées sont principalement d'origine thermique et elles sont moins prononcées quand la taille des grains est grande. Ces auteurs ont observé une zone linéaire élastique ($\varepsilon \langle 0,3\%$) avec un module d'Young qui augmente avec la dimension du grain autour de 90 et 105 GPa alors que le module d'Young du cuivre polycristallin est égal à 124 GPa. Cette différence est causée par la grande fraction d'atomes se trouvant dans les joints de grains.

Comme la dimension du grain est réduite, une grande majorité d'atomes appartient aux joints de grains dont le glissement devient plus facile. Cela conduit à un adoucissement du matériau par effet de Hall Petch inverse observé par Schiotz et al. (1999) à 0K et à 300K (figure II-42).

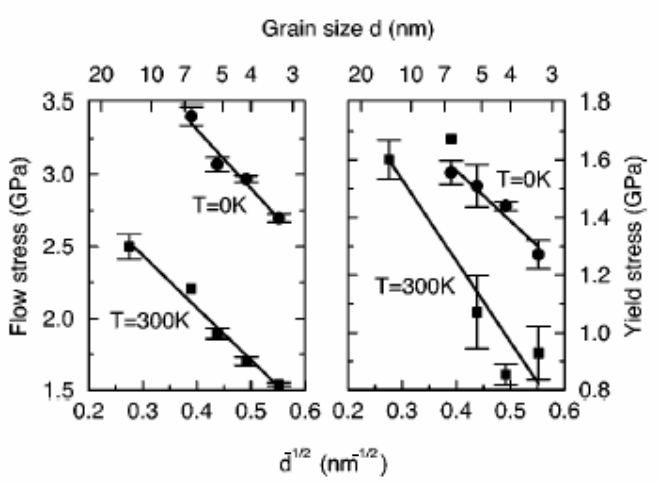


Figure II-42 : limite d'élasticité et contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains (Schiotz et al., 1999)

D'après ces auteurs, la déformation se produit principalement dans les joints de grains sous forme d'un grand nombre de petits glissements où seulement quelques dizaines d'atomes se mettent en mouvements ordonnés les uns par rapport aux autres. La structure instantanée des grains lors de cette simulation montre qu'il n'y a aucun mouvement de dislocation. Cependant ces auteurs ont localisé à l'intérieur du grain l'apparition de quelques défauts d'empilements, il s'agit d'une légère activité de deux dislocations de Shockley (flèche verte,

figure II-40b) qui est nécessaire pour tenir compte de la déformation des grains qui glissent les uns par rapport aux autres puisqu'il n'y a pas de diffusion.

Ces simulations indiquent que l'effet inverse de Hall Petch est possible en l'absence de porosité, et qu'il peut être causé par un glissement des joints de grains même en l'absence d'une activation thermique qui n'est pas prise en compte lors de ces simulations car la procédure de minimisation d'énergie prive le système de toute son énergie thermique, ce qui prouve l'absence de diffusion.

Schiotz et al. (1998, 1999) constatent que, lors de cette simulation, les grains subissent une rotation en fonction de la température et de la déformation de cinq grains sélectionnés aléatoirement dont la dimension moyenne est de 5,2 nm.

Ils ont constaté que la rotation augmente avec la température et que l'angle de rotation varie d'un grain à l'autre. Ils pensent que quelques grains sont probablement dans un environnement local où une rotation considérable résulte d'une déformation avantageuse de l'échantillon qui réduit la contrainte. Les autres grains subissent une rotation hasardeuse qui dépend des petites déformations qui ont lieu dans les joints de grains.

8. Émission de dislocations par les joints de grains

Le mécanisme d'émission de dislocations a été suggéré par Li (1963). Li avait suggéré que les joints de grains agissent comme des sources de dislocations en proposant un modèle basé sur le champ de contraintes localisé à leurs proximités. Ce modèle a permis de découvrir le mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains, ce qui fût aussi observé expérimentalement par Murr et Venkatesh (1978) et par Murr (1981). Li et Chou (1970) prédisent que la densité totale des sources de dislocations dans les joints de grains augmente avec leur la fraction volumique. Wilson (1967) ainsi que Bernstein et Rath (1972) ont fait, à l'aide de microscopes à transmission d'électrons, des observations directes de « ledges » dans les joints de grains de nombreux métaux et alliages. Pour Bishop et Chalmers (1968) les «ledges» font partie des propriétés intrinsèques de la structure même des joints de grains. Dans la suite de ce manuscrit on remplacera le mot « ledges » par le mot « marches ».

Derlet et al. (2003) ont fait des travaux des simulations de dynamique moléculaire traitant le mécanisme responsable de l'émission des dislocations partielles par les joints de grains dans les matériaux nanocristallins. Ils ont remarqué que les joints de grains des nanocristaux de cuivre et de nickel, d'une taille de grains moyenne égale à 12 nm, émettent une dislocation partielle durant la déformation.

Warner et al. (2006) ont fait des simulations sur modèle quasi continu (éléments finis et dynamique moléculaire) qui montrent que la déformation intragranulaire par les émissions partielles de dislocation explique seulement une partie de la déformation macroscopique, surtout pour des tailles de grains voisines de 10 nm, où d'après Schiotz et al., (1998) ainsi que Legros et al. (2000) il n'y a quasiment aucune dislocation intragranulaire.

Sansoz et Molinari (2004), Sansoz et Molinari (2005), Spearot et al. (2005) ainsi que Warner et al., (2006) ont utilisé la simulation de dynamique moléculaire pour modéliser la nucléation des dislocations partielles des interfaces dans les métaux de structure CFC en utilisant un bicristal. Les simulations en traction de Spearot et al. (2006) ont montré que l'émission d'une boucle complète de dislocation par l'interface génère une marche localisée à la source de dislocation. Ces simulations révèlent aussi que les joints de grains émettent des dislocations uniquement sur les systèmes favorables de glissement comme dans le cas du glissement des dislocations dans les cœurs de grains.

Sansoz et Molinari (2005) ont procédé à des simulations de dynamique moléculaire du modèle quasi continu developpé par Tadmor et al. (1996) et par Shenoy et al. (1999). Les résultats révèlent l'existence d'un réarrangement d'atomes qui se produit avant l'émission de dislocations dans le cas où une contrainte de cisaillement pure est appliquée à la source et où les joints de grains sont constitués d'unités structurelles de type E.

Dans les simulations de Warner et al. (2006), le cœur de grain suit un modèle de plasticité cristalline inspirée des équations d'Anand et Kothari (1996) et dont le taux de glissement plastique utilise la loi developpée par Asaro et Needleman (1985). L'interface obéit à une loi cohésive donnant la contrainte adhésive en fonction de la distance de séparation (Rice, 1992 ; Nguyen et Ortiz, 2002). Ces simulations ont montré que le comportement en cisaillement du joint de grains suit un mécanisme du type stick-slip. Ce mécanisme fera l'objet d'une étude très détaillée au chapitre VI de ce manuscrit.

Les simulations de Warner et al. (2006) ont été faites pour un déplacement critique de 1 nm et sous une contrainte critique de 2.4 GPa, valeur suggérée par Rice et Beltz (1994). Warner et al. (2006) ont remarqué que lors du glissement des joints de grains, ces derniers sont le siège de réarrangement des sites atomiques provoquant ainsi la nucléation de dislocations partielles traversant le grain et laissant derrière elles un défaut d'empilement (stacking fault).

Dans une autre simulation de dynamique moléculaire sur un modèle quasi continu, Sansoz et Molinari (2006) ont testé la structure de joint de grains en cisaillement en utilisant des grains de tailles allant de 4,4 à 25 nm. Le cisaillement à 25 nm sur un bicristal de type $\Sigma 9$ à 4,5% de la contrainte est représenté dans figure II-43 où on peut voir qu'une dislocation partielle était nucléée au joint de grains et propagée à l'intérieur du grain. Le processus de cette nucléation a été précédé par un réarrangement atomique dans l'interface à une déformation de 2,5% et une contrainte de 1,30 GPa. Ce processus a causé le glissement avant la nucléation partielle de dislocation.

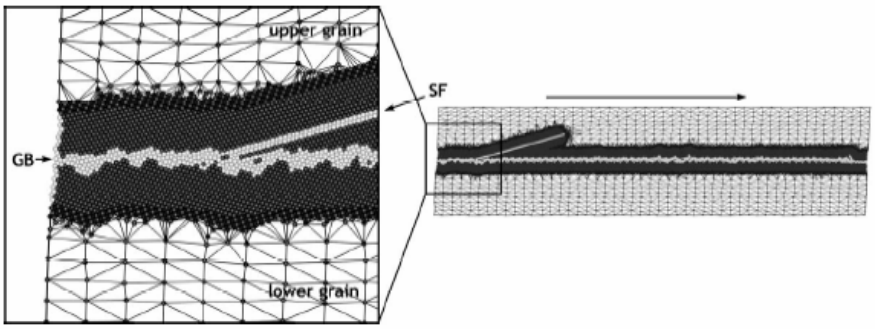


Figure II-43: Déformation d'un bicristal de 25 nm et nucléation d'une dislocation au joint de grain (Sansoz et Molinari, 2006)

En conclusion, les simulations de dynamique moléculaire et les calculs à l'échelle atomique jouent deux rôles très importants: elles suggèrent la nature des lois qui s'approchent de la réalité physique du phénomène simulé et elles permettent d'évaluer les suppositions et les hypothèses faites quant aux comportements des matériaux à l'échelle nanométrique.

9. Superplasticité et ductilité

La réduction de la taille de grains est également de nature à induire un comportement superplastique, c'est-à-dire des déformations sans rupture de l'ordre de 100%, voire 1000%. Lors des tests sur un nanotube de carbone, Huang et al. (2006) ont réussi à le déformer à haute température en faisant passer sa longueur de 24 nm à 91 nm et son diamètre de 12 nm à 0,8 nm avant la rupture. Ils en ont déduit que les nanotubes de carbone peuvent exhiber un comportement superplastique puisqu'ils sont devenus 280% plus longs et 15 fois plus étroits avant la rupture.

Ma (2000) a testé le fer nanocristallin en compression à la température ambiante, à une vitesse de déformation égale à $10^{-4} s^{-1}$. La figure II-44 montre un comportement superplastique pour un diamètre de grain égal à 80 nm puisque la limite élastique de ce fer nanocristallin est environ égale à 2,4 GPa soit approximativement cinq fois celle du fer conventionnel dont la taille de grains est égale à 25 μm environ.

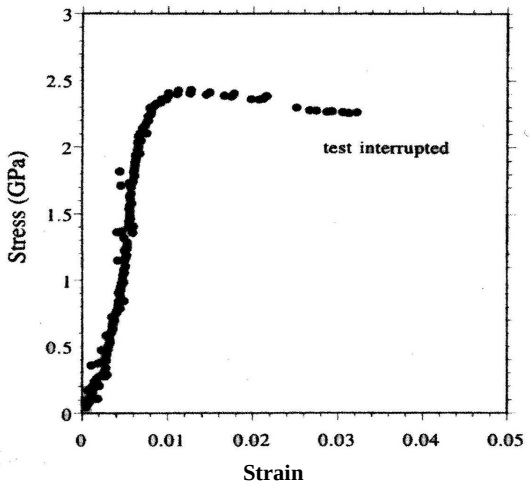
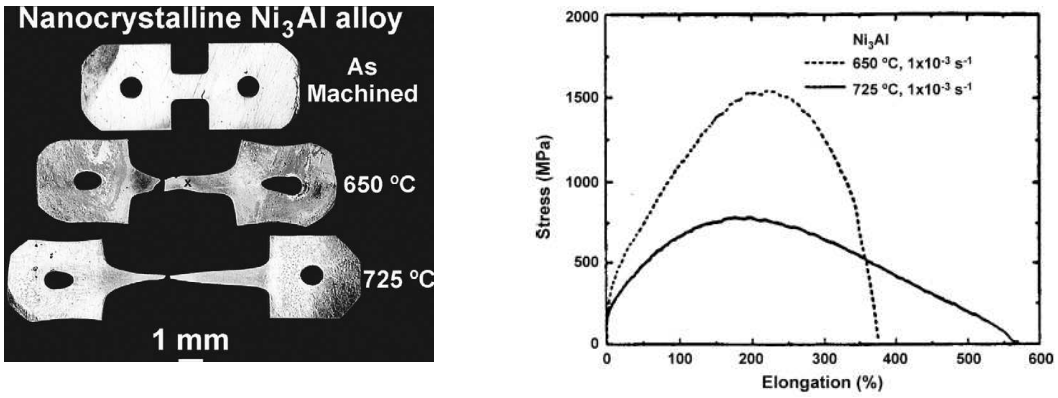


Figure II-44: Courbe de compression à la température ambiante du fer nanométrique dense, d=80 nm (Ma, 2000)

Valiev et al. (2006) ont mis en évidence le comportement superplastique d'un alliage nanocristallin Ni_3Al à base du nickel et d'aluminium produit par le procédé HPT.

A 650°C, l'échantillon de cet alliage s'est allongé de 390% et à 725°C on a un allongement de 560%. Dans les deux cas, cet alliage exhibe un comportement superplastique et une bonne ductilité avec un maximum de la contrainte d'écoulement jamais atteint pour l'alliage Ni_3Al qui passe de 0.9GPa à 1.5GPa selon le cas (figureII-45b). Comme le montre cette étude, le comportement superplastique ne se manifeste pas uniquement dans les matériaux nanocristallins purs comme le confirme Ma (2000), mais aussi dans les alliages à structure nanométrique. Cette propriété mécanique intéressante a été exploitée afin de développer une technologie de fabrication de tiges d'une longueur assez grande à base de titane nanostructuré possédant des propriétés mécaniques remarquables.

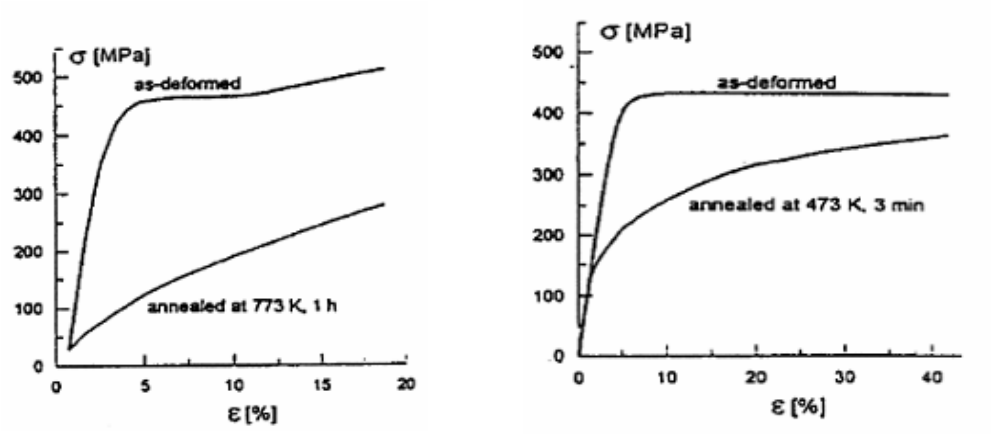


(a) **(b)**

Figure II-45 : (a)- Apparence des échantillons du Ni_3Al avant et après la déformation (b)- Variation de la contrainte d'écoulement en fonction de l'élongation à 1.E-3/s

(Valiev et al., 2000)

Dans une autre étude antérieure, Valiev et al. (2000) ont examiné la limite élastique du cuivre à grains ultrafins d'une taille variant entre 200 et 300 nm. Ils ont constaté qu'elle augmente considérablement, jusqu'à environ 400 MPa, par rapport à celle du cuivre classique recuit qui est environ égale à 35 MPa. Le cuivre à grains ultrafins conserve une bonne ductilité malgré un taux d'écrouissage moindre que celui du cuivre classique (figure II-46a). Valiev et al. (2000) obtiennent une courbe de compression qui change fortement après un court recuit de 3 min à 473K, ce qui n'entraîne pas de croissance de grains notable, mais diminue les contraintes internes et élimine des défauts aux joints de grains (figure II-46b)

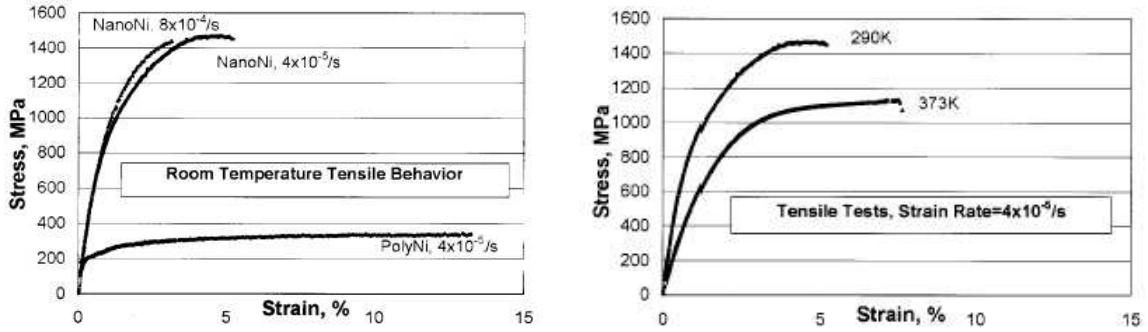


(a) **(b)**

Figure II-46 : Courbes de traction du cuivre à grains ultrafins bruts recuits (a) pendant 1h à 773K, (b) pendant 3 min à 473K (Valiev et al., 2000)

Ces auteurs prédisent par ces résultats que les propriétés mécaniques dépendent non seulement de la taille des grains, mais aussi de la nature des joints et de leurs défauts.

D'après Yin et al. (2001), la limite élastique en traction à 0,2% du nickel nanocristallin à 30 nm passe à 1 GPa à la température ambiante alors qu'elle est de 300 MPa pour le nickel à taille de grains conventionnelle (figure II-47a).



(a) **(b)**

Figure II-47 : Courbe contrainte-déformation du nickel nanocristallin (a) en fonction de la vitesse de déformation et à température ambiante (b) en fonction de la température (Yin et al., 2001)

La ductilité est fortement diminuée, car le nickel nanocristallin ne se déforme que de 4% à la rupture pour une vitesse de déformation de 4.10^{-5} s^{-1}. Quand l'essai de traction s'effectue à 373K, la limite élastique diminue de 25% (figure II-47b).

Wang et al. (1997) ont étudié le mécanisme de déformations des matériaux nanocristallins à température ambiante. Ils ont effectué des essais de traction et du fluage sur le nickel nanocristallin élaboré par la technique d'électrodéposition avec des tailles moyennes de grains allant de 6 à 40 nm (figure II-48).

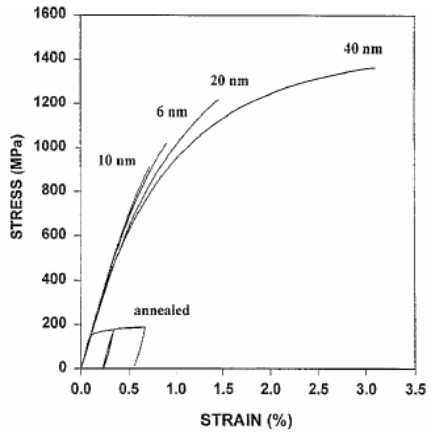


Figure II-48 : Courbe contrainte déformation à partir d'un test en traction sur le nickel nanocristallin et polycristallin recuit pendant 2h à 540°C (Wang et al., 1997)

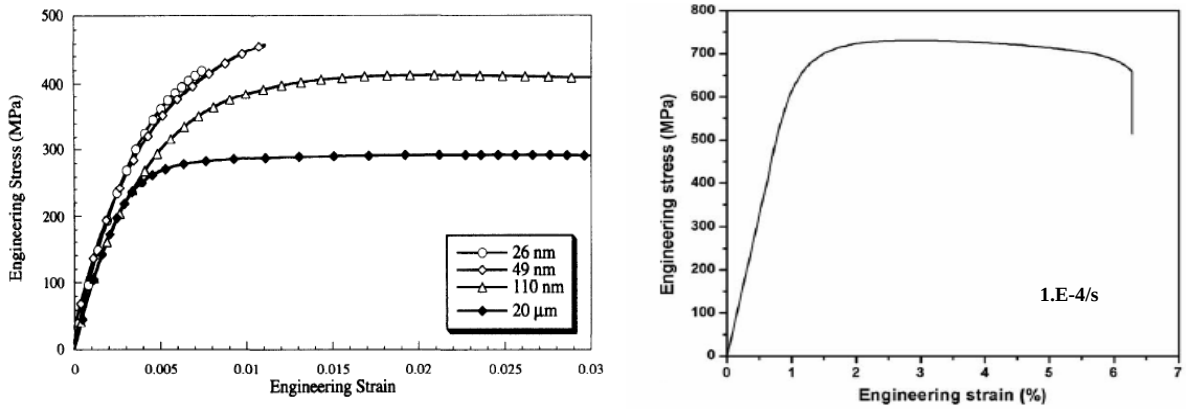
La courbe obtenue montre une résistance élevée d'environ 900 MPa pour d=10 nm, mais une ductilité qui diminue quand la taille des grains moyenne diminue de 40 nm à 10 nm. Une amélioration de la ductilité semble se produire pour d=6 nm, en accord avec la pente de Hall-Petch négative pour $d < 10$ nm (figure II-48). Koch et al. (1999) concluent dans leurs travaux que les matériaux nanostructurés monophasés sont résistants, mais ont une faible ductilité en traction pour des tailles de grains inférieures à 25 nm.

Han et al. (2006) ont fait des tests sur un alliage à base d'aluminium nanocristallin. Ces auteurs ont constaté que sa ductilité augmente lorsque la vitesse de déformation diminue. Ce résultat est attribué à l'effet du vieillissement dynamique de contrainte ou à l'effet de Portevin-Le-Chatelier, qui est provoqué par les interactions entre les dislocations et les atomes.

Tellkamp et Lavernia (1999) ont fait des essais sur un alliage d'aluminium commercial de type 5083 avec 4,4% de Mg, 0,7% de Mn, 0,15% de Cr dont la taille moyenne des grains varie de 25 à 35 nm. La limite d'écoulement passe de 124 MPa pour l'alliage classique à 334 MPa pour l'alliage nanocristallin, alors que la résistance passe de 276 MPa à 462 MPa avec des déformations à la rupture respectives de 16% et 8%. Ces valeurs sont respectivement 269 MPa et 345 MPa. Tellkamp et Lavernia (1999) suggèrent sans démonstration que ces performances sont dues au glissement intergranulaire.

Cheng et al. (2005) ont prouvé que les procédés de fabrication peuvent avoir une influence sur les réponses des échantillons en constatant que les échantillons de cuivre produits par broyage à boulle exhibent une plus forte ductilité que ceux produits par condensation de gaz inerte et par compactage à chaud par Sanders et al. (1997).

Dans les travaux de Sanders et al. (1997), la limite d'élasticité est égale à 365MPa pour une déformation maximale à la rupture égale à 3% lorsque la taille de grains est égale à 26 nm (figure II-49a). Cheng et al. [197] ont trouvé une limite d'élasticité égale à 688 MPa et une ductilité de 12%, largement supérieure à celle de Sanders (figure II-49b). Selon Sanders et al. (1997), la faible ductilité des échantillons de cuivre nanocristallins qu'ils ont élaborés est probablement due aux impuretés et aux défauts de porosité qui se logent majoritairement dans les joints de grains et les lignes triples.



(a) **(b)**

Figure II-49 : Essai de traction sur des échantillons de Cu

(a)-à différentes tailles de grains (Sanders et al., 1997)

(b)-à température ambiante et d=54 nm (Cheng et al., 2005)

II-3. Diffusion et glissement des joints de grains

1. Phénomène de diffusion

Il existe deux mécanismes de transport de matière : la convection qui met en jeu le déplacement d'un ensemble d'atomes et la diffusion qui correspond à une succession de déplacements élémentaires d'atomes dans la structure.

Les phénomènes de diffusion à l'état solide correspondent à des sauts effectués par les atomes dans les défauts du cristal sous l'effet de l'agitation thermique. Les mécanismes de diffusion mis en jeu dans un cristal dépendent de la nature du cristal et de la nature de l'espèce diffusante. Cependant, dans un cristal, on peut distinguer quatre types de défauts:

Le premier type concerne le réseau cristallin où des noeuds inoccupés du réseau forment des lacunes (vacancies) qui constituent un type de défaut ponctuel très important car elles facilitent le déplacement des atomes du cristal. Ce phénomène est appelé diffusion. Elle résulte des permutations successives entre une lacune et un atome voisin qui se déplace pour la combler comme l'illustre la figure II-50. Le mécanisme lacunaire correspond donc à l'occupation d'une lacune ou vacance, désignée par la lettre (L), laissée par un atome du réseau cristallin qui peut, lui aussi se mouvoir en laissant des lacunes.

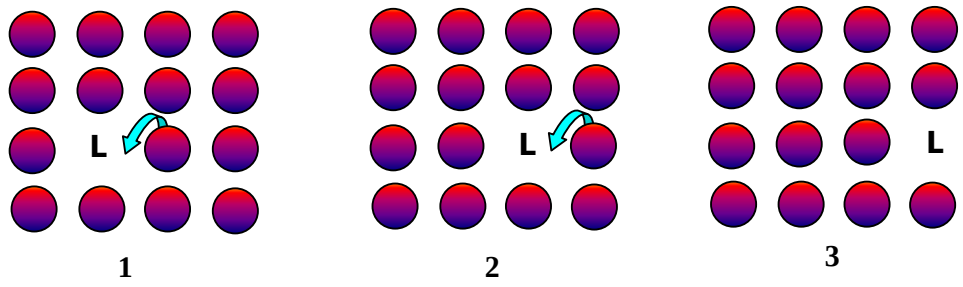


Figure II-50: Migration d'une lacune vers la surface par déplacements successifs d'atomes.

Pour le deuxième type de défaut ponctuel, il s'agit de la présence d'un atome interstitiel dans une rangée atomique qui comporte un atome de plus que les autres rangées (Figure II-51)

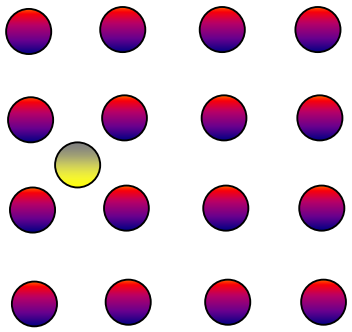


Figure II-51 : Atome interstitiel dans un réseau

Les schémas des figures précédentes ne donnent qu'une représentation incomplète des défauts ponctuels considérés car les imperfections correspondantes ne se limitent pas à une rangée atomique ou à un plan mais se font ressentir dans les plans voisins et affectent ainsi un certain volume. Chaque atome interstitiel en particulier provoque une déformation du réseau dans son voisinage.

Une déformation analogue, mais de moindre importance, est causée par deux autres types de défauts ponctuels. Le premier consiste en la présence d'un atome étranger substitué à un atome du métal considéré (atome de substitution) ; le deuxième est plus complexe car il est constitué par l'accumulation de deux défauts, par exemple lacune + atome interstitiel.

En général et dans le cas de la diffusion lacunaire, la diffusion de matière dans un sens entraîne la diffusion de vide (lacune) dans l'autre, cela provoque la déformation de la matière : c'est l'effet Kirkendall.

Notons que la variation de la température peut donner à ces lacunes un nouvel état d'équilibre et que les atomes constituant le cristal peuvent eux-mêmes diffuser : on parlera alors d'autodiffusion.

2. Fluage-diffusion

La déformation d'un matériau induite pendant le maintien constant de la température et de la contrainte est appelée fluage. C'est un phénomène thermiquement activé et la déformation qui en résulte dépend du temps.

Dans le fluage diffusion, on admet que les mouvements des dislocations n'interviennent plus et que la déformation est essentiellement due à un transport de matière par diffusion d'une face à l'autre de chaque grain. Dans le cas de comportements en fluage, les mécanismes basés sur la diffusion de lacune, et ceux basés sur le mouvement de corps solide des grains sont actifs sous des conditions de déformations, de contrainte, de température et aussi de la taille de grains. En effet, le phénomène de fluage est d'une grande importance pour les nanomatériaux dont la taille des grains est inférieure à 100nm. Les joints de grains, régions où le réseau cristallin est particulièrement perturbé, jouent un rôle important dans les phénomènes de diffusion, en particulier dans le domaine $0,3T_f$ - $0,5T_f$ où T_f est la température de fusion.

Le principe de la diffusion est basé sur le déplacement d'un atome par sauts élémentaires vers une autre position d'équilibre. Dans un matériau cristallin, les directions et les longueurs de sauts sont bien définies. Chaque saut peut être effectué vers les sites premiers voisins à condition que l'on ait une lacune. La probabilité d'avoir ce type de défaut ponctuel est égale à la concentration de lacunes donnée par :

$$C_{lacunes} = exp(-G/kT) \qquad \text{II-9}$$

où G ,T et k sont respectivement l'enthalpie libre de formation d'une lacune, la température en Kelvin et la constante de Boltzmann.

2.1. Loi de Fick

Avant d'évoquer le principe de la diffusion de Coble et de Nabarro-Herring, on va rappeler la première loi de Fick. Cette loi considère que le flux de diffusion $\vec{j}$ est

proportionnel au gradient de la concentration qui entraîne un flux de matière. Elle est donnée par l'équation suivante:

$$\vec{j}_i = -D_i.\vec{\nabla}(C_i) \qquad \text{II-10}$$

où C_i est la concentration de l'espèce diffusante, D_i est le coefficient de diffusion qui suit la loi d'Arrhénius selon:

$$D_i = D_0.exp(-G_m / kT) \qquad \text{II-11}$$

où G_m est la barrière d'énergie que l'atome doit franchir pour passer d'une position d'équilibre à une autre, cette valeur représente l'enthalpie libre de migration d'un atome ou d'une lacune et D_0 est une constante. Le signe (-) dans l'expression (II-10) indique que le flux va des endroits les plus concentrés vers les moins concentrés.

2.2. Diffusion de Coble et de Nabarro-Herring

On distingue trois types de mécanismes de fluage pouvant jouer un rôle important dans le processus de déformation qu'on va présenter dans la première partie de cette étude :
Le fluage de Coble (1963), le fluage de Nabarro (1948), Herring (1950) et le fluage lié aux lignes triples proposé par Wang et al. (1995). Selon Nabarro (1948), la concentration de lacunes à l'équilibre doit être différente selon l'orientation de la surface d'un grain par rapport à la contrainte imposée. Un processus de diffusion doit intervenir entre les différentes faces du grain. Cette théorie a été développée par Herring (1950) puis par Coble (1963).

Le fluage de Coble (indice co) correspond au transport de la matière le long des joints de grains (boundary diffusion), alors que le fluage de Nabarro-Herring (indice nh) correspond à un transport de matière à travers les réseaux cristallins constituant le grain (lattice diffusion). Les expressions des vitesses de déformations de ces deux mécanismes s'écrivent :

$$\dot{\varepsilon}_{co} = 14\pi \frac{\Omega}{k_B T} \frac{\delta D_{jg}}{d^3} \sigma \qquad \text{II-12}$$

et

$$\dot{\varepsilon}_{NH} = 14 \frac{\Omega}{k_B T} \frac{D_{cg}}{d^2} \sigma \qquad \text{II-13}$$

où $\dot{\varepsilon}_{co}$ et $\dot{\varepsilon}_{nh}$ sont les vitesses de déformations, σ est la contrainte appliquée, Ω est le volume atomique, δ est l'épaisseur du joint de grains, D_{jg} et D_{cg} sont respectivement les coefficients de diffusion aux joints de grains et dans le cœur de grain, T est la température, d est le diamètre de grain et k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1{,}38.10^{-23}$ J·K^{-1}).

À partir des expressions précédentes du fluage diffusion, on voit que plus la taille de grains d est petite, plus la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ est grande. En effet $\dot{\varepsilon}$ est inversement proportionnelle à d^2 pour le fluage diffusion en volume, et à d^3 pour le fluage diffusion dans les joints de grains, et elle dépend aussi de l'énergie d'activation qui est plus faible pour la diffusion le long des joints de grains (Coble) que pour la diffusion en volume.

2.3. Diffusion dans les lignes triples

Wang et al. (1995) ont proposé un troisième type de diffusion, localisé aux lignes triples. Ce mécanisme jouerait un rôle important dans les nanomatériaux dont la taille de grains est inférieure à 10nm. L'expression de la diffusion au niveau des lignes triples est donnée par :

$$\dot{\varepsilon}_{tj} = A_{tj} \frac{\Omega}{k_B T} \frac{\delta^2 D_{jg}}{d^4} \sigma \qquad \text{II-14}$$

A_{tj} est un facteur numérique dépendant de la géométrie des lignes triples et des conditions aux limites, D_{tj} est le facteur de diffusion atomique le long des lignes triples, δ est l'épaisseur du joint de grains effective.

2.4. Expression générale de la diffusion

Frost et Ashby (1982) ont quantifié tous les mécanismes de fluage par une relation mathématique phénoménologique donnant la vitesse de déformation stationnaire des solides polycristallins qui varie généralement en fonction de la température absolue et de la taille de grains :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\frac{\mu b}{kT}\left(\frac{b}{d}\right)^{p}\left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^{n} D_{o}\exp\left(-G/RT\right) \qquad \text{II-15}$$

où A est une constante, D_0 est le facteur de fréquence qui est égal au coefficient de diffusion quand la température T est infinie, G est l'énergie d'activation, R est la constante molaire des gaz, p et n sont des exposants relatifs à la taille des grains et à la contrainte respectivement. Lorsque n=1 et p=2, on a le fluage de Nabarro-Herring, alors que pour n=1 et p=3, on a le fluage de Coble.

3. Mécanisme de diffusion dans le grain et dans le joint de grains

Le fluage de Coble et de Nabarro-Herring est basé sur la diffusion de lacunes le long de chemins préférentiels. On imagine le cas idéal d'un grain cubique entouré de six joints de grains soumis à une traction selon l'axe vertical et une compression selon l'axe horizontal (figure II-52):

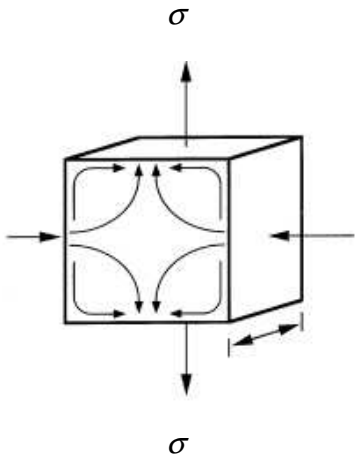


Figure II-52 : Schématisation de la diffusion dans le grain et le joint de grains

Le fluage de Nabarro Herring correspond à la diffusion des lacunes traversant les grains et engendrant une déformation du cristal à l'échelle macroscopique, alors que dans le fluage de Coble, les lacunes se déplacent dans la zone intergranulaire. Le nombre de lacunes localisées horizontalement dans le joint de grains doit augmenter alors que le nombre de lacunes localisées verticalement baisse. Cela prouve qu'il y a bien transport de matières dans le grain (Nabarro-Herring) ou le long des joints de grains (Coble). Ces deux mécanismes peuvent aussi être schématisés par les figures suivantes:

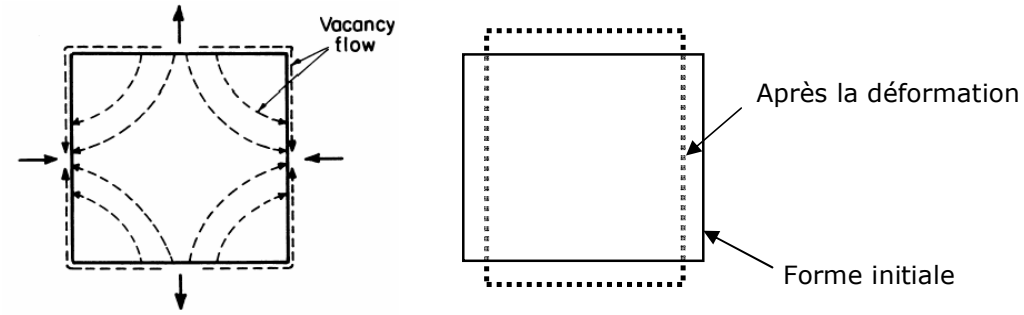


Figure II-53 : Illustration du fluage par diffusion selon Coble et Nabarro–Herring

Il y a écoulement de la matière (mass flow) de la région compressée vers la région ayant subi la traction par un flux opposé de lacune (vacancy flow). La contrainte appliquée crée un travail et baisse l'énergie totale du système. Il s'agit d'un mode de déformation non dislocationnelle. Le fluage étudié est du type newtonien puisque $\dot{\varepsilon}$ est proportionnelle à σ.

Dans les nanomatériaux, le fluage de Nabarro-Herring ne semble pas jouer un rôle dans la déformation selon Kim et al. (2005). Par contre le fluage de Coble aurait un rôle important quand la taille des grains s'étale de 100 nm à 10 nm.

D'après F.A Mohamed et Li (2001), le fluage de Nabarro-Herring et le fluage de Coble sont deux mécanismes indépendants. Par conséquent, le processus le plus rapide contrôlera le comportement. Le fluage de Coble devrait prédominer sur le fluage de Nabarro-Herring quand la condition suivante est satisfaite :

$$\left(\frac{b}{d}\right)\frac{D_{jg}}{D_{cg}} > \frac{A_{co}}{A_{NH}} \qquad \text{II-16}$$

où b est le vecteur de Burgers, d est la taille moyenne du grain, D_{jg} et D_{cg} sont respectivement les coefficients de diffusions aux joints de grains et dans le cœur de grain, A_{co} est une grandeur sans dimension approximativement égale à 66.

On peut aussi expliquer cela en supposant que les joints de grains ont des orientations différentes dans un polycristal. Si la désorientation est importante, seuls restent à l'interface les atomes dont la position est commune aux réseaux des deux cristaux.

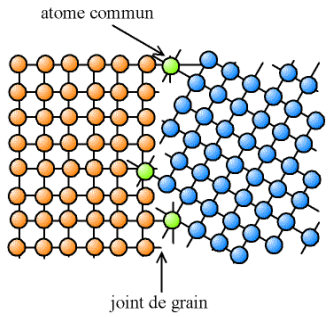


Figure II-54 : Joint de grande désorientation. Atomes communs aux deux réseaux

Il en résulte que :

- il y a plus d'espaces vides dans le joint de grains que dans l'ensemble du cristal ;
- les atomes du joint de grains ont moins de voisins qu'au sein du cristal.

Par conséquent, la diffusion est plus rapide dans les joints de grains, puisqu'il y a plus de place pour circuler. De même que pour les surfaces libres, l'énergie des atomes des joints de grains est plus importante que celle des atomes des grains, et donc des impuretés vont pouvoir se lier aux joints de grains.

4. Glissement des joints de grains

Le mécanisme de glissement des joints de grains se manifeste dans les matériaux nanocristallins. Conrad et Narayan (2000) ont estimé que la taille de grains critique à partir de laquelle il y a glissement du joint de grains est comprise entre 10 nm et 50 nm. Lors des essais de traction sur un échantillon de Ni nanocristallin, Kumar et al., (2003) ont constaté qu' à partir de 10nm l'activité des dislocations cesse et la déformation est dominée par le glissement des joints de grains.

Shimokawa et al. (2005) ont fait une étude qui montre l'évolution de la taille de grains en fonction de la résistance mécanique à la déformation intragranulaire et intergranulaire (figure II-55). La courbe à trait continu représente la résistance à la déformation par le mouvement de dislocations (intragranulaire). Cette résistance augmente lorsque la taille de grains diminue car le libre parcours moyen diminue aussi et l'empilement de dislocations provoquant le transfert de la déformation au grain voisin devient difficile. La courbe à trait interrompu représente la résistance à la déformation intergranulaire par le glissement du joint de grains, la migration et la diffusion .On constate une diminution de la résistance lorsque la taille de grains diminue car l'épaisseur du joint de grains et sa fraction volumique deviennent importantes. La région où les deux courbes se croisent devrait correspondre à la taille de grains optimale critique où les différents mécanismes se valent.

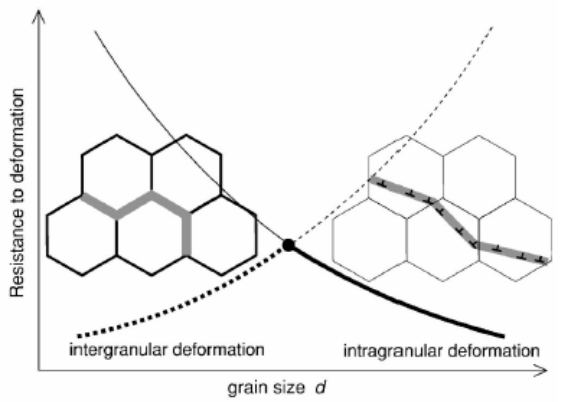


Figure II-55: évolution de la résistance mécanique à la déformation intergranulaire et intragranulaire en fonction de la taille de grains
(Shimokawa et al., 2005)

On analysera au chapitre VI le modèle proposé par Fu et al. (2001) qui est basé sur celui de Raj et Ashby (1971), où le glissement du joint de grains est accommodé par la diffusion dans les lignes triples.

Warner et al. (2006) ont constaté lors d'une simulation par dynamique moléculaire que le glissement du joint de grains se produit à des niveaux de contraintes relativement élevées entre 1,4 et 2,1GPa à 0 K et que dans certains cas, le réarrangement des atomes dans le joint de grains a été accompagné de l'émission partielle de dislocation et dans d'autres cas l'accommodation plastique était seulement due à la migration des joints de grains. Le chapitre VI sera consacré à une étude plus détaillée de ce mécanisme.

Dans les matériaux à taille de grains conventionnelle, le glissement des joints de grains peut être accompagné par des mécanismes de diffusion de lacunes inter cristallines ou intra cristallines, il s'agit d'un mécanisme connu sous le nom de glissement de Lifschitz qui correspond au glissement des joints de grains accommodé par la diffusion inter cristalline.

5. Modèle des interfaces collées

Le chapitre IV sera en partie consacré au problème des interfaces puisqu'il portera sur le glissement des joints de grains et fera intervenir l'interface grain/joint de grains qui sera imparfaite. Nous rappellerons ici quelques généralités concernant les interfaces.

En effet, le modèle des interfaces collées ou cohésives a été proposé par Barrenblatt (1959) et étendu au modèle de rupture ductile par Dugdale (1959) et aux matériaux quasi fragiles par Hillerborg (1976).

Dans ce modèle, on utilise les outils de la micromécanique et de la tribologie car on doit considérer tous les mécanismes possibles qui causent la déformation et la séparation des interfaces ou encore la rupture. On tient compte de la nature des contacts des zones et des frottements. La formulation basée sur ce modèle permet d'étudier non seulement les interfaces collées mais également leur séparation et leur décohésion.

Dans les matériaux composites, les interfaces peuvent être modélisées de diverses manières; à l'aide de ressorts ou d'éléments finis en contact par exemple. Le concept de base des modèles des interfaces collées est illustré dans la figure II-56:

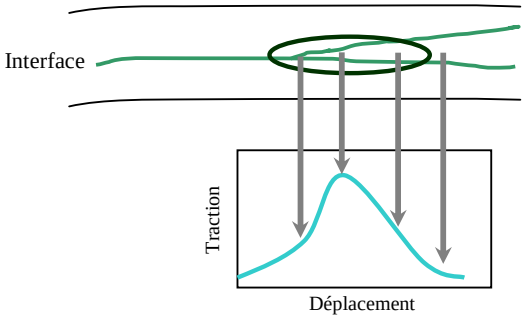


Figure II-56: Courbe traction-déplacement d'un modèle des zones cohésives

La zone de rupture est en particulier modélisée par ce modèle. On peut clairement décrire le déplacement des zones collées ou cohésives en fonction d'une traction ou d'un cisaillement. C'est justement l'un des avantages de cette méthode puisqu'on peut spécifier l'ampleur et donc la longueur de la zone de rupture ainsi que la nature et la répartition de la contrainte. L'aire de la courbe déplacement-traction représente l'énergie nécessaire pour la rupture. Lorsque la décohésion augmente à l'interface, la traction atteint une valeur maximale et ensuite diminue voire s'annule permettant une décohésion totale de l'interface.

Pour modéliser la décohésion d'une interface, Needleman (1987) a introduit une méthode phénoménologique qui relie le vecteur contrainte T au vecteur saut de déplacement u à travers la surface de séparation à l'aide d'un potentiel de séparation Φ définie par:

$$T = -\frac{\partial \Phi}{\partial u} \qquad \text{II-17}$$

Généralement, le potentiel de séparation d'interface prend en considération la traction normale T_n et la traction tangentielle T_t le long de l'interface définie par:

$$T_n = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_n} \quad ; \quad T_t = -\frac{\partial \Phi}{\partial u_t} \qquad \text{II-18}$$

où u_n et u_t représentent les vecteurs du saut de déplacement normale et tangentiel à la surface de séparation. Il faut rappeler que dans le modèle de séparation cohésive d'interface de Needleman (1987), les potentiels sont limités aux matériaux fragiles où la rupture par clivage est le mode dominant. Par conséquent, les modèles de séparation d'interface dans les matériaux ductiles différeraient des réponses obtenues par Needleman (1987) données par la figure II-57.

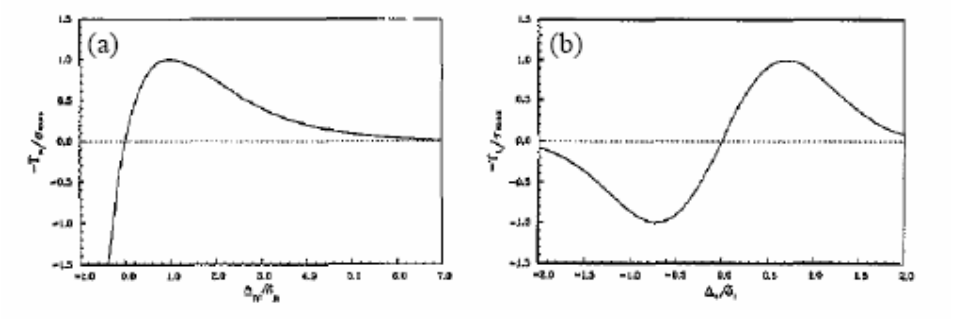


Figure II-57 : Allure des potentiels de séparation d'interface
(a) selon la normale, (b) selon la tangente (Needleman, 1987)

Les potentiels de séparation des interfaces ne donnent pas d'indication sur les effets non locaux qui peuvent avoir lieu à petite échelle ou sur les mécanismes dissipatifs qui d'après Needleman (1992) et Ortiz et Pandolfi (1999), exigent l'utilisation des variables supplémentaires afin de définir l'état interne du système pendant la déformation. Arata et Needleman (1998); Wei et Hutchinson (1999) ont étudié le rôle de la plasticité à proximité de l'interface avec un potentiel de séparation élastique.

Klein et al. (2003) et Hao et al. (2003) ont fait l'extension de la séparation des interfaces aux cas ductiles en développant un modèle tenant compte des mécanismes de dislocations. Hao et al. (2003) expliquent l'effet de la nucléation de dislocation à l'interface à travers la relation normale de séparation. En se basant sur des hypothèses de mécanique quantique, le modèle de Hao et al., (2003) détermine aussi l'énergie des défauts d'empilements

et l'énergie de rupture à la surface. Dans le modèle quasi continu (éléments finis et dynamique moléculaire) de Warner et al. (2006), le glissement des joints de grains suit une loi de frottement cohésive.

Tvergaard et Hutchinson (1992); Ortiz et Pandolfi (1999) ont adopté une forme bilinéaire ou linéaire par morceaux afin d'évaluer le potentiel de séparation d'interface (figure II-58a). Une fonction exponentielle est souvent choisie pour modéliser la séparation d'interface normale; comme montré dans la figure II-57a et II-58c.

L'implémentation en code d'éléments finis de la méthode des interfaces collées permet de simuler numériquement l'initiation et la croissance et la décohésion de l'interface. Cette méthode constitue une bonne approximation de la relation traction-déplacement comme le montre les travaux de Needleman (1990), Tvergaard et Hutchinson (1992), Xu et Needleman (1994), Costanzo et Allen (1995), Camacho et Ortiz (1996), Klein et Gao (1998), Hutchinson et Evans (2000), René de Borst et al. (2006) et Yamakov et al. (2006).

Les courbes de la figure II-58 illustrent les modèles d'interfaces collées généralement utilisées.

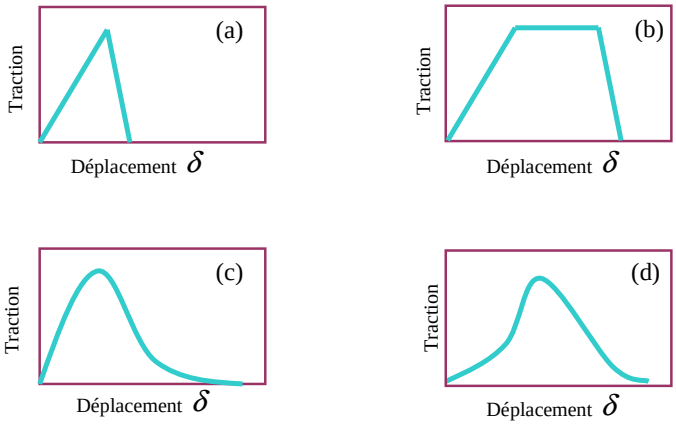


Figure II-58: modèles de zones cohésives généralement utilisés:
(a)-modèle bilinéaire, (b)-modèle trapézoïdal
(c)-modèle exponentiel, (c)-modèle polynomial

Chapitre III

Etude de quelques modèles

Dans cette partie, nous allons examiner quelques études et travaux dont les auteurs ont tenté d'expliquer le comportement inverse de la loi de Hall Petch dans des nanomatériaux. Il ne s'agit pas d'établir une liste exhaustive des modèles ayant été développés jusqu'alors, seuls quelques uns, notamment les plus souvent cités dans la littérature seront présentés dans ce chapitre.

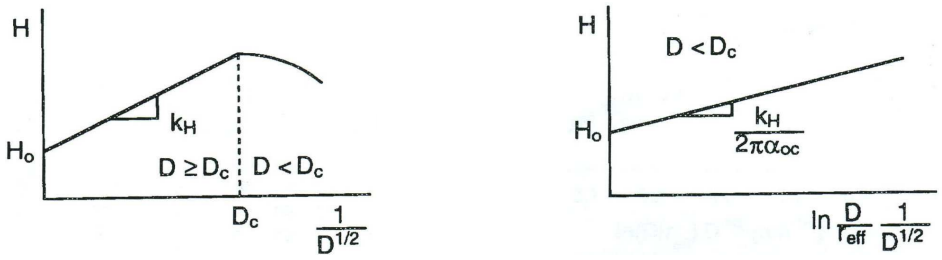
Une discussion approfondie du fondement de ces hypothèses sera présentée et détaillée dans la suite de ce manuscrit.

---

1. Modèle de Scattergood et Koch

Pour expliquer la déviation de Hall Petch, Scattergood et Koch (1992) ont proposé un modèle basé sur la tension de ligne linéaire des dislocations dépendant de la taille des grains combinée à un renforcement du réseau des dislocations.

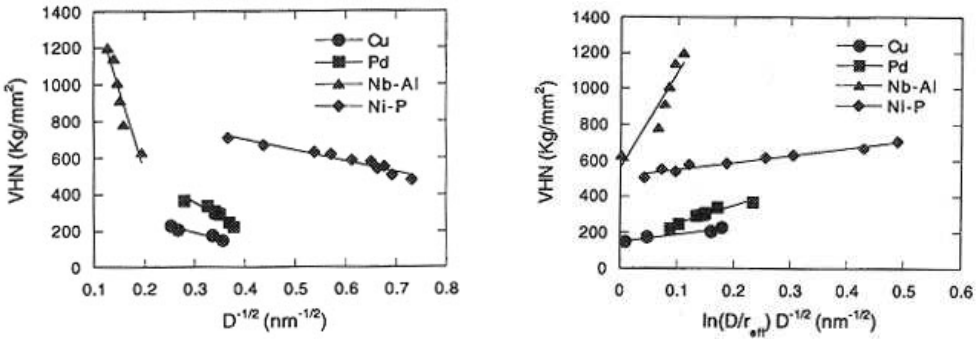
Scattergood et Koch ont obtenu deux équations, l'une valable dans le cas d'un durcissement $D \geq D_{C,}$ où la résistance mécanique est contrôlée par la coupure du réseau des dislocations et l'autre dans le cas d'un adoucissement $D \langle D_C$, où la résistance mécanique sera contrôlée par le contournement d'Orowan du réseau de dislocations. D_C étant la taille de grain critique.



(a) **(b)**

Figure III-1 :(a) courbe montrant l'inversion de la pente de Hall Petch
(b) Pente de Hall Petch modifiée (Scattergood et Koch, 1992)

La courbe III-1a montre l'effet inverse de Hall Petch avec une pente négative et la courbe III-1b montre la pente de Hall Petch modifiée quand la taille de grains est inférieure à une taille critique ($D \langle D_C$). Scattergood et Koch ont obtenu les courbes données par la figure III-2 dans le cas d'un adoucissement pour différents matériaux.



(a) **(b)**

Figure III-2 : Effet Hall Petch inverse (a) et pente de Hall Petch modifiée (b) pour les mêmes matériaux et la même gamme de taille des grains

(Scattergood et Koch, 1992)

Ce modèle est capable d'expliquer le comportement de Hall Petch dans une gamme de dimensions de grains assez large .Cependant, il reste basé sur le mouvement de dislocation responsable de la déformation plastique, aussi bien dans le cas de gros grains que pour des tailles de grains inférieures à une taille critique où la déformation due aux dislocations est inexistante, comme on l'avait largement évoqué dans la chapitre II.

2. Modèle de Carsley

Le modèle que nous allons présenté ici a été élaboré par Carsley et al. (1995). Ces auteurs considèrent que le nanomatériau est un composite formé de deux phases : la phase intragranulaire (bulk phase) et la phase du joint de grains (boundary phase). La matrice est représentée par le cœur de grain et l'inclusion par le joint de grain.

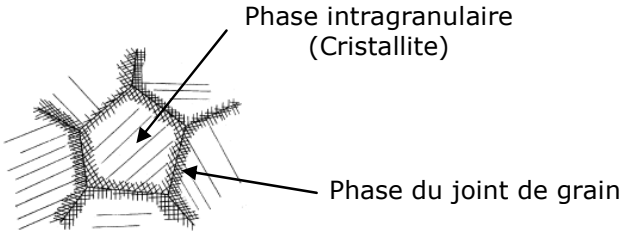


Figure III-3 : Modèle de Carsley et al. (Carsley et al., 1995)

Carsley et al. (1995) considèrent que le joint de grains est une phase amorphe relativement désordonnée et d'épaisseur très fine. Les paramètres importants de ce modèle sont la constante de Hall Petch, la résistance de la phase du joint de grains et l'épaisseur du joint de grains. La dureté H_0 et la limite d'élasticité de ces matériaux sont connues.

Concernant la phase amorphe du joint de grains, Carsley et al. (1995) ont exploité les travaux de Morris (1979) et de Davis et al. (1982) qui ont établi une relation linéaire entre le module de cisaillement et la dureté de plusieurs systèmes métalliques vitreux. L'équation du modèle est donnée par :

$$H = \frac{(d-\delta)^3}{d^3}\left(H_0 + kd^{-1/2}\right) + \left(\frac{3d^2\delta - 3d\delta^2 + \delta^3}{d^3}\right)\frac{\mu}{12} \qquad \text{III-1}$$

où d est la taille du grain, μ est le module de cisaillement, k est la constante de Hall Petch.

L'équation précédente a été ensuite appliquée à trois matériaux nanocristallins (Ni, Fe, Cu) avec une épaisseur du joint de grain δ égale à 1nm. Les courbes correspondent exactement à celles obtenues par d'autres auteurs (figure III-4) :

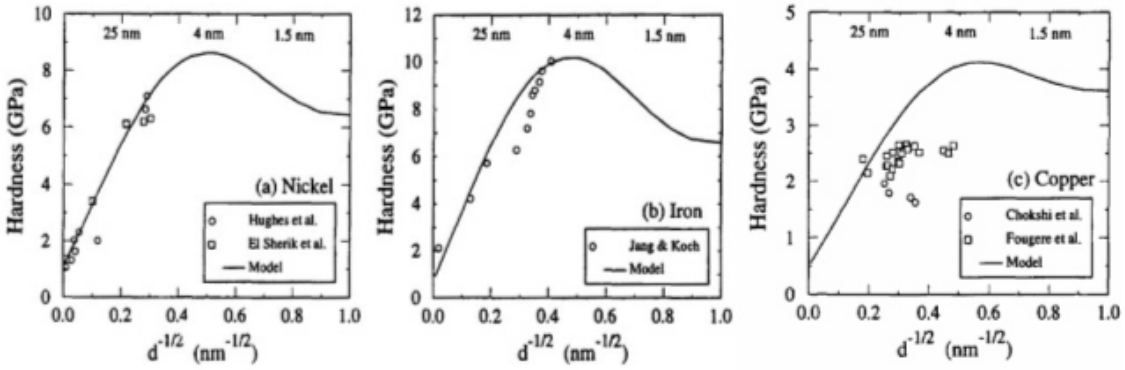


Figure III-4 : Courbes de Hall-Petch appliquées aux Ni, Fe et Cu nanocristallins

(Carsley et al., 1995)

Pour le cuivre, la courbe obtenue est en corrélation avec celle obtenue par Fougere et al. (1992), qui prédit clairement que la pente négative observée par Chokshi et al.,(1989) ne devrait se produire qu'à une taille de grains très petite. La valeur de la dureté maximale, pour les trois nanomatériaux étudiés, a été atteinte pour une taille de grains proche de 5 nm.

En conclusion, le modèle de Carsley et al. (1995) est basé sur une simple loi de mélange. Le comportement du cœur de grain suit la loi de Hall Petch pour des tailles de grains dépendant de la résistance alors que le comportement du joint de grains a été approximé par le modèle théorique d'un métal vitreux supposé amorphe.

3. Modèle de Fedorov et Masumura

Fedorov et al. (2002) ont proposé un modèle inspiré de celui de Masumura et al. (1998) pour expliquer l'effet inverse de Hall Petch dans les nanomatériaux. Ce modèle décrit l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains. La déformation plastique se produit par glissement de dislocations pour les grains de taille relativement grande et par le mécanisme de fluage de Coble dans les joints de grains et les lignes triples pour des tailles de grains nanométriques. Le volume des grains a une distribution log-normal. La vitesse de déformation plastique dans le cas de la diffusion s'écrit :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_c + \dot{\varepsilon}_{tj} \qquad \text{III-2}$$

où $\dot{\varepsilon}_c$ est la vitesse de déformation plastique associée à la diffusion de Coble dans le joint de grains et $\dot{\varepsilon}_{tj}$ la vitesse de déformation plastique associée à la diffusion dans les lignes triples. L'expression de $\dot{\varepsilon}_c$ est donnée par :

$$\dot{\varepsilon}_c = 14\pi \frac{\Omega}{k_B T} \frac{\delta D_j}{d^3} \sigma \qquad \text{III-3}$$

D'après Rabukhin et al., (1986), l'expression de $\dot{\varepsilon}_{tj}$ s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}_{tj} = 20\frac{\Omega L\delta}{k_B T}\frac{D_{tj}}{d^4}\sigma \qquad \text{III-4}$$

où δ est le diamètre des lignes triples, L est une longueur caractéristique de la distorsion des régions de joints de grains avoisinant les lignes triples.

La contrainte d'écoulement σ_{diff} qui caractérise le mécanisme de déformation par diffusion dans le modèle lorsque la taille de grains est très petite est donnée par :

$$\sigma_{diff} = \frac{k_B T d^4}{20\Omega\left(10\delta L D_{tj} + 7\pi\omega d D_{gb}\right)}\dot{\varepsilon} \qquad \text{III-5}$$

La nature statistique de la taille de grains est prise en considération dans le polycristal utilisant l'analyse de Kurzydlowski et al. (1990): le volume v des grains a une distribution logarithmique normale. La contrainte σ n'est donc pas déterminée à partir de la taille moyenne de grains dans ce modèle, mais à partir de sa distribution entière. Les distributions logarithmiques supposent que les grains ont une forme sphérique et la moyenne faite sur le volume du grain dans cette distribution est simplement une loi de mélange. Fedorov et al.,(2002) ont obtenu la courbe suivante dans le cas du cuivre.

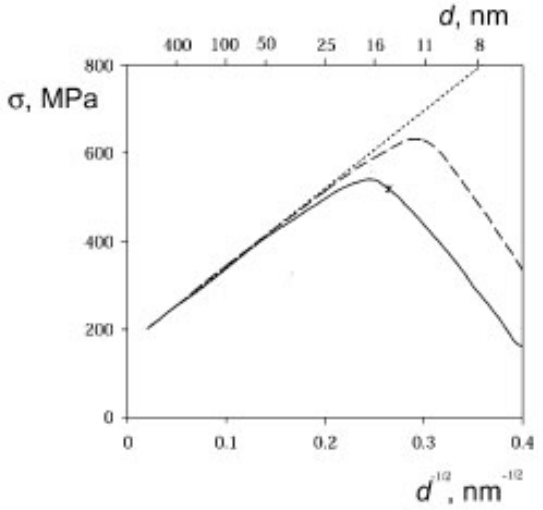


Figure III-5 : Contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille de grains selon Fedorov et al. (Fedorov et al., 2002)

Dans la figure III-5, la droite interrompue représente le comportement classique de Hall Petch. La courbe en traits interrompus est obtenue en considérant le cas de la diffusion par le fluage de Coble uniquement (dans les joints de grains). La courbe en traits continus prend en compte la diffusion dans le joint de grains et dans les lignes triples. Pour $d \geq 20nm$, les deux courbes sont proches. Par ailleurs, la prise en compte de la diffusion aux lignes triples montre bien leur contribution à la déviation de la réponse classique de Hall-Petch lorsque la taille des grains d est de dimensions nanométriques. Fedorov et al., (2002) ont trouvé expérimentalement une taille de grains critique d'inversion de la pente de Hall Petch voisine de 18 nm. Masumura et al. (1998) ont trouvé une taille voisine de 14 nm. Le modèle présenté ci dessus montre bien l'importance et le rôle joués par les lignes triples lorsque la taille des grains avoisine les 10 nm.

Par ailleurs, le modèle de Masumura et al. (1998) combine le durcissement de Hall Petch classique pour les grains à taille conventionnelle et le fluage-diffusion de Coble pour les grains à taille nanométrique. Ainsi dans ce modèle, une fraction de grain se déforme par glissement et le reste par diffusion de lacunes.

4. Modèle de Kim

Le modèle de Kim et al. (2000) est basé sur une simple loi de mélanges visant à décrire le comportement viscoplastique du matériau .La figure III-6 montre ce modèle. Il s'agit d'un cube formé du cœur de grain (cristallite), le joint de grains, les lignes triples et les quadruples nœuds.

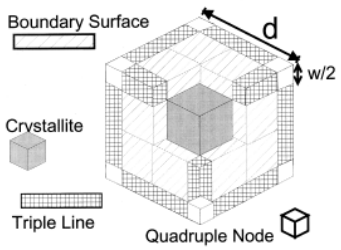


Figure III-6 : Modèle composite tridimensionnel selon Kim et al.

(Kim et al., 2000)

Kim et al., (2000-2001) ont ensuite regroupé le joint de grains, les lignes triples et les quadruples nœuds en une seule phase appelée phase intercristalline (Figure III-7).

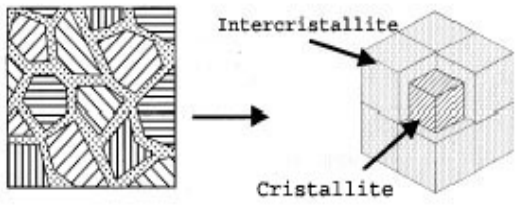


Figure III-7 : modèle de Kim et al. (Kim et al., 2000)

Le comportement de la phase cristallite est décrit par les équations viscoplastiques de la mécanique des matériaux basées sur l'évolution de la densité de dislocation utilisant les travaux d'Estrin (1996,1998) et prenant en compte une contribution de la diffusion de Coble (1963) à travers les joints de grains et la diffusion de Nabarro et Herring (1948,1950) à travers le cœur de grain. Les joints de grains et les lignes triples ont un comportement pseudo amorphe.

Trois mécanismes de déformations seront considérés pour décrire le comportement de la phase cristallite (cœur de grain) avec des tailles de grains pouvant varier d'une échelle conventionnelle, quelques μm, jusqu'à l'échelle du nanomètre. Dans cette étude, Kim et al.(2000) supposent que la contrainte de la phase intercristallite augmente jusqu'à une limite supérieure qui correspond à la résistance mécanique σ_{am} du matériau à l'état amorphe. (σ_{am}=900 MPa)

La figure III-8a montre l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation dans la phase cristallite du cuivre nanocristallin à des vitesses de déformations et des tailles de grains variables. On remarque l'inversion de la réponse lorsque la taille de grains passe de 100nm à 10nm. Cela peut être expliqué par le mécanisme et le mode de transformation qui prédomine : pour 100 nm, c'est le glissement des dislocations et pour 10nm, c'est le mécanisme de la diffusion.

La figure III-8b montre l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains. La contrainte augmente de façon quasi linéaire jusqu'à une taille critique de grain où on assiste à l'effet inverse de Hall-Petch.

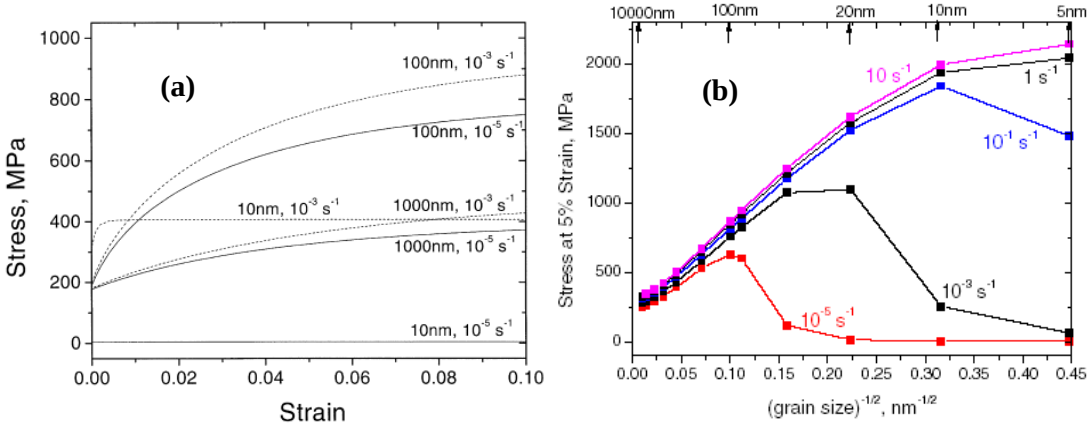


Figure III-8 : a) courbe contrainte-déformation pour le cuivre en fonction de la taille des grains, b) Evolution de la contrainte d'écoulement à 5% de la déformation en fonction de l'inverse de la racine carrée de taille de grains (Kim et al.,2000)

Le modèle de Kim et al. (2000) reste un modèle simple: la structure du joint de grains a toujours été considérée amorphe dans les trois modèles proposés par Kim et al. (2000), Kim et al. (2001) et Kim et al. (2005). Cependant la simple application d'une loi de mélange ne prend pas en compte la répartition de la contrainte et conduit à des imprécisions voire à des aberrations : notamment lorsque la vitesse de déformation est égale à 10^{-3}/s, on peut lire une contrainte d'écoulement pratiquement nulle.

5. Modèle de Jiang et Weng

Le modèle de Jiang et Weng (2004) est inspiré des simulations de dynamique moléculaire effectuées par Schiotz et al. (1998), Schiotz et al. (1999) et par Van Swygenhoven et al. (2002). La démarche micromécanique suivie est basée sur la méthode autocohérente généralisée (Christensen et Lo, 1979).

Dans ce modèle, le cœur de grain suit une loi de plasticité cristalline et le joint de grains est considéré comme étant une phase amorphe dont le comportement dépend de la pression hydrostatique. Le modèle a été ensuite appliqué au cuivre afin d'évaluer l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation ainsi que la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains comme le montre la figure III-9. Jiang et Weng (2004) ont observé un effet Hall Petch inverse pour une taille de grains de 35 nm environ.

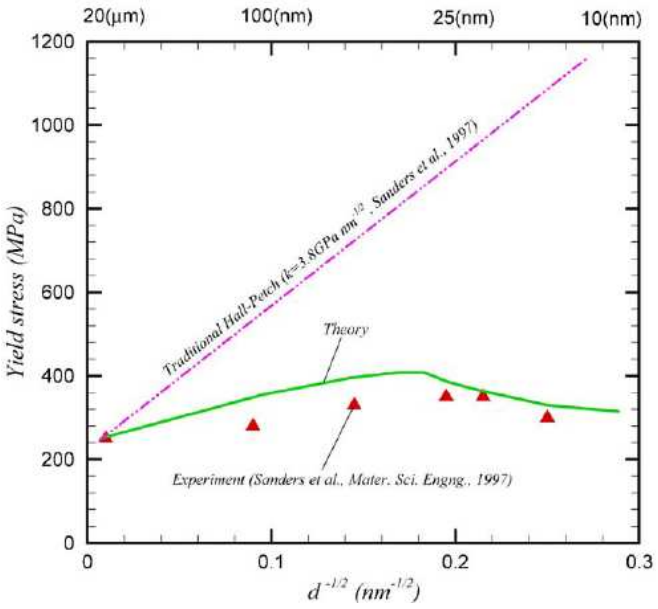


Figure III-9 : Contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains

(Jiang et Weng, 2004)

Les prédictions de ce modèle sont correctes mais elles restent pénalisées par l'absence des conditions interfaciales, un manque de précision dans la description des mécanismes de déformations actifs ainsi que la non justification de l'utilisation du modèle à trois phases.

Chapitre IV

Modélisation micromécanique

Dans ce chapitre, nous allons examiner la problématique posée par la loi de Hall-Petch dans les matériaux nanocristallins par l'utilisation d'une nouvelle approche utilisant les techniques d'homogénéisation et de transition d'échelle.

On se propose de présenter un nouveau modèle qui adapte le concept de l'inclusion enrobée, étudiée dans le cas élastique par Cherkaoui (1995) et Cherkaoui et al. (1994), Cherkaoui et al. (1995), au comportement d'une inclusion viscoplastique appliquée à un matériau nanocristallin afin d'expliquer le comportement dit anormal des nanomatériaux vis-à-vis de la loi de Hall Petch.

Le choix de la méthode autocohérente généralisée sera privilégié. Trois mécanismes de déformation seront considérés pour décrire le comportement du composite lorsque la taille des grains varie d'une échelle conventionnelle de quelques µm, à une échelle nanométrique : le mécanisme du glissement des dislocations développé par Estrin, le mécanisme de la diffusion de Nabarro et Herring et le mécanisme de diffusion de Coble. La résolution du problème sera basée sur une démarche micromécanique utilisant l'équation intégrale qui relie la déformation locale à la déformation globale et les opérateurs interfaciaux.

---

1. Carte de déformation

A travers les différentes hypothèses et expériences évoquées dans le chapitre de l'état de l'art, des enseignements importants peuvent en être tirés et on peut donc à présent établir une carte de déformation sur laquelle on s'appuiera dans la suite de cette thèse. Les discussions présentées ci-dessus nous permettent de distinguer trois domaines de tailles qui seront la ligne directrice de notre travail.

Pour des tailles de grains conventionnelles, la loi de Hall Petch est bien vérifiée, la déformation plastique se fait par le glissement de dislocations et leurs interactions avec les dislocations stockées contre les joints de grains, qui jouent alors un rôle passif d'obstacle à leurs mouvements.

Lorsque la taille des grains commence à diminuer, les fractions volumiques des joints de grains et des lignes triples deviennent de plus en plus importantes. L'activité des dislocations dans le cœur de grain est alors réduite et les joints de grains contribuent à la déformation plastique, notamment par le biais de la diffusion des lacunes de Coble et de Nabarro Herring et/ou éventuellement par l'émission de dislocations partielles. Ce mécanisme sera étudié en détail aux chapitres V et VI de ce manuscrit.

Le troisième domaine correspond à des tailles de grains inférieures à 10 et 15 nm. Les fractions volumiques des joints de grains et des lignes triples deviennent encore plus importantes. L'activité des dislocations devient nulle et les mécanismes de glissement des joints de grains et de l'émission des dislocations par les joints de grains sont supposés avoir une grande influence sur le comportement plastique. Rappelons que les simulations de dynamique moléculaire effectuées par Van Swygenhoven et al. (1999) sur le cuivre et le nickel nanocristallins ont montré que la déformation plastique commence par le mécanisme du glissement des joints de grains suivie par la création intragranulaire de dislocations partielles émises et absorbées par le joint de grains opposé.

Nous proposerons enfin une première carte des différents mécanismes de déformations énumérés ci-dessus et qui opèrent selon la taille des grains. Cette carte sera

actualisée à la fin du chapitre VI où nous serons en mesure d'apporter plus de précisions et plus de clarté quant aux mécanismes de déformations qui prédominent.

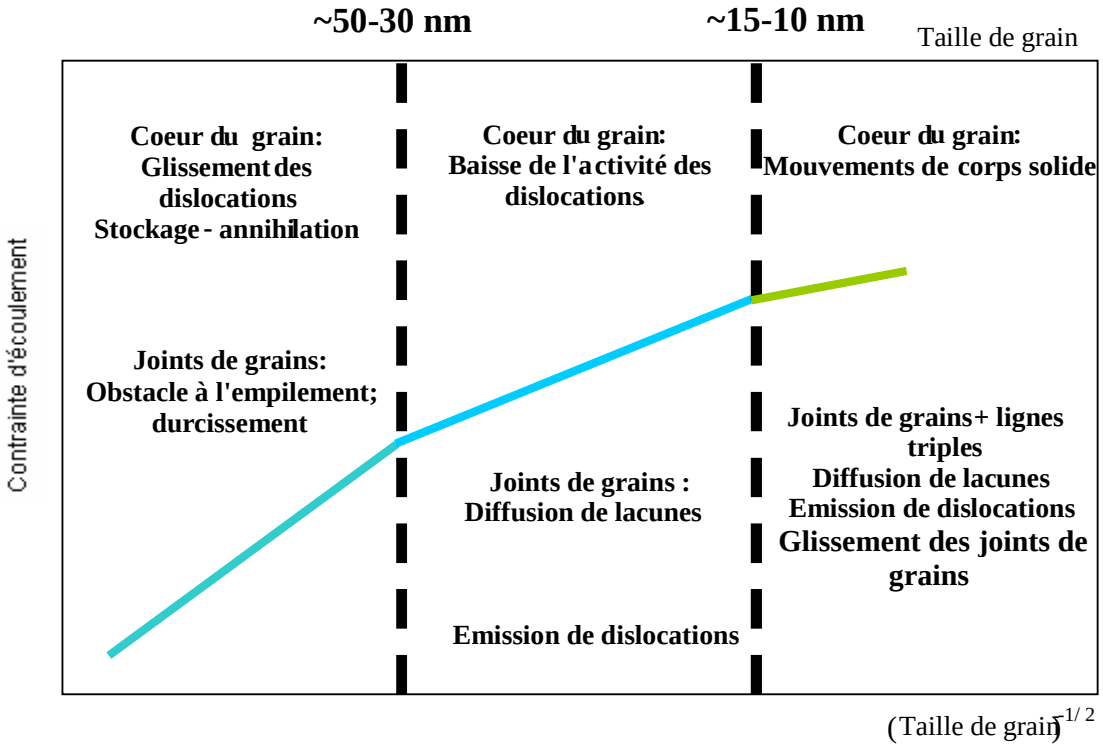


Figure IV-1 : Carte de déformation

A titre de comparaison, Kumar et al. (2003) ont établi une carte de déformation simplifiée mettant en évidence l'existence de trois régions dépendant de la taille des grains.

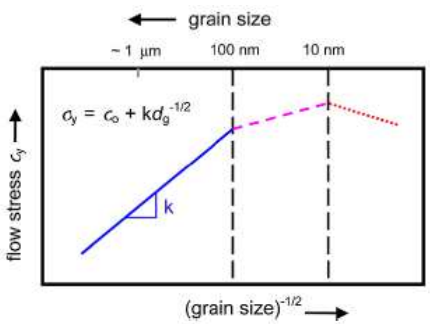


Figure IV-2 : Carte de déformation selon Kumar et al (Kumar et al., 2003)

2. Techniques d'homogénéisation

La méthodologie des modèles micromécaniques généralement utilisés repose principalement sur trois étapes :

La première étape est cruciale car il faut choisir un volume élémentaire représentatif (VER) En effet Hashin (1962), Hill (1965), Kröner (1958), Kröner (1980), Nemat-Nasser et Taya (1985) ont introduit le concept du VER qui doit remplir les conditions de macrohomogénéité et de microhétérogénéité. Le VER est habituellement considéré comme un volume V du matériau hétérogène qui contient suffisamment d'informations pour être statistiquement représentatif du composite d'une zone à l'autre. Le VER doit être grand par rapport à l'échelle des hétérogénéités de la microstructure et suffisamment petit par rapport à la structure elle-même.

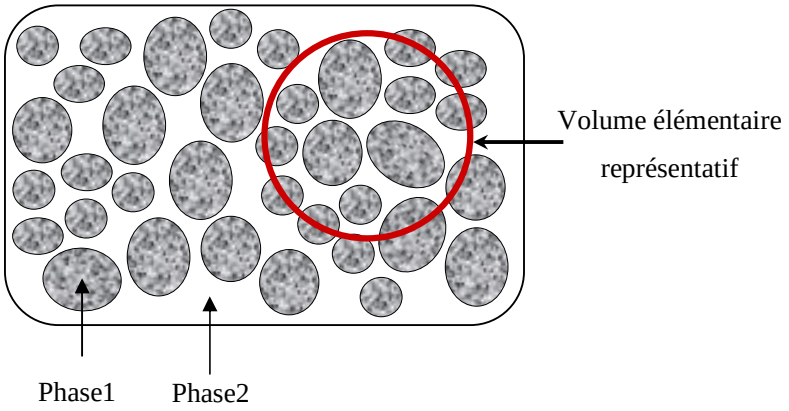


Figure IV-3 : Définition de V.E.R

La seconde étape est la localisation. Elle est spécifique à chaque modèle. La localisation consiste à imposer une grandeur macroscopique et à en déduire les champs locaux associés. Des conditions aux limites et des hypothèses complémentaires peuvent être considérées dans cette étape afin de simplifier les calculs. Rappelons que la concentration consiste à imposer une contrainte macroscopique Σ et à chercher ensuite les grandeurs locales correspondantes.

La troisième étape est l'homogénéisation qui consiste à appliquer les lois de comportements locales suivies classiquement d'une opération de moyenne sur le VER. Dans les techniques d'homogénéisation, le matériau hétérogène est remplacé par un matériau fictif appelé matériau homogène équivalent MHE, c'est le milieu effectif qui aura un comportement identique à celui du matériau réel hétérogène. Notons que sur le MHE, les champs $\Sigma(r)$ et $E(r)$ respectivement contraintes et déformations macroscopiques correspondent aux valeurs moyennes sur le VER des champs locaux de contraintes et de déformations $\sigma(\vec{r})$ et $\varepsilon(\vec{r})$.

L'organigramme de la figure IV-4 résume les différentes étapes de transition d'échelle dans le cas général.

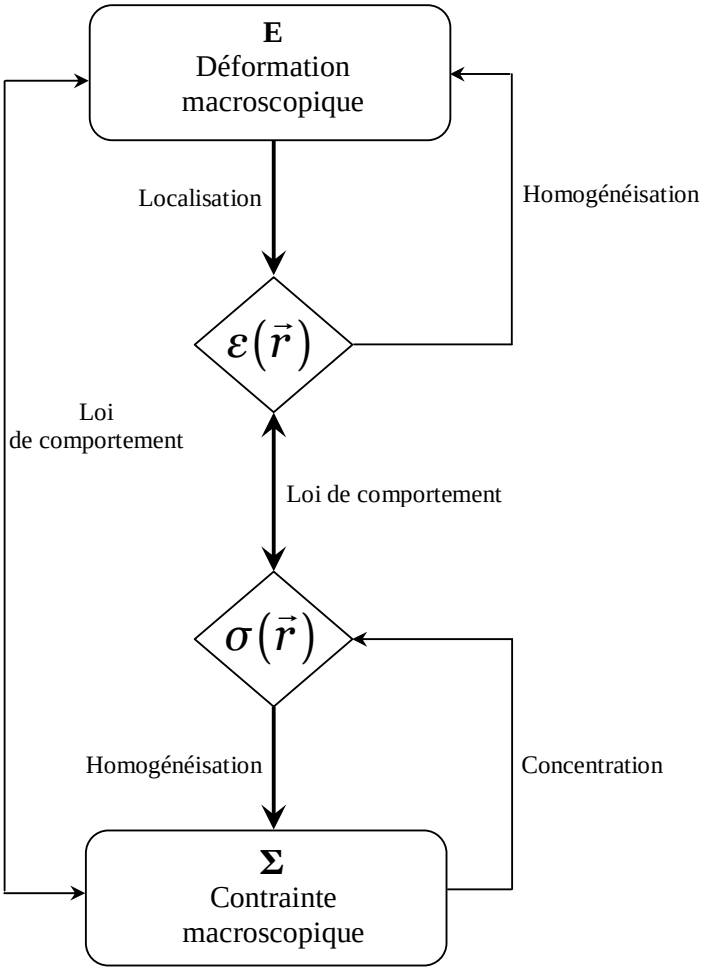


Figure IV-4 : Organigramme de transition d'échelle

3. Organigramme de la méthode utilisée

Pour la résolution du problème, on utilise la méthode autocohérente généralisée basée sur le schéma de Christensen et Lo (1979). L'organigramme de la figure IV-5 donne les détails et les étapes de la démarche suivie.

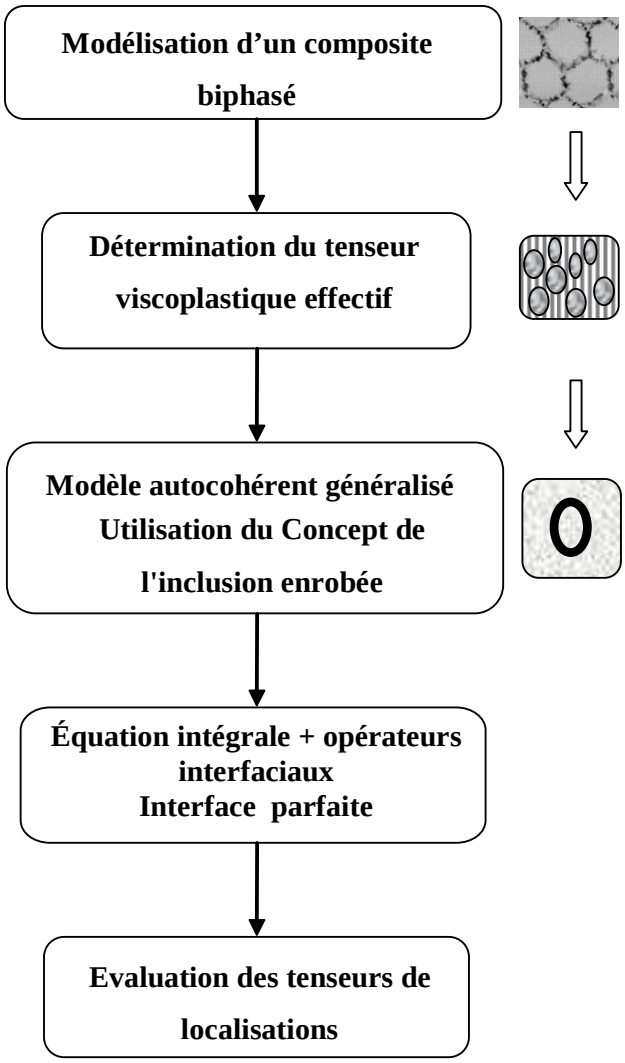


Figure IV-5: Organigramme de la méthode utilisée

4. Approximation autocohérente

Avant de rappeler le principe de base de la méthode autocohérente généralisée, on va d'abord rappeler la méthode autocohérente qui a été à l'origine proposée par Hershey (1954) et Kröner (1958) uniquement pour les matériaux hétérogènes au comportement élastique linéaire en s'inspirant des travaux d'Echelby (1957). Cette méthode a été plus tard étendue aux comportements élastoplastiques par Budiansky et Wu (1963) avant d'être généralisée par Hill (1965), ce dernier prend comme hypothèse l'interaction plastique qui était jusqu'alors purement élastique.

L'extension de la méthode autocohérente aux comportements viscoplastiques est due à Hutchinson (1976). Un autre modèle a été suggéré par Kröner (1961) qui traite le problème de l'inclusion ellipsoïdale plastique plongée dans une matrice infinie ayant subi une déformation plastique uniforme. Berveiller et Zaoui (1979) avaient utilisé ces résultats en établissant une transition d'échelle et en introduisant dans la loi d'interaction de Kröner un facteur d'accommodation plastique afin de prendre en compte les interactions plastiques d'une façon plus simple que la formulation de Hill.

D'autres modèles avaient utilisé la méthode autocohérente afin de mieux décrire les interactions entre inclusions par l'intermédiaire de la solution du problème de la paire d'inclusion par Fassi-Fehri (1985) et Fassi-Fehri et al. (1989) ou encore par l'intermédiaire du modèle à trois phases introduit par Christensen et Lo (1979) et développé par Hervé et Zaoui (1990).

5. Choix du modèle

L'évaluation des propriétés effectives du composite utilise la méthode autocohérente généralisée. Le matériau est modélisé par un composite constitué de deux phases : l'inclusion qui représente le cœur du grain et la matrice qui représente le joint du grains et les lignes triples réunis (figure IV-6)

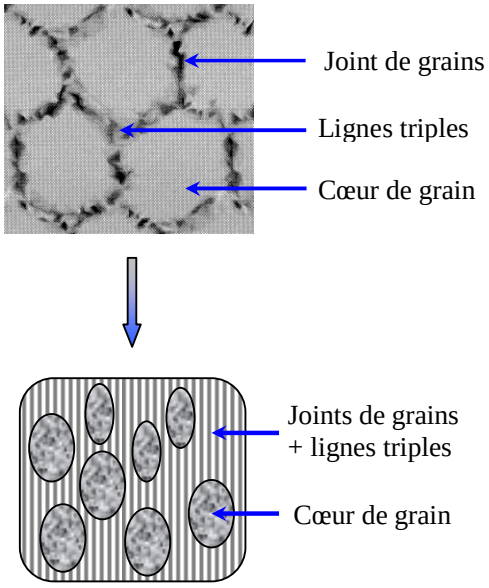


Figure IV-6 : Schématisation du modèle biphasé

Les lignes triples et les joints de grains forment la même phase. Cela ne devrait pas avoir une influence majeure sur les résultats .Ce choix s'explique, comme cela a été dit dans l'état de l'art, par le fait que la fraction volumique des joints de grains devient non négligeable à partir d'une taille de grain voisine de 100 nm alors que celle des lignes triples demeure négligeable jusqu'à 10 nm.

5.1. Homogénéisation. Module viscoplastique effectif

On va dans un premier temps calculer les modules des tenseurs viscoplastiques effectifs $\boldsymbol{b}^{eff}$. Si on applique au composite une vitesse de déformation d'ensemble $\dot{E}$ à la frontière du volume élémentaire équivalent, elle sera égale à la valeur moyenne volumique des vitesses de déformations locales au sein du composite :

$$\overline{\dot{\varepsilon}} = \dot{E} = \frac{1}{V}\int_V \dot{\varepsilon}(\vec{r})dr \qquad \text{IV-1}$$

$\dot{\varepsilon}(\vec{r})$ est la vitesse de déformation microscopique au point $\vec{r}$ du composite.

La contrainte macroscopique Σ_{ij} résultant de la déformation globale E est donnée par :

$$\Sigma = \frac{1}{V}\int_V \sigma(\vec{r})\,dr \qquad \text{IV-2}$$

Rappelons que la résolution de problème est basée sur une méthode sécante conduisant à une linéarisation du comportement non linéaire de chacune des phases. Les vitesses de déformations viscoplastiques dans le grain et dans le joint de grains s'écriront :

$$\dot{\varepsilon}^I = \boldsymbol{m}^I : \sigma^I \qquad \text{IV-3}$$

$$\dot{\varepsilon}^c = \boldsymbol{m}^c : \sigma^c \qquad \text{IV-4}$$

$\boldsymbol{m}^I$ et $\boldsymbol{m}^c$ étant les tenseurs de compliances viscoplastiques d'ordre 4 dans l'inclusion (grain) et dans la matrice (joints de grains + lignes triples). La lettre "c" symbolise l'enrobage, comme on le verra plus loin dans ce chapitre. Les coefficients du comportement homogénéisés seront les coefficients qui relient la moyenne $\dot{E}$ de la vitesse de déformation locale $\dot{\varepsilon}(\vec{r})$ sur le volume V à la moyenne Σ de la contrainte locale $\sigma(\vec{r})$:

$$\dot{E} = \boldsymbol{m}^{eff} : \Sigma \qquad \text{IV-5}$$

où $\boldsymbol{m}^{eff}$ désignent les modules des constantes viscoplastiques effectives.

La relation de localisation des vitesses de déformations est donnée par :

$$\dot{\varepsilon}(\vec{r}) = \boldsymbol{A}(\vec{r}) : \dot{E} \qquad \text{IV-6}$$

où $\boldsymbol{A}(\vec{r})$ est le tenseur du quatrième ordre de localisation de la déformation.

Dans la phase inclusionnaire et dans la matrice, les vitesses de déformations locales $\dot{\varepsilon}^I$ et $\dot{\varepsilon}^c$ s'écriront donc :

$$\dot{\varepsilon}^I(\vec{r}) = \boldsymbol{A}^{\boldsymbol{I}}(\vec{r}) : \dot{E} \qquad \text{IV-7}$$

$$\dot{\varepsilon}^c(\vec{r}) = \boldsymbol{A}^{\boldsymbol{c}}(\vec{r}) : \dot{E} \qquad \text{IV-8}$$

La vitesse de déformation d'ensemble peut encore s'écrire d'après IV-1:

$$\dot{E} = \frac{V^I}{V}\bar{\dot{\varepsilon}}^I + \frac{V^C}{V}\bar{\dot{\varepsilon}}^C \qquad \text{IV-9}$$

Sachant que le volume total V du milieu viscoplastique est tel que $V = V^I + V^c$, les fractions volumiques de l'inclusion f^I et de la matrice f^c s'écrivent respectivement :

$$f^I = \frac{V^I}{V} \;\; ; \; f^c = \frac{V^c}{V} \qquad \text{IV-10}$$

La relation IV-9 devient alors :

$$\dot{E} = f^I\bar{\dot{\varepsilon}}^I + f^c\bar{\dot{\varepsilon}}^C \qquad \text{IV-11}$$

avec

$$f^I + f^c = 1 \qquad \text{IV-12}$$

De la même manière, la contrainte globale Σ s'écrira aussi :

$$\Sigma = f^I\sigma^I + f^c\sigma^c \qquad \text{IV-13}$$

On introduit ensuite le tenseur viscoplastique **b** définit par :

$$\boldsymbol{b} = (\boldsymbol{m})^{-1} \qquad \text{IV-14}$$

La relation IV-14 nous permet de réécrire les relations IV-3 et IV-4 selon :

$$\sigma^I = \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} : \dot{\varepsilon}^I \qquad \text{IV-15}$$

$$\sigma^c = \boldsymbol{b^c} : \dot{\varepsilon}^c \qquad \text{IV-16}$$

où $\boldsymbol{b^I} = \left(\boldsymbol{m^I}\right)^{-1}$ et $\boldsymbol{b^c} = \left(\boldsymbol{m^c}\right)^{-1}$

En utilisant les relations IV-7, IV-8, IV-15 et IV-16, la relation IV-13 deviendra :

$$\Sigma = \left(f^I \boldsymbol{b}^I : \boldsymbol{A}^I + f^c \boldsymbol{b}^C : \boldsymbol{A}^c \right) : \dot{E} \qquad \text{IV-17}$$

Compte tenu de la relation IV-14, l'équation IV-5 deviendra:

$$\Sigma = \boldsymbol{b}^{eff} : \dot{E} \qquad \text{IV-18}$$

En identifiant les relations IV-17 et IV-18, on obtient le tenseur viscoplastique effectif $\boldsymbol{b}^{eff}$:

$$\boldsymbol{b}^{eff} = f^I \boldsymbol{b}^I : \boldsymbol{A}^I + f^c \boldsymbol{b}^c : \boldsymbol{A}^c \qquad \text{IV-19}$$

Les tenseurs de localisation de la déformation dans l'inclusion et dans la matrice doivent satisfaire la relation :

$$f^I \boldsymbol{A}^I + f^c \boldsymbol{A}^c = \boldsymbol{I} \qquad \text{IV-20}$$

I_{ijkl} désigne le tenseur identité de 4e ordre tel que : $I_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right)$ où δ_{ij} est le symbole de Kronecker : $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 \; si \; i = j \\ 0 \; si \; i \neq j \end{cases}$

Compte tenu de IV-20, la relation IV-19 deviendra :

$$\boldsymbol{b}^{eff} = \boldsymbol{b}^c + f^I \left(\boldsymbol{b}^I - \boldsymbol{b}^c \right) : \boldsymbol{A}^I \qquad \text{IV-21}$$

L'équation IV-21 traduit l'expression des tenseurs viscoplastiques effectifs $\boldsymbol{b}^{eff}$ qui dépend du calcul des tenseurs de localisation de la déformation $\boldsymbol{A}^I$**.** Dans le paragraphe

suivant, nous déterminerons le tenseur $\boldsymbol{A}^I$ par l'utilisation de la méthode autocohérente généralisée développée par Christensen et Lo (1979).

5.2. Modèle autocohérent généralisé

Le modèle autocohérent généralisé appelé encore modèle des trois phases a été développé par Christensen et Lo (1979). C'est une extension du modèle des sphères composites de Hashin (1964). En effet Hashin considère qu'un milieu hétérogène est constitué par des particules de tailles et de géométries différentes dispersées dans une matrice. Les particules représentent le cœur entouré d'une couronne concentrique qui représente la matrice (figure IV-7). Hashin (1964) a pris en compte la morphologie des inclusions et de la matrice à l'aide d'un assemblage de sphères composites en juxtaposant tangentiellement les éléments de toutes dimensions semblables géométriquement de telle manière que le volume soit complètement rempli et la continuité de la matrice assurée.

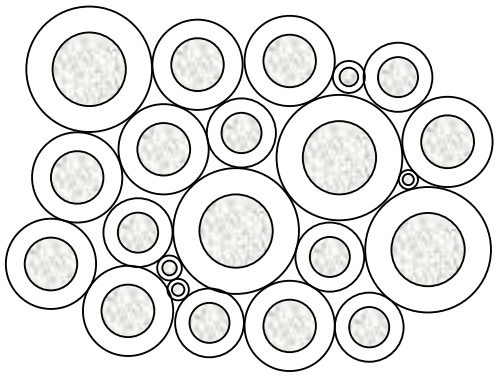


Figure IV-7 : Modèles des sphères composites

Le rapport du rayon de l'inclusion R_I à celui de la couronne R_c doit respecter la concentration en inclusions c'est-à-dire leur fraction volumique donnée par:

$$f^I = \left(\frac{R_I}{R_c} \right)^3 \qquad \text{IV-22}$$

Christensen et Lo (1979) ont repris le modèle de Hashin (1964) en vue d'une estimation. Ils ont imaginé d'adapter aux composites l'idée de l'approche autocohérente en disposant la sphère composite de Hashin dans le milieu homogène équivalent. Benveniste et Milton (2003) avaient généralisé le modèle de Hashin (1964) en considérant un assemblage d'ellipsoïdes composites constitué par des inclusions ellipsoïdales enrobées remplissant tout l'espace et orientées d'une manière aléatoire comme le montre la figure IV-9. Les inclusions ont la même fraction volumique mais des tailles différentes.

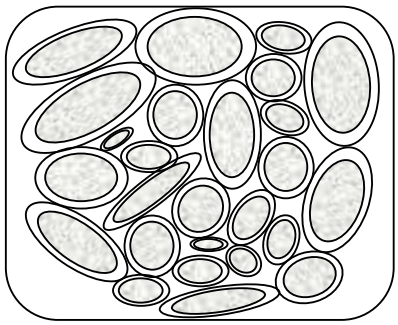


Figure IV-9 : Assemblage des ellipsoïdes composites

Pour la résolution complète de notre problème, on propose un modèle basé sur la démarche de Christensen et Lo (1979). La phase inclusionnaire de ce modèle sera entourée par une couche de matrice et l'ensemble est plongé dans le milieu homogène équivalent (MHE) qui vient remplacer les autres inclusions dont les propriétés mécaniques sont inconnues. On est donc amené à appliquer le concept de l'inclusion enrobée au problème traité dans cette thèse.

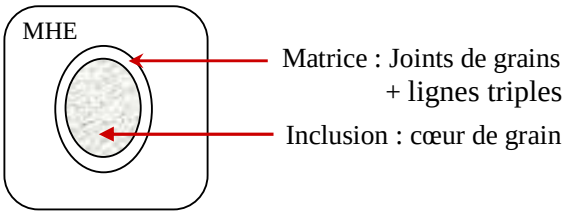


Figure IV-10 : Modèle à trois phases

5.3. Topologie de l'inclusion enrobée

Dans cette étude, la topologie de l'inclusion enrobée suppose que l'inclusion «I» de volume V^I et de tenseur viscoplastique $\boldsymbol{b}^I$ est entourée par une couche mince «c» du volume V^C et de tenseur viscoplastique $\boldsymbol{b}^c$. L'ensemble est plongé dans un milieu infini de tenseur de viscoplastique $\boldsymbol{b}^{eff}$.

On suppose dans ce modèle que l'inclusion composite (inclusion+enrobage) est de forme ellipsoïdale de demi-axe $(a_i + \Delta a_i)$. Dans ce travail, on traitera le cas général d'une géométrie non homothétique qui se traduit par la relation $\frac{\Delta a_i}{a_i} \neq \frac{\Delta a_j}{a_j}$ avec $(i \neq j)$.

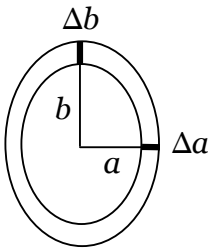


Figure IV-11:Géométrie non homothétique de l'inclusion enrobée

6. Equations constitutives

6.1. Comportement du cœur de grains:

Le comportement de la phase inclusionnaire (cœur de grains) est décrit par les équations viscoplastiques de la mécanique des matériaux basées sur l'évolution de la densité de dislocations développée par Estrin (1996), Estrin (1998) et par Kim et al. (2000) et prenant en compte une contribution de la diffusion de Coble (1963) à travers les joints de grains et de la diffusion de Nabarro (1948), Herring (1950) dans le cœur de grain. La déformation totale subie par le composite étudié est calculée par sommation des déformations propres aux trois mécanismes.

6.1.1. Mécanisme de glissement de dislocations

Le mécanisme de glissement de dislocations est thermiquement activé. Il dépend de la température, de la taille des grains mais aussi de la nature de l'obstacle et de la densité de dislocations. Le mécanisme de diffusion est considéré dans l'ensemble d'un cristal comme le mouvement d'atomes échangeant leurs positions avec des lacunes ou d'autres défauts du réseau provoquant ainsi un déplacement de matière. L'expression générale de la vitesse de déformation locale viscoplastique $\dot{\varepsilon}^{vp}$ s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}^{vp} = \boldsymbol{m} : \sigma \qquad \text{IV-23}$$

où σ est le tenseur de contrainte et $\boldsymbol{m}$ sont les composantes du tenseur de compliances viscoplastiques. Pour la phase inclusion (cœur du grain) on aura :

$$\dot{\varepsilon}^{vpI} = \boldsymbol{m^I} : \sigma^I \qquad \text{IV-24}$$

où $\dot{\varepsilon}^{vpI}, \sigma^I$ et $\boldsymbol{m^I}$ sont respectivement la vitesse de déformation viscoplastique, les tenseurs de contrainte et les tenseurs de compliances viscoplastiques dans l'inclusion. L'écoulement viscoplastique dans l'inclusion obéit au critère de von Mises. Il est décrit par la loi de Prandtl Reuss définie par :

$$\dot{\varepsilon}^{vpI} = \frac{3}{2}\frac{\dot{\varepsilon}^{vpI}_{eq}}{\sigma^I_{eq}} s^I \qquad \text{IV-25}$$

s^I est le déviateur des contraintes, $\dot{\varepsilon}^{vpI}_{eq}$ et σ^I_{eq} sont respectivement la vitesse de déformation viscoplastique et la contrainte équivalente de von Mises dans l'inclusion donnée par :

$$\sigma^I_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2} s^I : s^I} \qquad \text{IV-26}$$

L'utilisation des quantités équivalentes de von Mises implique une plasticité isotrope du matériau c'est-à-dire que ses propriétés ont la même valeur quelle que soit la direction

selon laquelle on les mesure. La contribution des mouvements des dislocations à la vitesse de déformation dans le cœur de grain est basée sur l'évolution de la densité de dislocation. Kocks (1976) a proposé, sous forme d'une loi–puissance, une représentation commode de l'équation d'Arrhenius pour activer thermiquement un écoulement plastique par glissement. Il s'agit d'une relation qui lie la déformation plastique $\dot{\varepsilon}^{dis}$ à la contrainte σ_{eq}^{I} :

$$\dot{\varepsilon}^{dis} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\sigma_{eq}^{I}}{\hat{\sigma}} \right)^m \qquad \text{IV-27}$$

L'exposant d'écrouissage m dépend du matériau, il tient compte de la température, de la densité de dislocation et de la nature de l'obstacle. $\frac{1}{m}$ est le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation. Le facteur $\dot{\varepsilon}_0$ est considéré constant selon Estrin (1996), il est proportionnel à la densité mobile de dislocations. Kocks et al. (1975) considèrent que l'équation IV-27 a une validité générale. Le terme $\hat{\sigma}$ est donné par l'équation de Taylor. Il prédit l'évolution de la densité de dislocation ρ et reflète l'état microstructural du matériau :

$$\hat{\sigma} = M\alpha\mu b\sqrt{\rho} \qquad \text{IV-28}$$

μ, b, M représentent respectivement le module de cisaillement, le vecteur de Burger, le facteur de Taylor qui prend en compte la densité de dislocation totale et la nature polycristalline du matériau et notamment sa texture initiale, α est une constante numérique qui sert à décrire l'interaction des dislocations. Kocks (1976) exprime l'évolution de la densité de dislocation en fonction de la déformation plastique selon l'équation :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon^{dis}} = M\left(\frac{1}{\lambda} - k_2\rho \right) \qquad \text{IV-29}$$

Le processus d'activation thermique et de restauration dynamique pendant la déformation est relaté par le terme $k_2\rho$. La constante k_2 dépend de la vitesse de déformation et de la température. Il prend en compte l'annihilation du stockage des dislocations.

$$k_2 = k_{20}\left(\frac{\dot{\varepsilon}^{dis}}{\dot{\varepsilon}_0^*}\right)^{-\frac{1}{n}} \qquad \text{IV-30}$$

Le coefficient n est inversement proportionnel à la température T, k_{2o} et $\dot{\varepsilon}_o^*$ sont des constantes numériques. λ est le libre parcours moyen des dislocations dans le plan de glissement. Le terme athermique $\frac{1}{\lambda}$ représente le stockage des dislocations et prend en considération les différents obstacles au mouvement de celles-ci:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{bd} + k_1\sqrt{\rho} \qquad \text{IV-31}$$

L'équation IV-31 permet, de par sa forme, d'inclure dans le modèle micromécanique élaboré des informations sur la microstructure du matériau.

6.1.2. Contribution de la diffusion

Wang et al. (1995), Lian et al. (1993) considèrent que, lors de la déformation par diffusion, les mouvements des dislocations n'interviennent plus et la déformation est essentiellement due à un transport de matière par diffusion d'une face à l'autre de chaque grain. Kim et al. (2000) affirment que l'activité des dislocations pourrait diminuer avec la taille des grains jusqu'à une taille critique où elle cesserait d'agir.

Dans notre modèle, la vitesse de déformation viscoplastique équivalente prend en compte le mécanisme de glissement de dislocations dénoté par l'exposant ''dis'' et le mécanisme de diffusion de lacunes dénoté par l'exposant '' diff''. Elle sera donc égale à la somme des contributions de ces deux mécanismes :

$$\dot{\varepsilon}_{eq}^{vpI} = \dot{\varepsilon}^{dis} + \dot{\varepsilon}^{diff} \qquad \text{IV-32}$$

On distingue, comme on l'a déjà dit, deux types de mécanismes de diffusion pouvant jouer un rôle dans le processus de déformation qu'on va présenter dans cette étude : la

diffusion de Coble, indice ‘‘co’’ et la diffusion de Nabarro-Herring ; indice ‘‘nh’’. Les expressions des vitesses de déformations de ces deux mécanismes $\dot{\varepsilon}_{co}$ et $\dot{\varepsilon}_{nh}$ s’écrivent :

$$\dot{\varepsilon}_{co} = 14\pi \frac{\Omega}{k_B T} \frac{\delta D_{jg}}{d^3} \sigma_{eq}^I \qquad \text{IV-33}$$

$$\dot{\varepsilon}_{nh} = 14 \frac{\Omega}{k_B T} \frac{D_{cg}}{d^2} \sigma_{eq}^I \qquad \text{IV-34}$$

σ_{eq}^I est la contrainte équivalente de von Mises qui agit dans le cœur du nanograin, Ω est le volume atomique, δ est l’épaisseur du joint de nanograin, D_{jg} et D_{cg} sont respectivement les coefficients de diffusions aux joints et dans le cœur de nanograin , T est la température, d est le diamètre de grain et k_B est la constante de Boltzmann (k_B = 1,38.10^{-23} J·K^{-1}). L’expression finale de $\dot{\varepsilon}^{diff}$ est égale à la somme des deux vitesses de déformations dues à la diffusion :

$$\dot{\varepsilon}^{diff} = \dot{\varepsilon}_{co} + \dot{\varepsilon}_{nh} \qquad \text{IV-35}$$

À partir des expressions précédentes de la diffusion, on voit que plus la taille de grains d est petite, plus la vitesse de déformation correspondante est grande. La vitesse de déformation est inversement proportionnelle à d^2 pour la diffusion en volume et à d^3 pour la diffusion dans les joints de grains.

On peut à présent donner l’expression générale de la vitesse de déformation viscoplastique dans l’inclusion. Elle sera égale à la somme des trois mécanismes qu’on vient de citer. D’après IV-27, IV-33 et IV-34, on aura :

$$\dot{\varepsilon}_{eq}^{vpI} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\sigma_{eq}^I}{\hat{\sigma}} \right)^m + 14\pi \frac{\Omega}{k_B T} \frac{\delta D_{jg}}{d^3} \sigma_{eq}^I + 14 \frac{\Omega}{k_B T} \frac{D_{cg}}{d^2} \sigma_{eq}^I \qquad \text{IV-36}$$

6.2. Comportement des joints de grains

Kim et al. (2000) ainsi que Carsley et al. (1995) considèrent que le joint de grains est une phase amorphe relativement désordonnée et d'épaisseur très fine, généralement égale à 1 nm. Dans une étude récente, Kim et Estrin (2005) adoptent pour la phase du joint de grains un comportement visqueux pseudo amorphe.

On admet souvent que la contrainte d'écoulement des matériaux amorphes peut prendre des valeurs variant de 50% à 70% de leur module d'Young. Pour Kim et al. (2000), Kim et al. (2001), Kim et al. (2001), Kim et al. (2005), la résistance mécanique de la phase des joints de grains ne doit pas dépasser une certaine valeur limite lorsque la taille des grains diminue. Cette limite correspond à la résistance mécanique d'un matériau amorphe. Dans ce travail, cette contrainte d'écoulement seuil sera égale à 800 MPa. Selon Spaepen (1977), la relation contrainte-déformation pour un matériau amorphe approche un comportement plastique idéal.

Le comportement de la matrice doit rester constant une fois que cette limite est atteinte. On suppose ensuite que le comportement viscoplastique résulte d'un transfert de masse et suit une loi d'écoulement visqueux Newtonien dont l'expression est donnée par :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{vpc} = 2\frac{\Omega}{k_B T}\frac{D_{jg}}{d^2}\sigma_{ij}^{c} \qquad \text{IV-37}$$

6.3. Comportement effectif

Le comportement effectif du matériau nécessite la connaissance des tenseurs de localisations de la déformation qu'on calculera à l'aide de la méthode autocohérente généralisée. On utilise pour cela l'équation intégrale et les opérateurs interfaciaux en s'appuyant sur les lois de comportements et les hypothèses évoquées précédemment.

7. Equation intégrale

L'équation intégrale appelée équation L.S.D par Kröner (1980) a été proposée par Dederichs et Zeller (1973) et par Eshelby (1961) :

$$\dot{\varepsilon} = \dot{E} - \int_V \boldsymbol{\Gamma}^0(\vec{r}-\vec{r}') : \delta\boldsymbol{b}(\vec{r}') : \dot{\varepsilon}(\vec{r}')\, dr' \qquad \text{IV-38}$$

$\vec{r}\, et\, \vec{r}'$ étant les vecteurs positions, $\Gamma^o_{ijkl}(\vec{r}-\vec{r}')$ est le tenseur de Green modifié, il est relié au tenseur de green usuel $G^0(\vec{r}-\vec{r}')$ du milieu de référence $\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}$ par la relation :

$$\boldsymbol{\Gamma}^0_{ijkl}(\vec{r}-\vec{r}') = -\frac{1}{2}\left\{G^0_{ki,jl}(\vec{r}-\vec{r}') + G^0_{kj,il}(\vec{r}-\vec{r}')\right\} \qquad \text{IV-39}$$

$\delta b(\vec{r})$ est la fluctuation due à l'hétérogénéité viscoplastique introduite par l'inclusion et son enrobage. Le tenseur viscoplastique local est décomposé en une partie uniforme correspondant aux constantes viscoplastiques du milieu homogène de référence et une partie correspondant à la déviation $\delta b(\vec{r})$:

$$\boldsymbol{b}(\vec{r}) = \boldsymbol{b}^{eff} + \delta\boldsymbol{b}(\vec{r}) \qquad \text{IV-40}$$

On introduit ensuite la fonction indicatrice d'Heaviside θ^I *et* θ^{IC} pour l'inclusion et l'inclusion composite (inclusion + matrice) respectivement définies par :

$$\theta^I(\vec{r}) = \begin{cases} 1\ si\ \vec{r} \in V^I \\ 0\ si\ \vec{r} \notin V^I \end{cases} \qquad \theta^{Ic}(\vec{r}) = \begin{cases} 1\ si\ \vec{r} \in V^{Ic} = V^I + V^c \\ 0\ si\ \vec{r} \notin V^{Ic} \end{cases} \qquad \text{IV-41}$$

V^{Ic} est le volume de l'inclusion composite. On aura dans ce cas pour la matrice:

$$\theta^c(\vec{r}) = \theta^{Ic}(\vec{r}) - \theta^I(\vec{r}) \qquad \text{IV-42}$$

La fluctuation $\delta b(\vec{r})$ deviendra :

$$\delta \boldsymbol{b}(\vec{r}) = \Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} \theta^{I}(\vec{r}) + \Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}} \theta^{c}(\vec{r}) \qquad \text{IV-43}$$

$\Delta b^{I}(\vec{r})$ et $\Delta b^{c}(\vec{r})$ sont calculées par rapport au milieu de référence b^{eff} tel que : $\Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} = \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} - \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}$ et $\Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}} = \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}} - \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}$

On aura finalement :

$$\delta \boldsymbol{b}(\vec{r}) = \left(\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} - \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}\right)\theta^{I}(\vec{r}) + \left(\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}} - \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}\right)\theta^{c}(\vec{r}) \qquad \text{VI-44}$$

En injectant l'équation IV-43 dans l'équation IV-38, on aura :

$$\dot{\varepsilon}(\vec{r}) = \dot{E} - \int_{V^I} \boldsymbol{\Gamma}^{o}(\vec{r} - \vec{r}') : \Delta \boldsymbol{b}^{I} : \dot{\varepsilon}(\vec{r}')\, dr' - \int_{V^c} \Gamma^{o}(\vec{r} - \vec{r}') : \Delta \boldsymbol{b}^{c} : \dot{\varepsilon}(\vec{r}')\, dr' \qquad \text{IV-45}$$

Les valeurs moyennes des vitesses de déformations $\dot{\varepsilon}^{I}$ dans l'inclusion, $\dot{\varepsilon}^{C}$ dans la matrice et $\dot{\varepsilon}^{IC}$ dans l'inclusion composite s'écrivent d'après IV-1 :

$$\overline{\dot{\varepsilon}}^{I} = \dot{E}^{I} = \frac{1}{V^{I}} \int_{V^I} \dot{\varepsilon}(\vec{r})\, dr \qquad \text{IV-46}$$

$$\overline{\dot{\varepsilon}}^{c} = \dot{E}^{c} = \frac{1}{V^{c}} \int_{V^c} \dot{\varepsilon}(\vec{r})\, dr \qquad \text{IV-47}$$

$$\overline{\dot{\varepsilon}}^{Ic} = \dot{E}^{Ic} = \frac{1}{V^{Ic}} \int_{V^{Ic}} \dot{\varepsilon}(\vec{r})\, dr \qquad \text{IV-48}$$

En appliquant l'équation IV-48 à IV-45, on obtient la valeur moyenne de la vitesse de déformation dans l'inclusion composite $\overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{IC}$ donnée par l'équation :

$$\bar{\dot{\varepsilon}}^{Ic} = \dot{E} - \frac{1}{V^{Ic}} \int_{V^{Ic}} \int_{V^I} \boldsymbol{\Gamma}^o(\vec{r}-\vec{r}') : \Delta \boldsymbol{b}^I : \dot{\varepsilon}(\vec{r}')\, dr dr' - \frac{1}{V^{Ic}} \int_{V^{Ic}} \int_{V^c} \boldsymbol{\Gamma}^o(\vec{r}-\vec{r}') : \Delta \boldsymbol{b}^c : \dot{\varepsilon}(\vec{r}')\, dr dr' \qquad \text{IV-49}$$

Dans le cas d'une inclusion ellipsoïdale, Eshelby (1961) avait introduit le tenseur d'interaction $T_{ijkl}\left(b^{eff}\right)$ défini par :

$$\boldsymbol{T}\left(b^{eff}\right) = \int_{V^{IC}} \boldsymbol{\Gamma}^{\boldsymbol{0}}(\vec{r}-\vec{r}')dr \quad \text{si } \vec{r}' \in V^{Ic} \qquad \text{IV-50}$$

La relation IV-49 peut ainsi s'écrire :

$$\bar{\dot{\varepsilon}}^{Ic} = \dot{E} - \frac{1}{V^{Ic}} \boldsymbol{T}\left(\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} \int_{V^I} \dot{\varepsilon}_{mn}(\vec{r}')d\vec{r}' - \frac{1}{V^{Ic}} \boldsymbol{T}\left(\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{C}} \int_{V^C} \dot{\varepsilon}(\vec{r}')d\vec{r}' \qquad \text{IV-51}$$

En tenant compte des expressions IV-46 et IV-47, l'équation IV-51 deviendra :

$$\bar{\dot{\varepsilon}}^{Ic} = \dot{E} - \frac{V^I}{V^{Ic}} \boldsymbol{T}\left(\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} : \dot{E}^I - \frac{V^c}{V^{Ic}} \boldsymbol{T}\left(\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}} : \dot{E}^c \qquad \text{IV-52}$$

L'expression de la vitesse de déformation moyenne dans l'inclusion composite peut encore s'écrire de la manière suivante :

$$\bar{\dot{\varepsilon}}^{Ic} = \frac{V^I}{V^{Ic}} \dot{E}^I + \frac{V^c}{V^{Ic}} \dot{E}^c \qquad \text{IV-53}$$

En identifiant les expressions IV-52 et IV-53 on obtiendra l'expression donnant la vitesse de déformation globale $\dot{E}$:

$$\dot{E} = \frac{V^I}{V^{Ic}} \left\{ \boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}\left(\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} \right\} : \dot{E}^I + \frac{V^c}{V^{Ic}} \left\{ \boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}\left(\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}} \right\} : \dot{E}^c \qquad \text{IV-54}$$

Dans l'équation IV-54, les vitesses de déformations moyennes $\dot{E}^I$ et $\dot{E}^C$ respectivement dans l'inclusion (cœur de grain) et dans la matrice (joints de grains) sont inconnues. Il faut donc trouver d'autres équations reliant $\dot{E}^I$ et $\dot{E}^C$. On doit étudier pour cela les conditions de continuité à travers l'interface grain/joints de grains en utilisant les opérateurs interfaciaux.

7.1. Opérateurs interfaciaux

En mécanique des milieux continus, on considère que l'interface est une surface à travers laquelle les propriétés matérielles changent de manière discontinue. Le champ de contraintes dans la matrice varie de manière complexe. Sachant que l'épaisseur des joints de grains est considérée faible (1 nm), on peut admettre raisonnablement que les champs de contraintes et de déformations sont uniformes. Walpole (1967) et Hill (1983) ont évalué les sauts que subissent ces champs au passage d'une interface par le biais des opérateurs interfaciaux.

Dans ce premier modèle qui a pour objectif de capter l'effet de taille par l'utilisation des techniques de transition d'échelle, on considère que l'interface grain/joints de grains est parfaite. Cela suppose qu'il n'y a pas de formation de vide ou de cavité et pas de décohésion ni de glissement. On considère deux phases de constantes viscoplastiques $\boldsymbol{b}^1$ et $\boldsymbol{b}^2$, séparées par une interface de normale unitaire $\vec{\boldsymbol{n}}$. Les champs de contraintes et de déformations de part et d'autre de l'interface sont désignés par $\left(\sigma^1,\varepsilon^1\right)$ et $\left(\sigma^2,\varepsilon^2\right)$.

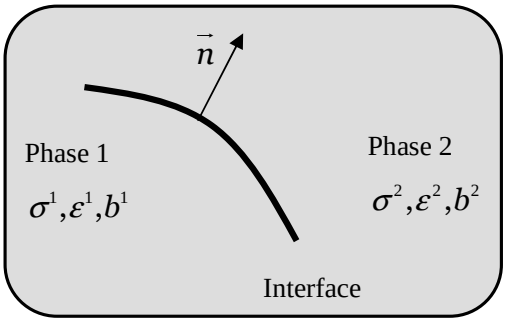


Figure IV-12 : Interfaces dans les matériaux composites

Le fait de supposer que la liaison est parfaite entre les deux phases implique une continuité du vecteur déplacement et du vecteur contrainte qui se traduit par les relations :

$$[u_i] \equiv u_2 - u_1 = 0 \qquad \text{IV-55}$$

$$\left[\sigma_{ij}\right] n_j = \left(\sigma_{ij}^1 - \sigma_{ij}^2\right) n_j = 0 \qquad \text{IV-56}$$

7.2. Conditions de compatibilité d'Hadamard sur le saut de la vitesse de déformation

On considère une surface Σ qui se déplace. La vitesse de déplacement de ces particules est notée v_i. Les conditions de compatibilité d'Hadamard (1903) pour une interface parfaite Σ qui présente une discontinuité de la vitesse de déplacement des particules v_i sont données par l'équation :

$$[v_i] = -\left[u_{i,j}\right] n_j w_\alpha n_\alpha \qquad \text{IV-57}$$

où w_α est la vitesse de propagation de l'interface Σ par rapport à la matière (les particules) qui se déplace à la vitesse v_i, n_α est la normale à la surface Σ, $u_{i,j}$ est le gradient de déplacement et n_j la normale à l'élément de surface dS.

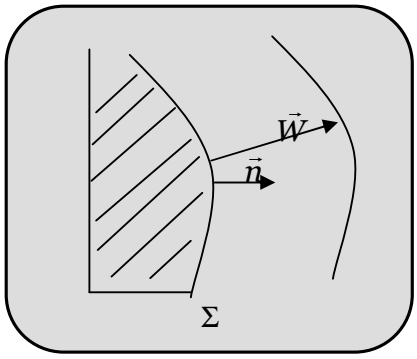


Figure IV-13 : Interface d'Hadamard

Or l'interface inclusion-enrobage est supposée stationnaire, de ce fait et d'après les conditions d'Hadamard $w_\alpha = 0$ et donc $[v_i] = 0$. Dans ces conditions, le vecteur gradient de vitesse de déplacement est continu. Les conditions de compatibilité imposent l'équation suivante :

$$\left[u_{i,j}\right] dx_j = \left(u^1_{i,j} - u^2_{i,j}\right) dx_j = 0 \qquad \text{IV-58}$$

avec $u_{i,j} = \dfrac{\partial u_i}{\partial x_j}$.

Avec la condition $n_j dx_j = 0$, l'équation IV-58 nous permet d'écrire :

$$\left[u_{i,j}\right] = u^1_{i,j} - u^2_{i,j} = \lambda_i n_j \qquad \text{IV-59}$$

7.3. Expression du saut de la vitesse de déformation

Le saut de la vitesse de déformation $\left[\dot{\varepsilon}_{ij}\right]$ s'obtient par symétrisation du saut de l'incrément du gradient de vitesse de déplacement $\left[u_{i,j}\right]$ par rapport aux indices i et j obtenus par l'équation IV-59. Dans ce paragraphe, on adoptera la notation indicielle pour tous les tenseurs. On aura donc, compte tenu de ce qui précède :

$$\left[\dot{\varepsilon}_{ij}\right] = \dot{\varepsilon}^1_{ij} - \dot{\varepsilon}^2_{ij} = \frac{1}{2}\left(\lambda_i n_j + \lambda_j n_i\right) \qquad \text{IV-60}$$

où $\vec{\lambda}$ est un vecteur de proportionnalité correspondant à l'amplitude du saut et dont l'expression est déterminée par la condition qui suit :

$$b^1_{ijkl} : \dot{\varepsilon}^1_{kl} n_j = b^2_{ijkl} : \dot{\varepsilon}^2_{kl} n_j \qquad \text{IV-61}$$

Cette relation est déduite à partir de l'équation IV-56 et des lois locales de comportements viscoplastiques données par IV-3 et IV-4.

Si on prend b^{1}_{ijkl} comme milieu de référence, l'équation IV-60 permet alors d'éliminer $\dot{\varepsilon}^{2}$ dans l'équation IV-61 qui deviendra alors :

$$b^{1}_{ijkl} : \dot{\varepsilon}^{1}_{kl} n_j = b^{2}_{ijkl} : \left(\dot{\varepsilon}^{1}_{kl} + \lambda_k n_l \right) n_j \qquad \text{IV-62}$$

Ou encore :

$$\left[b^{1}_{ijkl} - b^{2}_{ijkl} \right] : \dot{\varepsilon}^{1}_{kl} n_j = b^{2}_{ijkl} n_l n_j \lambda_k \qquad \text{IV-63}$$

On pose ensuite :

$$K_{ik} = b^{2}_{ijkl} n_l n_j \qquad \text{IV-64}$$

où K_{ik} est le tenseur de Christoffel qui dépend de la normale unitaire $\vec{n}$ à l'interface et du tenseur viscoplastique b_{ijkl} qui dépend à son tour des propriétés mécaniques et de l'histoire de chargement de la phase considérée. La relation IV-64 deviendra alors :

$$K_{ik} \lambda_k = \left[b^{1}_{ijkl} - b^{2}_{ijkl} \right] \dot{\varepsilon}^{1}_{kl} n_j \qquad \text{IV-65}$$

On peut à présent déterminer l'expression de λ_i :

$$\lambda_i = K^{-1}_{ik} n_l \left[b^{1}_{klmn} - b^{2}_{klmn} \right] \dot{\varepsilon}^{1}_{mn} \qquad \text{IV-66}$$

K^{-1}_{ik} est l'inverse de la matrice de Christoffel. D'après l'équation IV-66, l'expression donnée par IV-60 deviendra :

$$\dot{\varepsilon}^{1}_{ij} - \dot{\varepsilon}^{2}_{ij} = \frac{1}{2} \left(K^{-1}_{ik} n_j n_l + K^{-1}_{jk} n_j n_l \right) \left[b^{1}_{klmn} - b^{2}_{klmn} \right] \dot{\varepsilon}^{1}_{mn} \qquad \text{IV-67}$$

On aboutit finalement à l'expression donnant le saut des vitesses de déformations à travers l'interface :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{2} - \dot{\varepsilon}_{ij}^{1} = P_{ijkl}^{2}\left[b_{klmn}^{1} - b_{klmn}^{2} \right]\dot{\varepsilon}_{mn}^{1} \qquad \text{IV-68}$$

Dans l'équation IV-68, P_{ijkl} est l'opérateur interfacial qui dépend de la normale $\vec{n}$ à l'interface au point considéré et des constantes viscoplastiques b_{ijkl}^{1} et b_{ijkl}^{2}. On montre que l'opérateur P_{ijkl} s'écrit sous la forme suivante :

$$P_{ijkl}^{2} = \frac{1}{4}\left(K_{ik}^{-1} n_j n_l + K_{jk}^{-1} n_j n_l + K_{il}^{-1} n_j n_k + K_{jl}^{-1} n_i n_k \right) \qquad \text{IV-69}$$

De même, si on prend b_{ijkl}^{2} comme milieu de référence, on obtient l'expression suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{1} - \dot{\varepsilon}_{ij}^{2} = P_{ijkl}^{1}\left[b_{klmn}^{2} - b_{klmn}^{1} \right]\dot{\varepsilon}_{mn}^{2} \qquad \text{IV-70}$$

8. Application au modèle

On applique la relation IV-68 à notre modèle afin de lier la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{ij}^{I}$ à l'intérieur de l'inclusion (grain) à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{ij}^{c}$ dans le joint de grains (matrice) au voisinage de l'interface. La phase ''1'' sera remplacée par l'inclusion ''I''et la phase ''2'' par la matrice ''c''. On aura:

$$\dot{\varepsilon}^{c}\left(\vec{r}\right) = \dot{\varepsilon}^{I}\left(\vec{r}'\right) + \boldsymbol{P} : \Delta\boldsymbol{b}^{Ic} : \dot{\varepsilon}^{I}\left(\vec{r}'\right) \qquad \text{IV-71}$$

où $\vec{r} \in V^{c}$, $\vec{r}' \in V^{I}$ et $\Delta\boldsymbol{b}^{Ic} = \boldsymbol{b}^{I} - \boldsymbol{b}^{C}$

Les champs des déformations varient d'une manière complexe à l'intérieur des deux phases. Dans une première approximation, on remplace dans IV-71 $\dot{\varepsilon}^{I}$ par sa valeur moyenne $\dot{E}^{I}$:

$$\dot{\varepsilon}^{c}\left(\vec{r}\right) = \dot{E}^{I} + \boldsymbol{P}\left(b^{c}\right) : \Delta\boldsymbol{b}^{Ic} : \dot{E}^{I} \qquad \text{IV-72}$$

En tenant compte de IV-47 l'équation IV-72 deviendra :

$$\dot{E}^c = \dot{E}^I + \frac{1}{V^c}\left\{\int_{V^c} \boldsymbol{P} dr\right\} : \Delta \boldsymbol{b}^{Ic} : \dot{E}^I \qquad \text{IV-73}$$

On définit le tenseur $\boldsymbol{T}^c\left(\boldsymbol{b}^C\right)$ d'interaction dans l'inclusion composite par :

$$T^c_{ijkl}\left(b^c\right) = \frac{1}{V^C}\int_{V^c} P_{ijkl}\left(b^c\right) dr \qquad \text{IV-74}$$

L'équation IV-73 deviendra alors :

$$\dot{E}^c = \dot{E}^I + \boldsymbol{T}^c\left(\boldsymbol{b}^c\right) : \Delta b^{Ic} : \dot{E}^I \qquad \text{IV-75}$$

Dans l'équation IV-75, $\dot{E}^c$ et $\dot{E}^I$ sont inconnues. En considérant l'équation IV-54, on obtient finalement un système d'équation d'inconnues $\dot{E}^I$ et $\dot{E}^c$:

$$\begin{cases} \dfrac{V^I}{V^{Ic}}\left(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}\left(b^{eff}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^I\right) : \dot{E}^I + \dfrac{V^c}{V^{Ic}}\left(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}\left(b^{eff}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^c\right) : \dot{E}^c = \dot{E} \\ \dot{E}^c = \dot{E}^I + \boldsymbol{T}^c\left(b^c\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{Ic} : \dot{E}^I \end{cases} \qquad \text{IV-76}$$

La résolution de ce système nous permettra donc de calculer les tenseurs de localisations dans l'inclusion et dans la matrice.

8.1. Evaluation des tenseurs de localisations

A partir du système d'équation IV-76, on peut à présent déterminer les tenseurs $\boldsymbol{A}^I$ et $\boldsymbol{A}^c$.

Soient f^I et f^c les fractions volumiques de l'inclusion et de la matrice et $V^I, V^C \text{ et } V^{IC}$ respectivement le volume de l'inclusion, de la matrice et de l'inclusion composite (inclusion + matrice). Les rapports $\frac{V^I}{V^{IC}}$ *et* $\frac{V^C}{V^{IC}}$ s'écriront: $\frac{V^I}{V^{IC}} = \frac{f^I}{f^I + f^C}$ et $\frac{V^C}{V^{IC}} = \frac{f^C}{f^I + f^C}$.

La résolution du système donne pour le tenseur $\boldsymbol{A}^I$:

$$\boldsymbol{A}^I = \left[\begin{array}{l} f^I \left(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}\left(b^{eff}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^I \right) + \\ \quad + f^c \left(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}\left(b^{eff}\right) : \Delta \boldsymbol{b}^c \right) : \left(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}^c\left(b^c\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{IC} \right) \end{array} \right]^{-1} \qquad \text{IV-77}$$

L'expression du tenseur de localisation de la déformation $\boldsymbol{A}^C$ dans le joint de grains sera donnée par:

$$\boldsymbol{A}^c = \left[\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}^c\left(b^c\right) : \Delta \boldsymbol{b}^{Ic} \right] : \boldsymbol{A}^I \qquad \text{IV-78}$$

Les tenseurs $\boldsymbol{A}^I$ et $\boldsymbol{A}^c$ calculés ci-dessus ont été exprimés dans le cas général d'une inclusion enrobée ellipsoïdale et d'un matériau nanocristallin anisotrope. Dans le paragraphe suivant, on va étudier le cas d'un comportement isotrope.

8.2. Cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope

Les expressions des modules des tenseurs viscoplastiques dans le cas d'un comportement isotrope s'écrivent :

$$\boldsymbol{b} = 3k\boldsymbol{J} + 2\eta\boldsymbol{K} \qquad \text{IV-79}$$

η et k sont les coefficients de viscosité et le module de compressibilité respectivement.

$\boldsymbol{K}$ et $\boldsymbol{J}$ sont des tenseurs correspondant à la partie sphérique et à la partie déviatorique résultant de la décomposition du tenseur unité $\boldsymbol{I}$, tels que :

$$I_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right) \quad , \quad J_{ijkl} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl} \quad , \quad K_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right) \qquad \text{IV-80}$$

On rappelle les propriétés suivantes:

$$\boldsymbol{J} : \boldsymbol{J} = \boldsymbol{J} \qquad \boldsymbol{K} : \boldsymbol{K} = \boldsymbol{K} \qquad \boldsymbol{K} : \boldsymbol{J} = \boldsymbol{J} : \boldsymbol{K} = 0 \qquad \text{IV-81}$$

δ_{ij} étant le symbole de Kronecker. Le tenseur d'interaction $\boldsymbol{T}$ a été donné par Kröner (1989) :

$$\boldsymbol{T} = \frac{1}{3k + 4\eta}\boldsymbol{J} + \frac{3\left(k + 2\eta\right)}{5\eta\left(3k + 4\eta\right)}\boldsymbol{K} \qquad \text{IV-82}$$

8.3. Cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope et incompressible

On cherche à déterminer les formes analytiques des tenseurs de localisation de déformation $\boldsymbol{A}^I$ et $\boldsymbol{A}^c$ dans le cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope et incompressible. On rappelle que dans ce cas le coefficient de poisson est $\nu = \frac{1}{2}$.

D'après les équations IV-77 et après un calcul algébrique, l'expression du tenseur A^I dans le cas d'une inclusion sphérique enrobée et d'un comportement viscoplastique isotrope est donnée par:

$$\boldsymbol{A}^I = \frac{5\eta^{eff}}{\left(3\eta^{eff} + 2\eta^I\right) + \frac{36}{5}\frac{\delta}{d}\left(\eta^I - \eta^c\right)\left(\frac{\eta^{eff}}{\eta^c} - 1\right)}\boldsymbol{K} \qquad \text{IV-83}$$

Dans ce cas, l'équation IV-7 deviendra simplement:

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_I = \frac{5\eta^{eff}}{\left(3\eta^{eff} + 2\eta^I\right) + \frac{36}{5}\frac{\delta}{d}\left(\eta^I - \eta^c\right)\left(\frac{\eta^{eff}}{\eta^c} - 1\right)}\dot{\boldsymbol{E}} \qquad \text{IV-84}$$

Afin de vérifier l'influence du joint de grains (l'enrobage) sur la localisation de la déformation, on peut imaginer le cas d'une inclusion sans enrobage $(\delta = 0)$, on retrouve ainsi l'estimation classique du tenseur de localisation de la déformation dans le cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement viscoplastique isotrope:

$$\boldsymbol{A}^I = \frac{5\eta^{eff}}{3\eta^{eff} + 2\eta^I}\boldsymbol{K} \qquad \text{IV-85}$$

Dans les mêmes conditions et à partir des équations IV-78, le tenseur de localisation de la déformation dans la matrice s'écrira:

$$\boldsymbol{A}^c = \left\{1 + \frac{2}{5}\left(1 - \frac{2\delta}{d}\right)\left(\frac{\eta^I}{\eta^c} - 1\right)\right\}\boldsymbol{A}^I \qquad \text{IV-86}$$

8.4. Fraction volumique

Lorsque la taille des grains diminue, la fraction volumique des joints de grains devient importante. La fraction volumique de la phase inclusionnaire est donnée par la relation suivante :

$$f^I = \frac{V^I}{V^{IC}} \qquad \text{IV-87}$$

où V^I et V^{IC} désignent respectivement les volumes de l'inclusion et de l'inclusion composite.

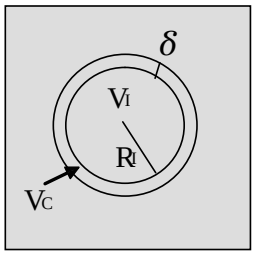


Figure IV-14 : Evaluation des fractions volumiques

L'expression de la fraction volumique généralement admise est donnée par la relation

$$f^I = \left(\frac{d}{d+\delta} \right)^3 \qquad \text{IV-88}$$

où d est le diamètre moyen des grains et δ est l'épaisseur du joint de grains qui est généralement égale à 1 nm. Cette valeur a été suggérée par Gleiter (1989) et par Suryanarayana et al. (1992).

9. Résultats et discussion

9.1. Evolution des fractions volumiques

L'évolution des fractions volumiques de chaque phase en fonction de la taille moyenne des grains est donnée par la figure IV-15. On constate qu'à partir de 100 nm, la fraction volumique de la phase matrice devient appréciable alors que celle de l'inclusion baisse progressivement. Afin de bien voir l'évolution de ces fractions volumiques, on a tracé la courbe pour des tailles nanométriques allant jusqu'à 100 nm uniquement (Figure IV-16).

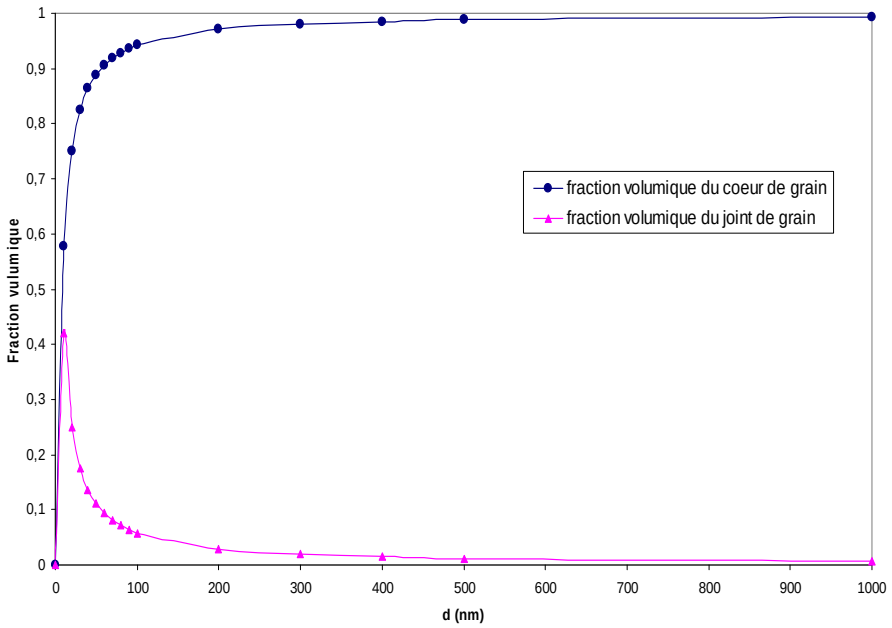


Figure IV-15: Evolution des fractions volumiques de l'inclusion et de la matrice

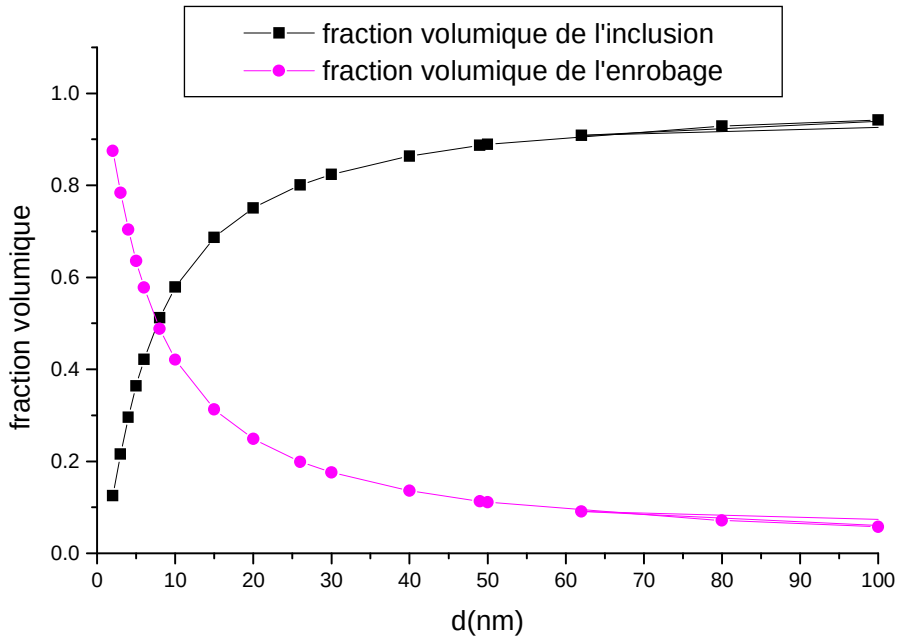


Figure IV-16 : Evolution des fractions volumiques entre 0 et 100 nm

La figure IV-16 montre que la baisse de la fraction volumique de la phase inclusionnaire s'accélère à partir de 30 nm. Lorsque d=10 nm, celle de la matrice est environ de 42%, ce qui prouve une grande contribution à la déformation que doivent avoir les joints de grains et les lignes triples pour des tailles de grains nanométriques.

En conclusion, on peut dire que pour les matériaux à tailles de grains conventionnelles, l'espace polycristallin est principalement occupé par les grains alors que dans les nanomatériaux, et pour des tailles de grains comprises entre 30 et 8 nm, le rôle des joints de grains et des joints triples devient prépondérant.

9.2. Evaluation des constantes numériques

Les données numériques sont principalement celles données par Kim et al. (2001) et par Estrin (1996), Estrin (1998). Le module de cisaillement de cœur de grain est celui du cuivre conventionnel. Le module de cisaillement de la phase matrice est évalué à 60% du module de cisaillement de la phase inclusionnaire. Les paramètres σ_0 *et* n sont évalués de façon à obtenir une précision optimale des résultats. Rappelons que le paramètre de friction σ_0 a une grande influence sur le seuil initial de plasticité. Ce paramètre dépend de la densité initiale de dislocations qui est une donnée inconnue du problème.

$k_{20} = 330,\ k_1 = 1.E10\, m^{-1},\ \mu^I = 42100\, MPa,\ \mu^M = 25260\, MPa,\ \sigma_0 = 160\, MPa,\ \Omega_c = 1.18\times10^{-29},$
$m = 230,\ n = 12.25,\ b = 0.256\, nm,\ k = 1.38\times10^{-23},\ M = 3.06,\ \alpha = 0.33,\ T = 300K,\ G = 42.1GPa.$

9.3. Comportement de l'inclusion

Le modèle élaboré ci-dessus a été appliqué au cuivre sous traction uniaxiale en régime quasi statique. Les simulations numériques sont faites sur des tailles de grains allant de plusieurs microns jusqu'à 10 nm. Les valeurs des constantes numériques sont celles données par Kim et al. (2000). La déformation totale subie par le cœur de grain est calculée par sommation de toutes les déformations déjà évoquées. La phase du joint de grains est traitée séparément.

Dans un premier temps, le comportement de l'inclusion (cœur de grain) sera analysé et étudié à des taux de déformations macroscopiques différents et pour une taille de grains de 1000 nm. On choisira trois taux de déformations: 10^{-3} /s; 10^{-4}/s et 10^{-5}/s.

La figure IV-17 montre l'effet de l'augmentation de la vitesse de déformation dans le cœur de grain. On constate qu'il y a augmentation de la contrainte lorsque la vitesse de déformation augmente provoquant ainsi un écrouissage plus important. Ce comportement s'explique par le mécanisme et le mode de transformation qui prédomine dans la phase inclusionnaire qui est ici principalement le mécanisme de glissement de dislocations puisque la taille de grain est égale à 1000 nm. Rappelons que ce mécanisme dépend de la densité de dislocations stockées qui, comme on l'a indiqué précédemment, augmente avec le taux de déformation. La déformation plastique due au mécanisme de diffusion de Coble reste cependant tout à fait négligeable pour cette taille.

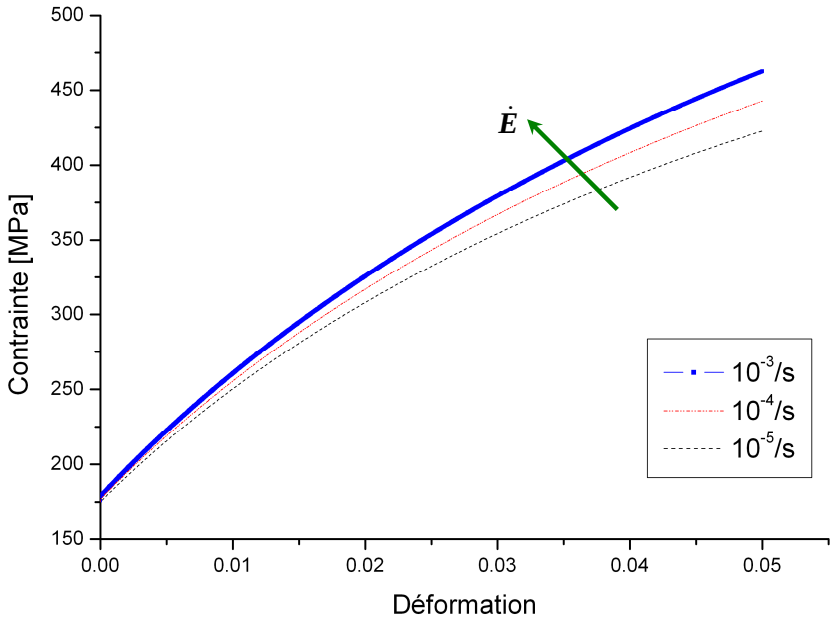


Figure IV-17 : courbe contrainte-déformation de l'inclusion pour d=1000 nm à 10^{-3}/s, 10^{-4}/s et 10^{-5}/s

Afin d'illustrer l'effet de taille dans la phase inclusionnaire, on a simulé l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation à différentes tailles de grains : 1000 nm, 100 nm et 10 nm (Figure IV-18). La vitesse de déformation globale est égale à $10^{-3}/s$.

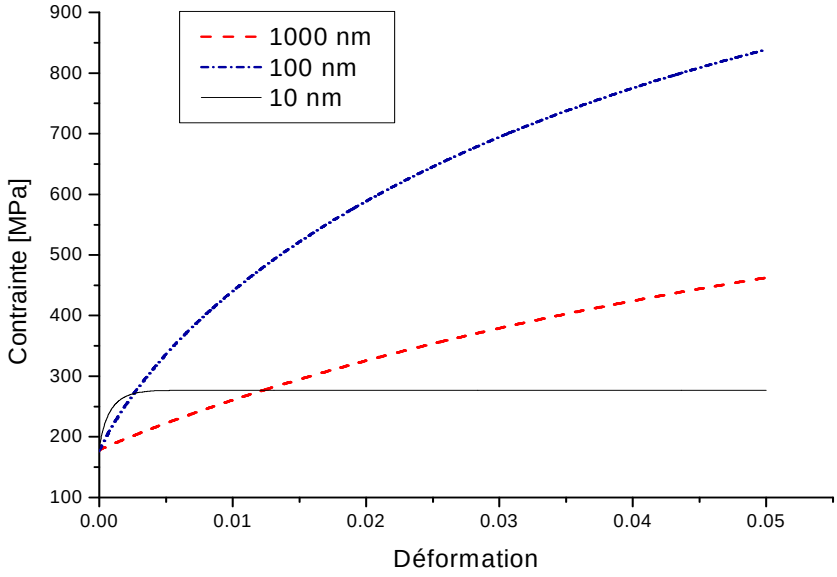


Figure IV-18: courbe contrainte-déformation dans le cœur de grain pour d=10 nm; 100 nm et 1000 nm

On constate que lorsque la taille des grains passe de 1000 nm à 100 nm, la contrainte augmente, mais elle baisse quand la taille des grains passe de 100 nm à 10 nm. On en déduit que le passage de 1000 nm à 100 nm correspond à un durcissement par "effet Hall Petch", le matériau est donc plus écroui car le libre parcours moyen diminue avec la taille des grains et l'empilement des dislocations provoquant le transfert de la déformation au grain voisin devient difficile. Le passage de 100 nm à 10 nm correspond à un adoucissement du cuivre nanocristallin dû à l'effet inverse de Hall Petch. A cette taille de grain, il n'y a aucun écrouissage car la déformation viscoplastique ne se fait pas par glissement de dislocations mais elle est contrôlée par le mécanisme de diffusion de Coble.

9.4. Comportement de la matrice

On rappelle que la phase matrice comporte les joints de grains et les lignes triples. La figureVI-19 montre que son comportement est élastique parfaitement plastique. On notera que la réponse de la phase matrice ne dépend ni de la taille des grains ni de la vitesse de déformation.

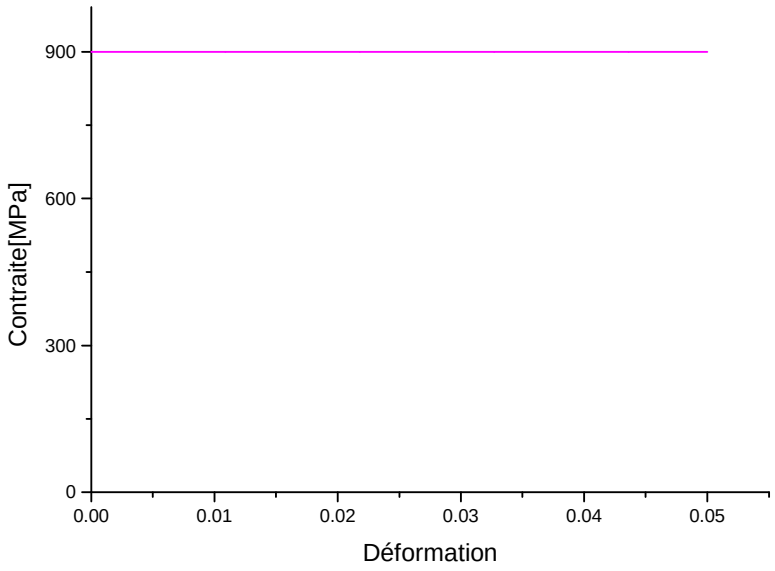


Figure IV-19 : Courbe contrainte – déformation dans le joint de grains

9.5. Comportement global

La réponse globale contrainte-déformation a été simulée pour trois tailles de grains différentes (figure IV-20): 1000 nm, 100 nm et 10 nm. On constate un comportement similaire à celui de l'inclusion lorsque la taille des grains est égale à 1000 nm et quasiment identique pour 100 nm. On a donc un durcissement du cuivre polycristallin à ces tailles de grains.

Lorsque le diamètre des grains est égal à 10 nm, la contrainte est supérieure à celle de la phase inclusionnaire. Ce résultat est attribué d'une part à la résistance mécanique élevée de la phase des joints de grains et d'autre part à sa fraction volumique qui devient importante. On prouve ici le rôle majeur joué par les joints de grains dans les matériaux nanocristallins. Ce point sera traité aux chapitres V et VI.

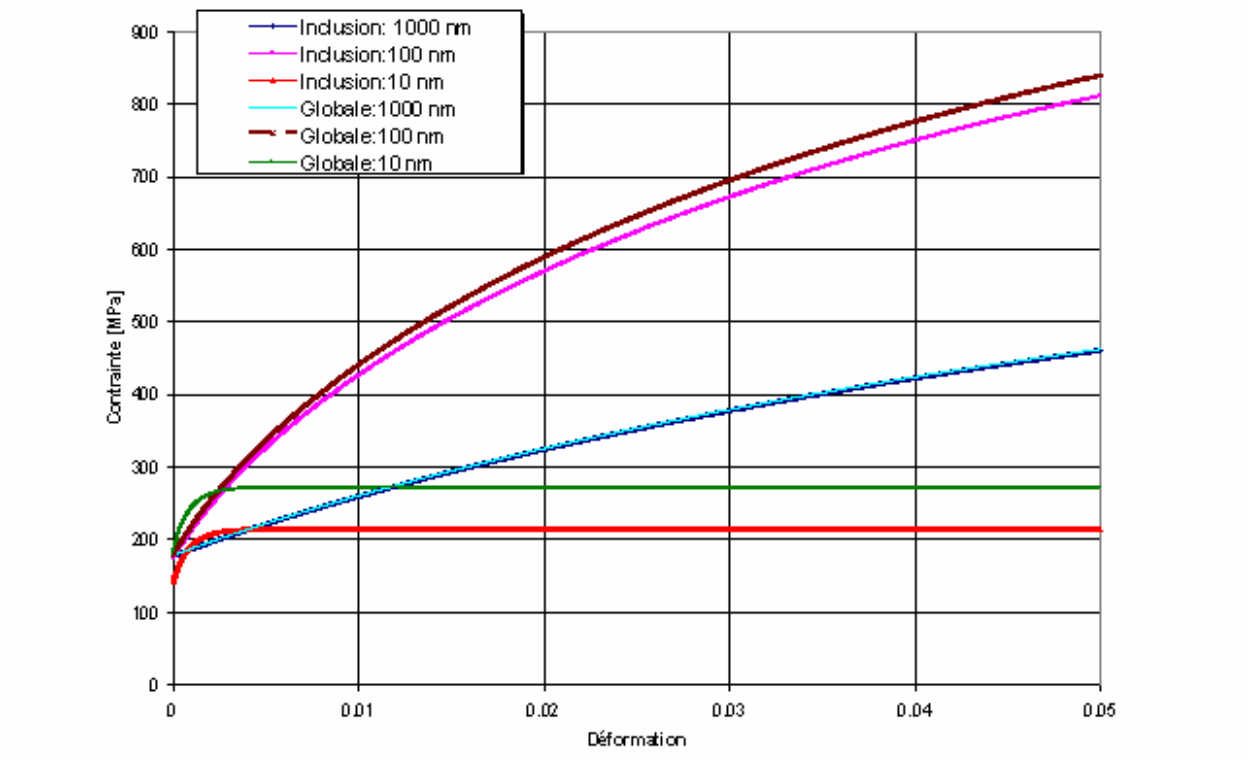


Figure IV-20:courbes contrainte-déformation globale et dans la phase inclusionnaire pour d=1000, 100 et 10 nm

9.6. Courbe de Hall-Petch

Afin d'illustrer l'effet de taille et d'examiner le comportement du modèle vis-à-vis de la loi de Petch Hall, on a représenté l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée du diamètre des grains.

L'état initial et la densité de dislocations du matériau n'étant pas bien connu, on a choisi une contrainte d'écoulement optimale à 0.05% qui nous a permis d'obtenir des résultats qui s'accordent avec la plupart des modèles rencontrés dans la littérature, notamment avec les travaux expérimentaux réalisés par Kim et al. (2000), Kim et al. (2005) ainsi que par Masamura et al. (1998), Fedorov et al. (2002), et El Sherik et al. (1992).

Dans la figure IV-21, on constate une augmentation quasi linéaire de la contrainte d'écoulement, comme le prévoit la loi de Petch Hall, lorsque la taille des grains passe de 400 nm à ~65 nm. On note cependant la chute de cette loi pour une taille de grains critique voisine de 22 nm. Par conséquent, pour les tailles de grains inférieures à cette valeur critique, la contrainte d'écoulement continue de baisser et la déformation est essentiellement due à la diffusion de Coble.

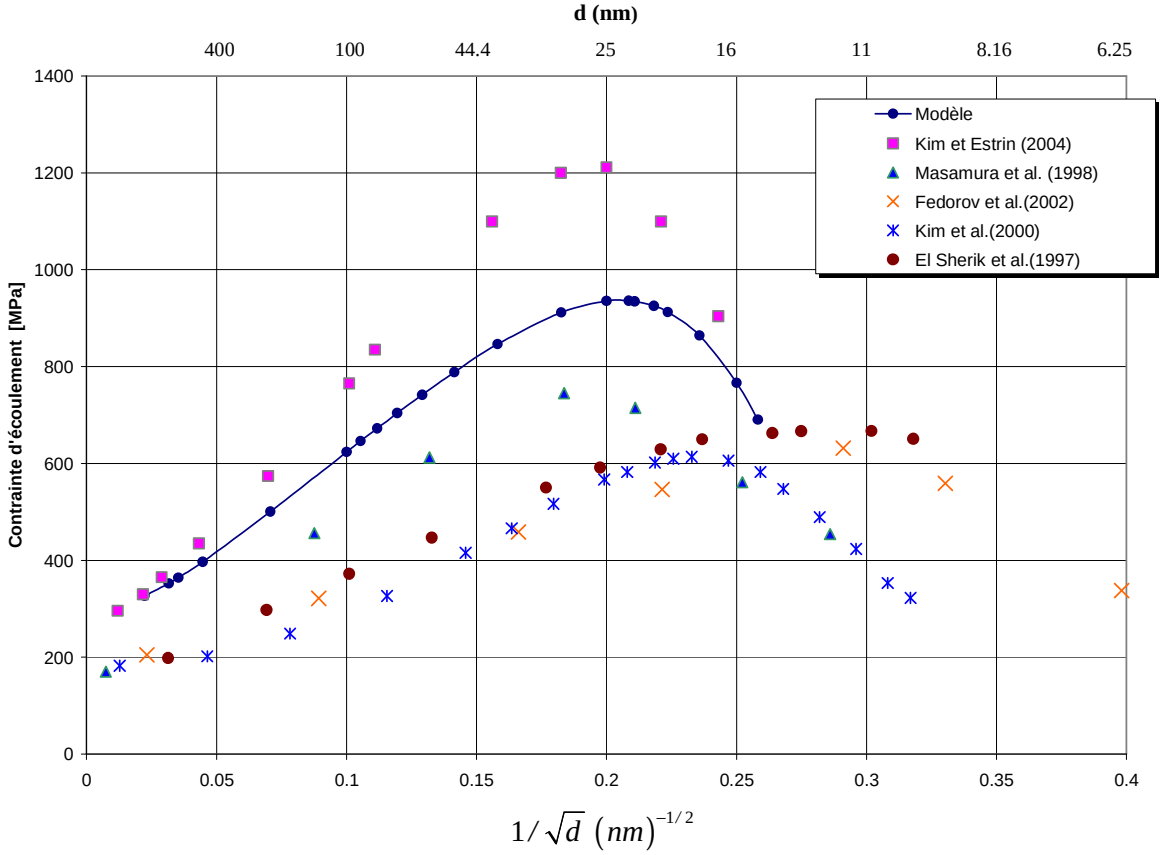


Figure IV-21 : Contrainte d'écoulement à 0.05% en fonction de l'inverse de la racine carrée du diamètre des grains

10. Conclusion

Dans ce chapitre, la méthode autocohérente généralisée a été utilisée afin de modéliser la dépendance de la contrainte d'écoulement avec la taille des grains dans les matériaux nanocristallins. La loi de Hall Petch a été ainsi explorée et expliquée par deux mécanismes de déformations dans ce modèle où les grains se déforment par les mécanismes de glissement des dislocations et par la diffusion de Coble. La diffusion de Nabarro-Herring est très négligeable dans le domaine nanométrique. Comme on l'a précisé dans la carte de déformation, le mécanisme de diffusion de lacune devient opérationnel dans les matériaux nanocristallins et permet d'expliquer l'inversion de la pente de Hall Petch. On confirme de surcroît que la chute de la loi de Hall Petch pourrait résulter de la diffusion dans les joints de grains. Ainsi ce modèle combine le durcissement de Hall Petch pour les grains de taille conventionnelle et la diffusion des lacunes pour des tailles de grain inférieures à une taille critique, ici environ égale à 22 nm.

Rappelons que la démarche suivie dans ce chapitre s'inspire des premiers travaux disponibles dans la littérature qui ont pour objectifs la validation de l'effet que la diffusion pourrait avoir sur le comportement des matériaux nanocristallins.

Cependant, et malgré les résultats obtenus par ce modèle, de nombreuses questions et de nombreuses voies restent à explorer notamment le mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains et le mécanisme de glissement des joints de grains qui feront l'objet des chapitres V et VI.

Chapitre V

Modélisation de l'émission de dislocations par les joints de grains

---

Nous proposons dans ce chapitre une modélisation micromécanique de l'effet de taille dans les matériaux nanocristallins basée sur le mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains. Notre choix est motivé par les récents résultas obtenus par les simulations de dynamique moléculaire et par les résultats expérimentaux qui suggèrent l'activité de ce mécanisme dans les nanomatériaux.

Les récentes simulations de dynamique moléculaire ont montré que les joints de grains peuvent avoir une contribution importante dans la déformation qui ne se limite pas au simple fait de jouer un rôle d'obstacle. Comme précisé au chapitre II-2, Li (1963) avait émis l'hypothèse que le joint de grains peut être donneur de dislocations. Dans le modèle qui sera présenté dans ce chapitre, l'émission des dislocations contrôlera le comportement des joints de grains. Il s'agit d'un mécanisme thermiquement activé. Avant de décrire avec plus de précision et de modéliser ce mécanisme, nous allons rappeler brièvement l'activation thermique et le mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains.

1. Activation thermique

A l'aide de simulations de dynamique moléculaire, il a été montré que le mécanisme d'émission des dislocations est thermiquement activé. Rappelons que l'activation thermique contribue au franchissement des obstacles par un apport d'énergie. La figure V-1 donne une représentation standard du processus d'une particule thermiquement activée. L'énergie d'activation correspond à la hauteur de la barrière énergétique entre l'état initial "a" et l'état final "b".

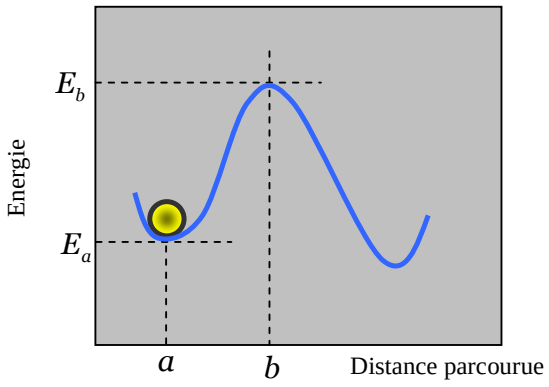


Figure V-1 : Schéma standard d'une particule thermiquement activée

En effet, au point "a" et sous l'action d'une force, la particule franchit la barrière jusqu'au point "b". Cet apport d'énergie se produit par fluctuation thermique et l'énergie d'activation dépend de la différence des énergies $\Delta E = E_b - E_a$.

Dans le cas des dislocations, le franchissement des obstacles tels que précipités, forêt de dislocations ou joint de grains est toujours facilité par l'action des sollicitations mécaniques.

La figure V-2 représente le diagramme de résistance au mouvement des dislocations. L'axe des abscisses représente la distance parcourue par la dislocation, l'axe des ordonnées représente le produit de la contrainte appliquée sur une dislocation par le vecteur de Burgers. La courbe rend ainsi compte de l'état de contrainte que subit la dislocation lors de son mouvement.

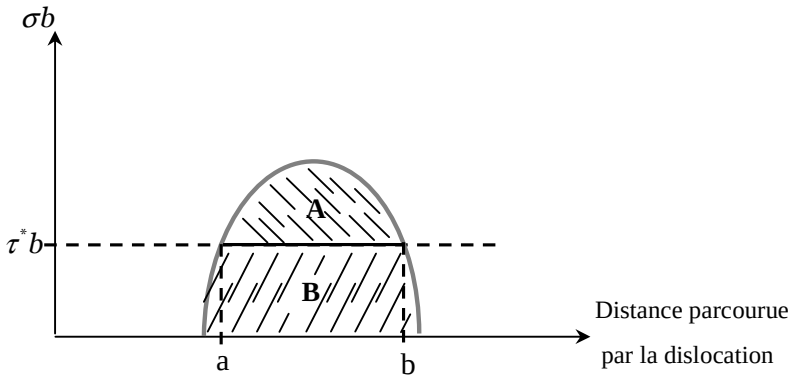


Figure V-2 : Diagramme de résistance au mouvement des dislocations

Le glissement de la dislocation est favorable si elle passe d'une position stable "a" à une position instable "b". Ce déplacement nécessite un travail ΔW qui correspond à l'aire "B" de la courbe, il traduit l'énergie mécanique fournie par la contrainte appliquée. Si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte maximale sur le diagramme de résistance, la dislocation ne peut alors se mouvoir sans apport d'énergie. Cet apport d'énergie se produit par fluctuations thermiques, il représente l'enthalpie d'activation ΔG qui correspond à l'aire "A" de la courbe.

Lorsqu'une dislocation rencontre un obstacle pendant son glissement, la probabilité pour que ce dernier soit franchi dépend de la contrainte nécessaire pour son franchissement.

On adopte une distribution de Boltzmann pour la description de la probabilité d'obtenir une énergie de fluctuation supérieure à une valeur donnée de l'enthalpie d'activation ΔG à température donnée. La probabilité p de franchissement est donnée par :

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \qquad \text{V-1}$$

ΔG est l'énergie d'activation qui correspond à la hauteur de la barrière d'énergie nécessaire pour le franchissement de l'obstacle, k est la constante de Boltzmann et T correspond à la température.

L'enthalpie libre d'activation est évaluée à l'aide d'une loi phénoménologique qui prend souvent la forme suivante :

$$\Delta G = \Phi\left(1 - \left(\frac{\sigma}{\hat{\sigma}}\right)^p\right)^q \qquad \text{V-2}$$

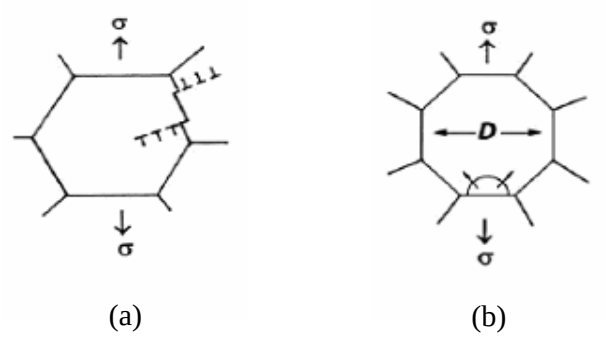
où Φ est l'énergie libre de Helmholtz qu'il faut fournir à la dislocation pour avoir un glissement à 0 k, $\hat{\sigma}$ est la contrainte critique. Les exposants p et q doivent satisfaire les conditions $0 < p < 1$ et $1 < q < 2$. Ils décrivent la forme du diagramme de résistance au glissement d'une dislocation.

2. Les sources de dislocations intragranulaires

Parmi les modèles qui décrivent l'émission de dislocations par le joint de grains, on distingue le modèle de Li (1963) et le modèle de Cheng et al.(2003).

Le modèle de Cheng et al. (2003) est basé sur le mécanisme d'émission de dislocations par le joint de grains, mécanisme identique au mécanisme intragranulaire des sources de Frank-Read. Ces auteurs considèrent qu'une boucle de dislocations dans le joint de

grains se courbe à l'extérieur en un demi cercle et émet des dislocations qui traversent le grain (figure V-3b).



(a) (b)

Figure V-3 : Schémas décrivant l'émission de dislocations par les joints de grains (a)-modèle de Li, (b)- modèle de Cheng et al.

Le mécanisme d'émission de dislocations suggéré par Li en 1963 est différent du mécanisme de Cheng et al. Les travaux sur ce mécanisme et sur la nature des sources principales de dislocations localisées dans les joints de grains sont rares. Li avait supposé, comme on l'a déjà évoqué, que les joints de grains peuvent générer des dislocations à partir de marches « ledges » (figure V-3a). Ce sont des plans atomiques supplémentaires localisés à l'interface grains/joints de grains, que l'on peut comparer à des "marches".

On distingue trois types de sources de dislocations dans les joints de grains: les désinclinaisons, les joints de grains à faibles angles d'inclinaisons et les marches. Dans le modèle de Li, les sources de dislocations dans les joints de grains sont seulement des donneurs de dislocations. Ainsi, il y a annihilation des marches après l'émission de la dislocation. La figure V-4a montre bien l'émission de dislocations par une marche et l'annihilation post émission (figure V-4b).

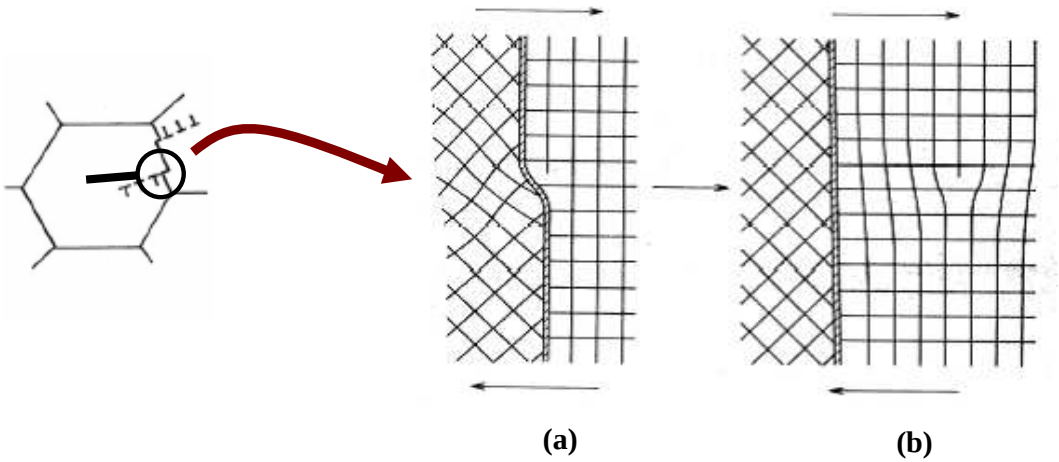


Figure V-4 : Schéma d'une marche dans le joint de grains agissant comme donneur de dislocations (Li 1963)

Le mécanisme d'émission de dislocations proposé par Li fût aussi fortement suggéré par Murr et Venkatesh (1978) et par Murr (1981) suite à leurs travaux expérimentaux sur l'acier inoxydable austénitique 304. Ces auteurs ont aussi confirmé la compatibilité des travaux de Li et Chou (1970) qui ont montré que la densité totale des marches augmente lorsque la fraction volumique des joints de grains augmente. Ces derniers ont analysé la limitation des modèles basés sur l'empilement de dislocations. Ils en ont déduit que dans les alliages, les joints de grains semblent agir comme sources de dislocation sans qu'il y ait d'empilement de dislocations.

Ces dernières années, de nombreuses simulations de dynamique moléculaire se sont consacrées à l'étude de l'émission de dislocations par le joint de grains. Les simulations de Van Swygenhoven et al. (2002) sur des échantillons de structure CFC d'une taille de grains moyenne située entre 5 nm et 12 nm ont mis en évidence le mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains.

Ces simulations montrent l'émission d'une dislocation partielle par le joint de grains (figure V-5 a), qui traverse ensuite le grain entier (figure V-5(a,b)) jusqu'à ce qu'elle pénètre dans le joint de grains du grain opposé (figureV-5d).

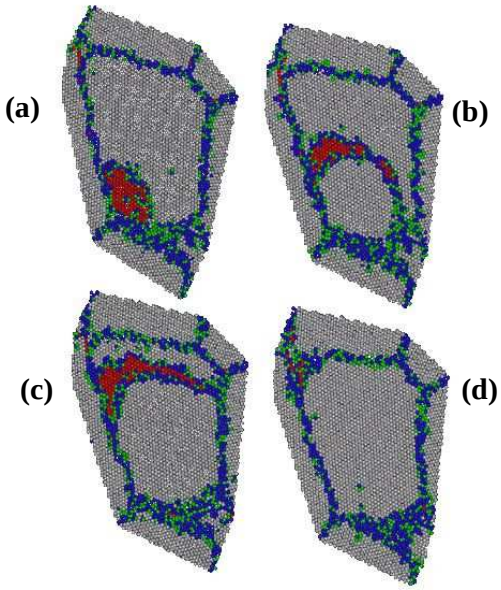


Figure V-5 : émission de dislocations par le joint de grains
(Van Swygenhoven et al., 2002)

Les essais expérimentaux effectués par Kumar et al. (2003) sur des échantillons de nickel électro déposé, suggèrent aussi l'activité du mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains pouvant même causer l'inversion de la pente de Hall Petch.

Les simulations de dynamique moléculaire effectuées sur des bicristaux par Spearot et al.(2006) montrent, que l'émission d'une boucle de dislocations par l'interface génère une marche localisé à la source de dislocations, suivie de l'émission d'une boucle complète de dislocations (figure V-6). De plus, ces simulations révèlent que les joints de grains émettent des dislocations uniquement dans des systèmes de glissement.

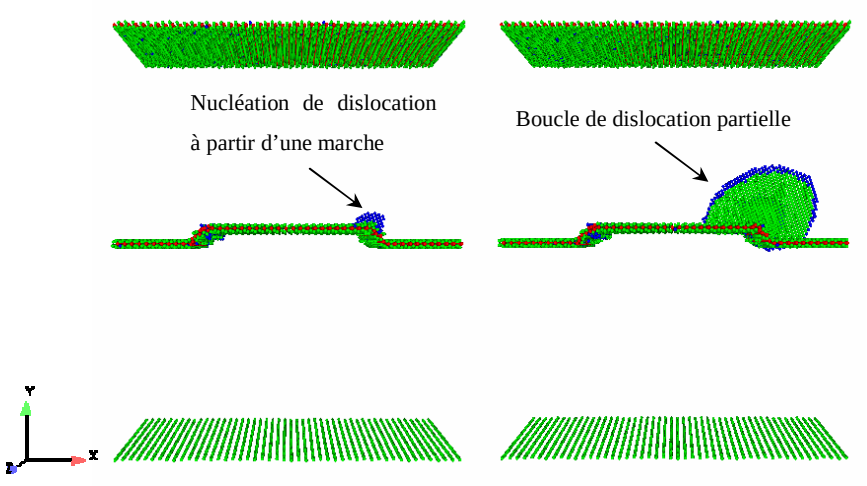


Figure V-6 : Simulation de dynamique moléculaire de l'émission de dislocations
(Spearot et al., 2006)

3. Modélisation de l'émission de dislocation par les joints de grains

Comme on l'a déjà évoqué, on propose dans ce chapitre une modélisation, de l'effet de taille dans le comportement des nanomatériaux, basée sur l'émission de dislocations par les joints de grains proposée par Capolungo et al. (2006)) et repris par Benkassem et al. (2007)

Le matériau est modélisé par un composite constitué de deux phases où l'inclusion représente le cœur de grain et la matrice représente les joints de grains et les lignes triples . Pour la phase inclusionnaire, la loi de comportement viscoplastique évoquée au chapitre IV sera modifiée et adoptée. Sa nouvelle expression comportera, en plus du glissement des dislocations, un terme supplémentaire, qui traduit l'effet de la contrainte d'écoulement à zéro Kelvin afin de prendre en considération les contraintes exercées à distances par les joints de grains sur les dislocations mobiles.

Suite à toutes les investigations présentées dans le chapitre de l'état de l'art et au début de ce chapitre, le comportement des joints de grains sera contrôlé par le mécanisme thermiquement activé d'émission des dislocations. Ce mécanisme sera largement développé et discuté dans la suite de ce chapitre.

3.1. Schéma micromécanique et transition d'échelle

Dans notre démarche, la transition d'échelle est réalisée à l'aide d'un schéma autocohérent généralisé. Le cœur de grain (inclusion) entouré du joint de grains et des lignes triples (matrice) constitueront une inclusion enrobée ellipsoïdale. L'ensemble est plongé dans le milieu homogène équivalent (MHE). Le volume élémentaire représentatif sera le même que celui défini au chapitre précédent. On ne donnera pas les détails déjà évoqués.

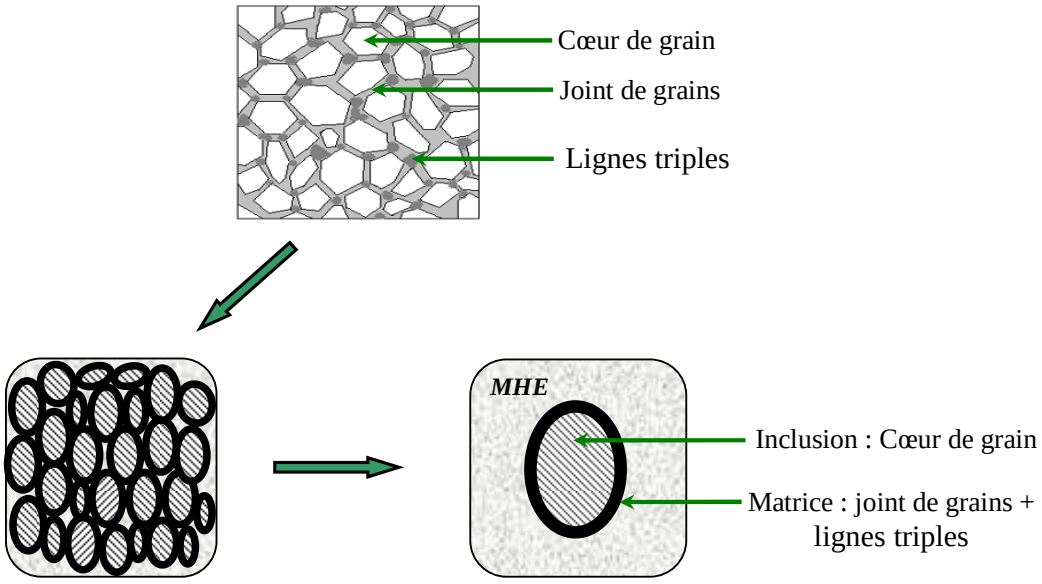


Figure V-7: Schématisation du modèle autocohérent généralisé

Le comportement macroscopique du matériau est purement viscoplastique. Il est donné par l'équation suivante:

$$\dot{E} = \boldsymbol{m}^{\boldsymbol{eff}} : \Sigma \qquad \text{V-3}$$

$\dot{E}$ et Σ désignent respectivement la vitesse de déformation et la contrainte macroscopique. $\boldsymbol{m}^{\boldsymbol{eff}}$ représente le tenseur d'ordre quatre des compliances viscoplastiques effectives telles que:

$$\left(\boldsymbol{m}^{\boldsymbol{eff}}\right)^{-1} = \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}} \qquad \text{V-4}$$

où $\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}$ est le tenseur viscoplastique effectif donné par:

$$\boldsymbol{b}^{eff} = \boldsymbol{b}^{c} + f^{I}\left(\boldsymbol{b}^{I} - \boldsymbol{b}^{c}\right) : \boldsymbol{A}^{I} \qquad \text{V-5}$$

$\boldsymbol{b}^{I}$ et $\boldsymbol{b}^{c}$ sont les tenseurs viscoplastiques de l'inclusion et de la matrice.

Le tenseur de taux de déformations locales est lié au taux de déformations macroscopiques par la relation de localisation suivante:

$$\dot{\varepsilon}^{r} = \boldsymbol{A}^{\boldsymbol{r}} : \dot{E} \qquad \text{V-6}$$

Avec r= I,c ; "I" pour l'inclusion et "c" pour la matrice.

$\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{r}}$ est le tenseur de localisation des déformations. On rappelle que les étapes de calculs des expressions des tenseurs de localisations sont détaillées au chapitres IV. Elles sont données par:

$$\boldsymbol{A}^{I} = \left[\begin{array}{l} f^{I}\left(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}\left(b^{eff}\right) : \Delta\boldsymbol{b}^{I}\right) + \\ \quad + f^{c}\left(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}\left(b^{eff}\right) : \Delta\boldsymbol{b}^{c}\right) : \left(\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}^{c}\left(b^{c}\right) : \Delta\boldsymbol{b}^{Ic}\right) \end{array}\right]^{-1} \qquad \text{V-7}$$

$$\boldsymbol{A}^{c} = \left[\boldsymbol{I} + \boldsymbol{T}^{c}\left(b^{c}\right) : \Delta\boldsymbol{b}^{Ic}\right] : \boldsymbol{A}^{I} \qquad \text{V-8}$$

$\Delta\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}}$ et $\Delta\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}}$ sont calculés par rapport au milieu de référence $\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}$ par $\Delta\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} = \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} - \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}$ et $\Delta\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}} = \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}} - \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{eff}}$. On rappelle que $\Delta\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{Ic}} = \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} - \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{c}}$

3.2. Comportement du cœur de grain

Le cœur de grain (inclusion) a un comportement viscoplastique. Sa déformation sera contrôlée par le glissement des dislocations et prenant en compte l'effet des contraintes exercées à distance par les joints de grains sur les dislocations mobiles (Wei et al., 2004). L'expression de la vitesse de déformation viscoplastique locale $\dot{\varepsilon}^{vp}$ s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}^{vpI} = \boldsymbol{m} : \sigma^{\boldsymbol{I}} \qquad \text{V-9}$$

$\boldsymbol{m}$ est le tenseur des compliances viscoplastiques $\left(\boldsymbol{b} = (\boldsymbol{m})^{-1}\right)$ où $\boldsymbol{b}$ est le module des tenseurs viscoplastiques.

La vitesse de déformation viscoplastique dans l'inclusion est liée aux taux de déformations viscoplastiques équivalent $\dot{\varepsilon}_{eq}^{vpI}$ par la loi de Prandtl Reuss définie par :

$$\dot{\varepsilon}^{vpI} = \frac{3}{2}\frac{\dot{\varepsilon}_{eq}^{vpI}}{\sigma_{eq}^{I}}\sigma_{dév}^{I} \qquad \text{V-10}$$

où $\sigma_{dév}^{I}$ et σ_{eq}^{I} représentent respectivement la partie déviatorique du tenseur de Cauchy et la contrainte équivalente de von Mises donnée par l'expression:

$$\sigma_{eq}^{I} = \sqrt{\frac{3}{2}\left(\sigma_{dév}^{I} : \sigma_{dév}^{I}\right)} \qquad \text{V-11}$$

Le mécanisme de glissement des dislocations est thermiquement activé, il est donné par une équation de type Arrhenius selon:

$$\dot{\varepsilon}_{eq}^{vpI} = \dot{\varepsilon}_{\mathrm{o}}\left(\frac{\sigma_{eq}^{I}}{\sigma_{f}}\right)^{m} \qquad \text{V-12}$$

L'expression de σ_f correspond à la contrainte d'écoulement à zéro Kelvin. En effet, à cette température, l'écoulement plastique ne se produit que si, la contrainte appliquée sur une ligne de dislocation excède : les effets du réseau cristallin, les dislocations stockées, ainsi que l'effet des joints de grains. L'expression de σ_f a été donnée par Wei et al. (2004) sous la forme d'une somme des trois contraintes : σ_o, σ_{dis} et σ_{GB} respectivement la contrainte induite par les effets de friction du réseau cristallin, celle causée par les dislocations stockées et celle des joints de grains qui agissent comme des obstacles à longue distance.

$$\sigma_f = \sigma_o + \sigma_{dis} + \sigma_{GB} \qquad \text{V-13}$$

où σ_{dis} et σ_{GB} sont données respectivement par les expressions:

$$\sigma_{dis} = \alpha \mu M b \sqrt{\rho} \qquad \text{V-14}$$

et

$$\sigma_{GB} = \frac{\beta}{\sqrt{d}} \qquad \text{V-15}$$

β est une constante numérique assimilée à la constante de Hall-Petch.

L'introduction du terme $\beta/\sqrt{d}$ dans l'équation V-13 est motivée par la limitation des modèles typiques d'écrouissage. En effet, pour les matériaux CFC à grandes tailles de grains, les modèles de Nes (1997) et d'Estrin et Mecking (1984) ne respectent pas la loi de Hall Petch à zéro Kelvin. Capolungo et al. (2006) et Benkassem et al. (2007) ont pris en compte ce terme supplémentaire, car les modèles existants basés sur les travaux de Kocks (1976) et Nes (1997) mènent à des pentes de Hall Petch inférieures à celles observées expérimentalement. Cela a été aussi vérifié par Capolungo et al. sur le graphique de Haasen, qui révèle que le modèle hybride d' Estrin et Mecking ne permet pas de décrire avec précision l'augmentation de la contrainte d'écoulement lorsque la taille des grains diminue. Physiquement le terme $\beta/\sqrt{d}$ représente l'effet des joints de grains sur la contrainte d'écoulement à zéro Kelvin.

Notons que le terme résultant de la friction exercée par les atomes se trouvant autour de la dislocation est négligeable par rapport aux termes relatant l'effet des dislocations stockées et l'effet des joints de grains.

Dans l'équation V-12, m est coefficient d'écrouissage. Il est inversement proportionnel à la température. Dans le cas des matériaux nanocristallins cubiques à faces centrées, l'influence du paramètre ''m'' a été prouvée par plusieurs études notamment celles effectuées sur le nickel nanométrique par Dalla Torre et al. (2002) et Kumar et al. (2003). Cette influence est attribuée à la nature du processus thermiquement activé qui tend à surmonter les obstacles au mouvement des dislocations glissiles. Cheng et al. (2005) ont remarqué dans leurs travaux une dépendance du paramètre ''m'' à la taille des grains qu'ils ont exprimé par:

$$m = \frac{\sigma_f . \Lambda . \xi . b}{k_B T} \qquad \text{V-16}$$

$\sigma_f, \Lambda, \xi, b, T$ et k_B désignent respectivement la contrainte d'écoulement à zéro Kelvin, l'espacement d'obstacle, la distance parcourue par une dislocation pendant l'événement d'activation, le vecteur de Burgers, la température et la constante de Boltzmann.

Rappelons que l'évolution de la densité de dislocation en fonction de la déformation plastique a été exprimée par Kocks (1976) selon l'équation :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon_{eq}^{vpI}} = M\left(\frac{1}{\lambda} - k_2 \rho\right) \qquad \text{V-17}$$

Le processus d'activation thermique et de restauration dynamique pendant la déformation est relaté par le terme $k_2 \rho$, qui devient important à haute température, ce qui entraîne un adoucissement du matériau. L'expression de k_2 dépend de la vitesse de déformation et de la température. Elle prend en compte l'annihilation des dislocations stockées et le mécanisme de recouvrement. Elle est donné par :

$$k_2 = k_{2o}\left(\frac{\dot{\varepsilon}_{eq}^{vpI}}{\dot{\varepsilon}_o^*}\right)^{-1/n} \qquad \text{V-18}$$

k_{2o} est une constante numérique et $\dot{\varepsilon}_0^*$ correspond à un taux de déformations de normalisation. Pour les applications numériques, on prendra les valeurs données par Estrin (1998) et par Kim et al. (2000). Le coefficient n est l'exposant de restauration qui est inversement proportionnel à la température. Rappelons que le recouvrement dynamique mène aussi à un assouplissement de la réponse plastique, qui est le résultat de l'annihilation des dislocations stockées comme l'a discuté Estrin et al. (1984) et Estrin (1998).

λ est le libre parcours moyen des dislocations dans le plan de glissement. Le terme $\frac{1}{\lambda}$ est une sommation harmonique, qui traduit tous les obstacles nécessaires à stocker les dislocations. Il s écrit :

$$\frac{1}{\lambda} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \qquad \text{V-19}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{k}{d} + k_1\sqrt{\rho} \qquad \text{V-20}$$

L'équation V-17 deviendra alors :

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon_{eq}^{vpI}} = M\left(\frac{k}{d} + k_1\sqrt{\rho} - k_2\rho\right) \qquad \text{V-21}$$

où la taille de grain ''d'' correspond au libre parcours moyen initial, k est une constante numérique définie par $k = 1/b$

Le terme $\frac{1}{d}$ est le premier obstacle initial et le terme $\frac{k}{d} = \frac{1}{bd}$ dans l'équation V-21 résulte du fait que dans les matériaux CFC conventionnels, les joints de grains sont des obstacles impénétrables. L'équation V-21 tient donc compte du stockage des dislocations

engendrées par la diminution du libre parcours moyen des dislocations dû à la présence des dislocations stockées et aux joints de grains.

3.3. Comportement des joints de grains

La phase matrice est constituée des joints de grains et des lignes triples. Dans le chapitre précédent, son comportement était basé sur une loi de diffusion des lacunes. Dans ce chapitre, le comportement de cette phase est contrôlé par le mécanisme d'émission et de pénétration de dislocations par le joint de grains, qui devient non négligeable dans les nanomatériaux. Une loi de comportement phénoménologique décrivant l'évolution de la vitesse de déformation équivalente dans les joints de grains, relatant un mécanisme thermiquement activé a été proposée par Capolungo et al. (2006) et reprise par Benkassem et al. (2007) pour la description du comportement des joints de grains dans le cas viscoplastique.

D'après les simulations de dynamique moléculaire effectuées Van Swygenhoven et al. (2002), une dislocation partielle émise est souvent suivie d'une seconde dislocation partielle, ce qui prouve que l'événement « émission de la première dislocation partielle » constitue la phase critique dans l'émission de dislocations par les joints de grains.

Des observations post-mortem n'ont révélé la présence d'aucun débris de dislocations dans le cœur de grain, ce qui signifie que les dislocations émises ne peuvent pas être stockées et traversent entièrement le grain et par conséquent l'émission de chaque dislocation partielle est suivie d'une seconde dislocation partielle afin de ne pas créer de défauts d'empilements permanents dans le matériau. On supposera dans cette étude que la dislocation émise provoquera la création d'une marche et le transfert de matière dans le joint de grains opposé à la source aura pour conséquence la déformation plastique des joints de grains.

Si on se base sur le fait que chaque dislocation émise pénètre dans le joint de grains opposé à la source, on peut considérer que le taux de déformation viscoplastique peut s'écrire comme étant le produit d'un taux d'activation, décrivant la pénétration de la dislocation, par la probabilité que l'événement d'émission soit un succès. La vitesse de déformation dans la phase matrice s'écrira donc (Capolungo et al., 2006)) :

$$\dot{\varepsilon}_{eq}^{c} = \frac{\psi}{d^3}\left(\frac{\sigma_{eq}^{I}}{\sigma_{c}^{I}}\right)^{m} \exp\left(-\frac{\Delta G_{o}(\theta_{mis})}{k_B T}\left(1-\left(\frac{\sigma_{eq}^{c}}{\sigma_{Cr}^{c}(\theta_{mis})}\right)^{p}\right)^{q}\right) \qquad \text{V-22}$$

Dans l'expression précédente, σ_{Cr}^{c} et σ_{eq}^{c} désignent respectivement la contrainte critique d'émission et la contrainte équivalente de von Mises. Les paramètres sans dimensions p et q décrivent l'évolution de l'enthalpie d'activation avec la contrainte locale.

La probabilité pour qu'un événement d'émission de dislocations soit un succès suit une distribution de Boltzmann. L'enthalpie libre d'activation ΔG_{o}, comme on l'a expliqué au paragraphe1 de ce chapitre, correspond à l'énergie , qu'il faut fournir à une dislocation pour qu'elle passe d'une configuration stable à une configuration instable avec énergie motrice positive, où elle continue son mouvement même sans apport d'énergie. Notons que l'énergie d'activation $\Delta G_{o}(\theta_{mis})$ et la contrainte critique d'émission $\sigma_{Cr}^{c}(\theta_{mis})$ dépendent de la géométrie du joint de grains relaté par l'angle θ_{mis} .(figure V-8).

Capolungo et al. (2006) considèrent l'interaction entre la dislocation émise et le joint de grains comme un choc mou. La masse introduite dans le joint de grains par la pénétration d'une dislocation aura pour effet un transfert de masse le long de l'axe longitudinal et le long de l'axe transversal du joint de grains.

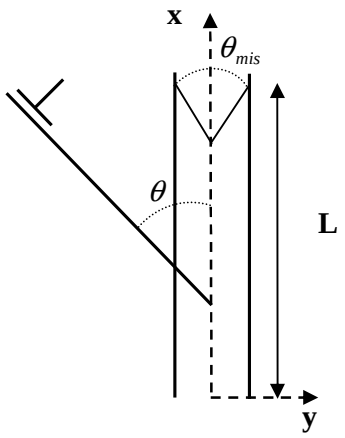


Figure V-8 : Schématisation de la pénétration de dislocations dans le joint de grains (Capolungo et al., 2006))

Remarquons que l'effet de la collision selon l'axe transversal pourrait mener à la création d'une nouvelle marche.

L'expression de ψ dans l'équation V-22 a été donnée par Capolungo et al. selon :

$$\psi = \frac{m_{dis} v_o \delta \sin\theta}{(m_{dis} + m_{GB})\kappa} \qquad \text{V-23}$$

m_{dis} *et* m_{GB} sont respectivement la masse effective d'une dislocation et la masse de l'interface. δ *et* v_o sont des constantes des constantes numériques, κ est le coefficient de proportionnalité de la longueur critique du joint de grains et de la taille de grains. θ est l'angle de pénétration. C'est l'angle entre le plan de glissement et l'axe longitudinal du joint de grains. Il sera supposé égal à 45°.

4. Paramètres du modèle

Le modèle a été ensuite appliqué au cuivre pour lequel on trouve dans la littérature un grand nombre de données expérimentales.

Pour la phase inclusionnaire, les constantes numériques sont pour la plupart extraites des travaux effectués par Estrin et Mecking (1984). Ainsi le facteur de Taylor est M=3.06, $\alpha = 0.33$, $\dot{\varepsilon}_o = 0.005/\text{s}$, n=21.25 à température ambiante, le vecteur de Burgers b=0.256 nm et $\beta = 0.11\,\text{MPa.m}^{-1/2}$. Ces auteurs ont pris pour « m » la valeur de 230. Cela impose d'après l'équation V-13 que la distance parcourue par la dislocation pendant un événement activé est $\xi = 3.407E-4$. Le module de cisaillement et les constantes k_1 , k_{20} et μ^I ont été évaluées par Sanders et al. (1997): $k_1 = 1.\text{E}10\,\text{m}^{-1}$ et $k_{20} = 330$; $\mu^I = 38400\,\text{MPa}$.

Les constantes numériques décrivant le comportement du joint de grains ont été, pour certaines, évaluées par simulation de dynamique moléculaire. Spearot et al. (2005) ont fait des

travaux sur un bicristal. Ils ont obtenu la valeur de 2.2 GPa pour la contrainte critique d'émission d'une dislocation σ_{Cr}^{c}.

Gutkin et al. (2003) ont élaboré un modèle théorique, où la transformation du joint de grains s'opère par un changement d'orientation accompagné de l'émission de dislocations formant un angle de pénétration de 45° avec l'axe longitudinal du joint de grains. Gutkin et al., ont estimé la valeur de l'enthalpie libre d'activation par $\Delta G_0 = 1.4E\text{-}17$ N.m/K. Les exposants p=1 et q= 1.5 sont donnés par Kocks et al. (1975).

Bitzek et Gumbsch (2005) ont effectué des simulations atomiques de l'accélération des dislocations vis et coin afin d'étudier leur dynamique dans un métal cubique à face centrée. Ils ont évalué la masse effective de la dislocation en la confondant avec la masse d'une dislocation vis au repos donnée par :

$$m_{dis} = \frac{\mu b^2}{4\pi c_t^2} \ln \frac{R}{r_o} \qquad \text{V-24}$$

R et r_o désignent les bornes supérieures et inférieures d'intégration, c_t est la vitesse transversale de l'onde appelée encore vitesse de phase acquise par la dislocation lors de son déplacement dans le cristal. Elle est donnée par :

$$c_t = \sqrt{\frac{\mu^I}{\rho_{mv}}} \qquad \text{V-25}$$

où ρ_{mv} est la masse volumique du matériau qui est égale à 8.96 g/cm^3 dans le cas du cuivre, μ^I est le module de cisaillement de l'inclusion.

Bitzek et al. (2005) ont obtenu par dynamique moléculaire la masse de la dislocation de valeur $m_{dis} = 3.15\ pN.ps^2/Å^2$. Ces auteurs ont considéré que la vitesse de la dislocation est non relativiste et donc ne doit pas dépasser $c_t/3$.

Le module de cisaillement de la matrice a été évalué à partir d'un potentiel d'interaction interatomique suivant le raisonnement de Wang et al. (2003). On trouve $\mu^c = 11140\text{MPa}$. Les autres constantes numériques sont : $\upsilon_o = 0.03$, $\kappa = 0.5$ et $\delta = 40$.

5. Résultats numériques

Le modèle obtenu est appliqué au cuivre pour lequel on trouve un grand nombre de données expérimentales dans la littérature. On présentera dans ce paragraphe les différentes simulations obtenues dans le cas de l'inclusion seule, de la matrice seule et la réponse globale qui tient compte des deux phases.

5.1. Réponse de l'inclusion et de la matrice

La figure V-9 représente la réponse contrainte-déformation de la phase inclusionnaire à un taux de déformation de 10^{-3}/s. Les simulations ont été faites sur trois tailles de grains; 1000 nm, 100 nm et 10 nm.

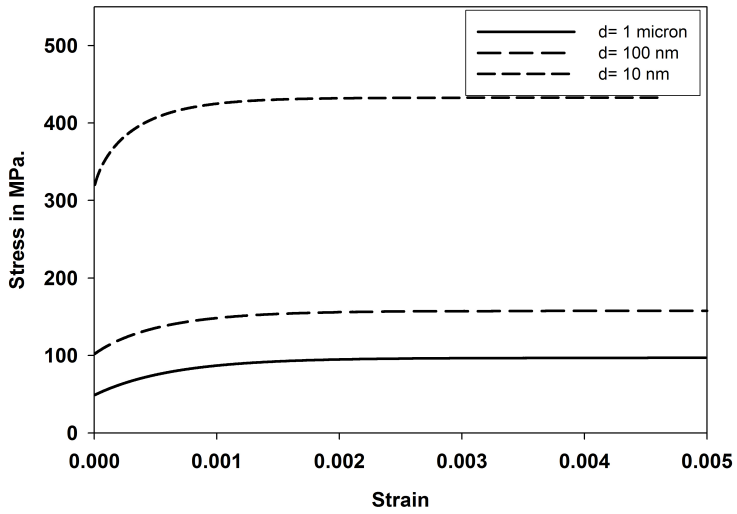


Figure V-9 : Courbe contrainte-déformation de la phase inclusionnaire pour d= 1000, 100 et 10nm

On constate qu'une diminution de la taille des grains entraîne une augmentation de la contrainte dans l'inclusion qui devient plus conséquente lorsque la taille des grains est inférieure à 100 nm. On doit ce résultat à la diminution du libre parcours moyen des dislocations engendrée par la diminution de la taille des grains d'une part et par l'effet croissant de la contrainte générée par les joints de grains à longue distance d'autre part.

La courbe de réponse contrainte-déformation dans le joint de grains et les lignes triples (matrice) est donnée par la courbe V-10. Les simulations se font dans les mêmes conditions que précédemment. On constate que la matrice exhibe un comportement opposé à celui de l'inclusion, puisqu'une diminution de la taille de grain conduit à son adoucissement. Cela s'explique par la fraction volumique de la matrice qui devient importante, engendrant une augmentation de l'activité du mécanisme d'émission et de pénétration des dislocations par les joints de grains.

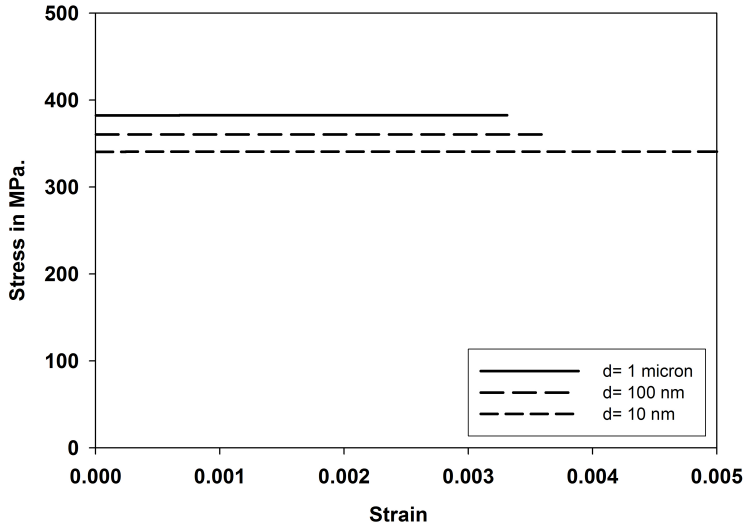


Figure V-10 : courbe contrainte-déformation dans le joint de grains pour d= 1000, 100 et 10nm

Une comparaison des courbes V-9 et V-10 montre que pour des tailles de grains supérieures à 100 nm, la phase inclusionnaire est plus dure que la matrice. Contrairement et à partir de 10 nm, la phase du joint de grains a un comportement plus doux que le cœur de grain et par conséquent elle devrait supporter des déformations élevées pour des tailles de grains nanométriques.

5.2. Réponse macroscopique

La réponse macroscopique du modèle sous une traction pure et à une vitesse de déformation égale à 1.E-3 /s est donnée par la figure V-11. Jusqu'à 100 nm, la réponse macroscopique du matériau est quasiment la même que celle de la phase inclusionnaire car pour ces tailles de grains, la fraction volumique de l'inclusion est beaucoup plus grande que celle de la matrice. On constate que pour d=10 nm, où le rôle de la matrice devient non négligeable, la réponse globale est relativement plus souple que celle de l'inclusion.

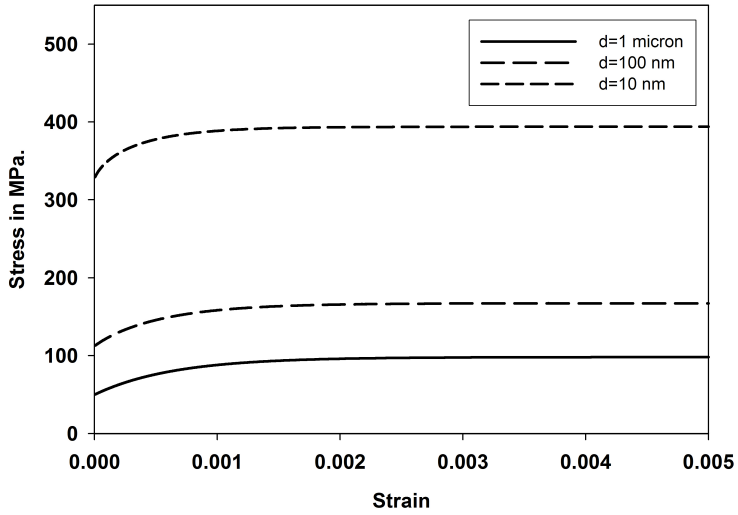


Figure V-11 : Réponse macroscopique à 1.E-3/s pour d= 1000 ; 100 et 10nm

5.3. Evolution de la contrainte d'écoulement avec la taille des grains

La figure V-12 présente l'effet de taille sur la contrainte d'écoulement et quelques résultats expérimentaux afin d'avoir une comparaison. Les mesures expérimentales sont représentées par des symboles (Sanders et al., 1997 ; Nieman et al., 1991 ; Gertsman et al., 1994 ; Suryanarayana, 1996)

On constate que la contrainte d'écoulement croît presque linéairement avec l'inverse de la racine carrée de la taille des grains jusqu'à d=25 nm (0.2 $nm^{-0.5}$). Il s'agit de la taille de grains critique qui correspond à l'inversion de la pente de Hall-Petch. Ce résultat est en accord avec la loi de Hall-Petch et les prédictions expérimentales sur sa pente qui dans notre simulation est égale à 0.102 $MPa.m^{-0.5}$. La valeur retenue pour le cuivre est k= 0.11 $MPa.m^{-0.5}$

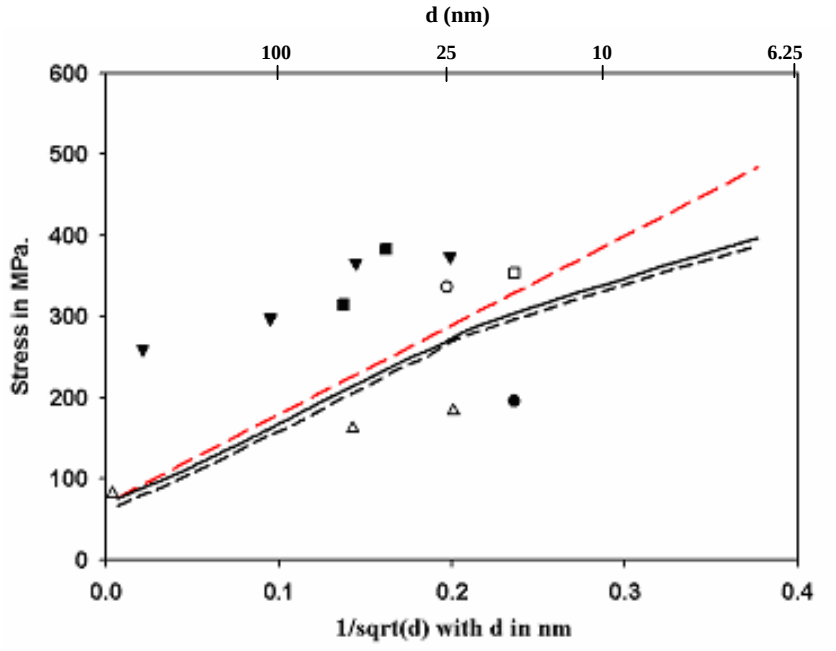


Figure V-12 : Evolution de la contrainte d'écoulement avec l'inverse de la racine carrée de la taille des grains

Ces simulations révèlent que l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains est gouvernée par le mécanisme d'émission et de pénétration des dislocations qui mène à un comportement des joints de grains relativement plus doux par rapport à l'inclusion. Cette dernière devient plus dure lorsque la dimension des grains diminue.

On peut, en conclusion, dire que ce modèle montre que la chute de la loi de Hall-Petch peut provenir du changement de comportement relatif des joints de grains qui d'une part se comportent comme donneurs de dislocations et d'autre part qu'ils deviennent une phase souple capable de supporter de grandes déformations.

Cependant, la pente de Hall Petch négative mesurée expérimentalement ne peut pas être obtenue par ce modèle, car d'autres mécanismes peuvent être mis en jeu comme le prouvent les travaux de Warners et al. (2006), qui ont suggéré que le glissement des joints de grains seul, ne peut pas conduire au comportement dit ''anormal ''de la loi de Hall Petch. Les présents résultats obtenus par ce modèle suggèrent que l'effet inverse de Hall-Petch obtenu expérimentalement pourrait résulter de la combinaison du mécanisme de glissement des joints de grains et du mécanisme l'émission/pénétration des dislocations par le joint de grains. Ces deux mécanismes peuvent aussi s'accommoder.

6. Analyse par éléments finis

Afin d'identifier le mécanisme provoquant l'inversion de la pente Hall Petch, on utilise une simulation par éléments finis. La figure V-13 présente la contrainte équivalente de Von Mises à 5% de la déformation dans un agrégat de cuivre pur nanocristallin soumis à un taux de déformation de 0.001/s.

Cette simulation par éléments finis vise à prédire le niveau de la contrainte à une taille de grains de 20 nm. Afin d'avoir des prédictions plus réalistes, les cœurs de grains ont une forme hexagonale. Les lois constitutives de la phase inclusionnaire et de la matrice présentées précédemment sont implémentées dans un sous-programme utilisateur UMAT pour décrire le comportement de l'ensemble grain/joint de grains.

Le rapport $\left(\sigma_{eq}^{I} / \sigma_{f}\right)^{m}$ est pris égal à 0.8 de telle manière que le comportement de la matrice dans cette simulation d'éléments finis soit doux, comme on l'avait décrit dans le modèle micromécanique.

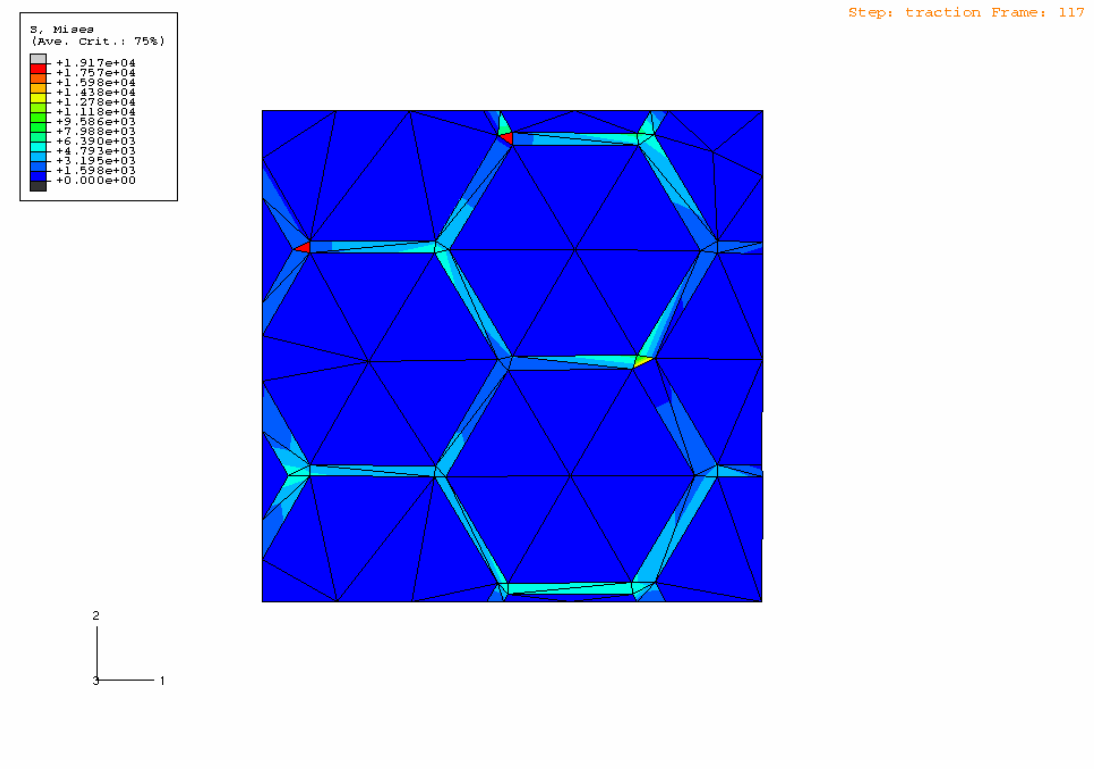


Figure V-13 : Contrainte de von Mises à 5% de la déformation dans le cuivre nanocristallin

La simulation révèle une forte concentration de la contrainte aux lignes triples qui pourrait augmenter inéluctablement l'émission de dislocations dans le cœur de grains. En outre et pour de très petites tailles de grains $(d<10nm)$ l'activité de dislocations cesse et la déformation plastique résulterait du glissement du joint de grains ou de la rotation des grains. On tiendra compte de la concentration de la contrainte dans le joint de grains dans le modèle qu'on développera au chapitre VI. On verra que cette concentration de contraintes favorise l'émission de dislocations par le joint de grains.

7. Conclusion

Dans le modèle développé dans ce chapitre, le cœur de grain subit une déformation viscoplastique par l'intermédiaire du glissement des dislocations avec prise en compte de

l'effet du joint de grains sur la résistance au glissement à zéro Kelvin. L'émission des dislocations par les joints de grains leurs permettent de se déformer par l'intermédiaire d'un transfert de masse provoqué par la pénétration des dislocations émises. Les prédictions du modèle sont complétées par des simulations par éléments finis.

Les simulations montrent que l'inversion de la pente de Hall Petch, dans les nanomatériaux, peut résulter de l'effet combiné de l'émission-pénétration de dislocations par les joints de grains et du glissement du joint de grains. En effet, dans le domaine nanocristallin, l'influence de la densité de dislocations dans les cœurs de grains est amoindrie. Les champs de déformations locaux dans les joints de grains rendent plus « souple » la phase des joints de grains, les favorisant ainsi à se comporter comme des donneurs de dislocations.

Les travaux de Van Swygenhoven (2002) et des autres auteurs cités confortent le modèle que l'on a élaboré et démontrent que l'émission de dislocations par le joint de grains pourrait conduire au comportement inverse de Hall Petch dans les matériaux à architectures nanométriques. Notre modèle montre aussi les limites des modèles d'écrouissage classiques cherchant à capter l'effet de taille dans les matériaux nanocristallins.

La pénétration de dislocations dans le joint de grain pourrait également s'accommoder avec le mécanisme de glissement du joint de grains. Cette hypothèse fera l'objet de l'étude du chapitre VI. On prendra aussi en compte la concentration de la contrainte dans les joints de grains et les lignes triples, en s'appuyant sur les résultats de nos simulations et en se basant sur les travaux de Meyers et Ashworth (1982), qui considèrent que le joint de grains est une région où il y a une forte densité de dislocations et où règne une concentration de contraintes assez élevée.

Chapitre VI

Glissement des joints de grains

Dans ce chapitre, nous allons développer un autre modèle afin de résoudre le problème où le joint de grains subit un glissement par rapport au cœur de grain. Nous considérons aussi le mécanisme d'émission des dislocations par les joints de grains et nous démontrerons que son couplage avec le mécanisme de glissement des joints de grains permet d'expliquer le comportement des matériaux lorsque la taille des grains devient nanométrique. Toutes les études basées sur les simulations de dynamique moléculaire suggèrent que ces deux mécanismes jouent un rôle non négligeable dans la déformation des matériaux nanocristallins. Par conséquent, dans le modèle présenté ci après, nous prendrons en compte ces mécanismes. L'interface grain/joint de grains sera imparfaite. On tiendra aussi compte de la concentration de la contrainte dans les joints de grains et les lignes triples.

---

1. Mécanisme de glissement des joints de grains

1.1. Introduction

Dans les chapitres IV et V, nous avons traité le problème lié au comportement dit ‘‘anormal’’ de la loi de Hall Petch dans les matériaux nanocristallins par l’utilisation d’un modèle micromécanique où un effet de taille a été mis en évidence par une méthode de transition d’échelle. On avait analysé séparément le mécanisme de déformation plastique basée sur le glissement des dislocations, le mécanisme de diffusion de Coble dans la phase intercristalline et le mécanisme d'émission et de pénétration de dislocations par les joints de grains.

Motivés par des simulations de dynamique moléculaire suggérant que le mécanisme de glissement des joints de grains s’active et puisse être opérationnel dans les matériaux nanocristallins, nous avons été amenés à élargir nos investigations et à étendre nos recherches en considérant une autre approche basée sur ce mécanisme qui, d’après toutes les études, joue un rôle important dans le processus de la déformation plastique lorsque la taille des grains est inférieure à 15 ou 10 nm.

1.2. Mise en évidence du glissement du joint de grain

Dans l’objectif de mieux comprendre et de modéliser ce mécanisme dans les matériaux nanocristallins, on a eu recours aux travaux et aux résultats obtenus notamment par simulations de dynamique moléculaire. Nous en présenterons ici brièvement quelques-uns.

Les simulations de dynamique moléculaire effectuées par Van Swygenhoven et al. (1999) sur le nickel ont révélé le glissement le long des joints de grains. Dans une autre étude, Van Swygenhoven et al. (1998) ont mis en évidence le glissement des joints de grains suivi d’une dislocation partielle traversant le grain. Dans le modèle de Conrad et Narayan (2000), le mécanisme de glissement des joints de grains est thermiquement activé et il devient important pour des tailles de grains nanométriques. Ils ont estimé que ce mécanisme peut causer la chute de la loi de Hall Petch pour des tailles de grains critiques comprises entre 10 nm et 50 nm (figure VI-1).

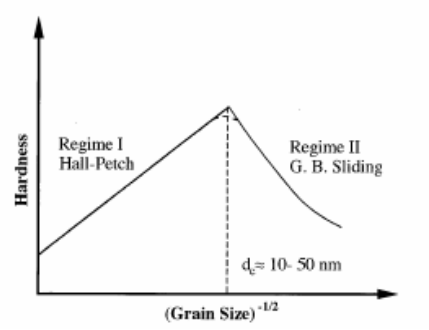


Figure VI-1 : Variation de la dureté en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains

(Conrad et Narayan ,2000)

Zhang et al. (2002) ont étudié le mécanisme de déformation plastique dans les matériaux à grains ultrafins (d >100 nm) et dans le zinc nanocristallin où ils ont constaté la domination du glissement des joints de grains dans le processus de la déformation plastique. Dans des simulations de dynamique moléculaire sur le cuivre et le nickel nanocristallins, Schiotz et al. (1998) ainsi que Van Swygenhoven et Derlet (2001) ont montré que le glissement des joints de grains peut s'accommoder avec la déformation plastique, pouvant même induire le glissement visqueux des grains sans formation de cavités ni de fissures.

Shiotz et al. (1998-1999) et Van Swygenhoven et al. (1997-1998) ont effectué d'autres simulations basées sur les expériences de Nieh et Wadsworth (1991) et de Siegel (1997). Les deux équipes ont montré que le glissement des joints de grains se manifeste à des tailles de grains nanométriques et domine la déformation des matériaux nanocristallins. Shiotz et al. (1998), Shiotz et al. (1999) ont constaté que ce mécanisme peut être combiné avec la rotation des grains.

Capolungo et al. (2006) avaient étudié le glissement des joints de grains quand il est accommodé par la diffusion intercristalline, connu aussi sous le nom du glissement de Lifschitz. Le but était d'expliquer l'inversion de la pente de Hall Petch. Les simulations ont montré une chute de loi de Hall Petch d'une manière beaucoup plus prononcée que celles mesurées expérimentalement. Ces auteurs en ont déduit que le mécanisme de glissement de Lifschitz ne s'active pas dans les matériaux nanocristallins et ne peut donc pas mener à la chute de la loi de Hall Petch.

Dans l'approche de Fu et al. (2001), basée sur le modèle de Meyers et Ashworth (1982) et celui de Raj et Ashby (1971), le matériau est modélisé par un composite constitué du cœur de grain entouré d'une couche dure qu'est le joint de grains où il y a une forte concentration de la contrainte. Ils ont proposé une loi phénoménologique prévoyant l'effet de la taille sur la contrainte d'écoulement pour des tailles de grains allant jusqu' au domaine nanométrique. Fu et al. (2001) ont représenté le glissement du joint de grains par une loi viscoplastique donnée par :

$$\tau_a = (\eta_i + \eta_D)\dot{\gamma} + \varepsilon_p \qquad \text{VI-1}$$

où η_i est la viscosité du joint de grains, η_D est la composante de diffusion d'accommodation du processus, ε_P est la déformation plastique et τ_a est la contrainte de cisaillement. L'expression de la vitesse de glissement du joint de grains tient compte de la diffusion globale d'ensemble. Son expression est donnée par:

$$\dot{u} = \frac{2}{\pi}\frac{\tau_a \Omega}{k_B T}\frac{\lambda}{h^2} D_V \left(1 + \frac{\pi\delta}{\lambda}\frac{D_j}{D_V}\right) \qquad \text{VI-2}$$

où $\Omega, \delta, \lambda, h, D_j \; et \; D_V$ sont respectivement le volume atomique, l'épaisseur du joint de grains, la longueur d'onde spatiale, l'amplitude de la sinusoïde, le volume et le coefficient de diffusion de joint de grains. Fu et al. (2001) ont constaté que pour de grandes tailles de grains, la courbe de Hall Petch a la forme habituelle mais la pente diminue graduellement pour des tailles de grains nanométriques.

Wei et Anand (2005) ont modélisé le glissement des joints de grains en se basant sur l'hypothèse qu'il s'agit d'un mécanisme contrôlé par la contrainte équivalente à l'interface. Leur démarche est basée sur les deux premières lois de la thermodynamique et sur la plasticité cristalline. Dans ce modèle, le glissement des joints de grains se produit lorsque la contrainte équivalente à l'interface est supérieure à une valeur critique. Le modèle a été ensuite implémenté dans un code d'éléments finis et appliqué au nickel nanocristallin obtenu par la technique d'électrodéposition.

La figure VI-3(A) montre la courbe de réponse macroscopique contrainte-déformation. On observe l'effet inverse de Hall-Petch à partir du point (c). La figure VI-3(B) ne montre aucune déformation plastique à l'intérieur du grain. Le point (b) de la courbe(A) correspond à la figure VI-3(C) où on peut voir des traces de déformations plastiques résiduelles dans les lignes triples et les joints de grains.

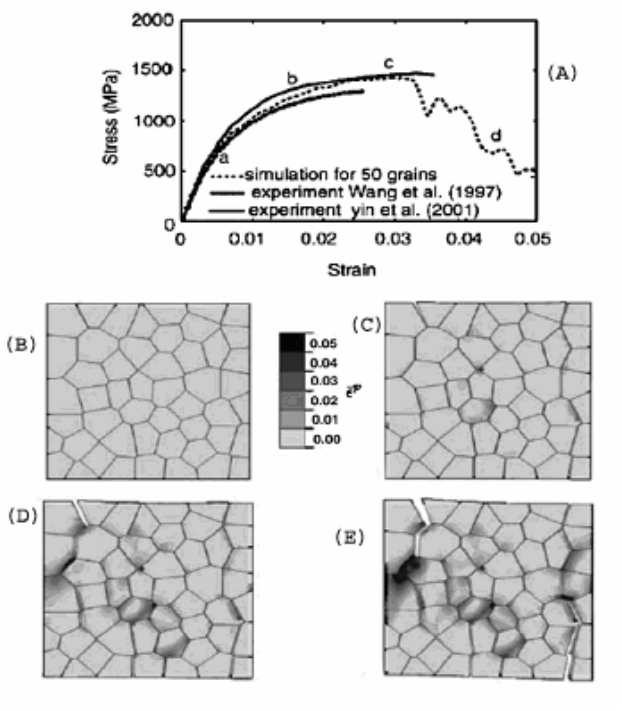


Figure VI-3: (A)-courbe contrainte-déformation.
(B.C.D.E) déformation plastique équivalente
à quatre points différents, marquée (a) à (d), sur la courbe de réponse(A)
(Wei et Anand, 2005)

Les figures VI-3(D) et VI-3(E) montrent une fissure qui traverse les joints de grains dont la propagation provoque une déformation plastique substantielle à l'intérieur des grains jusqu'à la séparation de l'interface qui est représentée par la région ''d'' de la courbe (A). La courbe de réponse macroscopique obtenue par les simulations de ces auteurs montre un effet inverse de Hall Petch à une taille de grains de 30 nm (figure VI-4). Wei et Anand (2005) ont conclu que le glissement des joints de grains est le mécanisme responsable de l'adoucissement des matériaux nanocristallins.

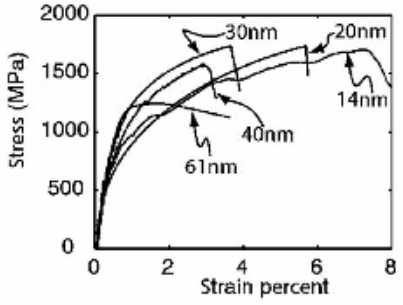


Figure VI-4: courbe contrainte-déformation à plusieurs tailles de grains

(Wei et Anand, 2005)

1.3. Choix de la démarche de modélisation du glissement des joints de grains

On va désormais décrire le choix de la démarche à suivre afin de modéliser le glissement des joints de grains. Dans cette démarche, on ne tient pas compte du phénomène de la diffusion ou de son accommodation avec le glissement des joints de grains. Rappelons à cet égard que l'accommodation de ces deux mécanismes est toujours sujette à débat : les simulations de dynamique moléculaire de Van Swygenhoven et Caro (1997) ont montré l'accommodation du glissement des joints de grains avec la diffusion des lacunes alors que les essais expérimentaux réalisés par Kumar et al. (2003) sur des matériaux de meilleure qualité révèlent la croissance de fissures menant à l'endommagement du matériau suggérant ainsi la non accommodation du glissement des joints de grains avec les mécanismes de diffusions.

Dans le modèle micromécanique que nous allons développer, l'interface grain/joint de grain sera considérée imparfaite. En prendra en compte l'effet de l'interface dans le cas d'un glissement viscoplastique ainsi que la concentration de la contrainte dans les joints de grains et les lignes triples. Le glissement du joint de grains suit le mécanisme de stick-slip inspiré des travaux de Warner et al. (2006). Une méthode type Mori-Tanaka suivie de la méthode autocohérente seront utilisées afin de capter l'effet de taille et de vérifier le rôle joué par le mécanisme de glissement des joints de grains couplé avec le mécanisme d'émission des dislocations par les joints de grains.

2. Mécanisme de Stick-Slip

Le mécanisme de stick-slip conduit au mouvement de l'interface grain/joint de grains ou encore au déplacement de l'un par rapport à l'autre. Considérons deux grains G1 et G2 qui glissent l'un par rapport à l'autre.

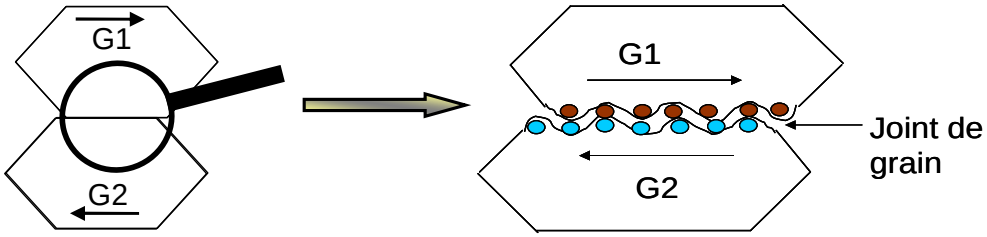


Figure VI-5 : Glissement des joints de grains

Les liaisons entre les atomes du cœur de grain et ceux du joint de grains se déplacent dans le potentiel atomique de la surface. Les figures VI-5 et VI-6 schématisent plus en détail ce mécanisme: l'atome du grain qui glisse est piégé dans un puis du potentiel atomique (figure VI-6 (a)). Le grain G1 se déplace vers la droite. Cependant l'atome de G1 qui est en contact avec l'interface reste piégé dans le puis de potentiel. La force latérale augmente. Cette phase correspond au "stick" ou encore "collage" (figure VI-6 (b)).

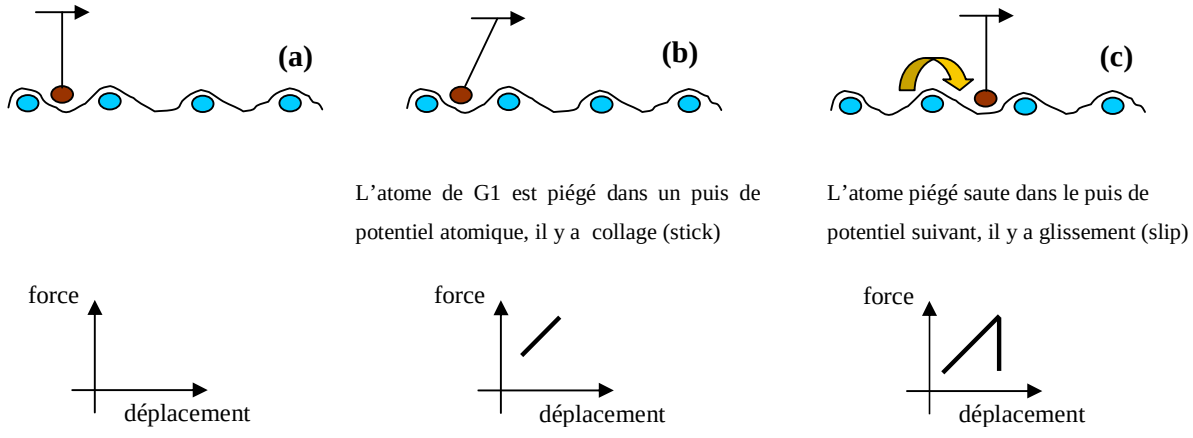


Figure VI-6: Schématisation du mécanisme du stick-slip à l'échelle d'un atome

Le déplacement se poursuit provoquant ainsi le saut de l'atome dans le puis de potentiel suivant (figure VI-6 (c)). Cette phase est le "slip" c'est-à-dire le glissement, il y a une diminution subite de la force latérale. On a donc un mouvement irrégulier dû à une alternance périodique d'adhésion (Stick) et de glissement (Slip).

Pour un glissement d'une rangée atomique on aura une courbe en "toit d'usine" relatant le mécanisme de stick-slip idéalisé (figure VI-7):

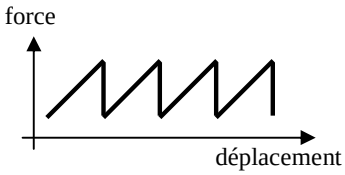


Figure VI-7: Mécanisme de stick-slip

Plusieurs études s'intéressent à ce mécanisme et tentent d'expliquer son influence et son effet dans les nanomatériaux. On pourra citer le modèle quasi continu de Warner et al. (2006) (éléments finis et dynamique moléculaire) où le comportement en cisaillement du joint de grains est réminiscent et suit un mécanisme de glissement du type stick-slip où on observe une augmentation linéaire de la contrainte de cisaillement (figure VI-8).

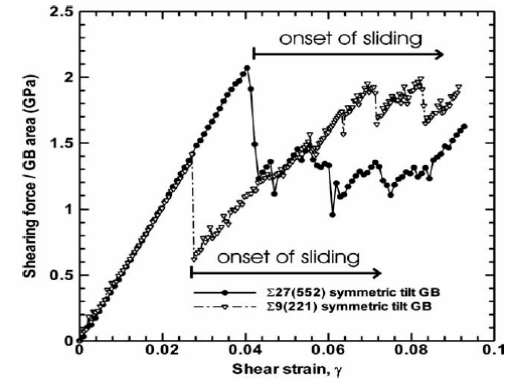
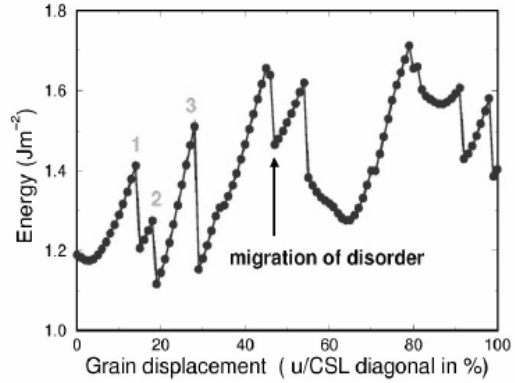


Figure VI-8 : Evolution de la déformation en fonction de la contrainte de cisaillement
(Warner et al., 2005)



FigureVI-9: Evolution de l'énergie en fonction du déplacement dans le germanium
(Molteni , 2004)

Molteni (2004) a effectué une série de simulations sur le germanium et l'aluminium en tenant compte de la géométrie des joints et de la présence de défauts. Dans le germanium, le glissement se produit selon un mécanisme du type stick-slip où l'énergie augmente d'une manière quasi élastique puis baisse comme le montre la figure VI-9.

Dans le modèle que nous allons présenté, l'interface grains/joint de grains est imparfaite et le glissement est traduit par l'introduction d'un coefficient de glissement α qui, comme on le verra dans la suite de ce chapitre, relatera le mécanisme de stick slip.

3. Position du problème de l'interface imparfaite

Il existe actuellement plusieurs modèles pour simuler les propriétés de l'interface dans les composites. Le modèle de glissement libre permet un glissement tangentiel à l'interface mais n'autorise pas de déplacement normal. Ce modèle a été utilisé par Ghahremani (1980), Mura et Furuhashi (1984), Wong et Barnett (1985) et Jasiuk et al. (1987) afin d'analyser les champs élastiques locaux et les propriétés effectives des matériaux composites. Hashin (1991) avait étudié l'effet d'une interface imparfaite sur les propriétés mécaniques d'un composite en considérant l'interface comme étant une interphase fine possédant des modules élastiques très petits.

Dans notre modèle, le vecteur contrainte est supposé continu à travers l'interface alors que le champ de déplacement présente une discontinuité le long de l'interface. Cette approche a fait l'objet de plusieurs études notamment par Aboudi (1987) et par Hashin (1991). Qu (1993) et Wu et al. (2000) avaient étudié l'effet d'une interface imparfaite sur le comportement élastique global d'un composite. L'interface imparfaite a été modélisée par une interphase d'épaisseur infiniment petite. La méthode de Mori-Tanaka ainsi que le principe de l'énergie minimum ont été utilisés.

4. Modélisation micromécanique du glissement du joint de grains

Le schéma micromécanique qui sera développé dans ce chapitre prendra en compte le saut de la vitesse de déformation à travers l'interface grain/joints de grains qui sera

imparfaite. Actuellement, l'extension des solutions existantes liées au problème d'une inclusion avec une interface imparfaite s'impose. L'approche de Cherkaoui (1995,1994,1995) reste la plus intéressante car elle est plus générale et elle permet, comme on l'a déjà vu, une extension à des inclusions ellipsoïdales et à des comportements anisotropes. Eshelby (1957) avait étudié les contraintes internes causées par l'eigenstrain dans une inclusion ellipsoïdale où l'interface entre celle-ci et la matrice est parfaite ce qui impose la continuité du vecteur contrainte et du déplacement à travers cette interface. Rappelons que dans notre approche, l'interface grain/joints de grains est imparfaite et qu'on introduira un coefficient de glissement α inspiré de la loi de glissement proposée par Warner et al. (2006).

La modélisation se fera en deux étapes (figureV-10) : Le premier schéma utilise la méthode de Mori-Tanaka où l'interface grain/joint de grains est imparfaite et sera décrite par les équations du modèle de Qu (1993) modifié. Le deuxième schéma utilise la méthode autocohérente où l'interface homogénéisée sera parfaite. L'objectif est de quantifier l'effet que le glissement du joint de grains pourra avoir sur le comportement des matériaux nanocristallins.

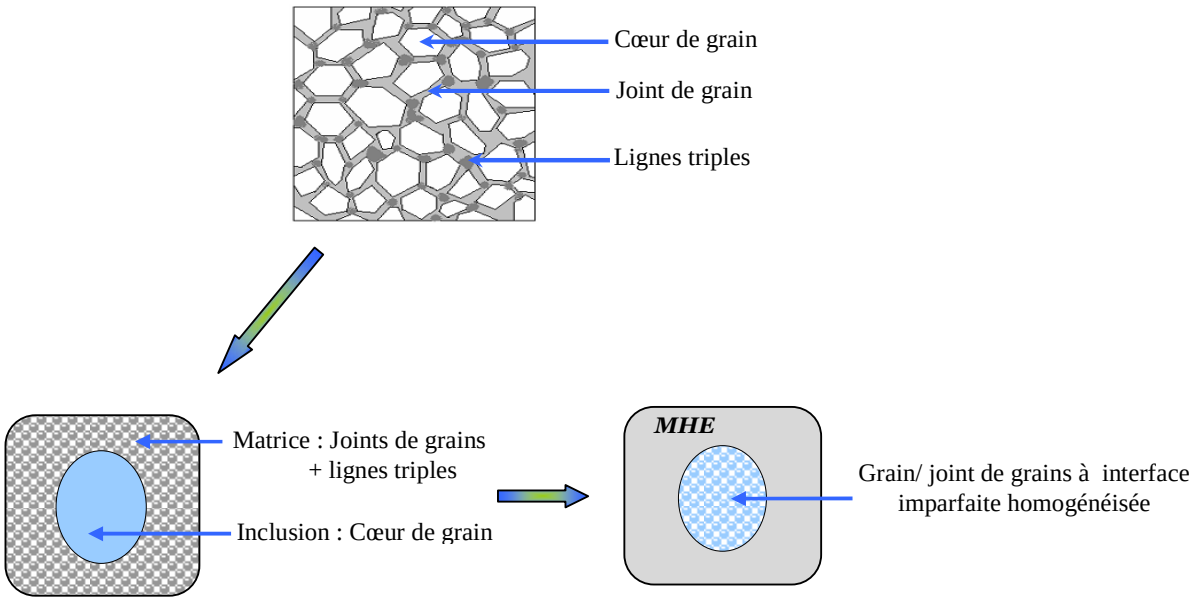


Figure VI-10: Etapes de modélisation

L'organigramme suivant décrit plus en détail les étapes de transition d'échelle schématisées ci-dessus :

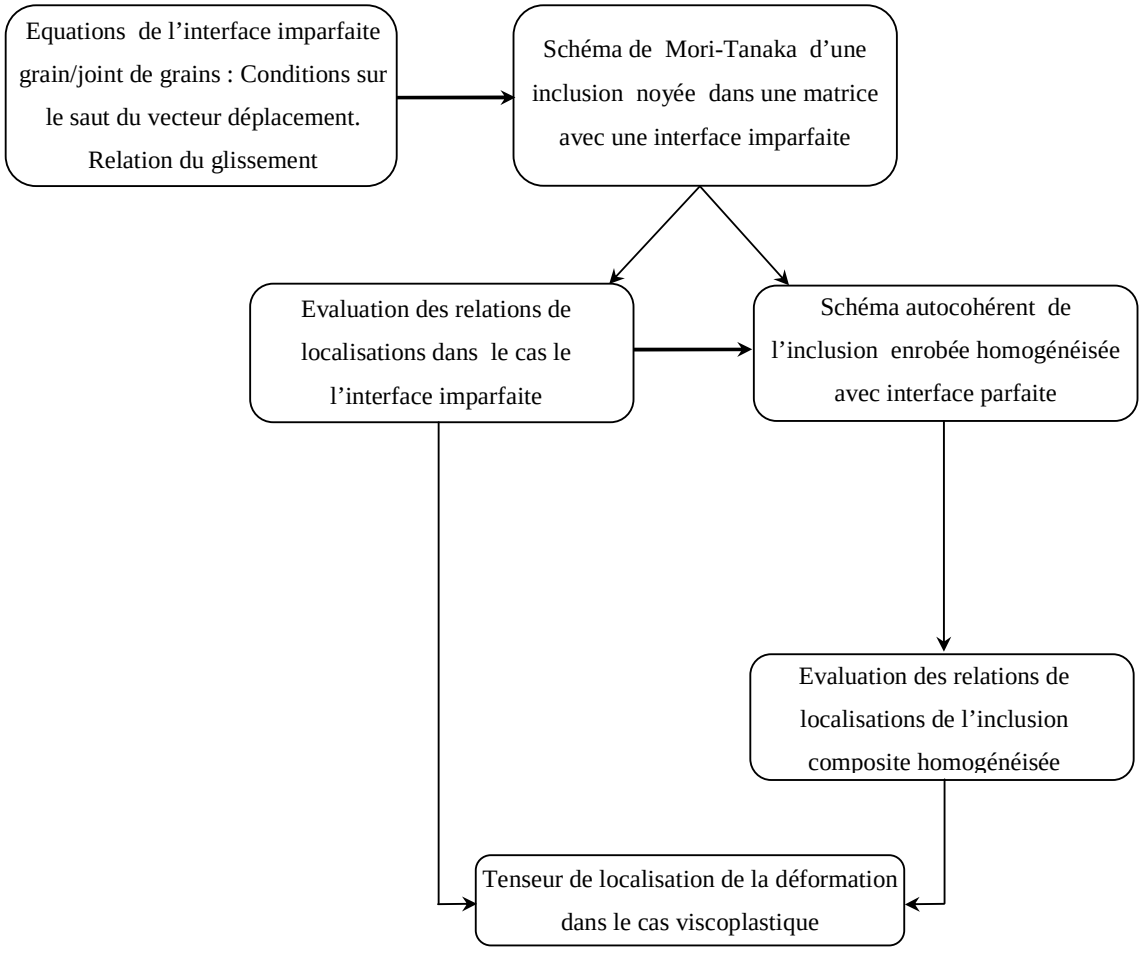


Figure VI-11: Organigramme de transition d'échelle

4.1. Résolution du problème de l'interface imparfaite

Le matériau sera modélisé par un composite biphasé : l'inclusion qui constitue le cœur du grain et la matrice qui constitue le joint du grain et les lignes triples.

4.1.1. Comportement de l'inclusion (cœur de grain)

Rappelons que l'inclusion correspond au cœur de grain et qu'elle subit une déformation viscoplastique via le mécanisme de glissement des dislocations. Ce mécanisme prendra en compte l'effet des contraintes exercées à distance par les joints de grains sur les dislocations mobiles et la contrainte d'écoulement à zéro Kelvin (Wei et al., 2004).

Les détails concernant les équations et le comportement des cœurs de grains sont développés au chapitre V. On fera ici quelques rappels. L'expression de la vitesse de déformation locale viscoplastique est donnée par une loi puissance du type Arrhenius :

$$\dot{\varepsilon}_{eq}^{vpI} = \dot{\varepsilon}_{\mathrm{o}} \left(\frac{\sigma_{eq}^{I}}{\sigma_{f}} \right)^{m} \qquad \text{VI-3}$$

où

$$\sigma_f = \sigma_{\mathrm{o}} + \sigma_{dis} + \sigma_{GB} \qquad \text{VI-4}$$

ou encore

$$\sigma_f = \alpha \mu M b \sqrt{\rho} + \frac{\beta}{\sqrt{d}} \qquad \text{VI-5}$$

La loi de comportement viscoplastique de la phase inclusionnaire est donnée par :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{vpI} = \boldsymbol{m} : \boldsymbol{\sigma}^{\boldsymbol{I}} \qquad \text{VI-6}$$

Sachant que $\boldsymbol{b} = (\boldsymbol{m})^{-1}$, la relation VI-6 peut encore s'écrire :

$$\sigma^{I} = \boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}} : \dot{\varepsilon}^{I} \qquad \text{IV-7}$$

où $\boldsymbol{b}^{\boldsymbol{I}}$ est le tenseur viscoplastique de l'inclusion.

4.1.2. Comportement des joints de grains et des lignes triples

La déformation plastique locale de la phase matrice se produit par le mécanisme d'émission et de pénétration de dislocations par les joints de grains. On prendra en compte dans ce chapitre l'effet du glissement du joint de grains et les résultats des simulations par éléments finis effectuées au chapitre V, qui ont montré une concentration de la contrainte assez élevée dans les lignes triples.

Rappelons que le processus d'émission de dislocations est thermiquement activé et que la vitesse de déformation plastique équivalente dans la matrice sera évaluée sous forme d'un produit du taux d'activation prenant en compte l'effet de la pénétration de la dislocation par la probabilité que l'événement d'émission soit un succès. La signification des paramètres est indiquée au chapitre V paragraphe 3.3.

La loi phénoménologique proposée par Capolungo et al. (2006) sera modifiée par l'introduction de l'effet de la concentration de la contrainte dans les joints de grains via le facteur K_{cc}.

$$\dot{\varepsilon}_{eq}^{c} = \frac{\psi}{d^{3}}\left(\frac{\sigma_{eq}^{I}}{\sigma_{c}^{I}}\right)^{m} \exp\left(-\frac{\Delta G_{o}(\theta_{mis})}{k_{B}T}\left(1-\left(\frac{K_{cc}\sigma_{eq}^{c}}{\sigma_{Cr}^{c}(\theta_{mis})}\right)^{p}\right)^{q}\right) \qquad \text{VI-8}$$

avec σ_{Cr}^{c} et σ_{eq}^{c} la contrainte critique d'émission et la contrainte équivalente de von Mises respectivement, p et q sont des paramètres sans dimension décrivant l'évolution de l'enthalpie d'activation avec la contrainte locale, ΔG_{o} est l'enthalpie libre d'activation. Le coefficient K_{cc} ou facteur de concentration de la contrainte a été rajouté afin de tenir compte de concentration de la contrainte localisée dans la matrice puisque les modèles micromécaniques Eshelbien classiques n'en tiennent pas compte et que son introduction dans la loi de comportement de la matrice mènera à des prévisions plus réalistes. Asaro et Suresh (2005) ont montré dans leur étude qu'une concentration de contrainte de l'ordre de 20% peut se produire dans les joints de grains.

Meyers et Ashworth (1982) considèrent que le joint de grain est une région où il y a une forte densité de dislocations et où règne une concentration de contrainte assez élevée. Dans le cas du Ni, ils ont trouvé une contrainte additionnelle égale à 1.37 fois la contrainte normale appliquée. Dans une récente étude, Capolungo et al. (2006) et Benkassem et al. (2007) ont montré à l'aide d'une simulation par éléments finis une concentration de la contrainte assez élevée dans les joints de grains et les lignes triples. L'expression de ψ est donnée par Capolungo et al. (2006) selon :

$$\psi = \frac{m_{dis} v_o \delta \sin\theta}{(m_{dis} + m_{GB})\kappa} \qquad \text{VI-9}$$

4.1.3. Interface grains/ joint de grains

Lorsque la taille des grains diminue, la fraction volumique des joints des grains ainsi que leur rôle deviennent important. Nous allons étudier dans ce paragraphe la contribution de l'interface grain/joint de grain à la déformation. Elle sera considérée imparfaite. On introduira un coefficient de glissement inspiré de la loi de cohésion des interfaces suggérée par Warner et al. (2006) et induisant le mécanisme de stick slip. Si on désigne par S l'interface et par n_j le vecteur normal unitaire, la continuité du vecteur contrainte :

$$\Delta\sigma_{ij} n_j \equiv [\sigma_{ij}(S^+) - \sigma_{ij}(S^-)] n_j = 0 \qquad \text{VI-10}$$

où $\sigma_{ij}(S^+)$ et $\sigma_{ij}(S^-)$ désignent les valeurs de la traction lorsqu'on s'approche de l'interface de l'extérieur et de l'intérieur de l'inclusion.

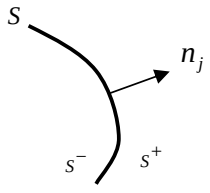


Figure VI-12 : Interface vue des deux régions S^+et S^-

La condition sur le saut de vecteur déplacement à travers l'interface grain/joint de grain est donnée par Qu (1993) selon l'équation suivante :

$$\Delta u_i \equiv u_i(S^+) - u_i(S^-) = \eta_{ij}\sigma_{jk}n_k \qquad \text{VI-11}$$

Δu_i représente le saut du vecteur déplacement à travers l'interface, $u_i(S^+)$ et $u_i(S^-)$ sont les valeurs de $u_i(\boldsymbol{r})$ lorsque $\boldsymbol{r}$ se trouve proche de l'interface de l'extérieur et de l'intérieur de l'inclusion, η_{ij} représente le tenseur des compliances de l'interface qui sera considéré symétrique et positif dans cette étude. On remarque que lorsque η_{ij} est nul $(\eta_{ij} = 0)$, on retrouve le cas d'une interface parfaite et lorsque le tenseur η_{ij} tend vers l'infini $(\eta_{ij} \to \infty)$ on a une décohésion complète de l'interface. On traitera dans cette étude le cas où η_{ij} tend vers zéro $(\eta_{ij} \to 0)$ qui correspond à une légère déviation par rapport à une interface parfaite.

L'expression de tenseur η_{ij} a été donnée par Qu (1993) selon:

$$\eta_{ij} = \alpha\delta_{ij} + (\beta - \alpha)n_i n_j \qquad \text{VI-12}$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker, α et β représentent ici les compliances dans les directions tangentielles et normales à l'interface.

Dans cette étude, on ne traitera que le cas où $\beta = 0$ qui correspond à un mouvement relatif, sans création de vide, du joint de grains par rapport au cœur de grains. Les expressions VI-11 et VI-12 deviendront alors :

$$\Delta u_i \equiv u_i(S^+) - u_i(S^-) = \alpha(\delta_{ij} - n_i n_j)\sigma_{jk}n_k \qquad \text{VI-13}$$

$$\eta_{ij} = \alpha(\delta_{ij} - n_i n_j) \qquad \text{VI-14}$$

Le coefficient α aura ici une estimation des propriétés adhésives et frictionnelles de l'interface grains/joints de grains. Son expression sera inspirée des récents travaux de Warner et al.,(2006). Rappelons que ces auteurs ont fait des simulations sur un modèle quasi continu, le cœur de grain suit une loi de plasticité cristalline inspirée des équations d'Anand et Kothari (1996) et Asaro et Needleman (1985). L'interface (joint de grains) obéit à une loi donnant la contrainte adhésive en fonction de la distance de séparation suivant ainsi les travaux de Rice (1992) et Nguyen et Ortiz (2002).

On adopte pour notre modèle l'expression suivante modifiée de α , adoptée par Warner et al. (2006) :

$$\alpha = \frac{\delta_c}{\sigma_c \left(1 - \frac{\sum_i [u_i]}{\delta_c} \right)} \qquad \text{VI-15}$$

où δ_c et $[u_i]$ sont respectivement le glissement critique et le saut de déplacement. σ_c est la contrainte critique de glissement du joint de grains, elle tient compte de l'effet des lignes triples qui devient non négligeable pour les petites tailles, à partir de 10 nm.

Etant donné que la contrainte critique totale dans la matrice est partagée entre le joint de grains et les lignes triples, on l'a exprimée sous forme d'une loi des mélanges donnée par:

$$\sigma_c = f_{jg}\sigma_{jg} + f_{tj}\sigma_{tj} \qquad \text{VI-16}$$

f_{jg} et f_{tj} désignent respectivement les fractions volumiques des joints de grains et des lignes triples, σ_{jg} et σ_{tj} représentent leurs contraintes critiques. Les simulations seront faites pour un déplacement critique de 1 nm et sous une contrainte critique dans les joints de grains $\sigma_{jg} = 2.45 GPa$. Cette valeur a été suggérée par Rice et Beltz (1994), elle correspond à la décohésion de deux plans atomiques dans le cas du cuivre à température ambiante.

D'après les observations expérimentales faites par Schuh et al. (2002) et Ranganathan et al. (2001), les lignes triples sont des régions où les atomes sont désordonnés, on suppose donc amorphe cette région et on fixe la contrainte σ_{tj} égale à la résistance mécanique d'un matériau amorphe ayant la valeur de 800MPa ($\sigma_{tj} = 800MPa$).

Le terme $\sum_i [u_i]$ représente la somme selon les trois directions du vecteur déplacement à travers l'interface par rapport à un repère d'observation. Afin de mettre en évidence les caractéristiques du glissement du joint de grains à l'échelle atomique, on suppose que le glissement ne devient effectif que sur 4 rangées atomiques. Dans le cas du cuivre où le diamètre de l'atome est égal à 0.256 nm, cela correspond à une distance de 1.024 nm. On choisit à cet égard un déplacement critique δ_c égal à 1 nm (figure VI-13).

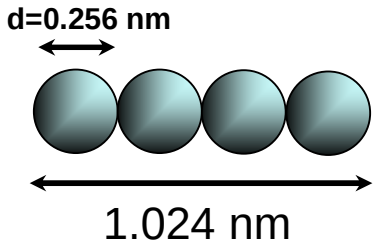


Figure VI-13 : Rangée atomique dans le cas du cuivre

Les équations VI-13 à VI-16 vont donc décrire le problème du glissement du joint de grains dans notre modèle à interface imparfaite. Ce modèle vise à démontrer l'effet du glissement des joints de grains (interphase) sur le comportement global lorsque la taille des grains devient nanométrique, typiquement à partir de 30nm.

5. Estimation type Mori-Tanaka

Dans le modèle représenté ci-après, l'inclusion représente le cœur de grain et la matrice représente le joint de grains et les lignes triples réunis. L'interface inclusion/matrice est imparfaite. On utilise une estimation du type Mori-Tanaka où l'on considère que le milieu homogène de référence est équivalent à la matrice.

Cette étape a pour but de modéliser l'effet de l'interface imparfaite grain/joint de grain lorsqu'il y a glissement de l'un par rapport à l'autre.

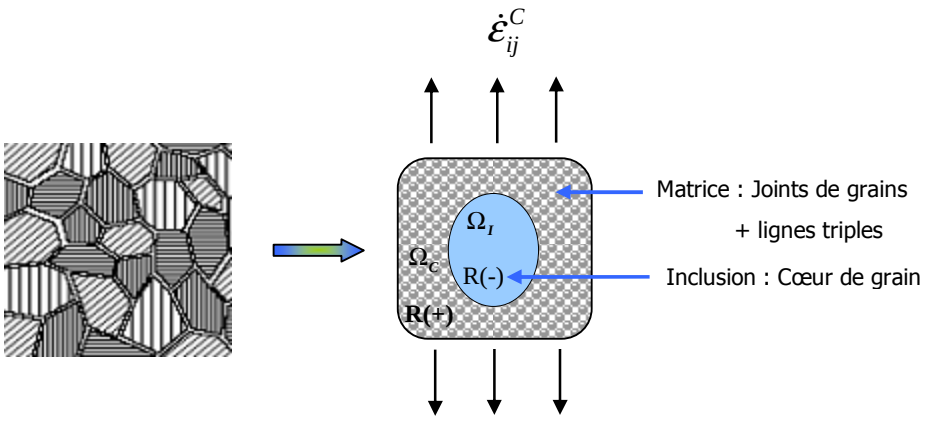


Figure VI-14 : Schématisation du modèle de Mori Tanaka à interface imparfaite

Le vecteur contrainte est supposé continu à travers l'interface alors que le déplacement présente une discontinuité le long de celle-ci, qui est proportionnelle à la contrainte interfaciale et au coefficient de glissement α comme le montre l'équation VI-13.

5.1. Equations du modèle

La matrice (joint de grains) étant le milieu de référence. On désigne par $\boldsymbol{b}^C$ le tenseur des modules viscoplastique de cette phase. La loi de comportement local s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}(\vec{r}) = m_{ijkl}(\vec{r})\sigma_{kl}(\vec{r}) \qquad \text{VI-17}$$

Comme on l'avait défini précédemment, $\boldsymbol{m}$ est le tenseur des compliances viscoplastiques tel que

$$\boldsymbol{b} = (\boldsymbol{m})^{-1} \qquad \text{VI-18}$$

La relation de compatibilité s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{2}\left\{\dot{u}_{i,j}(\vec{r}) + \dot{u}_{j,i}(\vec{r})\right\} \qquad \text{VI-19}$$

Le module viscoplastique local $\boldsymbol{b}(\vec{r})$ peut être décomposé en une partie uniforme et une partie due aux fluctuations :

$$b(\vec{r}) = b^C + \delta b(\vec{r}) \qquad \text{VI-20}$$

D'après l'équation VI-17 et VI-18 on peut écrire :

$$\sigma_{ij}(\vec{r}) = b_{ijkl}(\vec{r})\dot{\varepsilon}_{kl}(\vec{r}) \qquad \text{VI-21}$$

ou encore en tenant compte de VI-20

$$\sigma_{ij}(\vec{r}) = \left(b^C_{ijkl} + \delta b_{ijkl}(\vec{r})\right)\dot{\varepsilon}_{kl}(\vec{r}) \qquad \text{VI-22}$$

En tenant compte des équations VI-19 et VI-20, l'équation VI-22 peut encore s'écrire :

$$b^C_{ijkl}\dot{u}_{k,l}(\vec{r}) - \left(b^C_{ijkl} - b_{ijkl}\right)\dot{\varepsilon}_{kl}(\vec{r}) = \sigma_{ij} \qquad \text{VI-23}$$

L'équation de Navier d'équilibre quasi statique lorsque les forces de volumes sont négligées s'écrit :

$$\sigma_{ij,j}(\vec{r}) = 0 \qquad \text{VI-24}$$

A l'intérieur du VER déjà défini au chapitre IV, et d'après VI-23 et VI-24, le champ de déplacement doit satisfaire l'équation d'équilibre suivante :

$$b^C_{ijkl}\dot{u}_{k,lj}(\vec{r}) - \left(b^C_{ijkl} - b_{ijkl}\right)\dot{\varepsilon}_{kl,j}(\vec{r}) = 0 \qquad \text{VI-25}$$

En utilisant la fonction de Green équivalente dans le cas d'un comportement viscoplastique, on aura :

$$b^C_{ijlk} G^{\infty}_{km,lj}(\vec{r},\vec{r}') + \delta_{im}\delta(\vec{r}-\vec{r}') = 0 \qquad \text{VI-26}$$

où $\delta(r)$ représente la distribution de Dirac et δ_{im} est le symbole de Kronecker. En multipliant l'équation précédente par la vitesse de déplacement $\dot{u}_i(\vec{r})$ et en l'intégrant sur le volume Ω, on obtient :

$$\int_{\Omega} \dot{u}_i(\vec{r}) b^C_{ijkl} G^{\infty}_{km,lj}(\vec{r},\vec{r}')d\Omega(\vec{r}) = \begin{cases} -\dot{u}_m(\vec{r}') & \vec{r}' \in \Omega \\ 0 & \vec{r}' \notin \Omega \end{cases} \qquad \text{VI-27}$$

En utilisant le théorème de la divergence, l'intégrale donnée par VI-27 s'écrira :

$$\int_{\Omega} \dot{u}_i(\vec{r}) b^C_{ijkl} G_{km,lj}(\vec{r},\vec{r}')d\Omega(\vec{r}) = \int_S \dot{u}_i(\vec{r}) b^C_{ijkl} G_{km,l}(\vec{r},\vec{r}')n_j dS(\vec{r}) - \int_V \dot{u}_{i,j}(\vec{r}) b^C_{ijkl} G_{km,l}(\vec{r},\vec{r}')d\Omega(\vec{r}) \qquad \text{VI-28}$$

Ici S représente la surface du volume Ω et n_i la normale à la surface S. En multipliant l'équation VI-25 par $G_{im}(\vec{r},\vec{r}')$ et en l'intégrant sur le volume Ω on aura :

$$\int_{\Omega} G^{\infty}_{im}(\vec{r},\vec{r}') b^C_{ijkl} \dot{u}_{k,lj}(\vec{r})d\Omega(\vec{r}) - \int_{\Omega} G^{\infty}_{im}(\vec{r},\vec{r}')\left(b^C_{ijkl} - b^I_{ijkl}\right)\dot{\varepsilon}_{kl,j}(\vec{r})d\Omega(\vec{r}) = 0 \qquad \text{VI-29}$$

En utilisant le théorème de la divergence, le premier terme de l'équation VI-29 pourra s'écrire :

$$\int_{\Omega} G^{\infty}_{im}(\vec{r},\vec{r}') b^C_{ijkl} \dot{u}_{k,lj}(\vec{r})d\Omega(\vec{r}) = \int_S G^{\infty}_{im}(\vec{r},\vec{r}') b^C_{ijkl} \dot{u}_{k,l}(\vec{r})n_j dS(\vec{r}) - \int_{\Omega} G^{\infty}_{im,j}(\vec{r},\vec{r}') b^C_{ijkl} \dot{u}_{k,l}(\vec{r})d\Omega(\vec{r}) \qquad \text{VI-30}$$

A partir des équations VI-27, VI-28 et VI-30 on obtient :

$$\int_S \left(G_{im}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}')b_{ijkl}^{C}\dot{u}_{k,l}(\vec{r}) - \dot{u}_i(\vec{r})b_{ijkl}^{C}G_{km,l}(\vec{r},\vec{r}') \right) n_j dS(\vec{r})$$

$$- \int_\Omega G_{im}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}') \left(b_{ijkl}^{C} - b_{ijkl} \right) \dot{\varepsilon}_{kl,j}(\vec{r}) d\Omega(\vec{r}) = \begin{cases} \dot{u}_m(\vec{r}') & \vec{r}' \in \Omega \\ 0 & \vec{r}' \notin \Omega \end{cases} \qquad \text{VI-31}$$

En utilisant à nouveau le théorème de la divergence et en remarquant que d'après l'expression VI-25 on a $b_{ijkl}^{C}\dot{u}_{k,lj}(\vec{r}) = \left(b_{ijkl}^{C} - b_{ijkl} \right) \dot{\varepsilon}_{kl,j}(\vec{r})$, l'équation VI-31 deviendra :

$$\int_S b_{ijkl}^{C} \left(G_{im}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}') \left(\dot{u}_{k,l}(\vec{r}) - \left(I_{klmn} - \left(b_{klpq}^{C} \right)^{-1} b_{pqmn} \right) \dot{\varepsilon}_{mn}(\vec{r}) \right) - \dot{u}_i(\vec{r}) G_{km,l}(\vec{r},\vec{r}') \right) n_j dS(\vec{r}) \qquad \text{VI-32}$$

$$+ \int_\Omega G_{im,l}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}') \left(b_{ijkl}^{C} - b_{ijkl} \right) \dot{\varepsilon}_{kl}(\vec{r}) d\Omega(\vec{r}) = \begin{cases} \dot{u}_m(\vec{r}') & \vec{r}' \in \Omega \\ 0 & \vec{r}' \notin \Omega \end{cases}$$

Dans le cas où $\vec{r}$ appartient à l'inclusion, on peut identifier dans l'équation VI-32 l'expression du vecteur vitesse de déplacement. On pourra donc écrire :

$$\dot{u}_m(\vec{r}') = \int_{S^-} \left(G_{im}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}')\sigma_{kl} - b_{ijkl}^{C}\dot{u}_i(\vec{r})G_{km,l}(\vec{r},\vec{r}') \right) n_j dS(\vec{r})$$

$$+ \int_{\Omega_I} G_{im,l}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}') \left(b_{ijkl}^{C} - b_{ijkl} \right) \dot{\varepsilon}_{kl}(\vec{r}) d\Omega_I(\vec{r}) \qquad \text{VI-33}$$

Dans le cas ou Ω se trouve en dehors de Ω_I, on obtient la relation suivante :

$$\int_{S^+} \left(G_{im}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}')\sigma_{kl} - b_{ijkl}^{C}\dot{u}_i(\vec{r})G_{km,l}(\vec{r},\vec{r}') \right) n_j dS(\vec{r}) = 0 \qquad \text{VI-34}$$

L'équation VI-34 fait intervenir un terme en $\dot{u}_i(\vec{r})$. A partir des équations VI-33 et VI-34 et en dérivant l'équation VI-11 ($\Delta\dot{u}_i \equiv \dot{u}_i(S^+) - \dot{u}_i(S^-)$), on obtient :

$$\dot{u}_m(\vec{r}) = \int_S \left(b^C_{ijkl} \Delta\dot{u}_i(\vec{r}') \partial G_{km,l}(\vec{r},\vec{r}') \right) n_j dS(\vec{r}') + \int_V G^{\infty}_{im,l}(\vec{r},\vec{r}') \left(b^C_{ijkl} - b_{ijkl} \right) \dot{\varepsilon}_{kl}(\vec{r}') dV(\vec{r}') \qquad \text{VI-35}$$

En différenciant l'équation précédente et en supposant l'homogénéité de la vitesse de déformation dans l'inclusion, on peut écrire :

$$\dot{u}_{m,n}(\vec{r}) = \int_S \left(b^C_{ijkl} \Delta\dot{u}_i(\vec{r}') G_{km,ln}(\vec{r},\vec{r}') \right) n_j dS(\vec{r}') + \int_V G^{\infty}_{im,ln}(\vec{r},\vec{r}') \left(b^C_{ijkl} - b_{ijkl} \right) \dot{\varepsilon}_{kl}(\vec{r}') dV(\vec{r}') \qquad \text{VI-36}$$

En injectant l'équation VI-36 dans la relation de compatibilité donnée par VI-19, on aboutit à l'expression de la vitesse de déformation dans l'inclusion :

$$\dot{\varepsilon}^I_{ij}(\vec{r}) = T_{ijmn}\left(b^C\right)\left(b^C_{mnkl} - b^I_{mnkl}\right)\dot{\varepsilon}^I_{kl} + \int_S b^C_{mnkl} \Delta\dot{u}_k(\vec{r}') \Gamma^{\infty}_{ijmn}(\vec{r},\vec{r}') n_l dS(\vec{r}') \qquad \text{VI-37}$$

où T_{ijkl} est le tenseur d'interaction défini par :

$$T_{ijkl}(B) = \int_{\Omega} \Gamma_{ijkl}\left(\vec{r} - \vec{r}'\right) d\vec{r} \qquad \text{VI-38}$$

Γ_{ijkl} étant le tenseur de Green modifié défini par :

$$\Gamma_{ijkl} = -\frac{1}{4}\left(G_{ik,jl} + G_{jk,il} + G_{il,jk} + G_{jl,ik}\right) \qquad \text{VI-39}$$

On remarque que l'équation VI-37 fait intervenir la dérivée du saut de déplacement $\Delta\dot{u}_i$ qui fera intervenir à son tour, d'après l'équation VI-11, la dérivée de la contrainte $\dot{\sigma}_{ij}$. On supposera négligeable $\dot{\sigma}_{ij}$ puisqu'il est de l'ordre de la dérivée seconde du tenseur de déformation.($\dot{\sigma}_{jk} = b_{ijkl}\ddot{\varepsilon}^I_{kl}$). On aura donc :

$$\Delta\dot{u}_i = \dot{\eta}_{ij}\sigma_{jk}n_k + \eta_{ij}\dot{\sigma}_{jk}n \simeq \dot{\eta}_{ij}\sigma_{jk}n_k \qquad \text{VI-40}$$

En tenant compte des conditions interfaciales et de l'équation VI-40, l'équation VI-37 deviendra alors :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{I}(\vec{r}) = T\left(b_{mnpq}^{C}\right)\left(b_{pqkl}^{C} - b_{pqkl}^{I}\right)\dot{\varepsilon}_{kl}^{I} + \int_{S} b_{mnkl}^{C}\dot{\eta}_{kp}\sigma_{pq}n_{q}\Gamma_{ijmn}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}')n_{l}dS(\vec{r}') \qquad \text{VI-41}$$

Afin de poursuivre les développements analytiques, on suppose que l'état de contrainte le long de l'interface est constant et égal à l'état de contrainte dans l'inclusion. D'où finalement et avec $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{I} = b_{ijkl}^{I}\dot{\varepsilon}_{kl}^{I}$, on aura:

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{I} = T_{ijpq}\left(b^{C}\right)\left(b_{pqkl}^{C} - b_{pqkl}\right)\dot{\varepsilon}_{kl} + b_{mnkl}^{C}b_{pqab}^{I}\dot{\varepsilon}_{ab}^{I}\int_{S}\dot{\eta}_{kp}n_{q}\Gamma_{ijmn}^{\infty}(\vec{r},\vec{r}')n_{l}dS(\vec{r}') \qquad \text{VI-42}$$

En prenant la valeur moyenne de l'expression VI-42 dans le volume de l'inclusion Ω_I et en tenant compte des conditions aux limites, l'expression de la vitesse de déformation $\overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{I}$ dans l'inclusion est donnée par :

$$\overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{I} = T_{ijpq}\left(b^{C}\right)\left(b_{pqkl}^{C} - b_{pqkl}^{I}\right)\dot{\varepsilon}_{kl}^{I} + \dot{\varepsilon}_{ab}^{I}b_{pqab}^{I}b_{mnkl}^{C}T_{ijmn}\left(b^{C}\right)\int_{S}\dot{\eta}_{kp}n_{q}n_{l}dS(\vec{r}') + \overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{C} \qquad \text{VI-43}$$

En introduisant le tenseur R_{ijkl} modifié donné par Qu (1993) on aura :

$$R_{mnpq} = \frac{1}{4\Omega}\int_{S}\left(\dot{\eta}_{mp}n_{q}n_{n} + \dot{\eta}_{mq}n_{p}n_{n} + \dot{\eta}_{np}n_{q}n_{m} + \dot{\eta}_{nq}n_{p}n_{m}\right)dS(\vec{r}') \qquad \text{VI-44}$$

L'expression VI-43 deviendra alors :

$$\overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{I} = T_{ijpq}\left(b^{C}\right)\left(\left(b_{pqkl}^{C} - b_{pqkl}^{I}\right) + b_{pqab}^{C}R_{abmn}b_{mnkl}^{I}\right)\overline{\dot{\varepsilon}}_{kl}^{I} + \overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{C} \qquad \text{VI-45}$$

5.2. Localisation

Sachant que $\overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{I} = A_{ijkl}^{Ivp}\overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{C}$ et à partir de l'équation VI-45, on obtient le tenseur de localisation de la déformation viscoplastique A_{ijlk}^{Ivp} dans l'inclusion dans le cas où l'interface grains/joint de grains est imparfaite:

$$A_{ijlk}^{Ivp} = \left[I_{ijkl} - T_{ijpq}\left(b^{C}\right)\left(\left(b_{pqkl}^{C} - b_{pqkl}^{I}\right) + b_{pqab}^{C} R_{abmn} b_{mnkl}^{I}\right)\right]^{-1} \qquad \text{VI-46}$$

L'effet de l'interface imparfaite est décrit à travers le terme contenant le tenseur R_{ijkl} qui, rappelons le, dépend de la géométrie de l'inclusion et des propriétés de l'interface.

Le tenseur viscoplastique b_{ijkl}^{IC} du système (inclusion + matrice) est donnée par :

$$b_{ijkl}^{IC} = (1-f)\,b_{ijkl}^{C} + f b_{ijmn}^{I} A_{mnkl}^{Ivp} \qquad \text{VI-47}$$

f est la fraction volumique du cœur de grain (inclusion). L'expression du tenseur $\boldsymbol{R_{ijkl}}$ s'écrira de la manière suivante :

$$R_{ijkl} = \dot{\alpha}\left(P_{ijkl} - Q_{ijkl}\right) \qquad \text{VI-48}$$

On démontrera en annexe B cette expression où P_{ijkl} et Q_{ijkl} sont des tenseurs donnés par Qu (1993)

6. Approximation autocohérente : interface imparfaite homogénéisée

En partant du modèle précèdent (figure VI-14), on traitera ici, par une approche autocohérente, le cas de l'inclusion composite homogénéisée. On appelle inclusion composite

l'ensemble « inclusion+matrice ».Cet ensemble sera plongé dans le milieu homogène équivalent où l'interface sera parfaite.

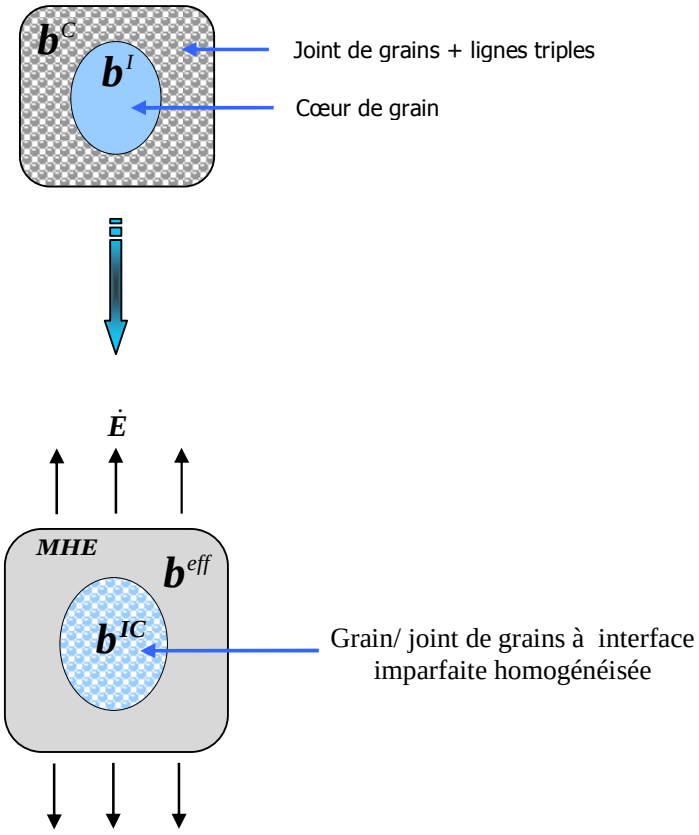


Figure VI-15 : Schématisation du modèle autocohérent de l'ensemble grain/ joint de grains à interface imparfaite homogénéisée

En suivant le même raisonnement et en prenant en compte le caractère parfait de l'interface, on obtient l'expression de la vitesse de déformation de l'inclusion composite. Le milieu de référence est b^{eff} , il suffit donc de remplacer dans l'équation VI-37 b^C par b^{eff} et de considérer que $\Delta u_i = 0$, car l'interface ici est parfaite. En tenant compte des conditions aux limites, on aboutit à la relation :

$$\dot{\varepsilon}_{ij}^{IC} = T_{ijpq}\left(b^{eff}\right)\left(b_{pqkl}^{eff} - b_{pqkl}^{IC}\right)\dot{\varepsilon}_{kl}^{IC} + \dot{E}_{ij} \qquad \text{VI-49}$$

Les champs de vitesses de déformations moyennes locales dans l'inclusion composite sont reliés à la vitesse de déformation globale par la relation de localisation donnée par :

$$\overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{IC} = A_{ijkl}^{vpIC} \dot{E}_{ij} \qquad \text{VI-50}$$

On déduit des équations VI-49 et VI-50 l'expression du tenseur de localisation de la vitesse de déformation dans le cas d'une inclusion composite homogénéisée à interface parfaite :

$$A_{ijkl}^{vpIC} = \left(I_{ijkl} - T_{ijpq} \left(b^{eff} \right) \left(b_{pqkl}^{eff} - b_{pqkl}^{IC} \right) \right)^{-1} \qquad \text{VI-51}$$

6.1. Vitesses de déformations et localisation

L'expression de la vitesse de déformation locale dans l'inclusion composite homogénéisée est donnée par:

$$f \overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{I} + (1-f) \overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{C} = \overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{IC} \qquad \text{VI-52}$$

En multipliant l'équation VI-52 par $\left(A_{ijkl}^{vpIC} \right)^{-1}$ et en tenant compte de l'équation VI-50, on aura :

$$f \left(A_{ijkl}^{vpIC} \right)^{-1} \overline{\dot{\varepsilon}}_{kl}^{I} + (1-f) \left(A_{ijkl}^{vpIC} \right)^{-1} \overline{\dot{\varepsilon}}_{kl}^{C} = \left(A_{ijkl}^{vpIC} \right)^{-1} \overline{\dot{\varepsilon}}_{kl}^{IC} = \dot{E}_{ij} \qquad \text{VI-53}$$

D'après le schéma de Mori Tanaka, la vitesse de déformation moyenne dans les joints de grains est reliée à la vitesse de déformation moyenne dans le cœur de grain par :

$$\overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{C} = \left(A_{ijkl}^{lvp} \right)^{-1} \overline{\dot{\varepsilon}}_{ij}^{I} \qquad \text{VI-54}$$

La combinaison des équations VI-53 et VI-54 nous donne :

$$\dot{E}_{ij} = (1-f)\left(A^{vpIC}_{ijkl}\right)^{-1}\left(A^{Ivp}_{klmn}\right)^{-1}\dot{\varepsilon}^{I}_{mn} + f\left(A^{vpIC}_{ijkl}\right)^{-1}\dot{\varepsilon}^{I}_{kl} \qquad \text{VI-55}$$

On obtient finalement d'après VI-55 la relation suivante :

$$\dot{\varepsilon}^{I}_{ij} = \left[(1-f)\left(A^{vpIC}_{ijkl}\right)^{-1}\left(A^{Ivp}_{klmn}\right)^{-1} + f\left(A^{vpIC}_{ijmn}\right)^{-1}\right]^{-1} E_{mn} \qquad \text{VI-56}$$

La relation de localisation de la vitesse de déformation dans le cas général s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}^{I}_{ij} = A^{I}_{ijkl}\dot{E}_{kl} \qquad \text{VI-57}$$

En identifiant les équations VI-56 et VI-57, on obtient l'expression du tenseur de localisation générale, dans le cas du glissement du joint de grains, on aura donc :

$$\boldsymbol{A}^{\boldsymbol{I}}_{\boldsymbol{ijkl}} = \left[(1-f)\left(A^{vpIC}_{ijmn}\right)^{-1}\left(A^{Ivp}_{mnkl}\right)^{-1} + f\left(A^{vpIC}_{ijkl}\right)^{-1}\right]^{-1} \qquad \text{VI-58}$$

6.2. Cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope et incompressible

On rappelle que le comportement est incompressible. On cherche à évaluer l'expression du tenseur A_{ijkl} dans le cas d'une inclusion sphérique et d'un comportement isotrope. Les expressions des modules des tenseurs viscoplastiques et des tenseurs d'interactions dans ce cas ont été données au chapitre IV. On démontrera en annexe B que l'expression du tenseur **R** est donnée par :

$$R_{ijkl} = \frac{6}{5}\frac{\dot{\alpha}}{d}K_{ijkl} \qquad \text{VI-59}$$

$\boldsymbol{K}$ est le tenseur correspondant à la partie sphérique résultant de la décomposition du tenseur unité $\boldsymbol{I}$ tels que $K_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right)$ où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Dans le cas d'un comportement isotrope et les expressions des tenseurs de localisations données par les équations IV-46 et VI-51 deviendront:

$$A_{ijkl}^{Ivp} = \frac{5\eta^C}{3\eta^C + 2\eta^I - 4\eta^C\eta^I \frac{6\dot{\alpha}}{5d}} K_{ijkl} \qquad \text{VI-60}$$

et

$$A_{ijkl}^{vpIC} = \frac{5\eta^e}{3\eta^e + 2\eta^{IC}} K_{ijkl} \qquad \text{VI-61}$$

Le tenseur de localisation A_{ijkl}^I donné par VI-58 deviendra alors :

$$A_{ijkl}^I = \frac{25\eta^e\eta^C}{\left(3\eta^e + 2\eta^{IC}\right)\left[3\eta^C + 2\eta^I + 2f\left(\eta^C - \eta^I\right) - \frac{24}{5}\eta^I\eta^C\frac{\dot{\alpha}}{d}(1-f)\right]} K_{ijkl} \qquad \text{VI-62}$$

avec η^e, η^I et η^C sont respectivement les coefficients de viscosité effectifs, de la phase inclusionnaire et de la matrice. η^{IC} est le coefficient de viscosité de l'inclusion composite homogénéisée. L'expression de $\dot{\alpha}$ sera donnée au paragraphe suivant.

Afin de vérifier la pertinence du tenseur de localisation A_{ijkl}^I donné par l'expression VI-62, on vérifie que dans le cas d'une simple inclusion plongée dans un milieu effectif et d'un problème sans glissement, $\eta^I = \eta^C$ et $\dot{\alpha} = 0$, on retrouve le tenseur de localisation dans le cas classique du self-consistent :

$$A_{ijkl}^I = \frac{5\eta^e}{3\eta^e + 2\eta^I} K_{ijkl} \qquad \text{VI-63}$$

7. Méthode numérique

Les lois de comportements sont programmées en langage FORTRAN à l'aide d'un schéma explicite. La grandeur de pilotage imposée est la vitesse de déformation macroscopique. Le code est décomposé en plusieurs subroutines de telle façon qu'en un seul calcul le programme détermine les réponses désirées pour toutes les tailles de grains. Notons enfin que le code développé peut être modifié pour des simulations sur des matériaux autres que le cuivre, à condition d'adapter les constantes numériques et tous les paramètres spécifiques du matériau en question. L'expression du tenseur R_{ijkl} dépend de la géométrie de l'inclusion et influe sur l'interface, son calcul se fait à chaque pas de temps.

7.1. Expression numérique du glissement

Considérons que le joint de grains subit un déplacement infinitésimal de l'instant t à instant $t + \Delta t$:

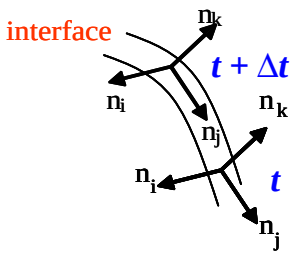


Figure VI-16 : Glissement du joint de grains

Rappelons que la condition interfaciale sur le saut du vecteur déplacement est donnée par l'expression VI-11. On considère dans une première approximation que le champ de déplacement total Δu_i est égal au déplacement moyen $\Delta \bar{u}_i$ le long de la surface S. Cette supposition se traduit par la modification de l'équation VI-13 selon une intégrale de surface donnée par:

$$\Delta u_i \approx \Delta \overline{u}_i = \frac{1}{S}\int_S \alpha(\delta_{ij} - n_i n_j)\sigma_{jk} n_k dS \qquad \text{VI-64}$$

On démontrera en annexe B que l'expression de α est donnée par :

$$\alpha = \frac{\delta_c \sigma_c + \delta_c \sqrt{\sigma_c(-4\chi + \sigma_c)}}{2\chi\sigma_c} \qquad \text{VI-65}$$

où δ_c et σ_c sont le glissement critique ($\delta_c = 1nm$) et la contrainte critique de la phase matrice donnée par l'équation VI-16, χ est une intégrale double donnée par :

$$\chi = \sum_{i=1}^{3} \frac{1}{\pi d^2} \int_0^{2\pi} \left(\int_0^{\pi} (\delta_{ij} - n_i n_j)\sigma_{jk} n_k d\theta \right) d\Phi \qquad \text{VI-66}$$

Le déplacement $\Delta \overline{u}_i$ deviendra alors:

$$\Delta \overline{u}_i = \frac{\alpha}{\pi d^2} \int_0^{2\pi} \left(\int_0^{\pi} (\delta_{ij} - n_i n_j)\sigma_{jk} n_k d\theta \right) d\Phi \qquad \text{VI-67}$$

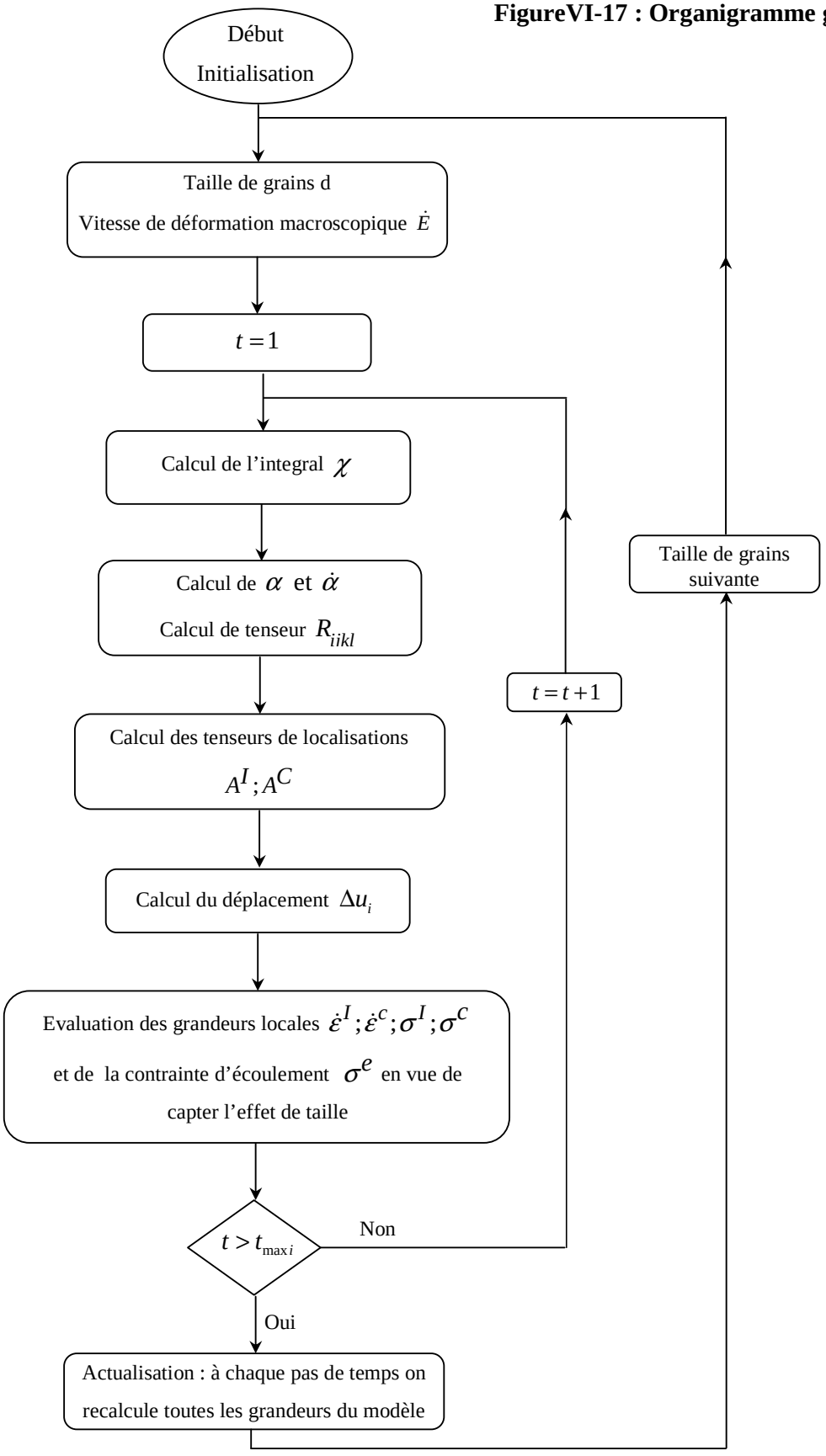
L'intégrale double χ est calculée par la méthode de la quadrature de Gauss-Legendre. On constate que la connaissance de α et de l'intégrale χ permet d'évaluer le saut de déplacement moyen $\Delta \overline{u}_i$ donné par :

$$\Delta \overline{u}_i = \alpha\chi \qquad \text{VI-68}$$

7.2. Organigramme

A travers le modèle micromécanique et la démarche numérique présentés ci-dessus, le modèle a été ensuite programmé selon l'organigramme général suivant ; seules les étapes les plus importantes y figurent.

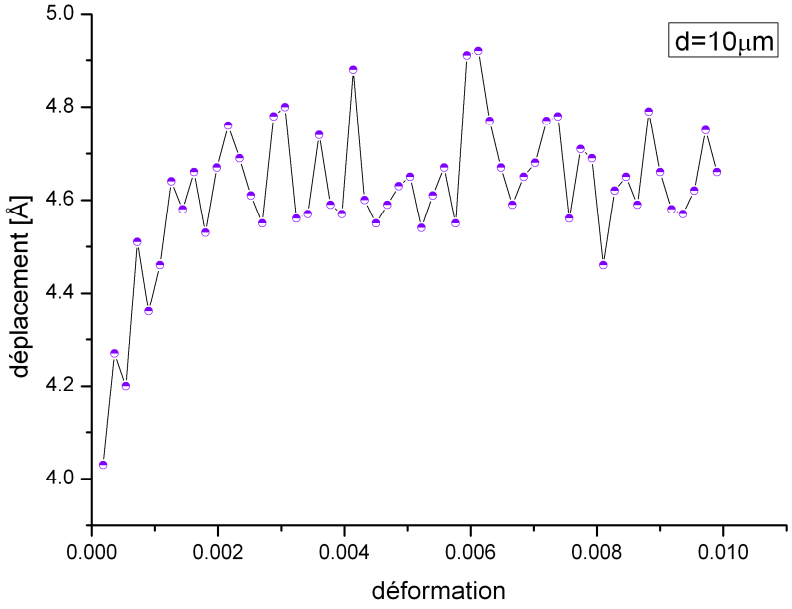
FigureVI-17 : Organigramme général



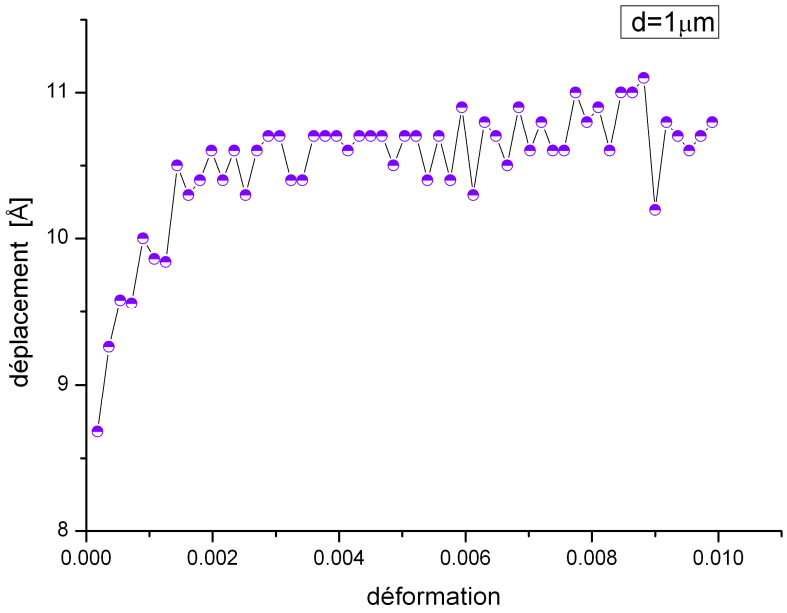
8. Résultats

8.1. Courbes de glissement

Le modèle a été appliqué au cuivre. Les simulations sont faites sur des tailles de grains situées entre 10 µm et 8 nm. On va dans un premier temps présenter les simulations faites sur le glissement du joint de grains. Les courbes des figures VI-18 et VI-19 représentent la déformation à 1 % en fonction du saut de déplacement pour des tailles de grains micrométriques égales à 10 µm et 1 µm. On constate une faible amplitude du saut qui ne dépasse pas 0.4Å pour d=10 µm et à peine 1.5Å pour d= 1 µm. On en déduit que le glissement du joint de grains n'est pas encore actif et que la déformation plastique est contrôlée, à ces tailles de grains, par le mécanisme du glissement de dislocations dans le cœur de grain. Le mécanisme de stick slip est bien présent mais ne permet pas le glissement du joint de grains puisque la fraction volumique de la phase matrice (joint de grains + lignes triples) est encore très négligeable, environ 0.3 %. Les liaisons atomiques de l'interface grain/joints de grains et les énergies d'adhésions sont fortes et les atomes de ces régions ne peuvent pas se déplacer. La déformation globale est donc complètement dominée par la phase inclusionnaire (cœur de grains).

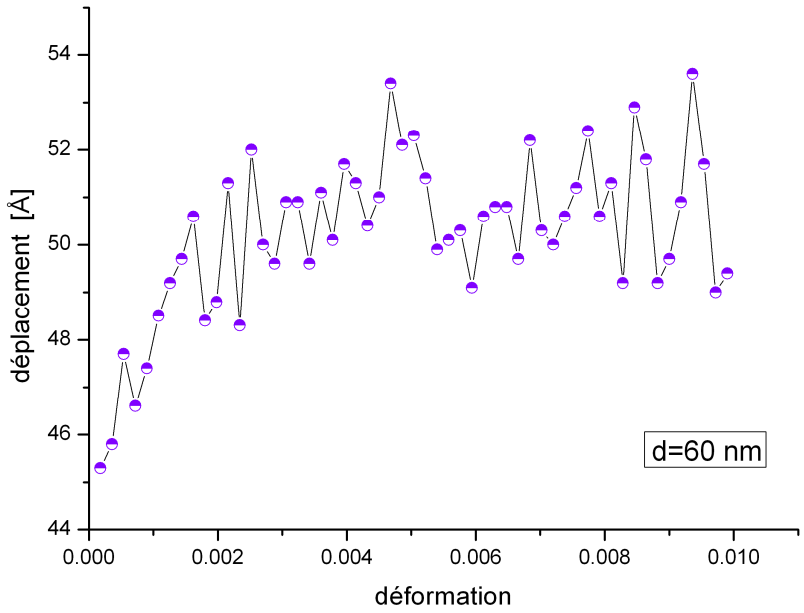


FigureVI-18 : Courbe de déformation-déplacement pour d=10 µm



FigureVI-19 : Courbe déformation-déplacement pour d=1 µm

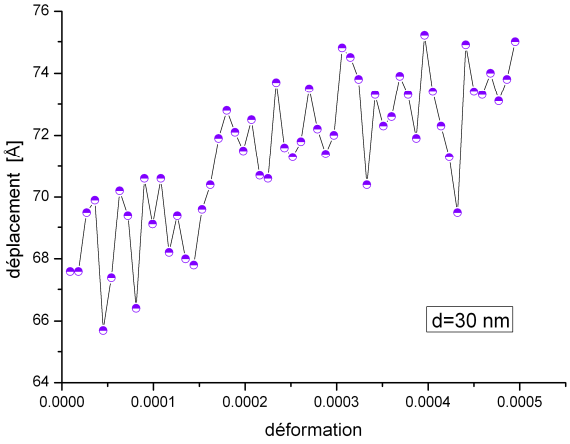
La courbe représentant le glissement du joint de grains en fonction de la déformation pour une taille de grains égale à 60 nm est donnée par la figure VI-20.



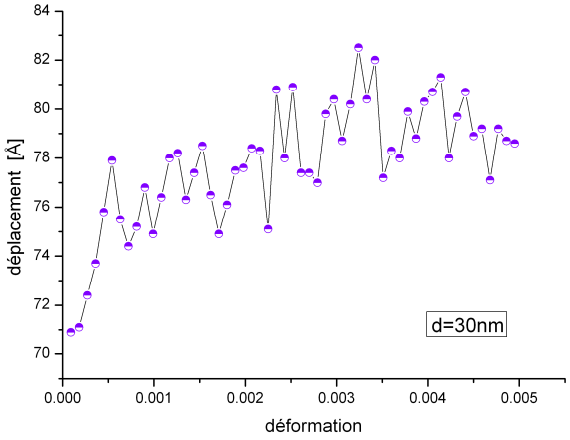
FigureVI-20 : Courbe déformation-déplacement pour d=60 nm

On observe au départ un saut de déplacement voisin de 5Å. On n'a pas réellement de glissement du joint de grains. Rappelons l'hypothèse faite au début de ce chapitre selon laquelle le glissement n'est effectif que sur une longueur d'une rangée atomique, soit une distance de 10Å.

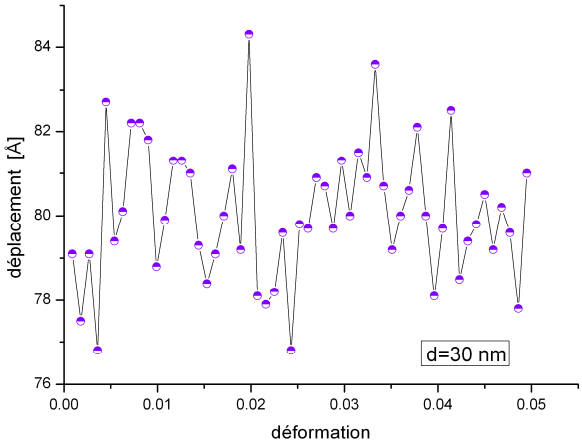
Les courbes VI-21 présentent les déplacements en fonction de la déformation globale à 1.E-5/s, 1.E-4/s et 1.E-3/s pour une taille de grains d=30 nm.



(a)



(b)



(c)

Figure VI-21 :
Courbes déformation-déplacement
pour d=30 nm
(a) : 1.E-5/s ; (b) : 1.E-4/s ; (c) : 1.E-3/s

On constate qu'une augmentation de la vitesse de déformation a pour conséquence l'augmentation de l'amplitude des sauts de déplacements. L'interface est alors sollicitée plus intensément lorsque les taux de déformations sont plus élevés. On enregistre un saut de déplacement d'environ 6 Å lorsque la vitesse de déformation est égale à 1.E-3/s (figure VI-21 (c)). On vérifiera cette hypothèse pour des dimensions de grains encore plus petites. Le glissement désiré par le mécanisme de stick slip n'apparaît pas encore à cette taille de grains.

Les figures VI-22, VI-23 et VI-24 montrent les courbes déformation- saut de déplacement pour trois tailles de grains différentes 15 nm, 10 nm et 8 nm et pour un taux de déformation égal à 1.E-3/s.

La figure VI-22 (d=15 nm) exhibe un saut de déplacement d'une amplitude de 8 Å.

Le glissement attendu d'une distance de 10 Å est observé sur les courbes VI-23 et VI-24 pour des tailles de grains égales à 10 nm et 8 nm. La position des sauts dans chaque cas coïncide avec la phase d'adhérence ou de collage (stick).

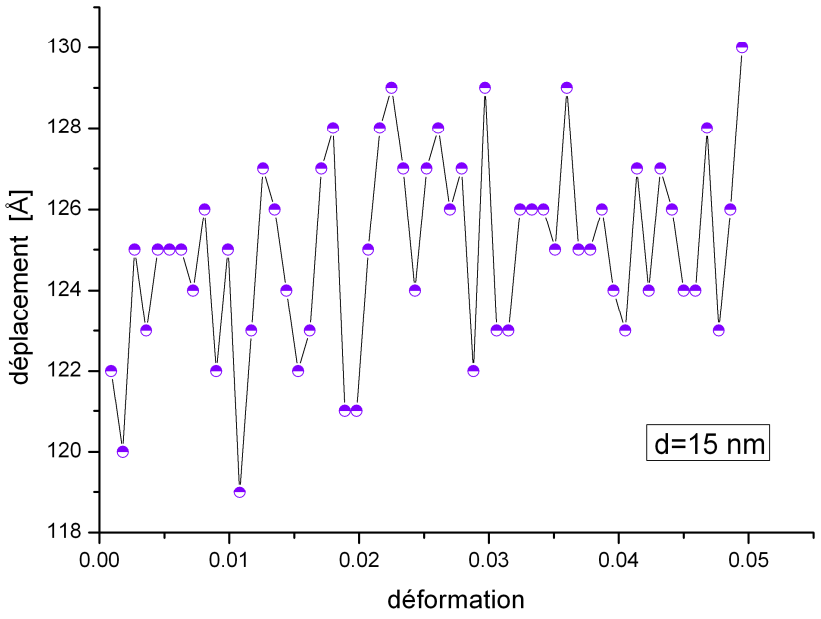


Figure VI-22 : Courbe déformation-déplacement à 1.E-3/s pour d=15 nm

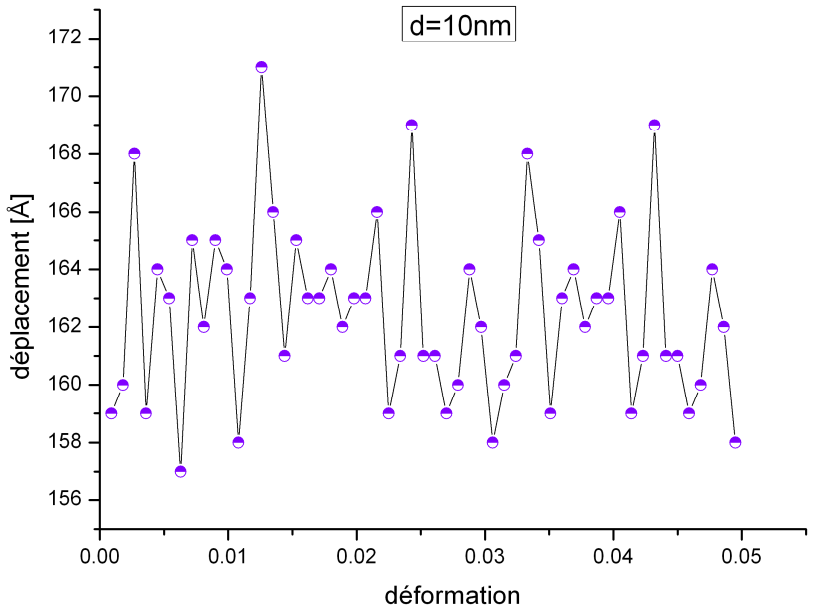


Figure VI-23 : Courbe déformation-déplacement à 1.E-3/s pour d=10 nm

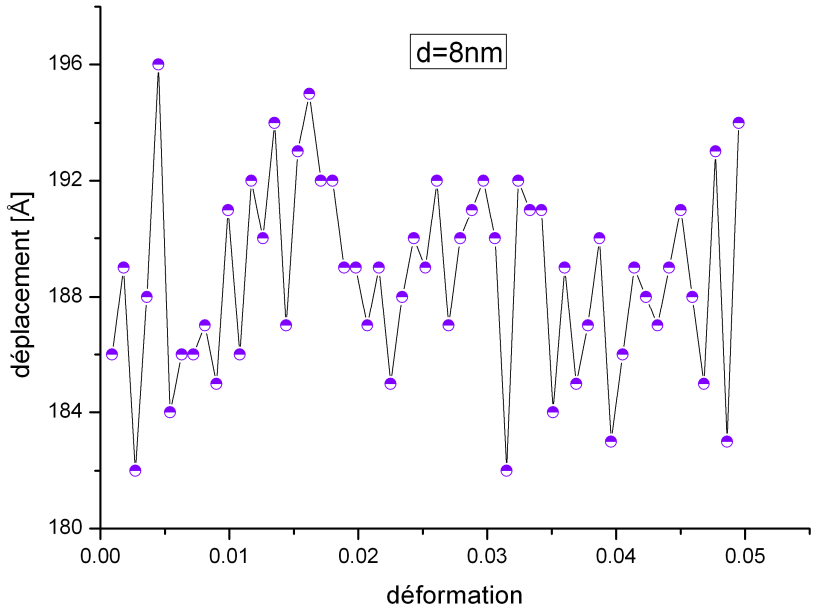


Figure VI-24 : Courbe déformation-déplacement à 1.E-3/s pour d=8 nm

On constate qu'au fur et à mesure que la taille des grains diminue, l'amplitude des sauts de déplacements tend à augmenter pour atteindre à peine 1nm qui est la valeur du glissement critique. Rappelons que le contact à l'interface grain/joint de grains est assuré par des liaisons atomiques dont la force dépend de l'orientation ou d'une manière générale de la géométrie des grains et des joints de grains et de leurs fractions volumiques. A la fin de la phase du collage (stick), les atomes qui assurent le contact à l'interface glissent et peuvent se réarranger, comme on l'a déjà évoqué, avant d'atteindre une nouvelle phase de collage.

Dans ces simulations, on a le mécanisme d'émission et de pénétrations de dislocations par les joints de grains et le mécanisme de stick-slip engendré par le glissement du joint de grains qui, notons-le, n'est intervenu réellement qu'à partir de la taille de grains de 10 nm. Sachant que lorsque la taille des grains diminue, la contribution de la phase inclusionnaire à la déformation diminue au bénéfice de la phase matrice, on suggère donc que ces deux mécanismes opèrent simultanément.

Cette suggestion est en effet en accord avec les travaux de Kumar et al. (2003) ainsi que Wang et al. (2003) où le glissement du joint de grains peut s'accompagner par l'émission de dislocations par les joints de grains. Farkas et al. (2006) ont fait des simulations de dynamique moléculaire sur le nickel afin d'étudier le mécanisme de la déformation plastique qui se produit à l'échelle atomique. Ils ont observé lors de leurs essais une mobilité du joint de grains qui est associée à l'émission de dislocations.

8.2. Courbes contrainte-déformation

8.2.1. Comportement de l'inclusion avec glissement du joint de grains

Les prédictions de la réponse macroscopique du matériau en traction uniaxiale sont présentées par la figure VI-25. Quatre tailles de grains sont simulées : 1 µm, 100 nm, 15 nm et 8 nm à un taux de déformation macroscopique imposé égal à 1.E-3/s. Le facteur de concentration de la contrainte n'est pas pris en compte $\left(K_{cc}=1\right)$

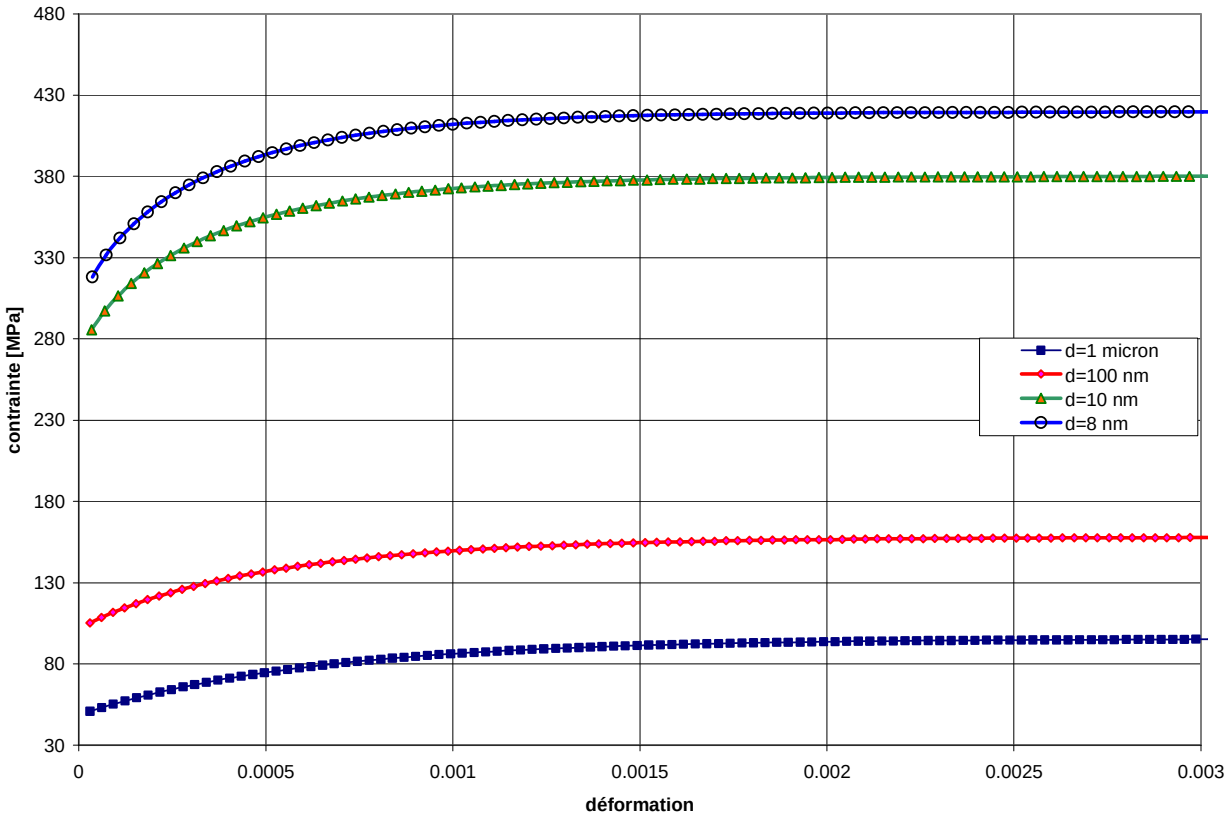


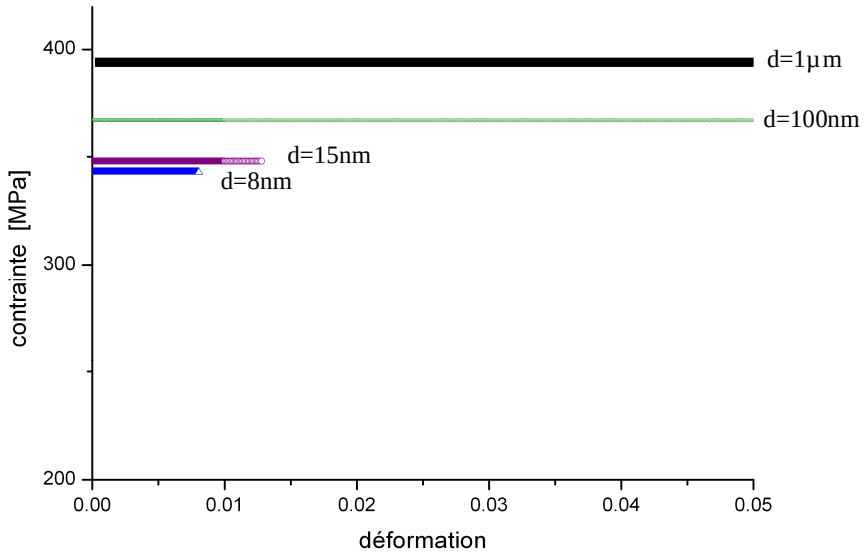
Figure VI-25 : Réponse de la phase inclusionnaire à 1.E-3/s pour d= 1000, 100, 15 et 8 nm

On constate d'après la courbe VI-25 que lorsque la taille des grains diminue, la contrainte dans l'inclusion augmente. Cette diminution de la taille des grains engendre d'une part la diminution du libre parcours moyen des dislocations qui a pour effet l'augmentation de la contrainte nécessaire pour le glissement des dislocations et d'autre part l'augmentation de la contrainte générée par les joints de grains à distance.

On peut en effet remarquer que le deuxième terme de l'équation VI-5 devient important lorsque le diamètre de grain diminue alors que le premier terme devient négligeable puisqu'on suppose dans cette étude qu'il n'y a plus de dislocations dans le cœur de grain des matériaux nanocristallins.

8.2.2. Comportement des joints de grains

L'effet de taille sur la matrice (joints de grains) est présenté par la figure VI-26. Quatre tailles de grains ont été simulées 1µm, 100 nm, 15 nm et 8 nm. On constate que la réponse de la matrice exhibe un comportement opposé à celui de l'inclusion car la diminution de la taille des grains a pour effet la diminution de la contrainte. Le comportement de la matrice est donc assoupli. On explique cela par le mécanisme d'émission et de pénétration de dislocations par le joint de grains qui augmente lorsque la taille des grains diminue.



FigureVI-26 : Réponse de la phase matrice pour différentes tailles de grains

On constate aussi que la déformation totale dans les joints de grains (matrice) diminue lorsque la taille des grains diminue. On explique ceci par le mécanisme de stick slip engendré par le glissement des joints de grains dont la conséquence est la rupture des liaisons atomiques de l'interface grain/joint de grain lorsque la taille des grains devient nanométrique. En conclusion, on peut dire que le glissement des joints de grains, par le biais du mécanisme de stick slip, tend à fragiliser le comportement des joints de grains puisque la déformation qu'ils doivent supporter diminue lorsque la taille des grains diminue. On peut remarquer que pour d= 8nm, la phase matrice est moins ductile que pour d=15 nm ou d=100nm.

8.2.3. Comportement macroscopique global

Afin de mettre en évidence l'effet du glissement du joint de grains, on a simulé le comportement en traction uniaxiale pour d=15 nm. On peut observer sur la figure VI-27 de minuscules décrochements dont l'agrandissement présenté par la figure VI-28 nous montre bien le mécanisme de stick-slip tel qu'on l'avait expliqué auparavant.

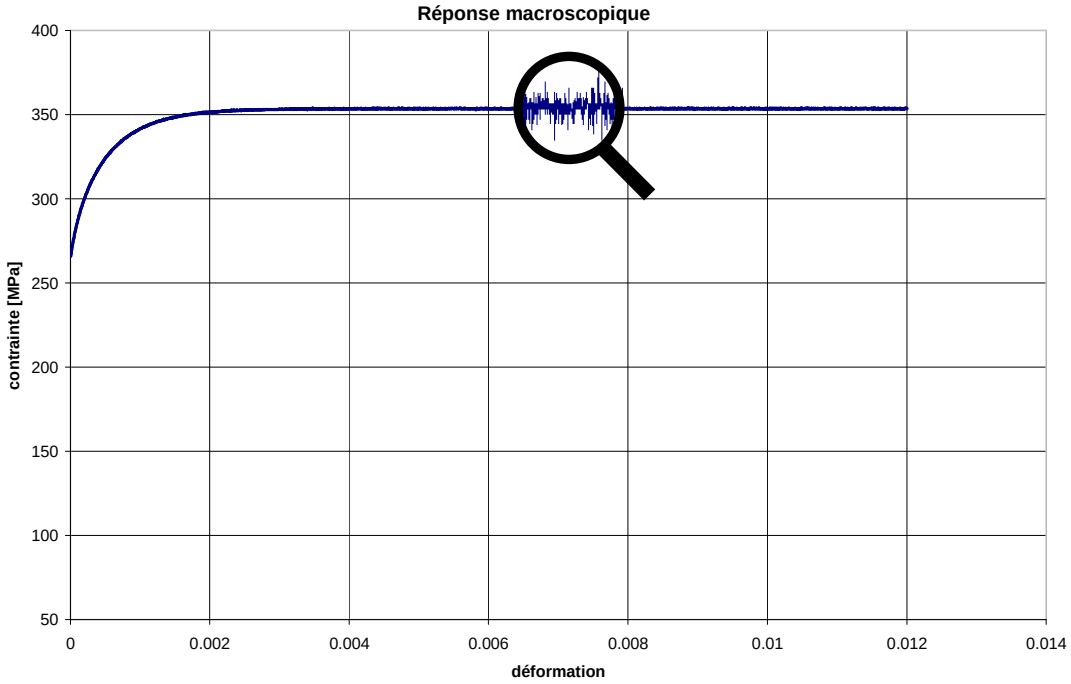


Figure VI-27 : Réponse macroscopique contrainte-déformation avec prise en compte du glissement et pour d=15 nm

La figure VI-28 exhibe les séquences de « collage-glissement-collage… » que subit l'interface lors du glissement du joint de grains. Ce mécanisme se manifeste par des relaxations de la contrainte après chaque phase de collage (stick) qu'on pourra bien remarquer dans la figure VI-29 où on a simulé l'évolution de la contrainte en fonction du temps sur une durée d'environ 2.5 minutes. Derlet et al. (2003) ont étudié le mécanisme atomique responsable de l'émission des dislocations partielles par les joints de grains. Ils ont observé une activité atomique identifiée comme étant un réarrangement des atomes localisé dans le

joint de grains et un processus de relaxation de la contrainte facilitant ainsi le glissement du joint de grains. Notons que le mécanisme de relaxation des contraintes dans les interfaces est un mécanisme complexe qui ne fait pas partie de cette étude.

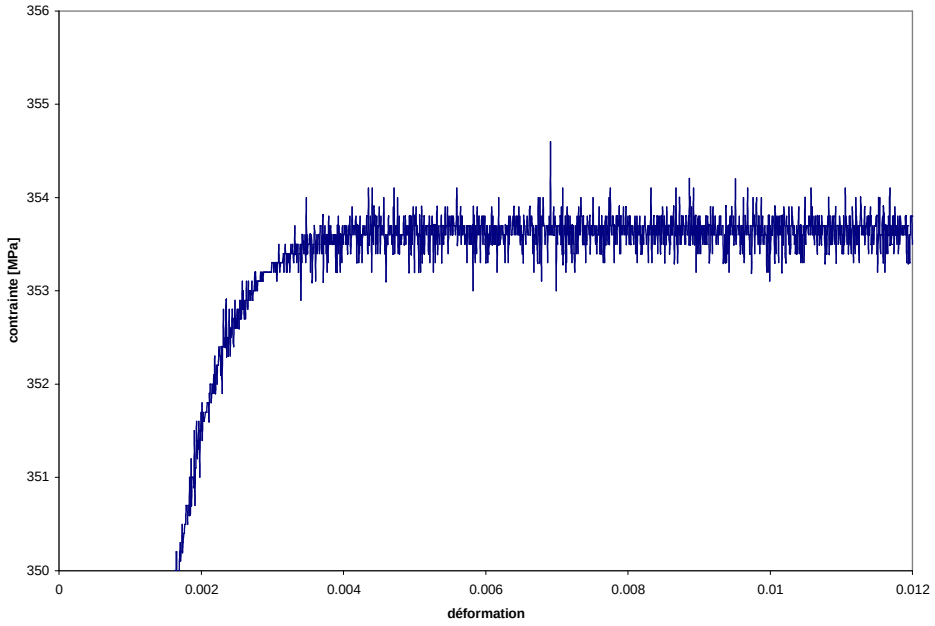


Figure VI-28 : Agrandissement de la courbe contrainte déformation (d=15 nm)

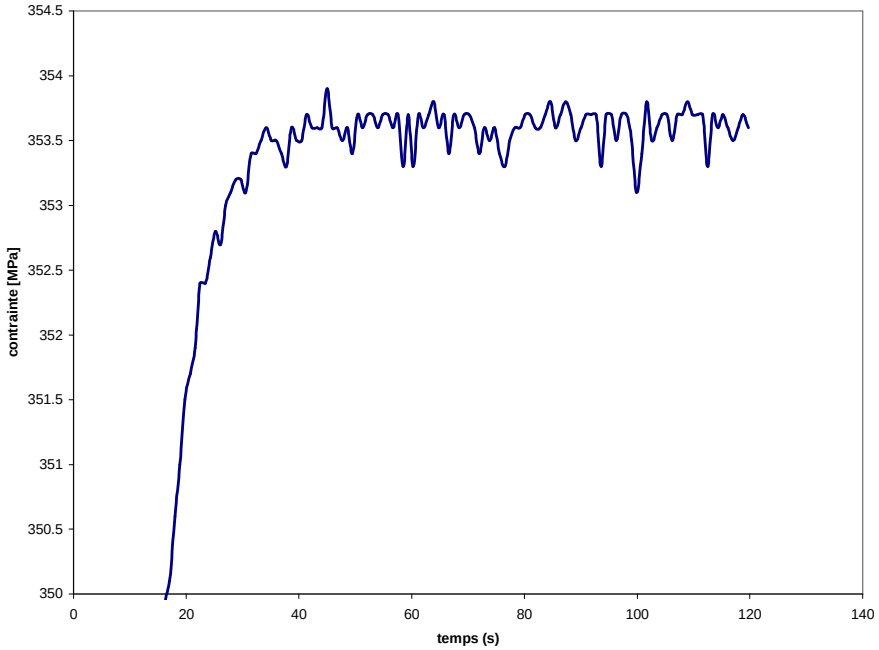


Figure VI-29 : Relaxation de la contrainte en fonction du temps (d=15 nm)

9. Influence du facteur de concentration de la contrainte

9.1. Courbe contrainte-déformation avec Kcc=1

On cherche à vérifier dans ce paragraphe, par le biais du paramètre K_{cc}, l'influence de l'hétérogénéité de contrainte dans la matrice (joints de grains + lignes triples). Pour se faire, on a simulé le comportement macroscopique en traction uniaxiale à différentes tailles de grains avec K_{cc} =1 et K_{cc} =2. La figure VI-30 montre une simulation pour Kcc=1 avec un taux de déformation égal à 1.E-3/s. On constate que lorsque la taille de grains diminue, le matériau est de plus en plus écroui, cela est dû, comme on l'avait déjà évoqué, à la diminution du libre parcours moyen des dislocations et à l'effet des joints de grains à distance sur le champ de contrainte dans l'inclusion.

Un ralentissement de l'augmentation de la contrainte d'écoulement à partir de d=10nm peut être aussi constaté. On peut lire une faible variation de la contrainte d'écoulement, de seulement 11MPa entre d=10 nm et d=8 nm.

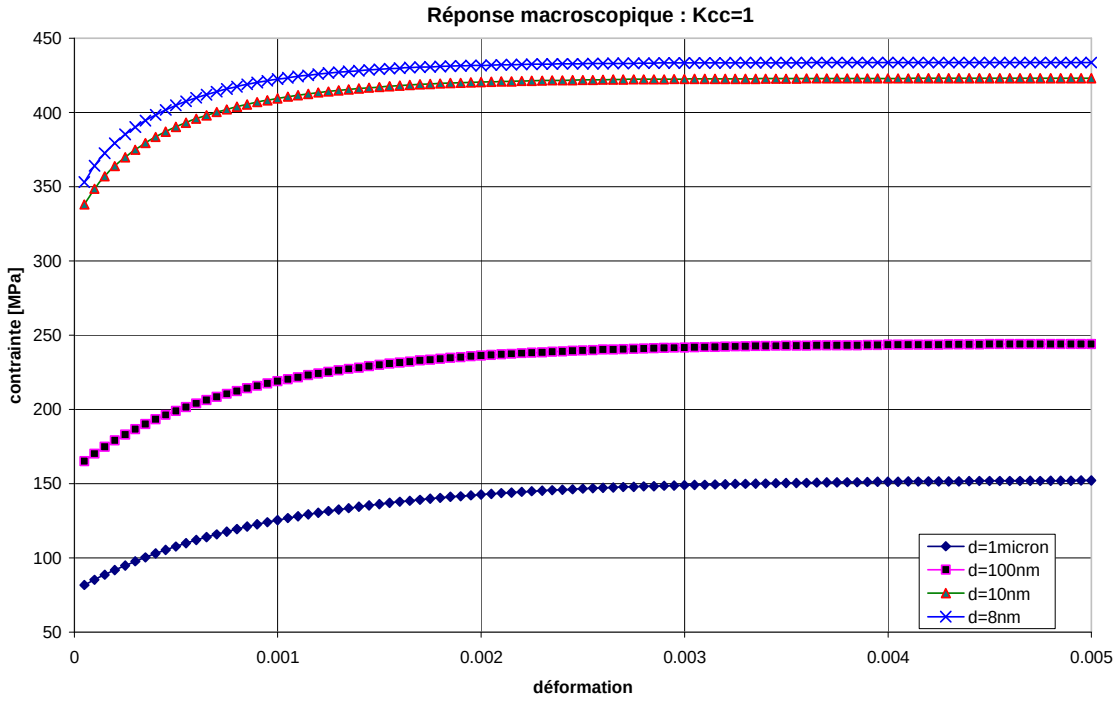


Figure VI-30 : Réponse globale à K_{cc}=1 et 1.E-3/s pour d= 1000, 100, 10 et 8 nm

Notons que lorsque le facteur de concentration de la contrainte est négligé dans le modèle (Kcc=1), le mécanisme d'émission de dislocation par le joint de grains est légèrement activé. On peut donc supposer que la déformation viscoplastique macroscopique du matériau est une conséquence du mécanisme du glissement des joints de grains.

9.2. Courbes de Hall Petch pour Kcc=1

Afin de s'assurer de l'effet du glissement du joint de grains et du mécanisme d'émission et d'absorption des dislocations par les joints de grains, on a simulé dans la figure VI-31 la courbe de Hall Petch lorsque le facteur de concentration de la contrainte est négligé (Kcc=1). Cette courbe donne l'évolution de la contrainte d'écoulement à 0.2 % de la déformation en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains. Les tailles de grains varient entre 10 µm et 8 nm.

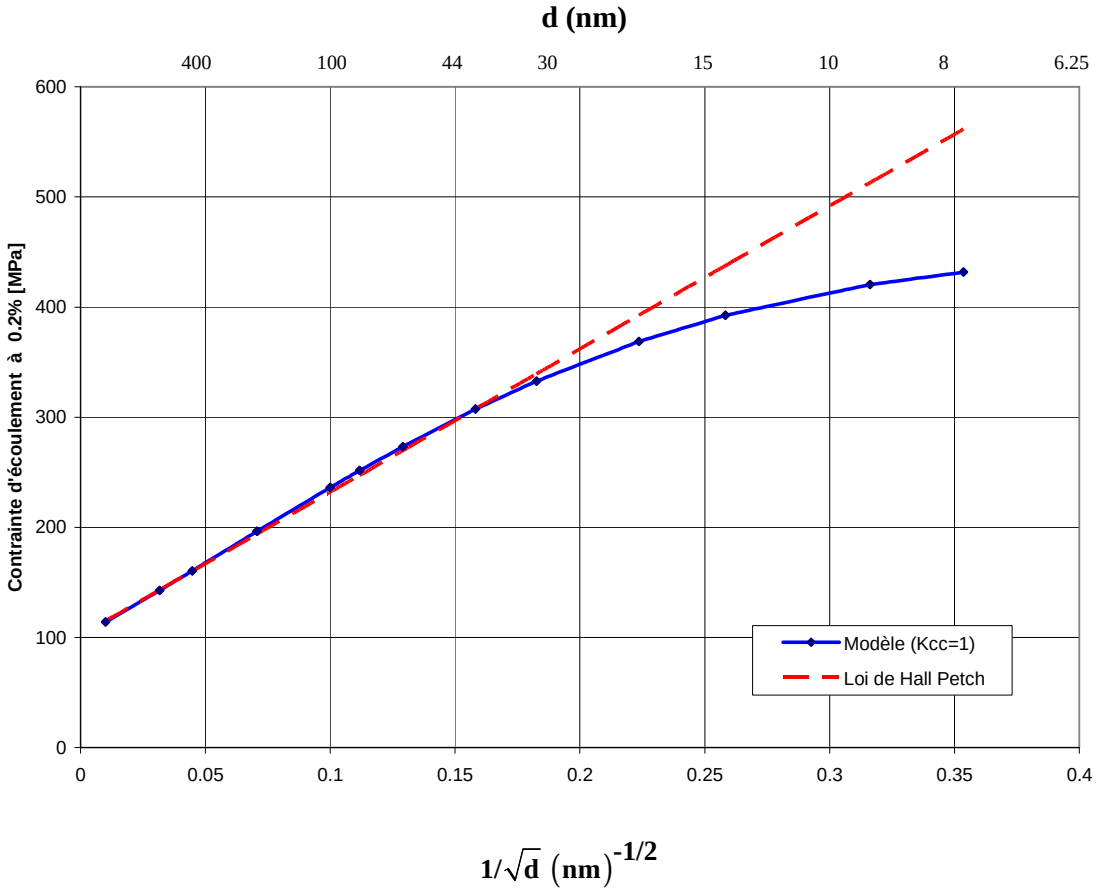


Figure VI-31 : Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains pour Kcc=1

On constate, comme le prévoit la loi de Hall Petch, une augmentation linéaire de la contrainte d'écoulement lorsque la taille des grains varie de 10 µm à environ 30 nm où on observe une chute de la réponse. Ce diamètre de grain de 30 nm constitue donc la taille critique pour laquelle on a la chute de la loi de Hall Petch mais sans inversion de la pente. Une augmentation du taux de déformation entraîne la diminution de cette taille de grains critique.

La pente de Hall Petch établie par nos simulations est de 0.128 MPa/m$^{-0.5}$, en accord avec la valeur expérimentale trouvée dans la littérature scientifique pour le cuivre qui est égale à 0.11 MPa/m$^{-0.5}$.

9.3. Courbe contrainte-déformation avec Kcc=2

La figure VI-32 donne la réponse globale du matériau pour quatre tailles de grains à un taux de déformation égal à 1.E-3/s avec prise en compte de la concentration de la contrainte dans la matrice. (Kcc=2)

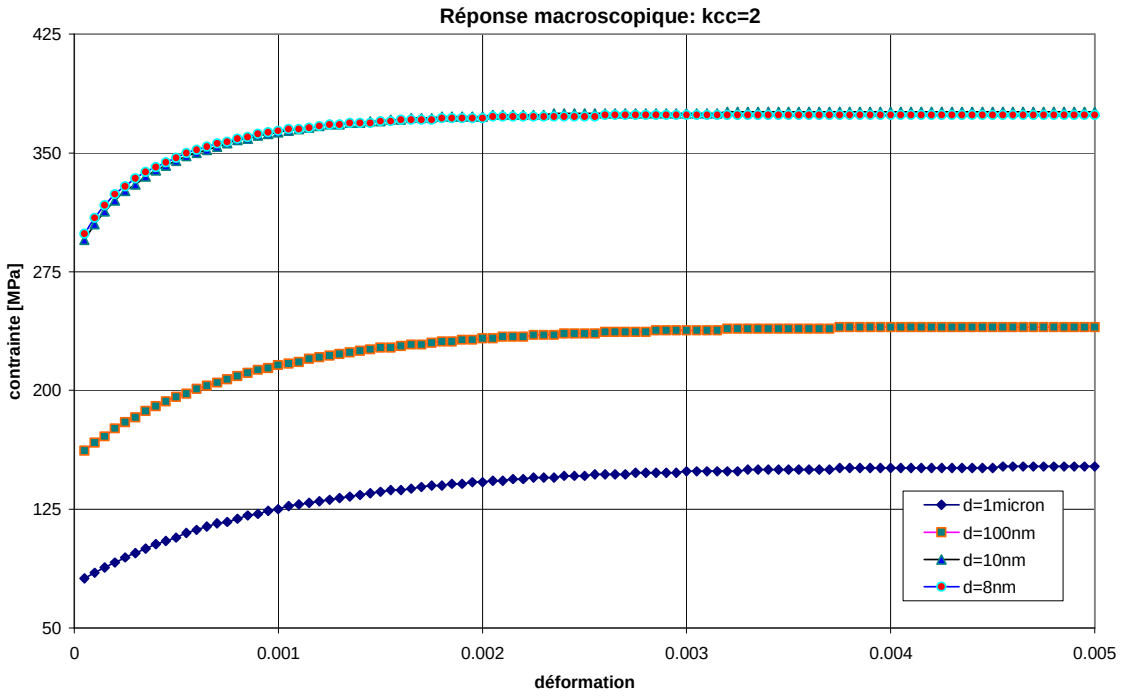


Figure VI-32 : Réponse globale à K_{cc}=2 et 1.E-3/s (d= 1000 ; 100 ; 10 et 8 nm)

On observe là aussi un écrouissage plus prononcé lorsque la taille de grains varie de 1µm à 10 nm. En revanche, on assiste à un brusque adoucissement de la réponse globale lorsque la taille de grains passe de 10 nm à 8 nm. On enregistre en effet une baisse de la contrainte d'écoulement de 2.5 MPa environ. Cette baisse est très peu visible sur la figure VI-32 mais on peut bien la voir sur la courbe VI-33 où on a simulé juste deux tailles de grains 10 nm et 8 nm.

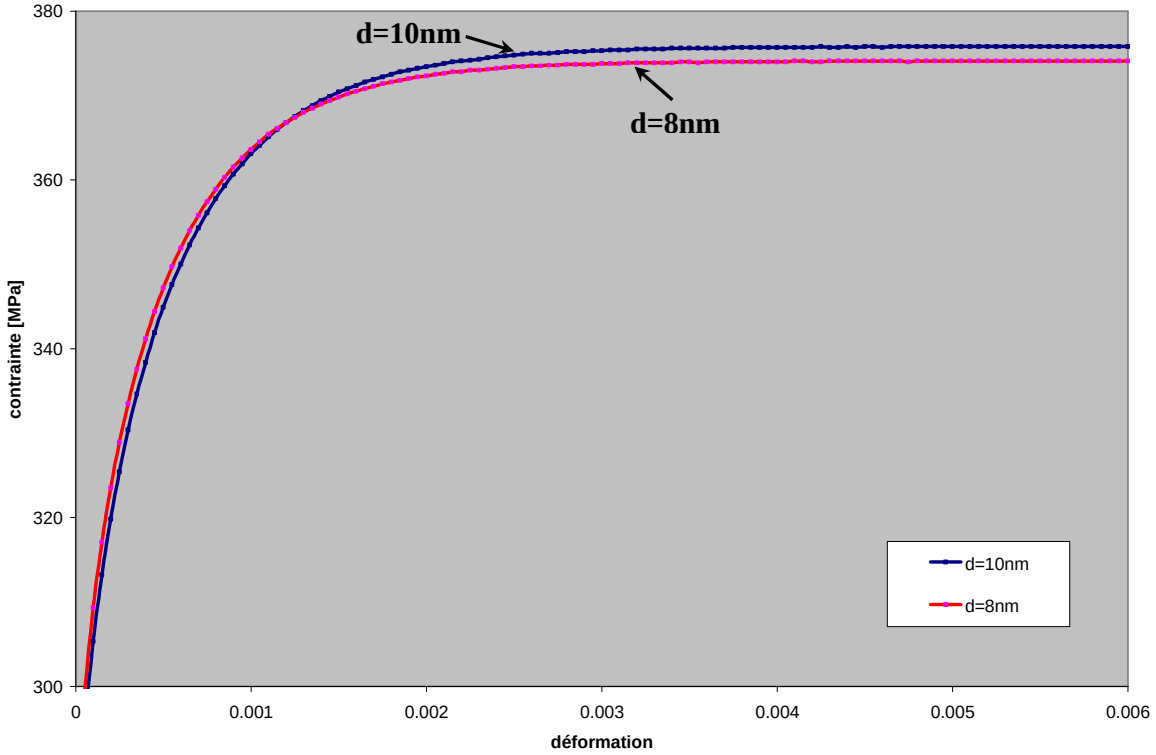


Figure VI-33 : Réponse globale à K_{cc}=2 et 1.E-3/s pour d= 10 nm et 8 nm

Afin de conforter notre hypothèse de base, on citera ici à titre de comparaison les travaux de Van Swygenhoven et al. (1999) qui ont fait des simulations sur le comportement plastique de cuivre et du nickel nanocristallins. L'analyse du déplacement atomique a montré que la déformation plastique commence dans les lignes triples par le mécanisme du glissement des joints de grains et qu'elle est ensuite suivie par la création intragranulaire de dislocations partielles émises et absorbées par le joint de grains opposé laissant derrière elles des défauts d'empilements dans les cœurs de grains. Dans le cas du cuivre, ces défauts d'empilements se sont produits à 8 nm.

9.4. Courbes de Hall Petch pour Kcc=2

Afin de voir l'influence du facteur Kcc, on a regroupé dans la figure VI-34 les deux courbes de Hall Petch avec et sans prise en compte de la concentration de contrainte dans l'enrobage.

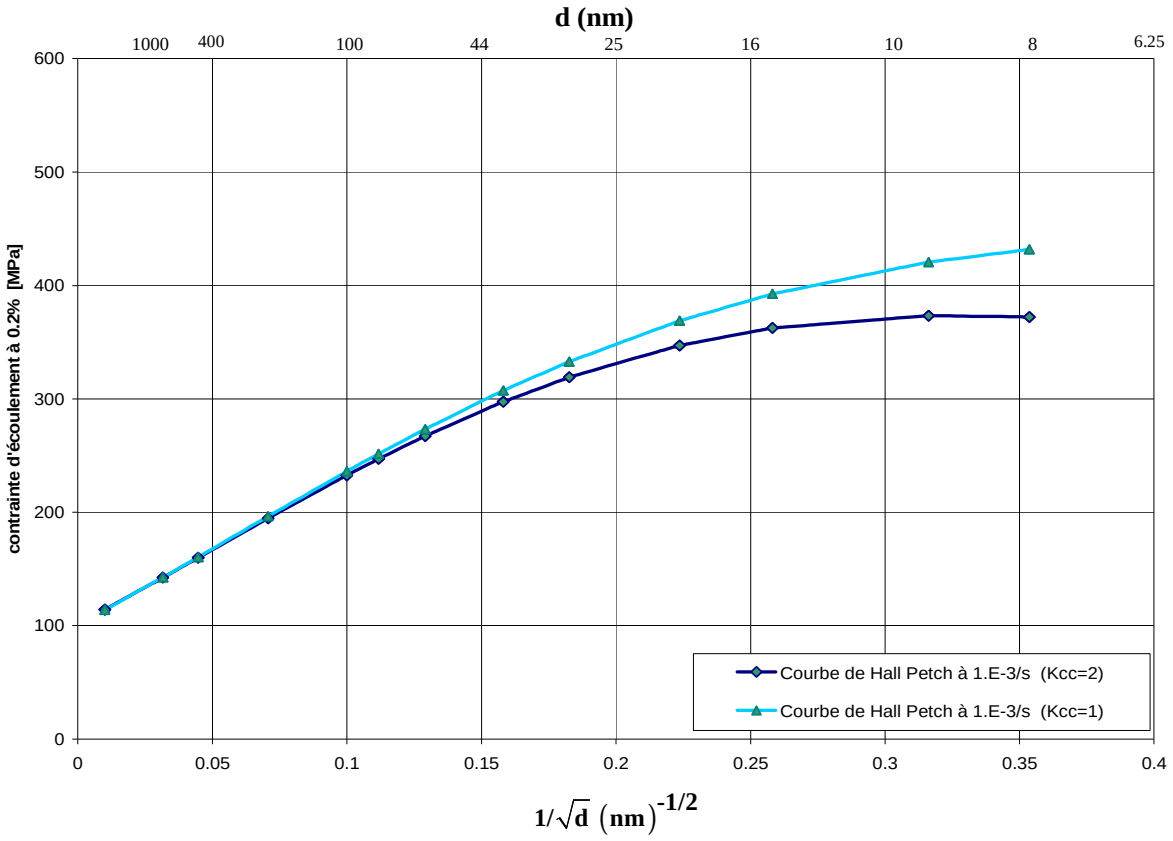


Figure VI-34: Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains pour Kcc=1 et Kcc=2

En prenant Kcc=2, la chute de Hall Petch s'est produite à une taille de grains critique voisine de 30 nm avec une inversion de la réponse à 8 nm. Cette inversion est l'une des conséquences importantes qui découlent de ce résultat puisqu'on a ici le couplage de deux mécanismes qui opèrent simultanément et qui pourraient s'accommoder : le mécanisme de glissement des joints de grains et le mécanisme d'émission et d'absorption des dislocations par le joint de grains qui serait activé par la concentration de contrainte dans la matrice. On note une baisse de la contrainte d'écoulement par rapport au cas où Kcc=1.

A la fin de la simulation (d=8nm), on constate une variation de la contrainte d'environ 60 MPa entre les deux courbes. En effet, et comme on l'a déjà vu (figureV-26), le raffinement de la taille des grains a pour conséquence d'adoucir le comportement de la matrice par rapport à l'inclusion. Cela est dû à la fraction volumique de la matrice qui devient importante quand la taille des grains diminue. Cet adoucissement de la matrice a aussi pour conséquence une réponse macroscopique plus douce qui provoque à son tour une diminution de la résistance mécanique à la déformation dont la conséquence est la chute de la loi de Hall Petch comme l'avaient mis en évidence Shimokawa et al. (2005).

9.5. Effet de l'activité des dislocations

On a vu tout au long de ce manuscrit que l'activité des dislocations est fortement réduite dans les matériaux nanocristallins. Cependant les modèles existants n'expliquent pas formellement ce phénomène. Pour mettre en évidence cela, on a simulé la réponse de Hall Petch avec annulation de l'activité des dislocations à partir de 30 nm. La figure VI-35 regroupe deux réponses de Hall Petch : avec et sans activité de dislocations.

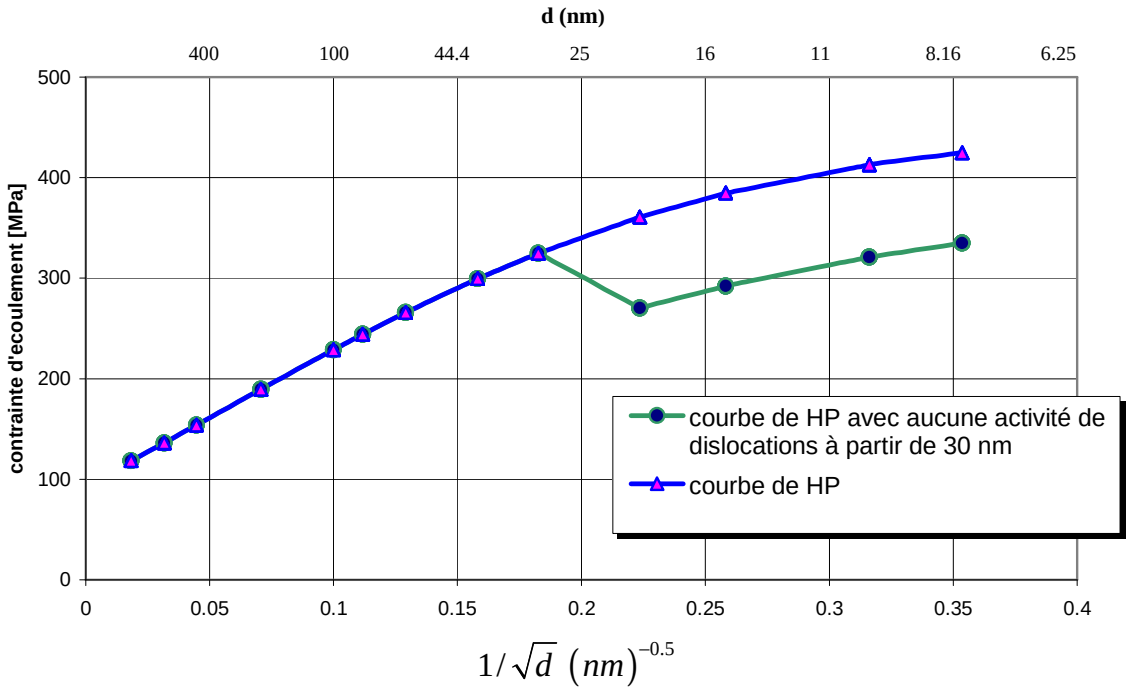


Figure VI-35 : Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains avec et sans activité de dislocations

Dans la figure VI-35, la courbe bleue traduit la réponse du modèle lorsque les mécanismes de glissement des dislocations, de l'émission de dislocations et du glissement de joint de grains sont activés. Elle correspond donc aux courbes déjà commentées.

La courbe verte correspond à l'arrêt de toute activité dislocationelle dans le cœur de grain à partir de 30 nm. Cela veut dire qu'aucun stockage ou annihilation de dislocations ne sont autorisés pour des tailles de grains inférieures à 30 nm. On constate alors une baisse brutale de la contrainte d'écoulement traduisant un adoucissement de la phase inclusionnaire qui est dû aux deux mécanismes de déformations restant : le glissement des joints de grains et l'émission de dislocations par les joints de grains.

Indépendamment de l'activité de dislocations qui joue un rôle prépondérant dans le mécanisme de déformation du cœur de grains, les courbes de la figure VI-35 présentent des pentes semblables mais des taux d'écrouissages différents à partir de 30 nm. On en déduit qu'à travers ce modèle et à travers les mécanismes de déformations choisis, l'inversion de la loi de Hall Petch est bien vérifiée.

On citera à cet égard Markmann et al. (2003) qui ont effectué une étude sur le Palladium nanométrique dont les résultats ont révélé qu'à partir d'une taille de grains égale à 30 nm, il y a existence simultanée de deux mécanismes : le glissement des joints de grains et l'émission/pénétration des dislocations par le joint de grains. Van Swygenhoven et al. (1999) ont mis en évidence par simulation de dynamique moléculaire le glissement des joints de grains suivi de dislocations partielles traversant le grain.

10. Comparaison avec les expériences

On présentera enfin dans la figure VI-36 un graphique qui regroupe l'effet de taille sur la contrainte d'écoulement à Kcc=2 et quelques résultats expérimentaux. (Sanders et al., 1997 ; Chokshi et al., 1989 ; Youngdahl et al., 1997 ; Gesterman et al., 1994). Les mesures expérimentales sont représentées par des points.

Le modèle développé mène globalement à des résultats bien situés par rapport aux résultats expérimentaux. On constate une augmentation linéaire quasi parfaite de la contrainte

d'écoulement avec l'inverse de la racine carrée de la taille de grains jusqu'à l'inversion de la pente de Hall Petch qui est égale dans ce cas à 0.123 MPa/m$^{-0.5}$.

Une comparaison des courbes VI-36 et V-12 tracée au chapitre V, où la loi de comportement de la phase matrice ne prenait pas en compte le facteur de concentration de la contrainte, nous donne la démonstration que, dans notre modèle, l'ensemble grain/joint de grains se déforme par le mécanisme de glissement des joints des grains qui est donc responsable dans ce cas de la chute de la loi de Hall Petch puisqu'on n'a pas d'émission de dislocations par les joints de grains à Kcc=1.

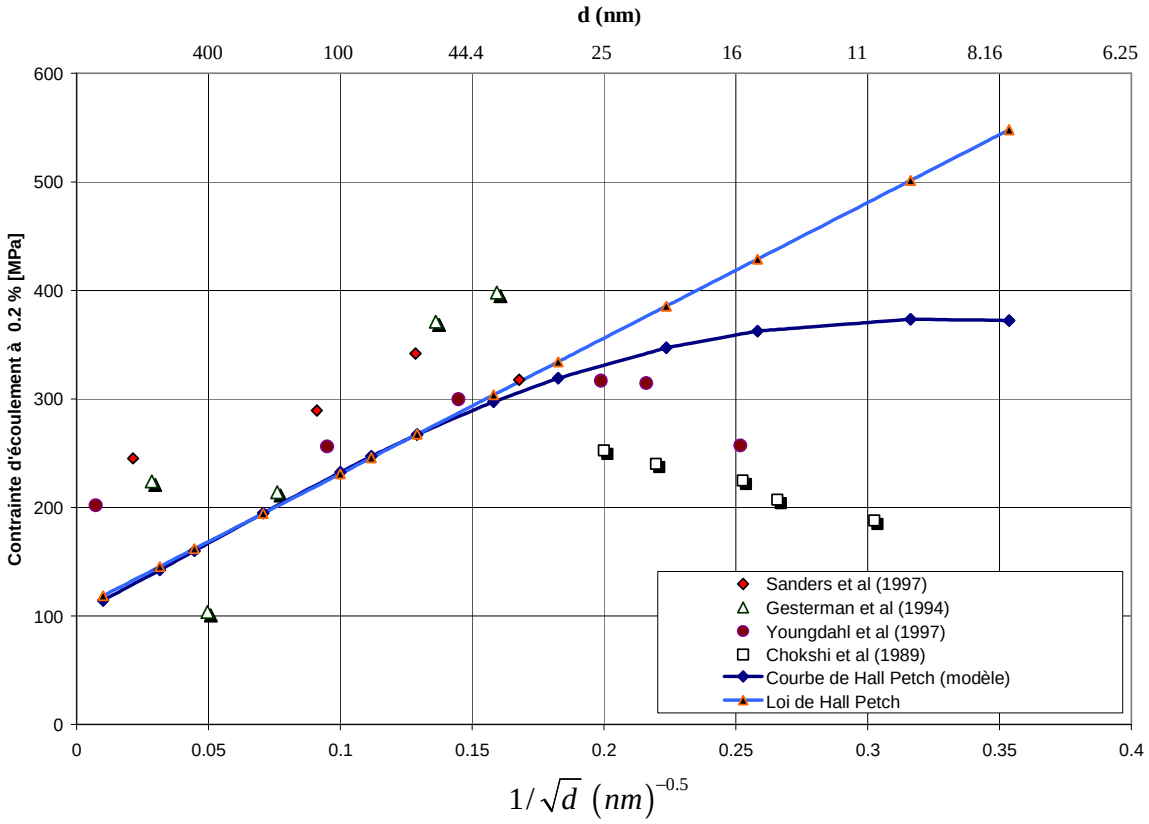


Figure VI-36 : Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains

11. Carte de mécanisme de déformation

A travers toutes nos investigations et suite à notre étude, qui avait pour objectif d'analyser et de modéliser l'effet de tailles, en vue d'expliquer la loi de Hall Petch dans les matériaux nanocristallins, nous sommes à présent en mesure d'actualiser la carte de déformation déjà donnée au début du chapitre IV. Ainsi, à partir de 50 nm et lorsque les tailles de grains sont comprises entre environ 50 et 30 nm, les mécanismes de déformations dus à l'activité des dislocations dans les cœurs de grains cessent progressivement au bénéfice des mécanismes de diffusion ou d'émission de dislocations par les joints de grains. La taille des grains imposera le mécanisme qui doit s'activer.

On a aussi remarqué qu'à partir des tailles de grains inférieures à environ 10 nm ou 8 nm, l'activité des dislocations dans les cœurs de grains devient nulle. En supposant que le mécanisme de diffusion n'est pas opérationnel et à travers les simulations de dynamique moléculaire trouvées dans la littérature, ainsi que les résultats que nous avons obtenus au chapitre IV, nous suggérons que dans ce domaine, la déformation plastique du nanomatériau résulte du glissement des joints de grains et de l'émission des dislocations par les joints de grains.

Les frontières entre les trois régions données dans la carte de déformation, correspondent à des tailles de grains qui ne sont pas fixes, mais qui dépendent fortement des conditions de simulations et des expériences, sans oublier, comme cela a été dit dans l'état de l'art, les défauts de fabrication des échantillons à tester, qui dépendent du procédé choisi. Cette dernière question constitue à elle seule un champ vaste de recherche sur les procédés de fabrication des nanomatériaux, qui ne sont qu'à leur début.

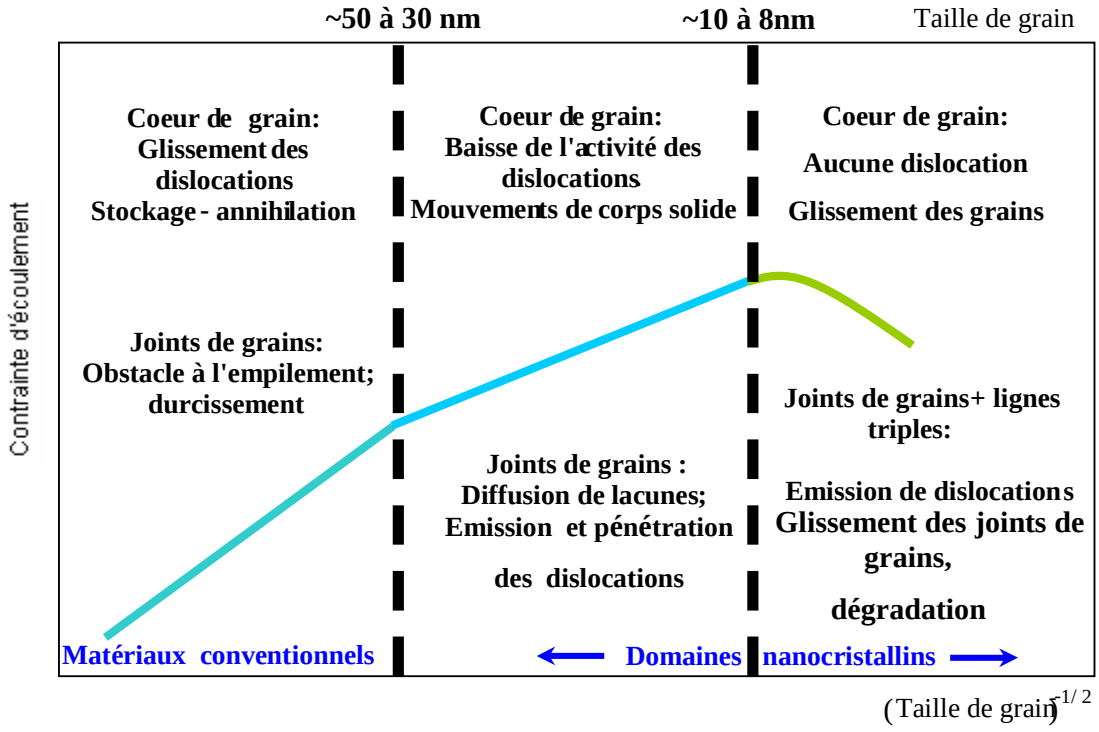


Figure VI-37 : Carte des mécanismes de déformation

12. Discussion

Le modèle élaboré dans ce chapitre nous a permis d'aboutir à des résultats qui, en comparaison avec l'expérience, paraissent satisfaisants. Les suggestions et les simulations de dynamique moléculaire corroborent la pertinence et l'originalité de notre démarche.

Cette étude a montré que la concentration de la contrainte dans les joints de grains et les lignes triples favorise l'émission de dislocations par les joints de grains. Nous avons aussi expliqué l'effet inverse de Hall Petch qui se manifeste dans les nanomatériaux par le couplage du mécanisme de glissement des joints de grains et le mécanisme d'émission-pénétration de dislocations par les joints de grains. Nous avons ainsi démontré que ces deux mécanismes mènent au comportement dit '' anormal '' des matériaux nanocristallins.

Ainsi, la déformation viscoplastique résulte de la compétition de ces deux mécanismes dont la contribution dépend notamment de la taille des grains et de la densité de dislocations.

Notons aussi que le glissement des joints de grains ne nécessite pas un niveau de contrainte élevée pour être activé, il dominera donc le mécanisme d'émission des dislocations par les joints de grains pour des tailles de grains nanométriques, typiquement 10 nm.

En effet, lorsque la taille des grains diminue, le mécanisme de glissement des joints de grains s'active. La déformation supportée par les joints de grains diminue aussi. La ductilité de cette phase baisse avec la taille des grains. Nous en avons déduit que ce mécanisme tend à fragiliser le comportement des joints de grains, puisque des liaisons atomiques sont rompues par le mécanisme de stick slip lors du glissement. Cela nous a permis d'avoir une pente négative de Hall Petch, ce que le mécanisme d'émission de dislocations seul ne permettait pas. Ce modèle permettrait donc de décrire l'endommagement du matériau.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Le but principal de cette thèse était d'étudier et d'identifier les principaux mécanismes de déformations viscoplastiques opérationnels dans les matériaux nanocristallins, afin de modéliser l'effet de taille et d'expliquer le comportement dit ''anormal'' de ces matériaux. Il s'agit d'examiner l'effet inverse de Hall Petch par une modélisation multiéchelle prenant en compte la taille des grains.

L'étude bibliographique a révélé que la plupart des modèles, qui ont tenté d'expliquer la problématique posée par la loi de Hall Petch dans les matériaux nanocristallins sont sujets à débats. Ainsi, les simulations de dynamique moléculaire restent l'un des meilleurs moyens d'investigations, car elles permettent d'identifier des paramètres, d'étudier et de prédire le comportement mécanique de ces matériaux dans des conditions où l'observation expérimentale est très délicate voire impossible. Notons tout de même que les simulations de dynamique moléculaire sont limitées à des temps réels très courts, de l'ordre de la femtoseconde. Ceci peut se révéler comme un handicap pour prédire des phénomènes physiques qui nécessitent des temps de calcul plus longs pour pouvoir être identifiés. Une autre limitation de ces simulations est liée à leurs grandes consommations d'espaces de stockages et de ressources informatiques.

Concernant les démarches suivies dans ce travail, nous avons privilégié une modélisation micromécanique, par l'utilisation des outils de la mécanique des matériaux, en considérant le matériau comme un composite biphasé où la phase inclusionnaire représente les cœurs de grains et où la matrice représente les joins de grains et les lignes triples réunis. Le formalisme de l'inclusion enrobée a été appliqué dans le premier modèle en considérant que chaque inclusion est enrobée par les joints de grains. L'ensemble est plongé dans le milieu homogène équivalent. La transition d'échelle a été réalisée à l'aide d'un schéma autocohérent généralisé. Le comportement de la phase inclusionnaire est décrit par le mécanisme de glissement des dislocations et par le fluage de Coble dans les cœurs de grains dont le comportement est supposé amorphe (élastique plastique parfait).

Nos simulations révèlent que la chute de la loi de Hall Petch pourrait résulter de la diffusion des lacunes dans les joints de grains. Ainsi ce modèle combine le durcissement de Hall Petch pour les grains de taille conventionnelle et la diffusion des lacunes pour des tailles de grains inférieures à une taille critique, ici environ égale à 22 nm.

Afin de s'affranchir des limitations des modèles faisant intervenir uniquement la diffusion des lacunes, nous avons proposé une deuxième approche, différente de la première. Nous étions motivés par les résultas obtenus par les simulations de dynamique moléculaire et par les essais expérimentaux qui suggèrent fortement l'activité du mécanisme d'émission des dislocations par les joints de grains dans les matériaux nanocristallins. Nous avons supposé que les dislocations émises traversent le grain entier et finissent par pénétrer dans le joint de grains opposé. Cette pénétration des dislocations émises a été modélisée comme un choc mou menant à une diffusion de masse localisée dans les zones de pénétrations. La transition d'échelle précédente a été reprise dans ce développement. La loi de comportement de la phase inclusionnaire de la première approche a été modifiée et adoptée. Un terme supplémentaire traduisant l'effet de la contrainte d'écoulement à zéro Kelvin a été rajouté afin de prendre en considération les contraintes exercées à distance par les joints de grains sur les dislocations mobiles.

Les simulations montrent un assouplissement des joints de grains par rapport aux cœurs de grains et mènent à la chute de la loi de Hall-Petch. Nous avons donc prouvé par ce modèle, que les sources de dislocations intergranulaires pourraient conduire au comportement dit ''anormal'' dans les matériaux nanocristallins.

Toujours motivés par les récentes études basées sur les simulations de dynamique moléculaire, nous avons élargi nos investigations au mécanisme de glissement des joints de grains. Nous avons présenté un modèle où le comportement des cœurs de grains reste inchangé par rapport au modèle précédent, mais les joints de grains et les lignes triples sont réunis en une phase où règne une forte concentration de contraintes comme le montre nos simulations par éléments finis. La contribution de l'interface grain/joint de grain a été prise en compte par l'introduction d'un coefficient de glissement inspiré d'une loi de cohésion des interfaces et induisant le mécanisme de stick slip. La transition d'échelle utilise une estimation du type Mori Tanaka suivie de la méthode autocohérente. Ce choix se justifie par le fait que l'interface grain/joint de grain est considérée imparfaite. Le grain joue le rôle de

l'inclusion plongée dans le milieu de référence qu'est la matrice (joint de grains + lignes triples).

Les simulations effectuées ont permis de montrer que la concentration de la contrainte dans les joints de grains et les lignes triples favorise l'émission de dislocations par les joints de grains. Nous avons aussi montré que l'effet inverse de Hall Petch peut se manifester dans les nanomatériaux par le couplage du mécanisme de glissement des joints de grains et le mécanisme d'émission-pénétration de dislocations par les joints de grains. Ce couplage a pour effet un changement de caractère des joints de grains lorsque la taille des grains diminue. Autrement dit, en diminuant la taille des grains, la phase des joints de grains devient de moins en moins ductile et supportera donc moins de déformations. Cette baisse de ductilité avec la taille des grains nous l'avons expliquée par le mécanisme de stick slip, engendré par le glissement des joints de grains, qui tend à fragiliser le comportement des joints de grains, puisque des liaisons atomiques sont rompues lors du stick slip. Ce comportement nous a permis d'avoir une pente négative de Hall Petch, ce que le mécanisme d'émission de dislocations seul ne permettait pas.

Nous avons aussi observé que le glissement des joints de grains ne nécessite pas une contrainte élevée à l'intérieur des joints de grains pour être activé. Par conséquent, ce mécanisme doit dominer le mécanisme d'émission des dislocations par les joints de grains pour des tailles de grains nanométriques, typiquement 10 nm. En somme, ce modèle qui couple la modélisation micromécanique de plusieurs nouveaux mécanismes, s'avère être plus complet pour capter l'effet de taille et permet ainsi d'expliquer l'évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille des grains. Il permettrait aussi de décrire l'endommagement du nanomatériau.

Une carte de mécanisme de déformations a été enfin établie. Elle montre l'allure de la courbe de Hall Petch ainsi que le mécanisme de déformation qui prédomine pour une taille de grains ou à un domaine de taille de grains donné. Ainsi, pour des tailles de grains supérieures à environ 50 nm, la loi de Hall Petch est vérifiée. A partir de 50 nm et lorsque les tailles de grains sont comprises entre environ 50 et 30 nm, le mécanisme de glissement des dislocations responsable de la déformation intragranulaire devient progressivement négligeable et les mécanismes de diffusion ou d'émission de dislocations par les joints de grains s'activent. La taille des grains imposera le mécanisme qui doit prédominer.

Pour des tailles de grains inférieures à environ 8 nm, l'activité des dislocations dans les cœurs de grains devient nulle et c'est principalement les mécanismes de glissement des joints de grains et d'émission des dislocations par les joints de grains qui deviennent opérationnels. Les limites entre les régions, établies dans la carte de déformations, correspondent à des tailles de grains qui peuvent varier et qui dépendent fortement des conditions de simulations et des expériences mais aussi du procédé de fabrication.

L'ensemble de ces travaux laisse entrevoir quelques perspectives notamment la prise en compte de la distribution de la taille des grains et l'orientation des grains. En effet, l'orientation des grains joue un rôle important dans le mécanisme d'émission des dislocations par les joints de grains et sa prise en compte peut améliorer le modèle et mettre en évidence la compétition qui existe entre le mécanisme de glissement des joints de grains et le mécanisme d'émission de dislocations par les joints de grains dans les domaines nanocristallins.

Cependant, d'autres perspectives se profilent, à moyen ou à long terme, qui consiste à prendre en compte dans les modèles développés à venir les principales contraintes industrielles liées aux procédés de fabrication et d'élaboration des nanomatériaux. Nous pourrons en effet introduire un code de calcul par éléments finis qui permettrait de mieux comprendre et donc de prévoir le comportement de ces matériaux. Nous serons donc capable d'optimiser et de sélectionner les meilleurs procédés afin d'obtenir des échantillons nanocristallins ''propres'' pour l'expérimentation ou pour un éventuel usage industriel.

Enfin, une perspective immédiate s'ouvre à ce travail de thèse, puisqu'il peut s'appliquer à d'autres matériaux moyennant une adaptation adéquate.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Aboudi, J., 1987. Damage in composites modelling of imperfect bonding. Compos. Sci. Tech. 28, 103–128.

Adams, M.A., Murray, G.T., (1962), Direct observations of grain boundary sliding in bi-crystals of sodium chloride and magnesia. J. appl. Phys. 33, 2126-2131.

Anand, L., Kothari, M., "A computational procedure for rate-independent crystal plasticity" Journal of the Mechanics and Physics of Solids 44 (4), 525–558. 1996.

Arata, J.J.M., Needleman, A., (1998). Effect of plasticity on dynamic crack growth across an interface. International Journal of Fracture, **94**, 383-399.

ARMSTRONG (R.), CODD (I.), DARTHWAITE (R.M.) et PETCH (J.), Phil. Mag. 7, p. 45 (1962).

Arzt E., Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review: Acta mater.46, pp. 5611-5626, (1998).

Asaro, R.J., Needleman, A., "Texture development and strain hardening in rate dependent polycrystals", Acta Metallurgica. Overview no. 4233 (6), 923–953. 1985.

Asaro, R.J, Suresh, S., “Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins”, Acta Materialia, 53, 2005, 3369-3382.

Ashby, M.F., (1970). "The deformation of plastically non homogeneous materials." Philosophical magazine 21: 399-424.

Averback, R.S., Höfler, H.J., Tao, R., Mater.Sci.Eng. A166, p.169 (1993).

Barrenblatt, G.I., “The formation of equilibrium cracks in brittle fracture. General ideas and hypothesis. Axially-smmetric cracks”, Prikl. Matem. I mekham, 23, 434, (1959).

Berveiller, M., Zaoui, A., An extension of the self-consistent scheme to plastically-flowing polycrystals, J. Mech. Phys. Solids 26, 325–344. 1979.

Benkassem, S., Cherkaoui, M., Propriétes mécaniques et modélisation multiechelle des nanomatériaux" XVII^{e} Congrès Français de Mécanique- Troyes, 2005.

Benkassem, S., Capolungo, L., Cherkaoui, M., Qu, J., "Mechanical properties and multi-scale modelling of the nanocrystalline polycristal". Acta Materialia 55 (2007) 3563–3572.

Benveniste, Y., Milton, G.W., "New exact results for the effective electric, elastic, piezoelectric and other properties of composite ellipsoid assemblages", Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Volume 51, Issue 10, 2003, 1773-1813.

Benveniste, Y., 1987. A new approach to the application of Mori-Tanaka theory in composite materials. Mech. Mater. 6, 147–157.

Bernstein, I.M., Rath, B.B., Surf.Sci, 31,97 1972.

Bishop, G.H., Chalmers, B., Scr.Met. 2, 133 1968.

Bitzek, E., Gumbsch, P., "Dynamic aspects of dislocation motion: atomistic simulations". Materials Science and Engineering A 400-401: 40-44 (2005).

Bohn. R., Klassen, T. and Bormann, R., Room temperature mechanical behavior of silicon doped TiAl alloys with grain sizes in the nano-and submicron-range. Acta mater. 49, 299–311, (2001).

Brincker, J., Scherer, G.W., Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing. 1990: Academic Press, New York

Bruni, S., Cariati, F., Casu, M., Lai, A., Musinu, A., Piccaluga, G., Solinas, S., Nanostruct. Mater. 11(1999) 573.

Büttiker, M., Prêtre, A. et Thomas, H., "The Admittance of Small Conductors" Phys. Rev. Lett. 71, 465 (1993).

Camacho, G.T., Ortiz,M., "Computational modeling of impact damage in brittle materials" Int.J.Solids Struct.33, 2899–2938. 1996.

Capolungo, L., Jochum, C., et Cherkaoui, M., (2004). "Homogenization method for strength and inelastic behavior of nanocrystalline materials." International journal of plasticity 21: 67-82.

Capolungo, L., Cherkaoui, M., et Qu, J., "On the elastic–viscoplastic behavior of nanocrystalline materials", International Journal of Plasticity ; 23 (2006) 561–591.

Carsley, J.E, Ning, J., Milligan, W.W., Hackney, S.A. and Aifantis, E.C., Nanostruct. Mater. 5, pp. 441-448, (1995).

Champion, Y., Bigot, J., Mater. Sci. Eng. A 217–218 (1996) 58.

Champion, Y., Bigot, J., Nanostruct. Mater. 10 (1998) 1097.

Champion, Y., Langlois, P., Guérin-Mailly, S., Langlois, C., and Hÿtch, M.J., "Mechanical Behaviour of Nanocrystalline Copper Related to Grain-boundary Structure" Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 727 Materials Research Society (2002).

Cherkaoui, M., "Comportement thermoélastique global des composites à renforts enrobés:modélisation micromécanique et applications". Thèse de doctorat; Université de Metz, 1995.

Cherkaoui, M., Sabar, H., Berveiller, M., "Micromechanical Approach of the coated inclusion problem and applications to composite materials" Journal of Engineering Materials and Technology, 1994. 116: p. 274-278. 24.

Cherkaoui, M., Sabar, H., and Berveiller, M.,"Elastic composites with coated reinforcements: A micromechanical approach for nonhomothetic topology". International Journal of Engineering Science, 1995. 33(6): p. 829-843.

Cheng, S., Ma, E., Wang, Y.M., Kecskes, L.J., Youssef, K.M., Koch, C.C., Trociewitz, U.P., Han, K., (2005). "Tensile properties of in situ consolidated nanocrystalline Cu.", Acta materialia 53: 1521-1533.

Cheng, S., Spencer, J.A., Milligan, W.W., “Strength and tension/compression asymmetry in nanostructured and ultrafine-grain metals”, Acta MaterFialia 51 (2003) 4505–4518.

Chi-Hwan Han, Sang-Do Han, Ishwar Singh , et Thierry Toupance, " Micro-bead of nano-crystalline F-doped SnO_2 as a sensitive hydrogen gas sensor" Sensors and Actuators B 109 (2005) 264–269.

Chokshi, A.H, Rosen, A., Karch, J. and Gleiter, H., On the validity of the Hall Petch relationship in nanocrystalline materials. Sripta metal, 23, pp.1676-1684 (1989)

Christensen, R.M., and Lo, K.H. (1979), "Solutions for the effective shear properties in three phase sphere and cylinder models". Journal of the mechanics and physics of solids 27: 315-330.

Coble, R.L, “A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials”, J. Appl. Phys. 34, pp: 1679-1682, (1963).

Conrad, H., and Narayan, J., “On the grain size softening in nanocrystalline” Scripta mater, 42, pp: 1025–1030, (2000).

Costanzo, F., Allen, D.H., 1995. A continuum thermodynamic analysis of cohesive zone models. Int. J. Sci. Eng. 33, 2197–2219.

Dalla Torre, F., Van Swygenhoven, H., Victoria, M., “Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties”, Acta Mater 2002; 50:3957.

Davis, L.A., Yellow, Y.T., Anderson, P.M., J.Appl.Phys.53, 4843, (1982).

De Borst René, Joris J.C. Remmers , A.Needleman, "Mesh-independent discrete numerical representations of cohesive-zone models" Engineering Fracture Mechanics 73 160–177, 2006.

Dederichs, P.H., Zeller, R., Variational traitment of the elastic constants of disodered materials, Z. Physik 259: 103-116(1973).

Derlet, P.M., Van Swygenhoven, H., Hasnaoui, A., "Atomistic simulation of dislocation emission in nanosized grain boundaries" Phil.Mag, volume 83, 3569 - 3575 ; 2003.

Dugdale, D.S., “Yielding of steel sheets containing silts”, Journal of Mech. Physics of Solids. 8, 100, (1959).

Ebrahimi, F., Bourne, G.R., Kelly, M.S., and Matthews, T.E. "Mechanical properties of nanocrytsalline nickel produced by electrodeposition." Nanostructured Materials 11(3): 343-350. (1999).

Edelstein, A.S., Cammarata, R.C., 1996. In Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, pp. 23-54.

El-Sherik, A.M, Erb U., Palumbo, G., Aust, K.T., Scr. Metall. Mater. 27 (1992) 1185.

Eshelby, J.D., Elastic inclusions and inhomogeneities, in Progress in Solid Mechanics,Ed. Sneddon I.N. et Hill R., T. II, 87-140, North Holland, (1961).

Eshelby, J.D., The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. Proceedings of the Royal Society of London, A, 1957. 241: p. 376-396.

Eshelby, J.D., 1957. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems. Proc. R. Soc. Lond. A 241, 376–396.

Estrin, Y. ‘‘In Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation”, ed. A.S.Krausz and K. Krausz. Academic Press, New York, pp. 69-106, (1996).

Estrin, Y., Dislocation theory based constitutive modelling: foundations and applications; Journal of Materials Processing Technology 80–81 (1998) 33–39.

Estrin, Y., Mecking, H., (1984). "A unified phenomenolgical description of work hardening and creep based on one parameter models", Acta metallurgica 32: 57-70.

Farghalli A. Mohamed et Yong Li; “Creep and superplasticity in nanocrystalline materials: current understanding and future prospects” Materials Science and Engineering, A298, pp: 1-15,(2001).

Farkas, D., Froseth, A., Van Swygenhoven, H., “Grain boundary migration during room temperature deformation of nanocrystalline Ni” Scripta Materialia, Volume 55, Issue 8, 2006, Pages 695-698.

Fassi-Fihri, O., "Le problème de la paire d'inclusions plastiques et hétérogènes dans une matrice anisotrope. Application à l'étude du comportement des matériaux composites et de la plasticité", Thèse de Doctorat d'état, Université de Metz. 1985.

Fassi-Fihri, O., Hihi, A., Berveiller, M., ‘‘Multiple site self consistent scheme’’, Int. J. Engng. Sci. 27,495-502.,1989.

Fecht, H.J., Hellstern, E., Fu, Z., Johnson, W.L., 1990. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. Metallurgical Transaction 21a, 2333.

Fedorov, A.A, Yu, M., Gutkin, Ovid’ko, I.A., Triple junction diffusion and plastic flow in fine-grained materials. Scripta Materialia. 47 pp.51–55, (2002).

Fougere, G.E., Weertman, J.R., Siegel, R.W, and Kim, S., scripta Met.Mater., 26, p1876 (1992).

Frost, H.J., Ashby, M., Deformation Mécanisme Maps.Pergamon Press. London, (1982).

Fu, H.H, Benson, D.J., Meyers, A. "Analytical and computational description of effect of grain size on yield stress of metals", Acta mater. 49, 2567–2582, (2001).

Gao.H., Y. Huang, W. D. Nix and J. W. Hutchinson "Mechanism-based strain gradient plasticity I. Theory" Journal of the Mechanics and Physics of Solids; Volume 47, Issue 6, (1999) 1239-1263.

Gertsman, V.Y., Hoffmann, M.,. Gleiter, H., Birringer, R., "The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range", Acta Metallurgica et Materialia, 42, Issue 10, (1994), 3539-3544.

Ghahremani, F., 1980. Effect of grain boundary sliding on an elasticity of polycrystals. Int. J. Solids Struct. 16, 825–845.

Gifkins, R.C., J.AM. Ceram. Soc. 51, p.69, (1968).

Gleiter, H., Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure.
Acta mater, 48 pp: 1-29, (2000).

Gleiter, H., Prog. Mater. Sci, 33, pp.224. (1989).

Gubicza, J, Gy Krállics, Schiller, I., and Malgin, D. ''Evolution of the Microstructure of Al 6082 Alloy during Equal-Channel Angular Pressing'' Materials Science Forum Vols. 473-474 (2005) pp. 453-458.

Gutkin, Yu, M., Ovid'ko, I.A, Skiba, N.V., "Transformations of grain boundaries due to disclination motion and emission of dislocation pairs", Materials Science and Engineering A339 73-80(2003).
Hadamard, J., Leçon sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique. Cours du collège de France, 1903.

Hahn. H., K.A. Padmanabhan, PLASTIC DEFORMATION OF NANOCRYSTALLINE MATERIALS: Nanostructured Materials, 9, pp. 603-606 (1997).

Hall. . Proc. Phys. Soc. Lond., 64:pp. 747.,(1951).

Hamada. N., Sawada, S.I., Oshiyama, A., *PRL* **68**, 1579 (1992).

Han, B.Q, Huang, J.Y., Zhu, Y.T., Lavernia, E.J., "Effect of strain rate on the ductility of a nanostructured aluminum alloy" Scripta Materialia 54 (2006) 1175–1180.

Hao, S., Moran, B., Liu, W.K. and Olson, G.B. (2003). A hierarchical multi-physics model for design of high toughness steels. Journal of Computer-Aided Materials Design, **10**, 99-142.

Hashin, Z., The elastic moduli of heterogeneous materials, Journal of Applied mechanics, 29:143-150, 1962.

Hashin, Z., "Theory of mechanical behaviour of heterogeneous media", Appl.Mech.Rev.17-, 1-9, 1964.

Hashin, Z., 1991. The spherical inclusion with imperfect interface. J. Appl. Mech. 58, 444–449.

Hellstern, E., Fecht, H.J., Fu, Z., Johnson, W.L., 1989. Structural and thermodynamic properties of heavily mechnically deformed Ru and Alru. Journal of Applied Physics 65f, 305±310.

Hershey, A.V., "The elasticity of an isotropic aggregate of anisotropic cubic crystals", Trans. ASME J. Appl. Mech. 21, 236–240. 1954.

Herring. C., J. Appl. Phys. 21, 437, (1950).

Hervé, E., Zaoui, A., "Modelling the effective behavior of nonlinear matrix-inclusion composites", Eur.J.Mech.(A) Vol.9,(1990).

Hill, R., "Continium micromechanics of elastoplastic polycrystals", J. Mech. Phys. Solids.13, 89-101, 1965.

Hill, R., "A self-consistent mechanics of composite materials". J.Mech.Phys.Solids 13, 213-222, 1965.

Hill, R., "Interfacial operators in the mechanics of composite media". J. Mech. Phys. Solids,Vol.31, 1983.

Hillerborg, A., Modeer, M., Petersson, P.E., “Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means of fracture mechanics and finite elements”, Cement Concrete Research, 6, 773, (1976).

Honeycombe, R., (1984). The plastic deformation of metals. Edward Arnold.

Hori, M., Nemat-Nasser, S., 1993. Double-inclusion model and overall moduli of multi-phase composites. Mech. Mater. 14, 189–206.

Huang, Y.L, Xue, D.S., Zhou, P.H., Ma, Y., Li, F.S., Mater. Sci. Eng. A 359 (2003) 332.

Huang. J.Y, Chen, S., Wang, Z., Kempa, K., Wang, Y.M., Jo, S.H., Chen, G., Dresselhaus, M.S., and Ren, Z.F., Superplastic carbon nanotubes, Nature 439, 281 (2006).

Hutchinson, J.W., Evans, A.G., Mechanics of materials: top–down approaches to fracture. Acta Mater. 48, 125–135. 2000.

Hutchinson, J.W., Bounds and self-consistent estimates for creep of polycrystalline materials. Proc. R. Soc. Lond. A 348, 101–127. 1976.

Hwang, S., and McCormick, P. G., Metals Mater., 1998, 4, 543.

Iijima, S. "Helical microtubules of graphitic carbon". Nature; 1991; 354(6348):56–8.

Intel corporations, Intel.com (2006).

Jasiuk, I., Tsuchida, E., Mura, T., 1987. The sliding inclusion under shear. Int. J. Solids Struct. 23, 1373–1385.

Jiang, B. and Weng, G.J., "A generalized self consistent polycrystal model for the yield strength of nanocrystalline materials." Journal of the mechanics and physics of solids 52: 1125-1149. (2004).

Jianwei Gong, Quanfang Chen, Weifeng Fei, et Sudipta Seal, "Micromachined nanocrystalline SnO_2 chemical gas sensors for electronic nose" Sensors and Actuators B 102 (2004) 117–125.

Kim, H.S., Estrin, Y. and Bush, M.B. “Plastic defoemation behaviour of fine-grained materials” Acta mater. 48, pp : 493-504, (2000).

Kim, H.S., Estrin, Y.,.Bush.M.B. (2001). "Constitutive modelling of strength and plasticity of nanocrystalline metallic materials. " Materials science and engineering A316: 195-199.

Kim, H.S., Seo, M.H., et Hong.S.I.Hong (2001). "Plastic deformation analysis of metals during equal channel angular pressing." Journal of Materials Processing Technology 113: 622-626.

Kim, H.S. and Estrin Y., "Phase mixture modeling of the strain rate dependent mechanical behavior of nanostructured materials " Acta materialia 53: 765-772. (2005).

Klein, P.A., Bammann, D.J., McFadden, S.X., Antoun, B.R. and Foulk, J.W. (2003). A mechanism-based themomechanical cohesive zone approach for modeling ductilefracture. US National Congress on Computational Mechanics VII, Albuquerque, NM.

Klein, P., Gao, H., 1998. Crack nucleation and growth as strain localization in a virtual-bond continuum. Eng. Fract. Mech. 61, 21–48.

Koch, C.C., Cavin, O.B., McKamey, C.G., Scarbrough, J.O., Appl. Phys. Lett., 43, 1983, p. 1017.

Koch, C.C., “Bulk behaviour of nanostructured materials” 1999; http://www.wtec.org

Kocks, U.F., "Laws for work hardening and low temerature creep", Transactions of the ASME, J. Eng. Mater. 98, pp.76-85, (1976).

Kocks, U.F., Argon, A.S., Ashby, M.F., “Thermodynamics and kinetics of slip”, Progress in Materials Science 19: 1-291. (1975).

Konstantinidis, D.A., and Aifantis, E.C., (1998). "On the "anomalous" hardness of nanocrystalline materials. " Nanostructured materials 10: 1111-1118.

Kröner, E., Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einskristalls. Z. Phys., 151. 1958.

Kröner, E., Zur plastischen Verformung des Vielkristalls. Acta Metall. 9, 155–161. 1961.

Kröner, E., Graded and perfect disorder in random media elasticity. Journal of Engineering Mechanics Division,106, 889-914, 1980.

Kröner, E., “Bounds for Effective Elastic Moduli of Disordered materials", J. Mech. Phys. Solids,Vol.25. 1980.

Kröner, E., Modified green functions in the theory of heterogeneous and/or anisotropic linearly elastic media. In: Weng, G.J.; Taya, M.; Abe, M. (Eds.), Micromechanics and Inhomogeneity. Springer, Berlin, pp. 197–211. (1989).

Kumar, K,S., Suresh, M.F. Chisholm, J.A., Horton,. Wang, P. Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel. Acta Mater. 51:pp. 387–405., (2003).

Kumar, K., S., Van Swygenhoven, H., Suresh, S., (2003). "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys." Acta materialia 51: 5743-5774.

Kurzydlowski, K. J., Scripta Metall. Mater. 24, p.879, (1990).

Laboratoire Pierre Aigrain Source: CNRS Illustration, 2006.

Lasalmonie and Strudel , J.L., J Mater. Sci. 21, 1837 (1986).

Legros, M., Elliott, B., Rittner, M., Weertman, J., Hemker, K., 2000. Microsample tensile testing of nanocrystalline metals. Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties 80 (4), 1017–1026.

Lennard-Jones, J. E., (1924). "The determination of molecular fields.I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature", Proceedings of the Royal Society of London A 106: 441.

Lian, J., Baudelet, B., and Nazarov, A.A., Mater. Sci. Eng. A172, pp.23-29, (1993).

Li, Ping, Huang, Yu, and Ye, “Microstructure and composition analysis of nanostructured materials using HREM and FEG-TEM” Micron 31, pp: 581–586, (2000).

Li, J.C.M., "Petch relation and grain boundary sources." Transactions of the metallurgical society of AIME 227: 239-247. (1963).

Li, J.C.M., Chou, Y.T., Metall.Trans. 1, 1145 , 1970.

Lu, F., Wei , W.D, Wang, J.T., Scripta Met.Mat. 24,p.2319(1990).

Lüthy, H., White, R.A., Sherby, O.D., Mater.Sci.Eng, 39, 211,(1979).

Ma, E., “Consolidation and mechanical behaviour of nanophase iron alloy powders prepared by mechanical milling”. Powder Metallurgy, 43, pp.306-310, (2000).

Mallow, T.R , Koch, C.C., Acta mater, 46, pp: 6495-6473, (1998).

Markmann. J., Bunzel, P., Rösner, H., Liu, K.W., Padmanabhan, K.A., Birringer, R., Gleiter, H., Weissmüller, J., “Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium”, Scripta Materialia 49 (2003) 637–644.

Masumura, R.A, Hazzledine, P.M. and Pande, C.S., “Yield stress of fine grained materials”. Acta Mater. 46, pp.4527- 4534 (1998).

Meyers, M.A., Ashworth, A., Philos Mag A 1982;46:737.

Mishin, Y., Farkas, D., Mehl, M.J., Papaconstantopoulos, D.A., (1999). "Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations", Physical Review B 59: 3393-3407.

Molteni C., “Modelling grain boundary sliding from first principles” Materials science forum; 447-4: 11-17 (2003).

Morris, D.G, Morris, M.A. Acta Metall.mater. 39, p.1763 (1991).

Morris, R.C, J.Appl.Phys.50, p.3250 (1979).

Mura, T., Furuhashi, R., 1984. The elastic inclusion with a sliding interface. J. Appl. Mech. 51, 308–310.

Murr, L.E., Venkatesh, E. (1978), "Contrast phenomena and indentification of grain boundary ledges". Metallography 11: 61-79.

Murr, L.E., "Strain induced dislocation emission from grain boundaries in stainless steel". Materials science and engineering, 51: 71-79, (1981).

Mutschele and Kirchheim, Sripta Metal.,21,1101 (1987).

Nabarro, F.R.N, Report of a conference on the strength of solids (the physical society, London, p: 75-90,(1948).

Namilae Sirish, " Deformation mechanisms at atomic scale: role of defects in thermomechanical behavior of materials", dissertation , 2004, THE FLORIDA STATE UNIVERSITY.

Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. 2004, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering.

Naziri, H., Pearce, R., Henderson-Brown, M., Hale, K.F., (1973), In situ superplasticity experiment in the 1 million volt electron microscope. J. Microscopy 97, 229-238.

Naziri, H., Pearce, R., Henderson-Brown, M., Hale, K.F., (1975), Microstructural-mechanism relationship in the zinc-aluminum eutectoid superplastic alloy. Acta metall. 23, 489-496.

Needleman, A., A continuum model for void nucleation by inclusion debonding, J. Appl. Mech., ASME, Trans. 54 (3) (1987); 525–531.

Needleman, A., "An analysis of decohesion along an imperfect interface". Int.J.Fract.40, 21–40. 1990.

Needleman, A., (1992). Micromechanical modelling of interfacial decohesion. Ultramicroscopy, **40**, 203-214.

Nemat-Nasser, S., Taya, M., "On the effective moduli of an elastic body containing periodically distributed voids" ,Quarterly Applied Math.43,187-188. 1985.

Nes, E. “Modelling of work hardening and stress saturation in FCC Metals”, Progress in materials science. 1997;41 129-193.

Nguyen, O., Ortiz, M., "Coarse-graining and renormalization of atomistic binding relations and universal macroscopic cohesive behavior". Journal of the Mechanics and Physics of Solids 50 (8), 1727–1741. 2002.

Nieh, T.G, Wadsworth, J., Hall-Petch relation in nanocrystalline solids. Scripta Met.Mater. 25, pp.955-958 (1991).

Nieh, T.G, Wadsworth, J., Sherby, O.D., Superplasticity in metals and ceramics. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

Nieman, G.W., Weertman, J.R., and Siegel, R.W., Scripta Metall. 23, 2013 (1989).

Nieman, G. W., Weertman, J. R., Siegel, R. W., Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd, *J. Mater. Res.* 6, 1012-1027 (1991).

Niihara, K., The certinial memorial issue 99, p. 974 (1991).

Ortiz, M., Pandolfi, A., (1999). Finite-deformation irreversible cohesive elements for three-dimensional crack-propagation analysis. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 44, 1267-1282

Palumbo, G., Thorpe, S.J., and Aust, K.T., On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials. 24, pp.1347-1350(1990).

Parvin Shariat, Ramsevak B., Vastavaa, Terence G., Langdon, “An evaluation of the roles of intercrystalline and interphase boundary sliding in two-phase superplastic alloys”,Acta Metallurgica 30, Issue 1 (1982) Pages 285-296.

Piccaluga, G., Corrias, A., Ennas, G., Musinu, A., Mater. Sci. Found. 13 (2000) 1.

Petch. . J. Iron Steel Inst., 174:pp. 25, (1953).

Qin, W., Chen, Z., Huang, P., Zhuang, Y., (1999). "Dislocation pileups in nanocrusyalline materials." Journal of alloys and compounds 289: 285-288.

Qu, J., 1993. The effect of slightly weakened interfaces on the overall elastic properties of composites. Mech. Mater. 14, 269–281.

Rabukhin VB. Poverkhnost, 7, p.126, (1986).

Raj, R., Ashby, M.F., Met.Trans. 2A, 1113, (1971).

Ranganathan S., Divakar, R., Raghunatahn, V.S., Interface structure in nanocrystalline materials. Scripta Mater.44, pp.1169-1174, (2001).

Rice, J., Dislocation nucleation from a crack tip. An analysis based on the peierls concept. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 40 (2), 239. 1992.

Rice, J.R., Beltz, G.E., "Activation energy for dislocation nucleation at a crack" Journal of the Mechanics and Physics of Solids 42 (2), 333–360. 1994.

Richard Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom": An Invitation to Enter a New Field of Physics, (1960) : Allocution prononcée lors de la reunion annuelle de l'American Physical Society, 29 Decembre 1959. In Engineering and Science, Fevrier, 22.

Sanders, Eastman and Weertman. “Elastic and tensile behaviour of nanocrystalline copper and palladium”. Acta mater 45.pp:4019-4025 (1997).

Sansoz, F., Molinari, J.F., "Incidence of atom shuffling on the shear and decohesion behavior of a symmetric tilt grain boundary in copper", Scripta Materialia 50 (2004) 1283–1288.

Sansoz, F., Molinari, J.F., " Size and microstructure effects on the mechanical behavior of FCC bicrystals by quasicontinuum method"; Thin Solid Films 515 (2006) 3158-3163

Sansoz, F, Molinari, J.F., "Mechanical behavior of Σ tilt grain boundaries in nanoscale Cu and Al: A quasicontinuum study", Acta Materialia 53 (2005) 1931–1944.

Scattergood and Koch. A modified model for Hall-Petch behavior in nanocrystalline materials.27, pp.1195-1200 (1992).

Schaefer. H.E., Reimann, K., Straub, W., Phillipp, F., Tanimoto, H., Brossmann, U., Würschum, R., “Interface structure studies by atomic resolution electron microscopy, Order–disorder phenomena and atomic diffusion in gas-phase synthesized nanocrystalline solids”.Materials Science and Engineering ,A286 pp.24–33 (2000).

Schiotz. J., Vegge, T., Di Tolla, F.D., and Jacobsen, K.W. “Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals” Physical Review B, vol 60, number 17, pp: 971-983, (1999).

Schiotz, J., Di Tolla, D., Jacobsen, K., 1998. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. Nature 391, 561–563.

Schiotz, J., Jacobsen, K.W., Science 2003;301(5638):1357–9.

Schiotz, J., Di Tolla, F.D., and Karsten J.W., “Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes”, Nature, vol. 391 p. 561 (5 Feb 1998)

Schuh, C.A, Nieh, T.G., Yamakasi, T., Hall-Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel. Scripta Mater.46 ,pp:735-740, (2002).

Segal, V.M., Reznikov, V.I., Drobyskevski, A.E., Kopylov, V.I., Russian Metal., 1-115 (1981).

Shek, C.H, Lai, J.K.L., Lin, G.M., Nanostruct. Mater. 7 (1999) 887.
Grain growth in nanocrystalline SnO_2 prepared by sol-gel route.

Shen, T.D., Koch, C.C., Tsui, T.Y., and Pharr, G., M., “On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying”, *J. Mater. Res.* 10, 2892-2896 (1995).

Shenoy, V.B., Miller, R., Tadmor, E.B., Rodney, D., Phillips, R., Ortiz, M., J. Mech. Phys. Solids; 47:6111999.

Shimokawa, T., Nakatani, A., Kitagawa, H., "Grain-size dependence of the relationship between intergranular and intragranular deformation of nanocrystalline Al by molecular dynamics simulations", PHYSICAL REVIEW B 71, 224110, The American Physical Society (2005).

Siegel, R.W., Nanostructured materials 3, p. 1 (1993).

Siegel, R.W., Annu. Rev.Mater.Sci., 21 ,pp:559-578, (1991).

Siegel, R.W., What do we really know about the atomic-scale structure of nanophase materials? *J. Phys. Chem. Solids* 55, 1097-1106 (1994).

Siegel, R.W., Mater Sci Forum 1997;235–238:851.

Spaepen, F., Acta metall., 25,p.407. (1977).

Spearot, D.E., Jacob, K.I.,McDowell, D.L "Nucleation of dislocations from [0 0 1] bicrystal interfaces in aluminum " Acta Materialia 53 (2005) 3579–3589.

Spearot, D.E., Karl, I., Jacob,. McDowell, D.L, 2004, “Non-local separation constitutive laws for interfaces and their relation to nanoscale simulations”, Mechanics of Materials 36 825–847.

Spearot, D.E, Karl, I., Jacob, D.L. McDowell, “Dislocation nucleation from bicrystal interfaces with dissociated structure”, International Journal of Plasticity; 23 (2007) 143–160.

Suryanarayana, C. “Mechanical alloying and milling”.Progress in Materials Science, 46, pp: 1-184 (2001).

Surayanarayana, R., Frey, R., (1996). "Deformation, recovery, and recrystallization behavior of nanocrystalline copper produced from solution-phase synthesized nanoparticles." Journal of alloys and compounds **11**: 449-457.

Suryanarayana, C., Mukhopadhyay, D., Patankar, S.N. and Froes, F.H., J. Mater.Res.7, pp: 2114-2118, (1992).

Swygenhoven, H.V., Spaczer, M., Farkas, D., and Caro, A., NanoStructured Materials, 12, pp: 323-326, (1999).

Swygenhoven, H.V., Caro, A., Phys Rev B 1998; 58:11246.

Swygenhoven, H.V., Caro, A., Appl Phys Lett 1997; 71:1652.

Tadmor, E.B., Ortiz, M., Phillips, R., Philos Mag A 1996; 73:1529.

Tellkamp, V.L., Lavernia, E.J., "Processing and mechanical properties of nanocrystalline 5083 Al alloy", Nanostructured materials, 12, pp.249-252, (1999).

Tvergaard, V., Hutchinson, J.W., 1992. The relation between crack growth resistance and fracture process parameters in elastic–plastic solids. J. Mech. Phys. Solids 40, 1377–1397.

Valiev, Chmelik, Bordeaux, Kapelski et Baudelet, "The Hall Petch relation in submicro-grained Al-1,5%Mg alloy", Scripta Met et Mat, 27, pp: 855-860,(1992).

Valiev, R.Z, Islamgaliev, R.K., Semenova, I.P., "Superplasticity in nanostructured materials: New challenges", Materials Science and Engineering A 463 (2006) 2-7

Valiev, R.Z., Islamgaliev, R.K., Alexandrov, I.V., "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation". Progress in Materials Science 45, pp.103-189, (2000).

Van Swygenhoven H., Spaczer, M., Caro, A. and Farkas, D., Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: a comparison between Cu and Ni. Acta mater. 47 pp.3117-3126 (1999).

Van Swygenhoven, H., Derlet, P.M; Hasnaoui, A., Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries A Physical Review B 66, 024101 (2002).

Van Swygenhoven ,H., Derlet, P.M., Phys Rev B 2001;64:22.

Wang, N., Wang, Z., Aust, K.T. and Erb, U., Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials. Acta metal, 43, n°2, pp.519-528 (1995).

Wang, N., Wang, Z., Aust, K.T., and Erb, U., "Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique", Materials Science and Engineering, A 237, pp.150-158, (1997).

Wang, N., Wang, Z., Aust, K.T., Erb, U., "Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials", Acta metal.*m*ater, 43, pp: 519-528, (1995).

Wang, G.F., Feng, X.Q., Yu, S.W., Nan, C.W., “Interface effects on effective elastic moduli of nanocrystalline materials”, Materials Science and Engineering A 363(1-2): 1-8 (2003).

Walpole, L.J., "The elastic field of an inclusion in an anisotropic medium". Proceedings of the Royal Society of London, A, 1967. 300: p. 270-289.

Warner, D.H., Sansoz, F., Molinari, J.F., "Atomistic based continuum investigation of plastic deformation in nanocrystalline copper" International Journal of Plasticity 22; 754–774; 2006.

Weertman, J. R., Hall-Petch, strengthening in nanocrystalline metals, *Mater. Sci. Eng. A* 166, 161-167 (1993).

Wei, Q., Cheng, S., Ramesha, K.T., Mab, E., "Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strein rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc metals." Materials science and engineering A 381: 71-79. (2004).

Wei, Y., Hutchinson, J.W., (1999). Models of interface separation accompanied by plastic dissipation at multiple scales. International Journal of Fracture, **95**, 1-17.

Wei, Y.J., Anand, L., "Grain-boundary sliding and separation in polycrystalline metals: application to nanocrystalline fcc metals" J Mech Phys Sol 2004;52:2587–2616.

White, C. T., et Todorov, T. N., *Nature* **393**, 240 (1998).

Wilson, D.V., Met.Sci. J. 1,40 1967.

Wong, G.T., Barnett, D.M., 1985. A dislocation method for solving 3-D crack and inclusion problems in linear elastic solids. In: Bilby, B.A., Miller, K.J., Willis, J.R. (Eds.), Fundamentals of Deformation and Fracture. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 417–438.

Wu, Y, Ling, Z, Dong, Z., “Stress–strain fields and the effectiveness shear properties for three-phase composites with imperfect interface” Int. J. Solids Struct 37 (2000) 1275-1292.

Wu, T.T., 1966. The effect of inclusion shape on the elastic moduli of a two-phase material. Int. J. Solids Struct. 2, 1–8.

Xu, X.P., Needleman, A., "Numerical simulations of fast crack growth in brittle solids. J.Mech.Phys.Solids 42, 1397–1434. 1994.

Yamakov, V., Saether, E., Phillips, D.R., Glaessgen, E.H., "Molecular-dynamics simulation-based cohesive zone representation of intergranular fracture processes in aluminum" Journal of the Mechanics and Physics of Solids 54 (2006) 1899–1928.

Yermakov, A.E., Yurchikov, Y.Y., Barinov, V.A., Phys. Met. Metall., 52, 1981, p. 50.

Yin, W.M, Whang, S.H., Mirshams, R., Xiao, C.H., Creep behavior of nanocrystalline nickel at 290 and 373 K. Materials Science and Engineering, A 301, pp.18–22, (2001).

Youngdahl, C.J., Paul Sanders, G., Jeffrey, Eastman, A., Julia Weertman, R., “Compressive yield strengths of nanocrystalline Cu and Pd”.

Zhang, X,, Wang, H,, Scattergood, R.O., Narayan, J., Koch, C.C., Sergueeva, A.V., Mukherjee, A.K., Acta Mater 2002;50:4823.

Zhonghao, J., Jianshe, L., and Baudelet, B., (1995) “A dislocation density approximation for the flow stress-grain size relation of polycrystals” Acta Metallurgica et Materialia 43(9): 3349-3360.

Zhou, Y., Erb, U., Aust, K.T., Palumbo, G., The effect of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young’s modulus in nanosructured Ni-P. Scripta Mater., 48:pp. 825–830. (2003).

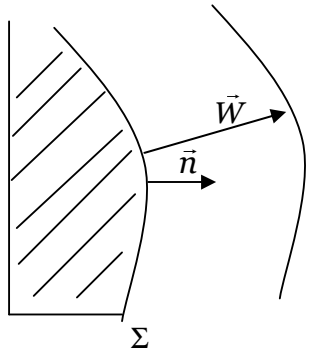
Zhu, X.H., Carsley, J.E., Milligan, W.W., Aifantis E.C., Scripta Meterialia, 36, 721, (1997).

Annexes

Annexe A

Relation de compatibilité d'Hadamard

On considère une surface Σ qui se déplace.



Les conditions de compatibilités d'Hadamard pour une interface parfaite Σ qui présente une discontinuité de la vitesse de déplacement des particules v_i sont données par l'équation :

$$[v_i] = -[u_{i,j}] n_j w_\alpha n_\alpha \qquad \text{(A-1)}$$

où w_α est la vitesse de propagation de l'interface Σ par rapport à la matière (les particules) qui se déplace à la vitesse v_i, n_α est la normale à la surface Σ.

On cherche à démontrer cette relation .On adopte l'hypothèse d'interface parfaite (pas de glissement, pas de formation de vide). De ce fait, le vecteur déplacement est continu:

$$[u_i] = 0 \quad , \quad u_2 - u_1 = 0 \qquad \forall t \qquad \text{(A-2)}$$

L'équation aux dérivées partielles du déplacement u_i de part et d'autre de la surface Σ s'écrit dans ces conditions :

$$du_i = \frac{\partial u_i}{\partial t} dt + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j \tag{A-3}$$

D'après (2) on doit avoir du_i=0. D'où

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} = 0 \tag{A-4}$$

Ou encore :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} \tag{A-5}$$

Or l'expression de la vitesse des particules est donnée par :

$$v_i = \frac{\partial u_i}{\partial t} \tag{A-6}$$

Et celle de l'interface Σ par :

$$w_j = \frac{dx_j}{dt} \tag{A-7}$$

On un point x_i de l'interface, les conditions de compatibilités imposent pour le saut du gradient de vitesse l'équation suivante :

$$\left[u_{i,j} \right] dx_j = \left(u^1_{i,j} - u^2_{i,j} \right) dx_j = 0 \tag{A-8}$$

Avec

$$u_{i,j} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \tag{A-9}$$

A partir des équations (5),(6),(7) et (9),on peut aboutir à l'équation :

$$[v_i] = -\left[u_{i,j} \right] w_j \tag{A-10}$$

Sachant que $n_j n_j = 1$ on aura finalement l'expression de compatibilité d'Hadamard :

$$\left[v_i \right] = -\left[u_{i,j} \right] n_j w_\alpha n_\alpha \tag{A-11}$$

Annexe B

Intégration numérique du tenseur R

Le tenseur R_{ijkl} est donnée par :

$$R_{mnpq} = \frac{1}{4\Omega}\int_S \left(\dot{\eta}_{mp} n_q n_n + \dot{\eta}_{mq} n_p n_n + \dot{\eta}_{np} n_q n_m + \dot{\eta}_{nq} n_p n_m\right) dS(\mathbf{y}) \tag{B-1}$$

si l'on note:

$$\eta^i = \eta(t) \quad \text{et} \quad \eta^{i+1} = \eta(t+\Delta t) \tag{B-2}$$

Alors:

$$\dot{\eta}^i_{mp} = \frac{\eta^{i+1}_{mp} - \eta^i_{mp}}{\Delta t} \tag{B-3}$$

d'où

$$R^i_{mnpq} = \frac{1}{4\Omega}\int_S \left(\frac{\eta^{i+1}_{mp} - \eta^i_{mp}}{\Delta t} n_q n_n + \frac{\eta^{i+1}_{mq} - \eta^i_{mq}}{\Delta t} n_p n_n + \frac{\eta^{i+1}_{np} - \eta^i_{np}}{\Delta t} n_q n_m + \frac{\eta^{i+1}_{nq} - \eta^i_{nq}}{\Delta t} n_p n_m \right) dS(\mathbf{y}) \tag{B-4}$$

On obtient alors :

$$R^i_{mnpq} = \frac{\left(H^{i+1}_{mnpq} - H^i_{mnpq}\right)}{\Delta t} \tag{B-5}$$

où le tenseur d'ordre quatre, H , est défini par Qu, (1992) :

$$H_{mnpq} = \frac{1}{4\Omega}\int_S \left(\eta_{mp} n_q n_n + \eta_{mq} n_p n_n + \eta_{np} n_q n_m + \eta_{nq} n_p n_m\right) dS(\mathbf{y}) \tag{B-6}$$

Le tenseur, H , est défini dans le cas général par :

$$H_{ijkl} = \alpha P_{ijkl} + (\beta - \alpha) Q_{ijkl} \tag{B-7}$$

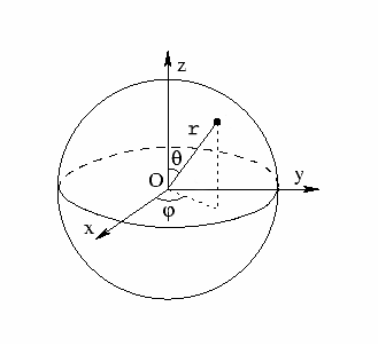
où :

$$P_{ijkl} = \frac{3}{16\pi}\int_0^{\pi}\left[\int_0^{2\pi}\left(\delta_{ik}\hat{n}_j\hat{n}_l + \delta_{jk}\hat{n}_i\hat{n}_l + \delta_{il}\hat{n}_j\hat{n}_k + \delta_{jl}\hat{n}_i\hat{n}_k\right)\frac{d\theta}{n}\right]\sin\phi d\phi \qquad \text{(B-8)}$$

$$Q_{ijkl} = \frac{3}{4\pi}\int_0^{\pi}\left[\int_0^{2\pi}\frac{\hat{n}_i\hat{n}_j\hat{n}_k\hat{n}_l}{n}d\theta\right]\sin\phi d\phi \qquad \text{(B-9)}$$

$$\hat{n} = \left(\frac{\sin\phi\cos\theta}{a_1}, \frac{\sin\phi\sin\theta}{a_2}, \frac{\cos\phi}{a_3}\right) \qquad \text{(B-10)}$$

Le repérage se fait en coordonnées sphériques $\vec{n}\left(\vec{n}_r, \vec{n}_\theta, \vec{n}_\Phi\right)$.



Dans ce cas, les expressions des tenseurs P_{ijkl} et Q_{ijkl} s'écrivent (Qu,1993) :

$$P_{ijkl} = \frac{1}{a}I_{ijkl} \text{ et } Q_{ijkl} = \frac{1}{5a}(2I_{ijkl} + \delta_{ij}\delta_{kl}) \qquad \text{(B-11)}$$

Dans le cas où le glissement n'entraîne pas le création du vide, $\beta = 0$, et l'on obtient :

$$R_{mnpq} = \dot{\alpha}\left(P_{mnpq} - Q_{mnpq}\right) \qquad \text{(B-12)}$$

D'où

$$R_{mnpq} = \frac{3\alpha}{5a}\left(I_{ijkl} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right) \qquad \text{(B-13)}$$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Sachant que : $J_{ijkl} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}$ et $I_{ijkl} = J_{ijkl} + K_{ijkl}$, l'expression du tenseur R devient alors :

$$R_{ijkl} = \frac{6}{5}\frac{\dot{\alpha}}{d}K_{ijkl} \tag{B-14}$$

où d est la taille du grain $(d = 2a)$

Calcul de $\dot{\alpha}$ et de Δu_i

On suppose en première approximation que le champ de déplacement total Δu_i est égal au déplacement moyen $\Delta \bar{u}_i$ le long de la surface S.

$$\Delta u_i = \Delta \bar{u}_i = \frac{1}{S}\int_S \alpha(\delta_{ij} - n_i n_j)\sigma_{jk} n_k dS \tag{B-15}$$

L'expression générale de α est :

$$\alpha = \frac{\delta_c}{\sigma_c\left(1 - \frac{\sum_{i=1}^{3}\Delta u_i}{\delta_c}\right)} \tag{B-16}$$

Les équations (B-15) et (B-16) conduisent à une équation du second degré d'inconnue α :

$$\alpha^2 - \frac{\delta_c}{\chi}\alpha + \frac{\delta_c^2}{\chi\sigma_c} = 0 \tag{B-17}$$

avec :

$$\chi = \sum_{i=1}^{3}\chi_i \tag{B-18}$$

où χ_i est une intégrale double donnée par :

$$\chi_i = \frac{1}{\pi d^2} \int_0^{2\pi} \left(\int_0^{\pi} (\delta_{ij} - n_i n_j) \sigma_{jk} n_k d\theta \right) d\Phi \tag{B-19}$$

L'équation du second degré (B-17) admet des solutions réelles si le discriminant Δ est positif. On obtient la condition suivante :

$$\Delta > 0 \text{ soit } \chi < \frac{\sigma_c}{4} \tag{B-20}$$

Un simple calcul conduit à l'expression de α :

$$\alpha = \frac{\delta_c \sigma_c + \delta_c \sqrt{\sigma_c (-4\chi + \sigma_c)}}{2\chi\sigma_c} \tag{B-21}$$

On peut alors calculer α à chaque instant et ainsi évalué $\dot{\alpha}$ et par conséquence connaître le tenseur R.

Si on désigne par l'indice « n » la valeur de la variable X au pas de temps « n » et par Δt l'incrément de temps, on obtient la valeur de X au pas de temps « n+1 » à partir de sa dérivée par rapport au temps à l'aide de l'expression :

$$X_{n+1} = \dot{X}_n \Delta t + X_n \tag{B-22}$$

D'où l'expression de $\dot{\alpha}$:

$$\dot{\alpha} = \frac{\alpha_{n+1} - \alpha_n}{\Delta t} \tag{B-23}$$

Les sauts des déplacements Δu_i sont donnés par :

$$\Delta u_i = \alpha \chi_i \tag{B-24}$$

Méthode de calcul de l'integrale χ_i

Ils sont calculés en utilisant la méthode de quadrature de Gauss-Legendre :

$$\int_a^b \int_c^d g(x,y)\,dxdy = \int_{-1}^{1} \int_{-1}^{1} G(\xi,\eta)\,d\xi d\eta = \sum_{i=1}^{Nx} \sum_{j=1}^{Ny} w_i w_j G(\xi_i,\eta_j) \qquad \text{(B-25)}$$

(ξ_i,η_j) sont les couples de points de Gauss, w_j sont les poids associés, N_x et N_y sont les nombres de points de Gauss respectifs utilisés dans les directions x et y. L'expérimentation numérique a montré que 20 points sur chaque axe sont suffisants pour approximer les χ_i.