

Mesures de champs de déplacement par suivi individuel de nanoparticules d'or

Antoine Ollivier, Antonio A. Pereira, Nicholas Blanchard, Loïc Vanel, D Tanguy

▶ **To cite this version:**

Antoine Ollivier, Antonio A. Pereira, Nicholas Blanchard, Loïc Vanel, D Tanguy. Mesures de champs de déplacement par suivi individuel de nanoparticules d'or. colloque français de mécanique 2022, Aug 2022, Nantes, France. hal-03738056

HAL Id: hal-03738056
https://hal.science/hal-03738056

Submitted on 25 Jul 2022

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.

Mesures de champs de déplacement par suivi individuel de nanoparticules d'or

A. Ollivier, A. Pereira, N. Blanchard, L. Vanel et D. Tanguy[a]

a. Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1 - CNRS, Université de Lyon 69622 Villeurbanne cedex, France, dome.tanguy@univ-lyon1.fr

Résumé :

Nous proposons une nouvelle méthode de mesure de champ de plasticité à la surface d'un métal par suivi de nanoparticules d'or. Cette méthode serait plus amène de mesurer des discontinuités du champ de déplacement. La précision obtenue est de $5\,\mathrm{nm}$*. Le processus de démouillage qui forme les nanoparticules d'or joue un rôle important car il contrôle la densité de nanoparticules formés et donc la résolution avec laquelle est mesuré le champ. Grâce à cette méthode, nous avons mis en évidence une discontinuité du champ et nous avons obtenu une courbe de traction locale. Tous nos exemples sont basés sur l'Eurofer97, acier candidat pour les cuves de réacteur à fusion.*

Abstract :

We have implemented a new method for measuring the strain field at the surface of a metal submitted to a stress. This method would be particularly interesting for studying disconinuities of the displacement field. The precision obtained is of $5\,\mathrm{nm}$*. The dewetting process which creates the nanoparticules is particularly important because it controls the resolution of the measured field. Thank to this method, a discontinuity in the displacement field has been highlighted and a local strain-stress curved has been drawned. All the example are focused on the study of the Eurofer97, a candidate material for a fusion reactor (ITER project).*

Mots clefs : corrélation d'images numériques, plasticité, mesure de champs en surface

1 Introduction

Dans une précédente étude (voir L. Stermann et al. soumis à S-11 cfm2022), nous avons mesuré, par corrélation d'images numériques, la vitesse de fissuration fragile locale et les caractéristiques de la traînée plastique associée, dans un alliage d'aluminium fragilisé par l'hydrogène. La zone plastique a été séparée en deux contributions : la zone « primaire » qui est constituée de deux lobes inclinés à environ 70° par rapport au plan de la fissure et une zone « secondaire » qui s'étend sur quelques microns en avant de la pointe de la fissure, le long du plan de fissuration [1]. Cette dernière est particulièrement intéressante car elle représente un pré-écrouissage du chemin de fissuration. Il est cependant probable que la méthode utilisée pour mesurer les déformations induise un biais quand la fenêtre de

corrélation recouvre en même temps les zones primaire et secondaire, i.e. quand les mesures sont effectuées au plus proche de la pointe de la fissure. Dans ce contexte, nous avons entrepris de mesurer les déplacements de surface issus de la déformation d'un alliage métallique en suivant directement des nanoparticules d'or en surface, en microscopie électronique à balayage (MEB).

La méthodologie pour réaliser des mesures de déplacements contrôlées à partir d'images MEB a été établie par Sutton [2, 3, 4]. Il discute les différentes sources possibles de distorsions des images et les procédures génériques pour les corriger. Il faut aussi traiter la surface des échantillons pour obtenir un contraste qui permette la corrélation d'images. Une solution efficace, mais pas la seule [5, 6], est d'utiliser une fine dispersion de particules d'or. Elles offrent un très bon contraste au MEB avec le substrat qui est souvent un oxyde. De nombreuses méthodes ont été employées pour créer les particules : le remodelage d'un dépôt nanométrique d'or dans un four [7], dans un milieu comportant de la vapeur [8, 9], le dépôt de nanoparticules sphériques à partir d'une solution [10, 11]. Chacune de ces méthodes présente ses limitations, tout en ayant démontré leur efficacité. Le chauffage global de l'échantillon peut amener à des modifications de microstructure ou des tailles de particules importantes [7]. Le dépôt de nanoparticules après évaporation d'une goutte liquide peut générer des hétérogénéités de taux de courverture [10], et pour l'éviter des traitements chimiques complexes de la surface [11]. Nous avons donc opté pour le démouillage laser de nanofilms d'or. Cette technique permet de faire varier facilement la taille des gouttes d'or dans une large gamme de 30 à $400\,\mathrm{nm}$. Il est aussi possible d'ajuster la densité et donc la résolution spatiale des mesures de champs de déplacements obtenus *in fine*.

Cette méthode a été testée, avec succès, sur du silicium, un alliage d'aluminium et l'acier Eurofer 97 (E97). Ce dernier constituera des pièces de structure de la paroi du futur réacteur à fusion nucléaire ITER. Il s'agit de comprendre l'origine de la chute d'allongement à rupture liée à l'irradiation, un problème dont la phénoménologie est commune aux métaux purs, ainsi qu'aux aciers des cuves des réacteurs à fission nucléaire.

2 Méthode

L'échantillon est successivement poli avec des solutions de diamant en suspension dont les particules sont de plus en plus fines. La dernière solution contient des particules de diamètre $250\,\mathrm{nm}$, ce qui correspond à une rugosité d'environ $30\,\mathrm{nm}$ [12]. Après ce polissage une couche d'or de $7\,\mathrm{nm}$ est déposée sur l'échantillon par pulvérisation cathodique. À partir de cette couche, un laser à $248\,\mathrm{nm}$ qui émet des pulsations d'une durée de $20\,\mathrm{ns}$ démouille la couche ce qui forme des nanoparticules (Pulsed laser-induced dewetting).

L'échantillon est observé au MEB puis les particules sont identifiées avec le logiciel TrackPy qui permet de déterminer leurs centres (cf Fig. 1). TrackPy effectue un ajustement gaussien sur le profil en intensité des nanoparticules ce qui permet de repérer ce centre avec une précision meilleure que le pixel. Ici la précision est légèrement entachée par du bruit électromagnétique dans l'enceinte du microscope et nous obtenons une précision de 0,2 pixel, soit $5\,\mathrm{nm}$. La précision est ici obtenue en utilisant deux images successives sans déformation et en regardant le déplacement mesuré de chacune des particules. Cela permet de construire les Figs. 2 qui représentent les statistiques du vecteur déplacement entre deux images consécutives sans déformation. Rappelons toutefois que la particule a une certaine taille et son contact avec le substrat n'est pas un point ponctuel. Le déplacement de son centre n'est donc pas nécessairement celui de sa projection sur la surface métallique en dessous. Il est vraisemblable, même si cela reste à confirmer, que sur l'E97 les nanoparticules aient une forme demi-sphérique. L'interaction

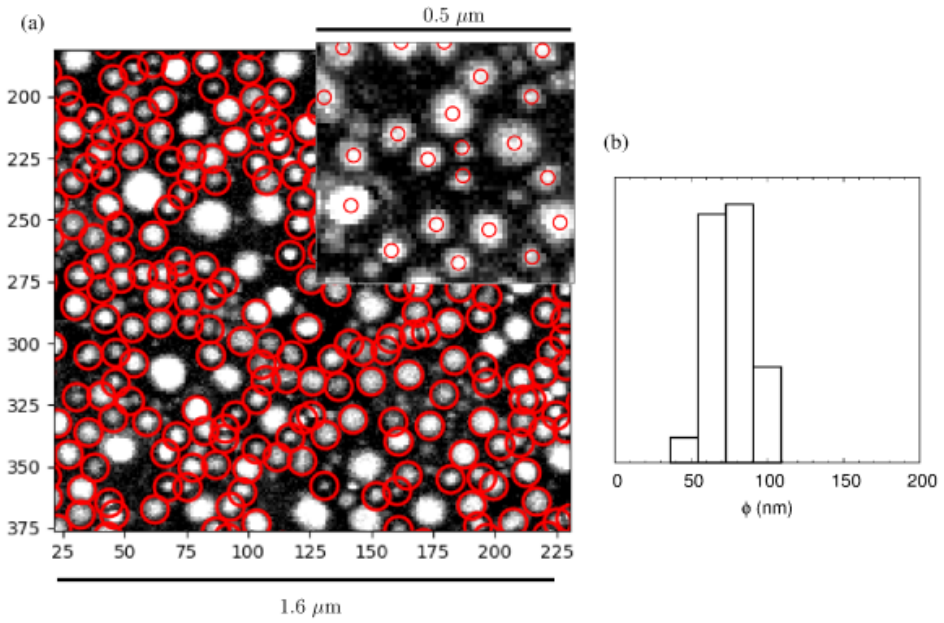


FIGURE 1 – (a) Nanoparticules d'or obtenues par démouillage laser sur la surface d'un échantillon d'E97. Les cercles rouges indiquent les particules détectées par TrackPy et leurs centres. (b) Distribution de taille des particules reconnues. Les particules mesurent en moyenne 70 nm, ce qui est suffisant pour mesurer les canaux « clairs » dont la taille est de l'ordre de 100 nm

de la nanoparticule avec le substrat est probablement assez forte car de l'or a probablement diffusé dans l'oxyde lors du démouillage. Finalement ce contact non ponctuel de l'or avec le substrat pourrait nous être profitable. Si une particule se trouve à cheval sur une bande de glissement, elle pourrait se retrouver cisailler, ce qui nous donnerait des informations très précises sur la déformation de la bande.

Nous avons développé un algorithme capable de reconnaître les particules d'une image à l'autre tout en ne prenant qu'un nombre limité d'images au MEB, tous les 5 % de déformation. Celui-ci s'est avéré efficace puisque 90% des particules sont suivies durant l'essai de traction.

Cette technique de traçage des nanoparticules permet de pallier certains problèmes de la méthode par corrélation d'image (DIC). En effet, cette dernière est très performante dans des régions élastiques ou de faible plasticité. En revanche, elle devient peu pertinente si la plasticité est concentrée en certains endroits comme par exemple une bande de cisaillement ou une pointe de fissure. En effet, lors de la DIC, nous découpons l'image en fenêtres que nous cherchons ensuite à retrouver par corrélation sur l'image suivante. Supposons que notre fenêtre soit à cheval sur une zone de fort cisaillement. Le logiciel de corrélation va chercher à trouver un compromis pour corréler le mieux possible les zones de part et d'autre de la bande de cisaillement. Cette méthode présent l'inconvénient de lisser la discontinuité du champ de déplacement. Notre méthode évite cet artefact et serait donc particulièrement adaptée pour étudier et repérer des zones localisées de forte plasticité.

3 Démouillage

La résolution de notre méthode est liée à la densité des nanoparticules. Il nous faut donc, par conservation de la matière, avoir des particules les plus petites possible. Nous avons commencé par optimiser le démouillage sur du silicium car le démouillage sur cet élément est très étudié dans la littérature ([13,

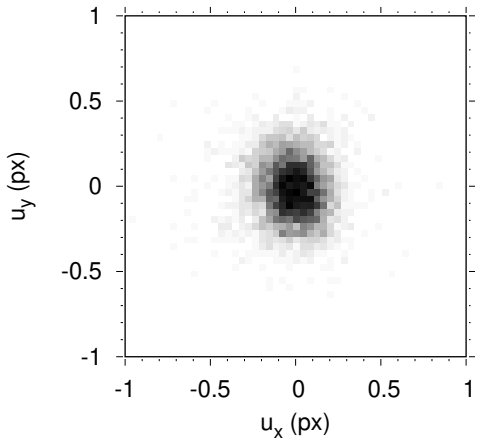
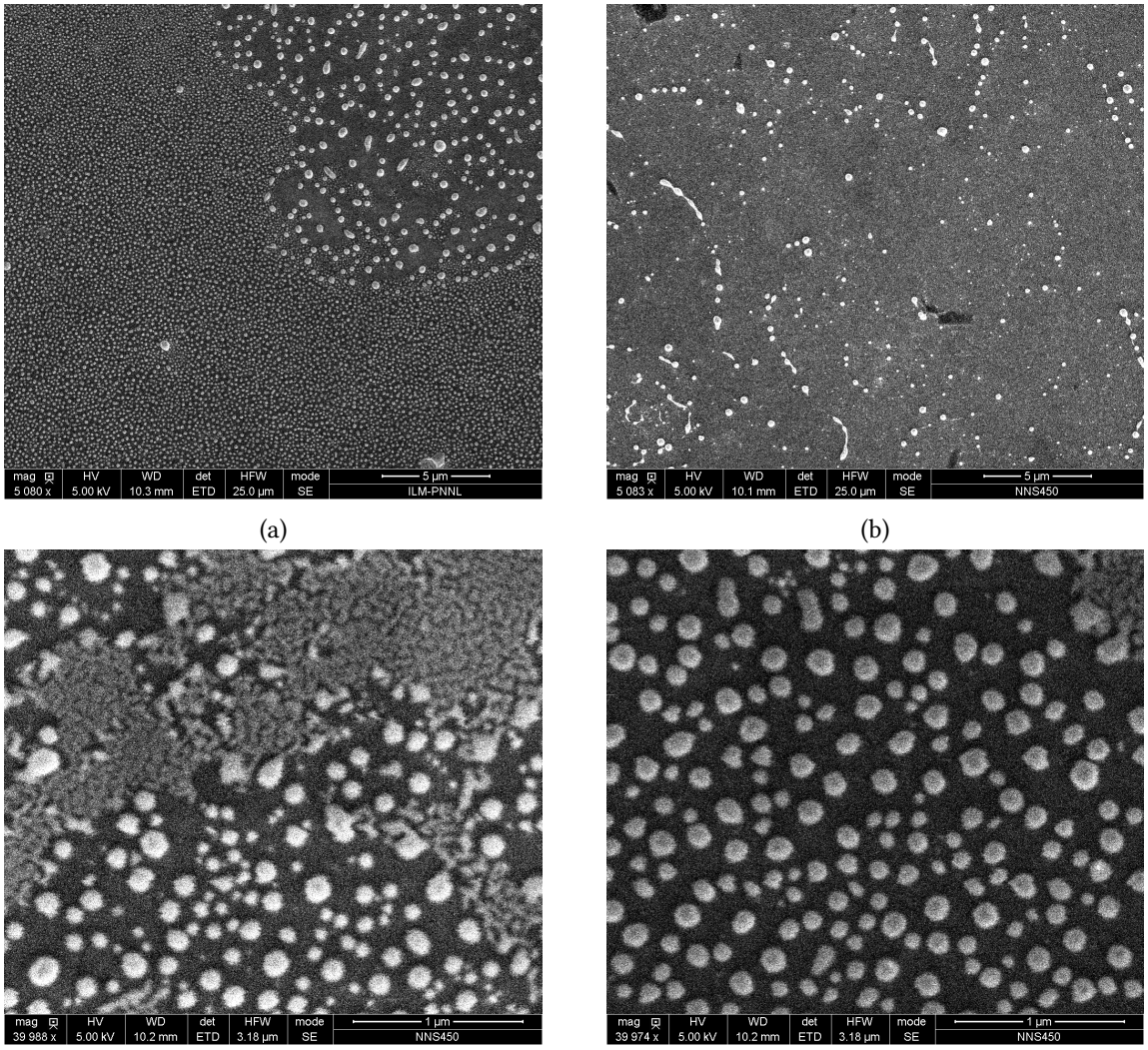


FIGURE 2 – Histogramme de l'amplitude des déplacements en x et en y en l'absence de déformation appliquée, caractérisant l'influence du bruit électromagnétique dans l'enceinte du MEB sur l'image. L'unité est le pixel, 1 px = 25 nm. 80 % des particules ont un déplacement inférieur à 0,2 pixel d'où la précision de 5 nm

14, 15] par exemple). Toutefois, nos essais sur l'E97 se sont avérés assez différents, nous avons notamment plus de difficultés à obtenir de petites nanoparticules de manière reproductible. Probablement, la rugosité du métal poli reste forte comparée à celle des *wafers* en silicium. [16] montre par exemple que le démouillage spinodale est moins bien vérifié pour un substrat de tantale structuré comparé au lisse. Nous suspectons aussi l'éthanol et acétone utilisés de contenir des impuretés et de les laisser à la surface en s'évaporant.

Le démouillage consiste à chauffer par des impulsions laser nanoseconde la fine couche d'or (7 nm) qui fond durant un bref moment. Le démouillage est de type « spinodal ». Ce type de démouillage est fréquent avec les films minces. Le film est dans un état instable et la moindre petite fluctuation croît. YADAVALI & al [15] font état d'une transition entre une structure intermédiaire « trouée » et une structure « bi-continue » en fonction de l'épaisseur du film à démouiller. L'épaisseur de 7 nm choisie correspond vraisemblablement à l'épaisseur de la transition car les démouillages observés sont assez différents. Par exemple, sur la FIG. 3a, nous pouvons voir sur un même échantillon une frontière entre un démouillage qui s'est fait par une structure intermédiaire « trouée » en haut à droite et le reste qui s'est fait par une structure « bi-continue ». Lors de la formation de la structure « trouée », les trous s'agrandissent jusqu'à se rencontrer entre eux, on a alors une forme de type polygonale avec des trous séparés par des filaments. Dans un dernier stade, les filaments subissent à leur tour l'instabilité, ce qui forme un chapelet de goutte (FIG **??**). Nous avons constaté l'existence d'une fluence seuil au-delà de laquelle, l'échantillon ne démouille pas (entre 100 et 150 mJ). Paradoxalement, comme le montre [15], plus le film est mince et plus la fluence doit être élevée pour démouiller. La raison invoquée est qu'une fine couche absorbe moins bien le rayonnement du laser.

Le démouillage que nous obtenons jusqu'à présent donne souvent une hétérogénéité de taille de particule, ce qui est intéressant pour pouvoir faire des mesures de champ à différentes échelles.



(a) (b)

(c) (d)

FIGURE 3 – Clichés pris au MEB du démouillage pour des échantillons ayant une épaisseur d'or déposée de 7 nm sur l'Eurofer97 pour des impulsions de fluence 3a 300 $\mathrm{mJ\,cm^{-2}}$,3b 150 $\mathrm{mJ\,cm^{-2}}$, 3c 300 $\mathrm{mJ\,cm^{-2}}$ et 3d 150 $\mathrm{mJ\,cm^{-2}}$, 3c 350 $\mathrm{mJ\,cm^{-2}}$

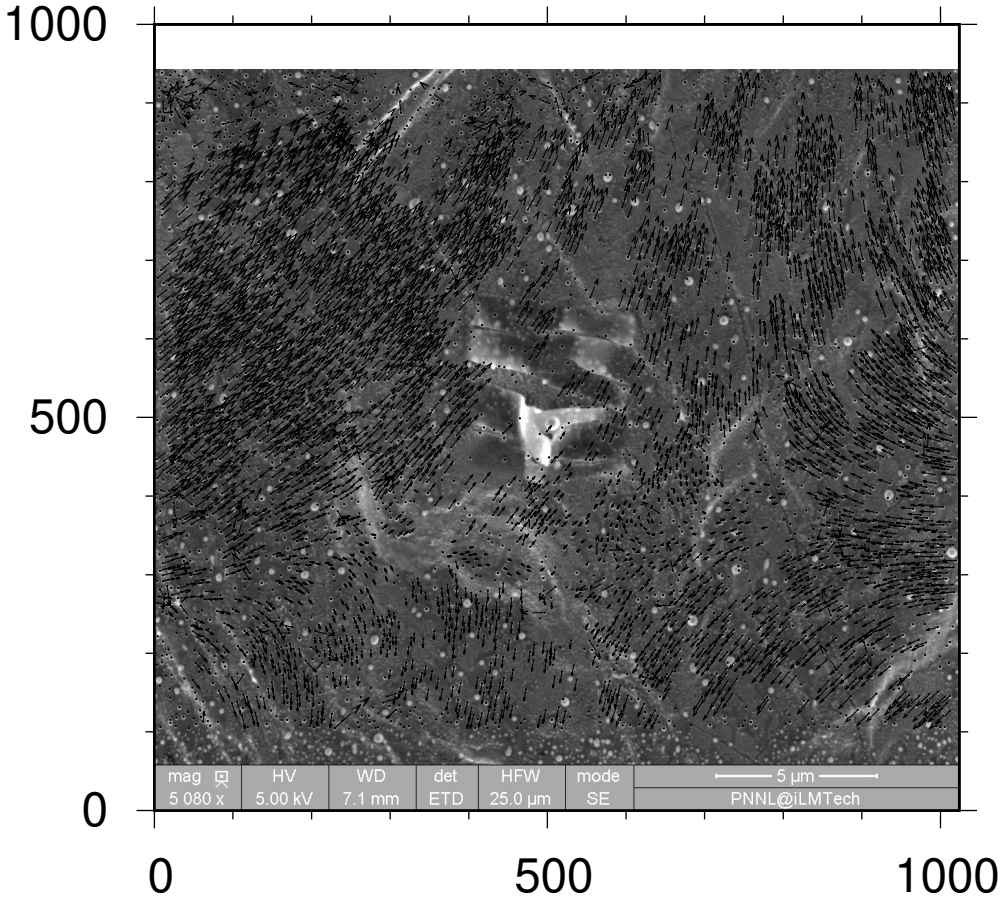


FIGURE 4 – Champ de déplacement (flèches) superposé à une image MEB de la surface correspondant à un incrément de déformation vraie d'environ 10%. Chaque flèche représente le déplacement d'une particule reconnue. Nous constatons une certaine homogénéité du champ de déformation. Quelques particules mal reconnues donnent des déplacements aberrants mais elles sont facilement repérables.

4 Application à la rupture ductile de l'acier E97

Cette mesure de la déformation a notamment été développée dans le cadre du projet Modélisation Multi-échelle pour les Matériaux de la Fusion et la Fission (M4F) pour identifier et mieux caractériser des canaux clairs, bandes étroites et intenses de plasticité. Les milieux irradiés contiennent de nombreux agrégats, petites boucles de dislocations qui durcissent le matériau en empêchant les dislocations de se propager. Cependant, par des mécanismes encore mal compris, des bandes libérés de tous défauts se forment. Les dislocations se propagent principalement dans ces bandes ce qui concentre la plasticité. Ces canaux « clairs » (*clear channel*) sont bien sûr propres à un système de glissement et donc à un grain. Le mouvement des dislocations s'arrête donc sur un joint de grain ou sur un précipité résistant. L'arrivée de nombreuses dislocations à ces endroits forme des lacunes nanométriques. Elle contribue également à une forte augmentation de la contrainte. Ces deux phénomènes favorisent l'apparition de fissure et expliquerait pourquoi l'E97 irradié rompt de façon précoce lors des essais de traction.

Toutefois, ce schéma n'est pas encore confirmé. Si dans leur article de revue [17], PINEAU & al. soutiennent que dans les alliages, les nano-vides se formeraient principalement par brisure de particule,

Noell & al. [18] montre que des nano-vides peuvent également se former dans des métaux purs, probablement par diffusion de lacunes et que ceux-ci n'apparaissent pas au niveau des frontières de grain. L'E97 a une structure bien plus proche des alliages de Pineau que des métaux purs étudiés par Noell. Néanmoins, la perte de ductilité et la brisure précoce sont communes aux métaux purs comme aux alliages, ce qui laisserait penser que les mécanismes en jeu sont dans ce cas similaires.

Tous ces mécanismes ne sont pas encore bien compris à cause du manque de certaines données, notamment l'espacement de ces canaux entre eux, leurs épaisseurs et les quantités de déformation plastique qu'ils contiennent. Notre méthode pourrait fournir ces renseignements.

4.1 Mesure de discontinuités de déplacement

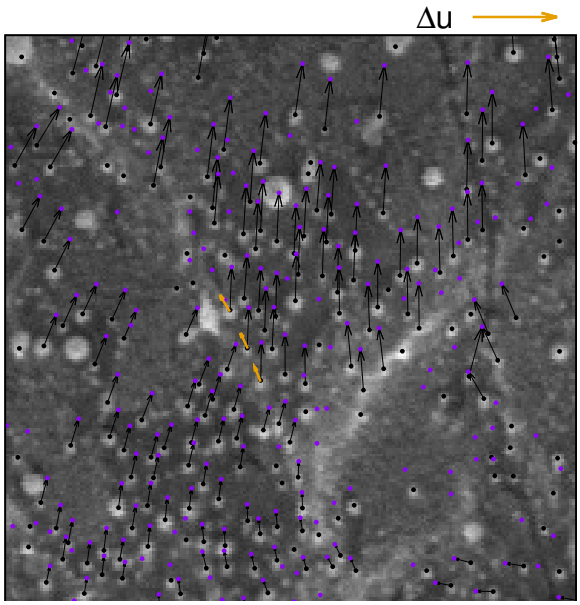


Figure 5 – Zoom sur une discontinuité de déplacement (flèches oranges) correspondant à du glissement intergranulaire. Les points noirs (resp. violets) sont les centres des particules dans l'image 1 (resp. 2). Outre la discontinuité du champ de vitesse, le glissement transparaît bien au MEB, car il provoque l'apparition d'une « marche » à la surface qui apparaît claire au MEB. L'échantillon est tiré verticalement.

Avant de travailler sur des matériaux irradiés, difficiles à produire, nous avons cherché à réaliser un essai de traction sur de l'E97 non irradié. Cela nous permet de valider la méthode en repérant et caractérisant des discontinuités du champ élastique. D'autre part, les matériaux irradiés et non-irradiés rompent tous deux de manière ductile. Ainsi, il pourrait y avoir des ressemblances dans les deux ruptures. Les deux surviendraient suite à une concentration de la plasticité dans des bandes. La différence majeure serait que la plasticité se concentrerait beaucoup plus rapidement dans les canaux « clairs » dans le cas du métal irradié. Ceux-ci sont d'ailleurs observés au MET dès la fin de la phase élastique.

Sur les champs de déformation obtenus jusqu'à présent, nous obtenons une déformation relativement homogène (cf Fig 4). Toutefois, nous avons réussi à repérer des bandes de glissement comme sur la Fig. 5.

Nous pouvons aussi construire une courbe de traction vraie/contrainte vraie (Fig 6) à une échelle intermédiaire entre l'échelle des grains où la contrainte devient hétérogène et l'échelle macroscopique

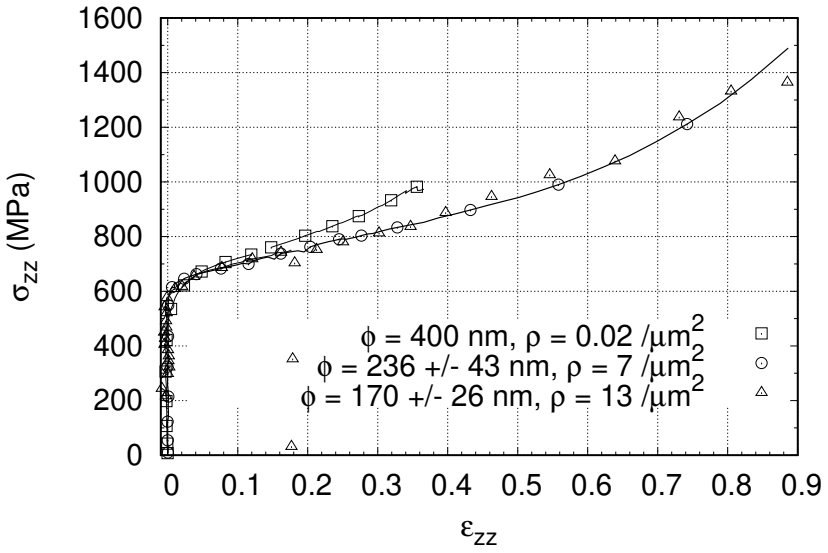


FIGURE 6 – Courbe traction vraie / déformation vraie locale, correspondant à une zone de $25 \times 18\,\mu\mathrm{m}^2$ près de la zone de rupture finale. Cette courbe a été obtenue en faisant des moyennes sur les particules au bord de l'image, ce qui permet de connaître l'évolution de la longueur locale et de la section locale pour calculer la traction vraie et la déformation vraie. Nous avons fait l'hypothèse que l'échantillon se comprimait en épaisseur avec le même ratio qu'en largeur

de la contrainte appliquée. Les résultats obtenus sont satisfaisant. Nous obtenons dans le régime élastique un module de YOUNG de $E = 200\,\mathrm{GPa}$ à comparer avec la valeur de $257.1\,\mathrm{GPa}$ de [19].

4.2 Conclusion

Le suivi de nanoparticules est une méthode qui pourrait donner des résultats très précis sur les discontinuités des champs de déplacement. Cette méthode reste toutefois conditionnée à l'obtention de nanoparticules d'or suffisamment petites à la surface de ce métal. Nous aimerions traiter les données simultanément à l'essai de traction et ainsi pouvoir grossir au MEB les zones où la discontinuité du déplacement est importante, ce qui permettrait de visualiser en haute résolution l'amorçage de la fissuration.

Références

[1] L. STERMANN et al. « In situ measurement of plasticity accompanying Hydrogen induced cracking ». Nov. 2021. URL : https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03410735.

[2] Michael A. SUTTON et al. « Metrology in a scanning electron microscope : theoretical developments and experimental validation ». In : *Measurement Science and Technology* 17.10 (oct. 2006), p. 2613-2622.

[3] M. A. SUTTON et al. « Scanning electron microscopy for quantitative small and large deformation measurements part I : SEM imaging at magnifications from 200 to 10,000 ». In : *Experimental Mechanics* 47.6 (2007), p. 775-787.

[4] M. A. Sutton et al. « Scanning electron microscopy for quantitative small and large deformation measurements - part II : Experimental validation for magnifications from 200 to 10,000 ». In : *Experimental Mechanics* 47.6 (2007), p. 789-804.

[5] J. Carroll et al. « An experimental methodology to relate local strain to microstructural texture ». In : *Review of Scientific Instruments* 81.8 (août 2010).

[6] A. D. Kammers et S. Daly. « Small-scale patterning methods for digital image correlation under scanning electron microscopy ». In : *Measurement Science and Technology* 22.12 (déc. 2011).

[7] M. Bourcier et al. « Multiscale experimental investigation of crystal plasticity and grain boundary sliding in synthetic halite using digital image correlation ». In : *Journal of Geophysical Research-Solid Earth* 118.2 (fév. 2013), p. 511-526.

[8] Y Luo et al. « Vapor-assisted remodeling of thin gold films ». In : *Chemistry of Materials* 17.20 (oct. 2005), p. 5014-5023.

[9] F. Di Gioacchino et J. Quinta Da Fonseca. « Plastic Strain Mapping with Sub-micron Resolution Using Digital Image Correlation ». In : *Experimental Mechanics* 53.5 (juin 2013), p. 743-754.

[10] B. Cui et al. « Influence of irradiation damage on slip transfer across grain boundaries ». In : *Acta Materialia* 65 (fév. 2014), p. 150-160.

[11] A. D. Kammers et S. Daly. « Self-Assembled Nanoparticle Surface Patterning for Improved Digital Image Correlation in a Scanning Electron Microscope ». In : *Experimental Mechanics* 53.8 (oct. 2013), p. 1333-1341.

[12] Éric FELDER. « Usinage par abrasion Analyses expérimentale et théorique ». In : *Techniques de l'ingénieur Travail des matériaux - Assemblage* (2009).

[13] Harim Oh, Alexander Pyatenko et Myeongkyu Lee. « Laser dewetting behaviors of Ag and Au thin films on glass and Si substrates : Experiments and theoretical considerations ». In : *Applied Surface Science* 475 (2019), p. 740-747. issn : 0169-4332.

[14] F. Ruffino et al. « Towards a laser fluence dependent nanostructuring of thin Au films on Si by nanosecond laser irradiation ». In : *Applied Surface Science* 258.23 (2012), p. 9128-9137.

[15] Sagar Yadavali, Mikhail Khenner et Ramki Kalyanaraman. « Pulsed laser dewetting of Au films : Experiments and modeling of nanoscale behavior ». In : *Journal of Materials Research* 28.13 (2013), p. 1715-1723. doi : 10.1557/jmr.2013.90.

[16] Ebenezer Owusu-Ansah, Viola I. Birss et Yujun Shi. « Mechanisms of Pulsed Laser-Induced Dewetting of Thin Platinum Films on Tantalum Substrates—A Quantitative Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.42 (2020), p. 23387-23393.

[17] Andre Pineau, Amine Benzerga et Thomas Pardoen. « Failure of Metals I – Brittle and Ductile Fracture ». In : *Acta Materialia* 107 (avr. 2016), p. 424-483.

[18] Philip Noell et al. « Do voids nucleate at grain boundaries during ductile rupture ? » In : *Acta Materialia* 137 (15 sept. 2017), p. 103-114. (Visité le 25/04/2022).

[19] Xiaojie Li et al. « Understanding the mechanical properties of reduced activation steels ». In : *Materials & Design* 146 (mai 2018), p. 260-272.