



**HAL**  
open science

## Identification des modes de vieillissement d'un assemblage en Ni/Cu électrodéposé

Olivier Arnould

► **To cite this version:**

Olivier Arnould. Identification des modes de vieillissement d'un assemblage en Ni/Cu électrodéposé. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT: . tel-00005152

**HAL Id: tel-00005152**

**<https://theses.hal.science/tel-00005152>**

Submitted on 27 Feb 2004

**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.

**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE**  
**L'UNIVERSITÉ PARIS VI – PIERRE ET MARIE CURIE**

École Doctorale :  
**SCIENCES MÉCANIQUES, ACOUSTIQUE ET**  
**ÉLECTRONIQUE**

Spécialité :  
**MÉCANIQUE – GÉNIE MÉCANIQUE – GÉNIE CIVIL**

Présentée à l'École Normale Supérieure de Cachan  
par

**Olivier ARNOULD**

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI**

Sujet de la thèse :  
**IDENTIFICATION DES MODES DE**  
**VIEILLISSEMENT D'UN ASSEMBLAGE EN**  
**NICKEL/CUIVRE ÉLECTRODÉPOSÉ**

Soutenue le 15 décembre 2003 devant le jury composé de

BILLARDON René	Président du jury
HUNTZ Anne-Marie	Rapporteur
CHRYSOCHOOS André	Rapporteur
DELOBELLE Patrick	Examineur
DUVAL Jean	Examineur
HILD François	Directeur de thèse

Laboratoire de Mécanique et Technologie  
(ENS Cachan/CNRS/Université Paris VI)  
61 Avenue Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

Rien ne vaut la recherche lorsqu'on veut trouver quelque chose.  
(J.R.R. Tolkien, *Bilbot le Hobbit*)

# Remerciements

La page de remerciements, la cerise, en quelque sorte, sur ce (gros) gâteau que constitue un manuscrit de thèse... la page la plus difficile à écrire par peur surtout d'oublier les nombreuses personnes qu'il me faut ici citer pour leur aide, leur accueil, leur soutien... pour tout simplement avoir été là aussi bien physiquement que par la pensée ! Je me jette à l'eau en prenant le risque d'oublier quelqu'un... qu'il(s) m'excuse(nt) par avance.

Je souhaite tout d'abord remercier François Hild qui m'a encadré pendant cette thèse, je lui suis reconnaissant pour la liberté qu'il a su me laisser, sa rigueur, sa grande disponibilité (surtout sa grande réactivité quand il le fallait) et beaucoup d'autres choses encore mais surtout pour l'amitié partagée au cours et en dehors de cette thèse. Le second sur la liste est Olivier Hubert (membre fantôme de mon jury de thèse...) pour toutes ses aides *métallurgistes*, les voyages dans le grand nord de la banlieue parisienne et sa relecture attentive, entre autres, du manuscrit et pour son amitié elle aussi précieuse. Je conclurai cette partie en remerciant Jean Duval de m'avoir proposé un sujet aussi "fou", pour nous avoir laissé notre liberté de travail scientifique et pour les longues discussions sur le vieillissement...

Mes remerciements s'adressent dans un deuxième temps à René Billardon qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse (et pour les discussions au cours de la thèse...), à Anne-Marie Huntz qui a eu la gentillesse de rapporter *chimico-mécaniquement* ces travaux, à André Chrysochoos qui a eu la gentillesse (et la douleur dans le LMD...) de les rapporter *thermo-mécaniquement* et à Patrick Delobelle pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. La soutenance s'est déroulée dans les temps et dans les meilleures conditions grâce notamment au travail préparatoire réalisé au LMT avec mes répétiteurs Fabien Amiot, Yves Berthaud, Sylvain Calloch (l'éternel contestataire), David Néron, Olivier Hubert et Cédric Doudard mais aussi à la maison avec l'incontournable et irremplaçable Mary !

Mes travaux de thèse m'ont conduit à mettre les pieds dans des contrées parfois obscures au delà de la mécanique et je souhaite ici remercier tous les gens rencontrés (personnellement ou via le web) dans d'autres laboratoires pour leur accueil et leur aide, dans le désordre : Anne-Marie Huntz, Vincent Ji, Wilfried Seiler, Jean-Pierre Barbot, Guy Dement, Françoise Garnier, Pierre Brémond, Ivan Guillot, Daniel Galy, Stanislas Konieczka, Marie-Christine Sainte Catherine, Laurent Quiniou, Michel Spirckel, Marcel Reginatto, Guy Mollet, Jean-Luc Lagarde, Tsutomu Sonoda, Eero Valovirta... avec une mention spéciale pour la communauté européenne de microanalyse, EMAS, qui m'a accueilli à bras ouvert : Erkki Heikinheimo, Luc Van't Dack, Clive Walker, Raynald Gauvin et en particulier : Xavier Llovet et Claude Merlet.

La conception d'un certain essai de fatigue n'aurait pas été possible sans l'aide précieuse d'Olivier Devachon, Denis Langlois et toutes les personnes d'AER et d'Atmostat qui m'ont aidé et accueilli chaleureusement. Je souhaite ici faire une mention spéciale pour Ivan Launay et Jean-Pierre Arnoux pour leur appui qui m'a été très utile dans l'avancement du projet et pour m'avoir fait partager leur connaissance, leur patience et leur amitié. Je souhaite enfin remercier les techniciens du LMT qui m'ont aidé dans cette aventure : Jean Pierre, les Xavier(s) et Boumi.

Comment ne pas remercier maintenant toute l'équipe MMP de François Hild. Vous avez tous été pour moi des collaborateurs mais surtout des amis avec l'inégalable Jean Lemaître mais aussi Nicolas Schmitt, Olivier Hubert et Boumi pour les permanents et dans l'ordre de "disparition" : Isabelle Chantier-De Lima, Yann Charles (le poète de l'équipe, tu vois je l'ai enfin soutenu mon DEA!), Eric Blond, Julien Jumel, Pascal Forquin et Dariush Seyedi pour les jeunes docteurs et dans le désordre pour les futurs docteurs : Sandra Bergonnier, Fabien Amiot, Xavier Brajer, Benoît Vereecke et Sylvain Cloupet.

Passons maintenant aux choses "moins sérieuses" avec les inoubliables de la Mezzanine Gauche : Ludo, Yann et Lolo pour les délires pre-week-end et bien plus encore (là je crains de verser une larme) ; le noyau dur de l'équipe du midi qui a refait et commenté le monde un certain nombre de fois avec votre serviteur en concierge principal : Yann (lecteur et commentateur attentif du Figaro), Fabrice (chroniqueur au sein du Loft) et Siham, Eric (le comique), Pierre (le planchiste révolutionnaire), Yann (le spécialiste littéraire et cinématographique), Lolo (l'altermondialiste) et *Last but not Least* Delphine. Je ne peux pas non plus passer à côté de l'UTR *Scène Française* avec Fabien, Mathilde et Sandra ainsi que le groupe Mooky découvert trop tardivement : Julien, Gilles et David... Comment enfin oublier l'ambiance chaleureuse du secteur *Mécanique et Matériaux* et plus généralement du LMT, ses thésards, ses ingénieurs, ses techniciens, son bar, son équipe *Solide-Liquide* en étroite collaboration avec les coureurs du parc de Sceaux, l'équipe de Hockey, etc... la liste est longue et je préfère baisser les bras devant le risque ici très élevé d'oublier quelqu'un ou que l'on prenne une liste comme un classement type Top 50... je pense que vous vous reconnaîtrez tous sans hésitation et encore merci pour les patins de champion !

Enfin je vais conclure en remerciant tou(te)s mes ami(e)s de Cachan (merci pour les palmes) et de longue date, ma famille et ma belle-famille pour leur réconfort de tous les instants et surtout celle qui est devenue ma femme au cours de cette thèse, et sans elle que serais-je devenu?, **Mary** pour son amour, sa patience malgré la galère de sa thèse et le sacrifice des week-ends et son soutien de tous les jours même si cela n'a pas été toujours facile de supporter (dans les deux sens du terme) un Olivier en thèse !

...

# Table des matières

<b>Introduction : la problématique du vieillissement prédictif</b>	<b>1</b>
<b>1 Vieillissement d'un équipement et couplages multi-physiques</b>	<b>5</b>
1.1 L'équipement support de la démarche . . . . .	6
1.1.1 Principe de fonctionnement et fiabilité . . . . .	6
1.1.2 Procédé de fabrication . . . . .	7
1.1.3 Propriétés du dépôt de nickel . . . . .	10
1.2 Étude du vieillissement par l'identification de couplages multi-physiques . .	22
1.2.1 De la (micro)structure du composant et son environnement aux modes de vieillissement . . . . .	22
1.2.2 Le vieillissement et les couplages multi-physiques . . . . .	23
1.2.3 Bilan sur les couplages dans le dispositif . . . . .	31
1.3 Conclusions . . . . .	32
<b>2 Vieillissement par sollicitations mécaniques cycliques</b>	<b>33</b>
2.1 Introduction . . . . .	34
2.2 Mise au point d'un essai de fatigue à grand nombre de cycles sur soufflets .	35
2.2.1 Conception et réalisation . . . . .	35
2.2.2 Validations et mise en place du montage . . . . .	44
2.2.3 Démarche expérimentale sur soufflets . . . . .	48
2.3 Tenue à la fatigue des soufflets . . . . .	54
2.3.1 Loi de propagation de fissure . . . . .	54
2.3.2 Courbe de Woehler en étanchéité . . . . .	62
2.4 Conclusions : fiabilité en étanchéité . . . . .	67
<b>3 Vieillissement par interdiffusion</b>	<b>69</b>
3.1 Introduction . . . . .	70
3.2 La mesure des profils de diffusion par sonde EDS . . . . .	70
3.2.1 Introduction : l'analyse chimique par microsonde . . . . .	70
3.2.2 Phénomènes physiques mis en jeu : effets sur la mesure . . . . .	71
3.2.3 Distribution(s) latérale(s) du rayonnement X . . . . .	75
3.2.4 Absorption spécifique dans un gradient de propriétés . . . . .	79
3.2.5 Fluorescence . . . . .	81
3.2.6 Déconvolution régularisée des profils de diffusion . . . . .	86
3.3 Étude de la diffusion du couple Ni/Cu électrodéposé . . . . .	97
3.3.1 Coefficients globaux d'(inter)diffusion . . . . .	97
3.3.2 Analyse critique des résultats . . . . .	103

3.4	Conclusions : évolution de la raideur au cours du temps . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Vieillessement par cristallisation</b>	<b>113</b>
4.1	Introduction : stabilité thermique des dépôts de nickel . . . . .	114
4.2	Évolution du comportement élastique : effet de la texture . . . . .	118
4.2.1	Homogénéisation élastique autocohérente . . . . .	119
4.2.2	Évolution de la texture du nickel dans le cas du soufflet . . . . .	121
4.3	Évolution du comportement élastoplastique . . . . .	123
4.3.1	Introduction : les essais d'indentation . . . . .	123
4.3.2	Démarche expérimentale . . . . .	124
4.3.3	Méthode de dépouillement . . . . .	127
4.4	Conclusion : évolution de la raideur au cours du temps? . . . . .	137
	<b>Conclusion – Perspectives</b>	<b>140</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>Compléments à l'étude de la mesure des profils de diffusion par sonde</b>	
	<b>EDS</b>	<b>163</b>
A.1	Effet géométrique d'une interface non-perpendiculaire . . . . .	163
A.1.1	Distribution spatiale d'émission X simplifiée . . . . .	163
A.1.2	Effet d'asymétrie . . . . .	165
A.2	Analyse simplifiée de l'effet de moyenne . . . . .	169
A.3	Analyse numérique de la déconvolution . . . . .	171
A.3.1	Expression de la matrice de transfert H . . . . .	171
A.3.2	Paramètres de la minimisation par recuit simulé . . . . .	173
A.3.3	Analyse de sensibilité de la déconvolution . . . . .	173
<b>B</b>	<b>Coefficients pour l'homogénéisation autocohérente à trois phases</b>	<b>177</b>
<b>C</b>	<b>Fonctions adimensionnelles pour l'indentification inverse en indentation</b>	<b>179</b>

# Liste des figures

1.1	Vue écorchée d'un soufflet et micrographie MEB transversale des grains de nickel et de cuivre électrodéposés . . . . .	7
1.2	Procédé d'élaboration des soufflets par galvanoplastie . . . . .	8
1.3	Croissance de grains dans les zones de soudure d'un soufflet . . . . .	10
1.4	Micrographies MEB des colonies et des grains du nickel électrodéposé . . . . .	10
1.5	Micrographie MET des grains du nickel électrodéposé . . . . .	12
1.6	Figures de pôles du nickel électrodéposé . . . . .	13
1.7	Cartographie EBDS du dépôt de nickel . . . . .	14
1.8	Mesure du coefficient de dilatation du nickel . . . . .	16
1.9	Mesure photothermique de l'anisotropie élastique du dépôt de nickel électrolytique [Jumel, 2003] . . . . .	17
1.10	Essai de traction uniaxiale sur une feuille de nickel . . . . .	18
1.11	Faciès de rupture ductile en traction du nickel . . . . .	18
1.12	Essai de traction/compression sur un soufflet . . . . .	19
1.13	Schéma général des couplages multi-physiques . . . . .	24
1.14	Flexion d'un couple Ni/Cu par effet Kirkendall [Opposits <i>et al.</i> , 1998] . . . . .	26
1.15	Diagramme des mécanismes de déformation du nickel en fonction de la taille de grains [Wang <i>et al.</i> , 1997b] . . . . .	29
1.16	Mise en évidence du couplage cristallisation/diffusion sur un soufflet vieilli à 780°C . . . . .	31
2.1	Définition d'un cycle de fatigue . . . . .	34
2.2	Principe du montage pour les essais de fatigue . . . . .	36
2.3	Vérification des capacités du pulsateur . . . . .	37
2.4	Plan général du montage spécifique pour les essais de fatigue . . . . .	38
2.5	Détail du montage de la liaison souple . . . . .	39
2.6	Plans de montage des soufflets . . . . .	39
2.7	Exemples de montages de fatigue [Boyce <i>et al.</i> , 2003; Cho <i>et al.</i> , 2003] . . . . .	43
2.8	Validation statique du montage . . . . .	44
2.9	Vérification dynamique du montage . . . . .	46
2.10	Correction des mesures d'effort sur éprouvette . . . . .	47
2.11	Montage du soufflet dans le dispositif d'essais . . . . .	48
2.12	Vue globale de la mesure du champ de température sur un soufflet au cours d'un essai de fatigue . . . . .	50
2.13	Champ de température en surface d'un soufflet sollicité en fatigue . . . . .	52
2.14	Évolution de la température en surface suivant l'axe du soufflet . . . . .	52



2.15	Évolution de la température moyenne du soufflet en fonction de l'amplitude de déplacement . . . . .	53
2.16	Vue globale de l'essai de fatigue . . . . .	54
2.17	Micrographie MEB d'une fissure de fatigue dans un soufflet . . . . .	55
2.18	Propagation de fissures en fonction du nombre de cycles . . . . .	57
2.19	Modélisation tri-dimensionnelle par éléments finis d'un soufflet fissuré . . .	58
2.20	Variation du facteur d'intensité des contraintes moyen en pointe de fissure sur un soufflet . . . . .	58
2.21	Variation du facteur d'intensité des contraintes en mode I en pointe de fissure sur un tube . . . . .	59
2.22	Micrographies MEB du faciès de rupture le long et en pointe de la fissure .	60
2.23	Courbe de Woehler en étanchéité pour les soufflets . . . . .	66
3.1	Schéma général des processus physiques au cours d'une mesure chimique par EPMA . . . . .	72
3.2	Distribution spatiale de l'émission de rayons X dans le cas du cuivre pur .	76
3.3	Distributions latérales du rayonnement X . . . . .	78
3.4	Effet de l'orientation angulaire du spectromètre par rapport au gradient de concentration . . . . .	80
3.5	Évolution de l'intensité de fluorescence avec la profondeur de diffusion pour un couple Ni/Cu . . . . .	83
3.6	Comparaison entre des mesures WDS et l'intensité totale simulée contenant la fluorescence pour un couple Ni/Zn et Ni/Cu . . . . .	85
3.7	Erreur sur le coefficient de diffusion obtenu par déconvolution . . . . .	93
3.8	Déconvolution régularisée d'une courbe de diffusion réelle pour $\sqrt{2\langle D \rangle t}/\sigma \simeq 0,75$ . . . . .	95
3.9	Déconvolution régularisée d'une courbe de diffusion à coefficient constant pour $\sqrt{2Dt}/\sigma = 0,24$ . . . . .	96
3.10	Cartographie EDS de la zone d'interdiffusion à 700°C/1h30 . . . . .	97
3.11	Courbes de diffusion sur échantillon Ni/Cu semi-infinis . . . . .	98
3.12	Évolution du coefficient d'interdiffusion avec la concentration pour le couple Ni/Cu électrodéposé . . . . .	99
3.13	Profil de diffusion dans le cas d'un soufflet ayant subi un traitement thermique de 250°C/15min . . . . .	101
3.14	Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion du couple Ni/Cu . . .	102
3.15	Schéma des régimes de diffusion aux joints de grains . . . . .	104
3.16	Estimation des coefficients de diffusion aux joints de grains pour le couple Ni/Cu électrodéposé . . . . .	105
3.17	Diffusion dans un joint de grain en mouvement . . . . .	106
3.18	Schéma global d'obtention de l'évolution de la raideur du soufflet avec la diffusion . . . . .	108
3.19	Modélisation du soufflet en un assemblage de disques . . . . .	110
3.20	Évolution de la raideur du soufflet par interdiffusion au cours du temps . .	111
4.1	Mesures DSC de la Stabilité thermique du tri-couche Ni/Cu/Ni électrodéposé	115
4.2	Mise en évidence du couplage cristallisation/diffusion sur un soufflet vieilli à 350°C . . . . .	117

---

4.3	Anisotropie élastique du monocristal de nickel pur . . . . .	118
4.4	Effet de la texture sur l'anisotropie élastique des dépôts électrolytiques . . .	119
4.5	Évolution de la texture du dépôt de nickel en fonction de la cristallisation .	121
4.6	Anisotropie élastique du dépôt de nickel à l'état initial . . . . .	122
4.7	Empreinte résiduelle d'indentation en surface du nickel électrodéposé . . .	123
4.8	Effet(s) d'échelle au cours d'un essai d'indentation . . . . .	125
4.9	Courbe de (nano)indentation instrumentée sur du nickel électrodéposé . . .	127
4.10	Géométrie de l'empreinte d'indentation au cours de la décharge . . . . .	129
4.11	Comparaison de différents modèles de plasticité . . . . .	131
4.12	Effet de substrat sur les courbes d'indentation . . . . .	133
4.13	Effet du rayon de la pointe de l'indenteur sur la courbe d'indentation . . .	133
4.14	Évolution du comportement élasto-plastique avec la croissance anormale des grains . . . . .	135
4.15	Micrographie MEB des grains du nickel après croissance anormale . . . . .	136
A.1	Distribution spatiale sphérique approchée de l'émission des rayons X . . . .	164
A.2	Effet d'asymétrie à la traversée d'une interface non perpendiculaire . . . .	166
A.3	Coefficient d'asymétrie en fonction l'angle de désorientation de l'interface .	167
A.4	Effet d'asymétrie sur le coefficient d'interdiffusion apparent . . . . .	168
A.5	Profil de concentration typique et sa discrétisation spatiale. . . . .	172



# Liste des tableaux

1.1	Mesures de la taille moyenne des grains du nickel par DRX . . . . .	11
1.2	Table d'Identification des Phénomènes Physiques Élémentaires dans le cas des soufflets [Duval <i>et al.</i> , 2001] . . . . .	22
2.1	Longueurs de fissures et nombre de cycles de propagation . . . . .	56
2.2	Évolution de l'amplitude de contrainte et du rapport de charge en fonction de l'amplitude de déplacement pour un soufflet . . . . .	63
3.1	Ordre de grandeur des coefficients de diffusion aux joints de grains pour le couple Ni/Cu électrodéposé . . . . .	106
4.1	Comportement élastique effectif dans le plan du dépôt électrolytique en fonction de la texture . . . . .	120
4.2	Évolution du comportement élasto-plastique avec la croissance anormale des grains . . . . .	135
A.1	Paramètres du recuit simulé pour la déconvolution . . . . .	173
A.2	Analyse de sensibilité à $\lambda$ et $s$ des méthodes de déconvolution . . . . .	174



---

# La problématique du vieillissement *prédictif*

Le vieillissement des matériaux ou la durabilité d'un système est l'évolution au cours du temps des propriétés relatives aux fonctionnalités pour lesquelles l'objet a été conçu [OFTA, 2003]. Il est indissociable de la durabilité et de la sûreté de fonctionnement d'un système qui sont, actuellement, des enjeux industriels et économiques de premier ordre. La dégradation de la capacité à remplir la (ou les) fonction(s) peut se traduire par une évolution des propriétés du matériau, par une modification des formes et surfaces nécessaires à la réalisation d'une fonction ou encore par une dégradation de la qualité de l'assemblage. Dès lors, le vieillissement apparaît comme un problème de système très étroitement contrôlé par les propriétés des matériaux et leur(s) évolution(s) temporelle(s). Les mécanismes de vieillissement les plus classiques sont, entre autres, la fatigue, l'usure, le fluage, la corrosion ou encore l'irradiation sans oublier les couplages entre ceux-ci. Les phénomènes de couplages sont d'autant plus néfastes à la durabilité des composants qu'ils peuvent conduire à la ruine, alors que les causes séparées n'auraient pas été nocives (*e.g.*, corrosion sous contraintes). La conception durable, garantissant le respect du cahier des charges d'un système sur une période définie *a priori*, couvre ainsi un large spectre d'enjeux scientifiques multidisciplinaires.

Les problèmes industriels et les démarches scientifiques liés au vieillissement peuvent être classés en deux catégories de difficultés suivant que les conséquences du vieillissement sont à attendre à court ou à long terme. Ceci va conditionner la stratégie d'étude du vieillissement et la qualité prédictive des modèles développés. Dans le cadre d'un problème à court terme, la manifestation temporelle du vieillissement est de l'ordre de grandeur des essais de laboratoires. On peut ainsi espérer pouvoir concevoir des essais et les comparer à des retours d'expertise (*e.g.*, fatigue de pièces mécaniques dans les automobiles, fluage des alliages dans les aubes de turbine des réacteurs d'avion, etc...). Dans l'autre situation, les cinétiques de vieillissement sont considérablement plus longues que la durée admissible des essais de laboratoire (*e.g.*, stockage des déchets radioactifs). La validation des modèles est alors difficile et repose le plus souvent sur des essais dits accélérés dont la représentativité est difficilement appréciable. Ils peuvent conduire à des erreurs de prédiction considérables. On peut citer à ce titre "l'exemple de l'œuf",<sup>1</sup> *i.e.*, nous n'avons encore jamais obtenu un poussin plus vite en disposant un œuf au four...

Il existe diverses approches pour l'étude du vieillissement [Duval *et al.*, 2001] :

- Les approches scientifiques classiques portent généralement sur un mécanisme de vieillissement isolé, mais les cas réels sont plus complexes car ils impliquent des superpositions multiples de fonctions et de sollicitations et, dans ce cas, les modèles

---

1. Exemple devenu "célèbre" depuis le colloque MECAMAT 2003 à Aussois.

isolés peuvent être inadaptés. Ils permettent néanmoins une compréhension fine (et nécessaire) des mécanismes ;

- Les approches industrielles sont des approches de type “boîte noire”, fondées sur le retour d’expérience ou des tentatives de reproduction du vieillissement par des sollicitations renforcées (vieillissement dit accéléré). Mais ce genre d’approche peut se révéler peu fiable et demande de longues périodes de développement et de validation ;
- Une troisième approche consiste à identifier globalement le système physique dans lequel des mécanismes de vieillissement sont à prédire, à procéder à une démarche de décomposition rationnelle en sous-systèmes cohérents et à étudier de façon phénoménologique chaque sous-système comme un système multi-physique dans lequel les mécanismes de vieillissement sont les couplages modifiant de façon irréversible les paramètres fonctionnels attachés à une ou des fonctions particulières. Dans cette démarche, la première partie a la dimension d’une analyse industrielle de fiabilité alors que la seconde porte sur la résolution d’un problème multi-physique complexe. C’est cette démarche qui est globalement définie comme l’étude du vieillissement *prédictif* dans laquelle s’inscrit cette thèse.

Dans tous les cas, une modélisation en étroite relation avec une caractérisation quantitative des propriétés et des microstructures est aujourd’hui un passage obligé. La compréhension des évolutions microstructurales et leurs conséquences sur le comportement est indispensable pour développer une stratégie rationnelle de prédiction du vieillissement et de ses effets. À toute démarche de vieillissement sont ainsi attachées plusieurs caractéristiques remarquables :

- L’établissement de liens entre la structure de l’objet et les fonctions qu’il doit remplir. Ces liens constituent les indicateurs qu’il va falloir suivre, modéliser et évaluer pendant le vieillissement ;
- Le besoin de développer des techniques expérimentales permettant l’identification des mécanismes de vieillissement et les facteurs qui gouvernent les cinétiques ;
- La compréhension et la maîtrise de la combinaison d’actions mécaniques, chimiques et physiques à diverses échelles d’observation ;
- Le recours à des modèles multi-échelles et multi-physiques le plus souvent simplifiés ;
- La nécessité de valider les modèles de vieillissement par des expérimentations souvent accélérées et dont la représentativité doit être contrôlée ;
- Le besoin d’extrapoler les résultats à l’aide de modèles dont la robustesse et la pertinence doivent être évaluées ;
- Le recours à des approches probabilistes.

Toutes ces caractéristiques sont présentes à divers niveaux dans cette thèse dont les développements, comportant la résolution d’un problème multi-physique à dominante mécanique, ont été faits en relation avec un sujet réel : le comportement dans le temps d’un dispositif de sûreté fondé sur un mécanisme répondant à la pression (présenté dans le chapitre 1). Le vieillissement ne pouvant être perçu en continu puisque l’objet est en veille passive, seule la résolution *prédictive* de ce vieillissement peut garantir l’efficacité de l’équipement pendant sa durée de vie. Cette démarche passe d’abord par la caractérisation de la (micro)structure du composant à l’état initial. Ceci permet d’établir une vue

---

globale des couplages multi-physiques qui peuvent conduire à un mode de vieillissement de l'objet (chapitre 1). Les modes de vieillissement *supposés* principaux, *i.e.*, la tenue à la fatigue (chapitre 2), l'effet de l'interdiffusion d'espèces chimiques (chapitre 3) et de la cristallisation (chapitre 4) sont ensuite analysés.





# Chapitre 1

## Vieillessement d'un équipement et couplages multi-physiques

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>L'équipement support de la démarche . . . . .</b>	<b>6</b>
1.1.1	Principe de fonctionnement et fiabilité . . . . .	6
1.1.2	Procédé de fabrication . . . . .	7
1.1.3	Propriétés du dépôt de nickel . . . . .	10
<b>1.2</b>	<b>Étude du vieillissement par l'identification de couplages multi-physiques . . . . .</b>	<b>22</b>
1.2.1	De la (micro)structure du composant et son environnement aux modes de vieillissement . . . . .	22
1.2.2	Le vieillissement et les couplages multi-physiques . . . . .	23
1.2.3	Bilan sur les couplages dans le dispositif . . . . .	31
<b>1.3</b>	<b>Conclusions . . . . .</b>	<b>32</b>

---

## 1.1 L'équipement support de la démarche

### 1.1.1 Principe de fonctionnement et fiabilité

Le composant servant de support à la démarche d'étude prédictive du vieillissement est un dispositif de sécurité constitué d'un mécanisme piloté par des variations de pression [Duval *et al.*, 2001]. L'objectif de ce composant est d'établir, de façon irréversible, un contact électrique "tout ou rien" quand un cycle de pression est reconnu. L'élément principal du dispositif est un curseur portant un contact fixé par l'intermédiaire d'un support isolant en céramique [Charles, 2002]. Ce curseur est solidaire d'un soufflet couplé à un ressort. Cet ensemble définit une cinématique de déplacement pilotée, d'une part, par la pression extérieure et, d'autre part, par la pression de la chambre de référence délimitée par le soufflet. Deux autres curseurs jouant le rôle de verrous permettent de déterminer un seul cycle fonctionnel possible, correspondant à la reconnaissance d'un état opérationnel prédéfini. Ces curseurs sont associés à des soufflets et à des matériaux poreux régulant les échanges de gaz quand la pression varie. Quand le cycle fonctionnel normal est reconnu, les contacts sont établis de façon irréversible. Dans le cas contraire, le verrouillage des curseurs interdit tout contact.

L'avantage d'un tel dispositif est que son mode de fonctionnement peut être modélisé de façon *déterministe* même si de nombreuses incertitudes doivent être prises en compte. Cette dualité entre mode de fonctionnement mécanique déterministe et incertitudes de fonctionnement conduit à une résolution probabiliste du problème de fiabilité. Sur le plan fiabiliste, l'intérêt de cette configuration est que le dispositif ne possède pas de source d'énergie "interne". C'est la grandeur physique mesurée qui apporte l'énergie nécessaire. De ce fait, un tel dispositif ne peut pas fonctionner tout seul. Le risque de vieillissement est que le cycle reconnu ne soit plus le cycle nominal ou bien, beaucoup plus grave, que des contacts soient établis parce que les seuils de déverrouillage sont perdus. Ceci pourrait éventuellement se produire en cas de dégradation sérieuse des soufflets, du fait du vieillissement.

Les caractéristiques principales recherchées des soufflets sont une *raideur* faible mais précise et une *étanchéité* élevée. L'analyse de défaillance du dispositif global fait ainsi apparaître, au niveau des soufflets, deux types de processus de dégradation :

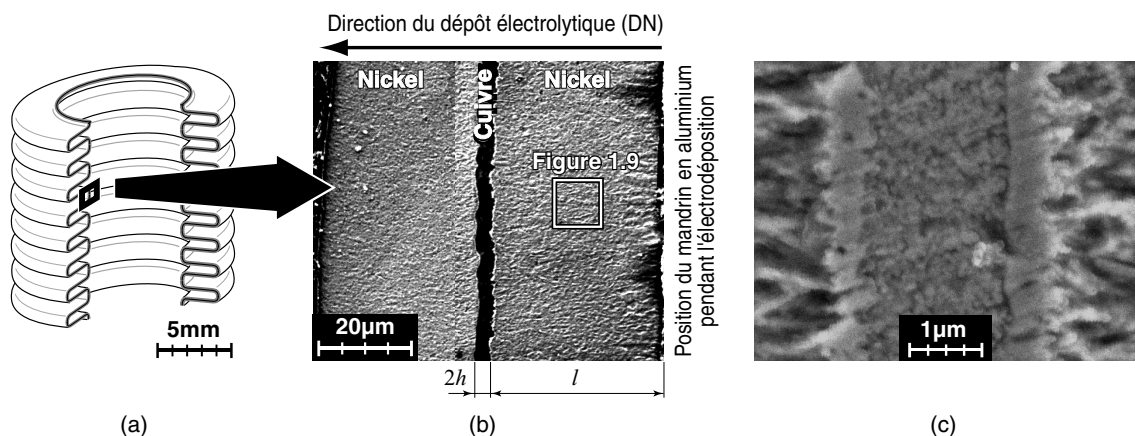
- La perte d'étanchéité, du fait de l'apparition de fissures ou de porosités, soit dans la section courante, soit au niveau des soudures de ces composants avec le reste du mécanisme ;
- La perte ou l'augmentation de la raideur, du fait d'une évolution de la structure métallurgique induisant un changement de comportement élastique voir plastique du matériau constitutif, d'une modification de la géométrie ou d'une apparition de fissures réduisant la section utile du composant.

Dans le cadre de l'étude industrielle de fiabilité, des précautions de conception et de fabrication ont été prises pour que de tels processus ne se produisent pas dès la mise en service du dispositif. Cependant, du fait de leur processus de fabrication ou d'intégration, de l'environnement, des processus fonctionnels ou des concentrations de chargement liés à l'architecture du dispositif, les soufflets sont en pratique très sollicités. Ils sont donc susceptibles de subir des transformations physiques irréversibles qu'il faut prévoir, à la fois qualitativement et quantitativement : c'est l'objectif de l'étude de vieillissement prédictif.

Pour mener à bien cette étude il est nécessaire de caractériser, dans un premier, l'état initial du composant qui découle de son procédé de fabrication.

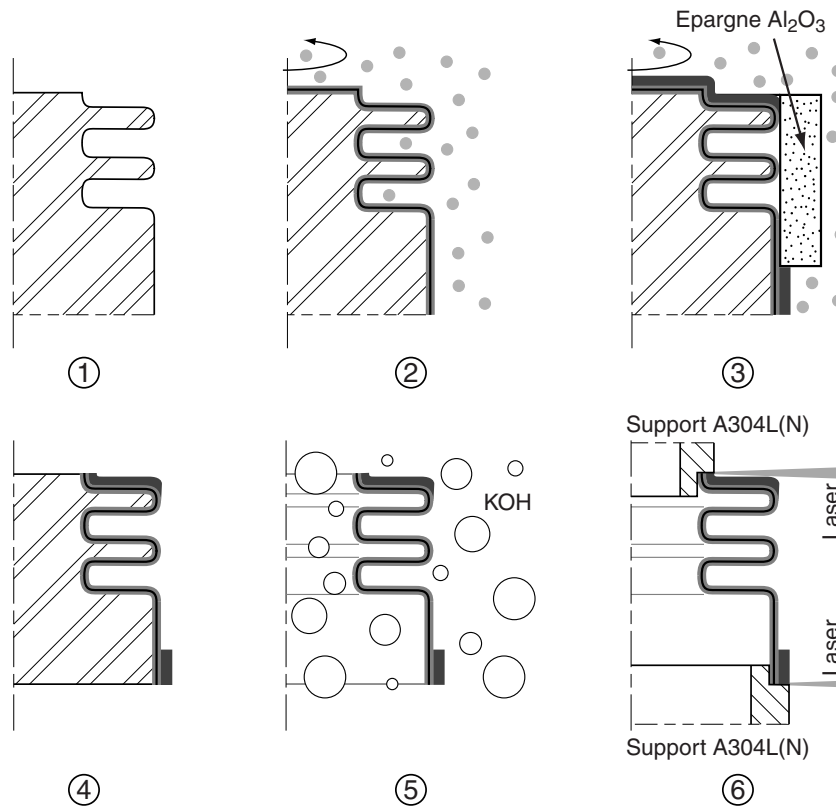
### 1.1.2 Procédé de fabrication

Un soufflet est constitué d'une structure stratifiée en nickel/cuivre/nickel (épaisseur de quelques dizaines de micromètres, figure 1.1b) obtenue par galvanoplastie (*i.e.*, électroformage [Salauze, 1950] ou encore procédé LIGA, *Litographic, Galvanoformung, Abformung*). Le nickel électrodéposé permet d'obtenir les caractéristiques en raideur du soufflet mais pas l'étanchéité. Une mince couche de cuivre continue (figure 1.1c) est électrodéposée pour établir une barrière d'étanchéité en position médiane des sections droites du soufflet. Cette configuration géométrique permet, en outre, de minimiser l'effet adoucissant du cuivre sur la raideur du composant car les sections droites de celui-ci sont sollicitées principalement en flexion. Les soufflets sont soudés sur des supports en acier inoxydable A304L(N) (ou X2 Cr Ni N 18-10). Cet acier a été choisi pour ses propriétés mécaniques, son étanchéité, sa résistance à la corrosion et la possibilité de le souder avec du nickel. Les supports permettent de relier les soufflets au reste du mécanisme.



**Figure 1.1** – a) Vue en écorché d'un soufflet comportant 8 ondes. b) Micrographie obtenue au MEB après attaque chimique, d'après Banovic *et al.* [1998], d'une section droite du soufflet révélant la structure colonnaire fine des dépôts électrolytiques de nickel. La demi-épaisseur de cuivre est notée  $h$  et l'épaisseur des couches de nickel  $l$ . La direction d'électrodéposition (normale à la surface du mandrin) est noté DN. c) Micrographie MEB après attaque chimique de la microstructure de la couche de cuivre.

Les différentes étapes de fabrication par galvanoplastie sont représentées sur la figure 1.2. L'électrodéposition du nickel est réalisée dans un bain d'électrolyse très concentré en sulfamate de nickel hydraté (*i.e.*,  $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) à 600g/l de sel (soit  $\sim 100\text{g/l}$  de nickel métal) pour sa simplicité d'utilisation, ses vitesses de dépôt élevées (ces bains sont aussi désignés *Nickel Speed*), des propriétés mécaniques du dépôt intéressantes avec moins de contraintes résiduelles par rapport aux bains de type Watts [Kendrick, 1964; Bade, 1983b; Robert, 1997]. Un additif anti-piqûre (ou agent mouillant) et une anode constituée d'un panier rempli de billes de nickel souffré complètent la cellule d'électrolyse.



**Figure 1.2** – Procédé d'élaboration des soufflets par galvanoplastie : ① Usinage d'une pré-forme (ou mandrin) en aluminium qui sert de cathode et dépôts électrolytiques d'une fine couche d'accrochage en zinc puis d'une couche de cuivre qui sert de substrat pour le dépôt de nickel. ②Électrodéposition des couches de nickel et de cuivre. ③Électrodéposition de recharge de nickel d'interfaces de soudage aux extrémités du soufflet à l'aide d'une épargne tubulaire en alumine. ④Usinage des extrémités de l'ensemble du soufflet et du mandrin. ⑤Dissolution du mandrin en aluminium et de la couche de zinc dans un bain d'hydroxyde de potassium. Dissolution par attaque chimique de la couche substrat en cuivre. Traitement thermique de stabilisation dans un four à atmosphère contrôlée à 180°C pendant 2 heures. ⑥Soudage au laser (pulsé) des extrémités du soufflet sur des supports en A304L(N) (figure 1.3).

Le bain et l'anode sont des produits prêts à l'emploi issus de INCO<sup>®1</sup>. Les conditions de dépôt (*e.g.*, pH, température, densité de courant, agitation, concentration et composition du bain et substrat) conditionnent les propriétés mécaniques (*e.g.*, limite élastique, contrainte et allongement à rupture) et l'état initial du nickel (*e.g.*, contraintes résiduelles et texture) [Salauze, 1950; Bade, 1983b]. L'effet de ces conditions sur l'état ou le comportement du nickel obtenu est très étudié dans la littérature. Les résultats obtenus sont très variables et semblent parfois contradictoires du fait du nombre très important de paramètres modifiables. Globalement, on peut tirer les quelques tendances suivantes qui ne sont ni exhaustives, ni absolues :

- La taille des grains (souvent confondue, à tort, avec celle des colonies - voir les figures 1.4 et 1.5), plus ou moins corrélée à la limite élastique et/ou à la dureté, diminue lorsque la densité de courant diminue [Robert, 1997; Banovic *et al.*, 1998]

1. Site internet – [www.incoltd.com](http://www.incoltd.com)

ou *généralement* lorsque la température du bain, le pH ou encore l'épaisseur des dépôts augmentent [Kaja *et al.*, 1986; Ebrahimi *et al.*, 1999, 2002]. Elle dépend aussi des espèces chimiques présentes dans le bain qui sont susceptibles d'être incorporées dans le dépôt [Weil, 1987];

- La contrainte ultime (ou à rupture) diminue globalement lorsque la température ou la densité de courant augmentent et lorsque le pH diminue. L'allongement à rupture qui caractérise la ductilité du dépôt est généralement inversement proportionnel à la contrainte ultime [Bade, 1983b];
- Les “contraintes résiduelles” augmentent globalement avec la densité de courant et le pH, lorsque la température diminue ou lorsque l'épaisseur du dépôt augmente [Bade, 1983b; Weil, 1987; Kendrick, 1964; Robert, 1997; Basrour *et al.*, 2000]. Elles dépendent aussi du mandrin (matériau et géométrie) et du substrat choisi [Robert, 1997];
- La texture peut évoluer avec la densité de courant (valeur et variations) entre une texture dite libre (croissance latérale du dépôt) et une autre dite inhibée (croissance normale) [Cao *et al.*, 1999; Fritz *et al.*, 2001]. Elle semble fortement influencée par la nature du substrat [Robert, 1997; Ebrahimi *et al.*, 2002] et du bain [Weil, 1987; Lin *et al.*, 2001].

Dans le cas présent, un (très) faible courant continu (*i.e.*,  $i=2\text{mA}/\text{cm}^2$  pour des diamètres de soufflet compris entre 5 et 15mm et  $i=4\text{mA}/\text{cm}^2$  pour les diamètres inférieurs à 5mm et  $i=10\text{mA}/\text{cm}^2$  pour les recharges, *cf.* figures 1.2 et 1.3) permet d'homogénéiser l'épaisseur des dépôts en minimisant les effets de bord [Robert, 1997]. De l'acide borique est utilisé comme tampon pH à une valeur égale à 4. Enfin une température du bain de 50°C est choisie afin de minimiser les contraintes résiduelles dans les dépôts. Une préforme en aluminium (ou mandrin) est utilisée comme cathode. Celle-ci tourne afin d'assurer une agitation mécanique artificielle qui permet de minimiser les mouvements de convection responsables d'irrégularités de formation du dépôt [Robert, 1997]. Des buses de recirculation du bain d'électrolyse permettent une agitation complémentaire. Une très fine couche d'accroche en zinc [Bade, 1983b] est préalablement déposée sur le mandrin avant d'électrodeposer une fine couche de cuivre qui sert de substrat à la première couche de nickel. Cette couche est décapée avant la réalisation du premier dépôt de nickel. Après usinage des extrémités de l'ensemble préforme et dépôts, celle-ci est dissoute ainsi que la couche de zinc dans un bain d'hydroxyde de potassium. Le substrat en cuivre est retiré par une attaque chimique afin d'obtenir le soufflet. Un traitement thermique de stabilisation à 180°C pendant 2 heures est ensuite effectué afin de prévenir un vieillissement trop rapide des soufflets. Enfin, les supports en acier inoxydable A304L(N) sont soudées par laser (pulsé) sur les extrémités du soufflet comportant les recharges en nickel (figure 1.3).

Le mode d'obtention des dépôts, dit d'électrocristallisation, repose sur des processus de croissance atomique spécifique [Robert, 1997]. Les matériaux électrolytiques possèdent une microstructure très fine différente de celle des matériaux massifs. Les dépôts de nickel, contrairement au dépôt de cuivre, constituent l'élément principal pour les propriétés mécaniques des soufflets, *i.e.*, leur raideur. La couche de cuivre sert de barrière d'étanchéité, paramètre majeur de la tenue à long terme des soufflets, mais il n'est pas nécessaire de l'étudier dans le détail. La défaillance de cette couche d'étanchéité ne peut intervenir que suite à l'apparition de porosité par interdiffusion (paragraphe 1.2.2) ou par propagation de fissures de fatigue. Dans ce dernier cas la fissure provient de l'élément mécanique le

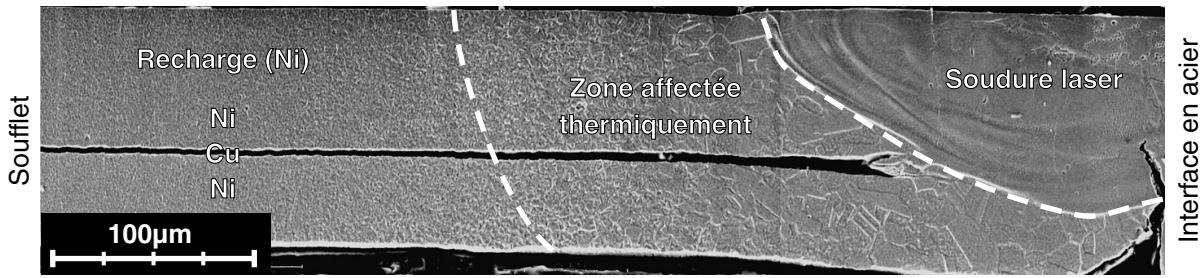


Figure 1.3 – Micrographie MEB après attaque chimique des extrémités du soufflet thermiquement affectées par le soudage sur les supports en acier A304L(N). Observation d'un gradient de taille de grains.

plus sollicité, *i.e.*, le nickel. Pour le comportement mécanique du cuivre électrodéposé, le lecteur pourra, par exemple, se reporter à [Bade, 1983a; Sanders *et al.*, 1997; Ebrahimi *et al.*, 1998; Lu *et al.*, 2001] sachant que l'on observe les mêmes effets microstructuraux et des comportements similaires au nickel. Nous caractérisons, dans un premier temps, la microstructure du nickel qui découle du processus de fabrication afin de la relier, dans un deuxième temps, aux propriétés mécaniques non standard constatées sur ce type de matériau [Koch, 1999].

### 1.1.3 Propriétés du dépôt de nickel

#### 1.1.3.1 Caractérisations microstructurales

Le nickel se dépose, dans les conditions précisées précédemment, sous forme de colonies [Weil, 1987; Banovic *et al.*, 1998] de quelques micromètres de diamètre (figures 1.4a et b) composées de grains colonnaires [Robert, 1997; Banovic *et al.*, 1998; Ebrahimi *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 2001] (figure 1.1b).

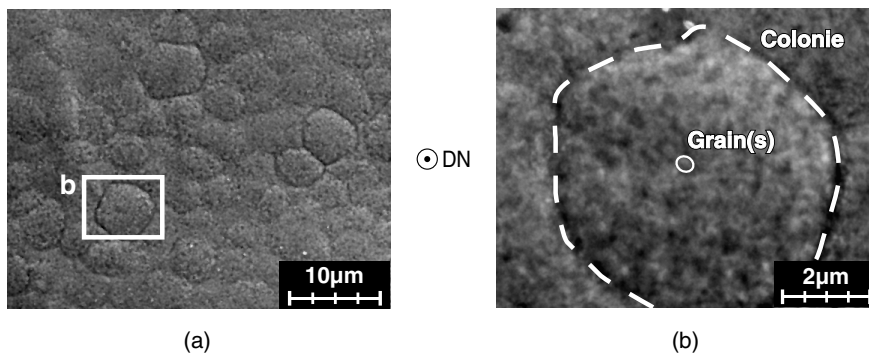


Figure 1.4 – a) Micrographie obtenue au MEB de la surface d'un soufflet après polissage électrolytique, d'après Dalla Torre *et al.* [2002], et attaque chimique d'après Banovic *et al.* [1998] : mise en évidence des colonies micrométriques. b) Micrographie MEB de la colonie définie par le cadre blanc dans la figure (a). Les structures de quelques centaines de nanomètres qui apparaissent au sein de la colonie sont susceptibles d'être des grains ou un ensemble de grains d'orientation très proche (figures 1.5a et 1.7).

La taille moyenne des cristallites peut être évaluée par diffraction des rayons X (DRX) à

l'aide de la formule de Scherrer [1918] et de la mesure de l'élargissement du pic de diffraction (*i.e.*, la largeur du pic augmente lorsque la taille des cristallites diminue [Cullity, 1978]). Les phénomènes physiques pouvant mener à un élargissement supplémentaire mais moins important du pic (*e.g.*, présence de contraintes résiduelles) sont négligés. La formule de Scherrer ne fournit en fait que la taille moyenne (sur le volume et dans la direction perpendiculaire à la surface) dite de colonnes  $\langle L \rangle_{\text{vol}}$  et non la taille moyenne des cristallites  $\langle \phi \rangle_{\text{vol}}$  [Krill *et al.*, 1998]. Sous l'hypothèse de cristallites sphériques, la taille moyenne de ceux-ci est simplement reliée à la taille des colonnes par un coefficient multiplicatif de 4/3 [Natter *et al.*, 1997]

$$\langle \phi \rangle_{\text{vol}} = \frac{4}{3} \frac{0,9\lambda}{\sqrt{B_{2\theta}^2 - b_{2\theta}^2} \cos \theta}, \quad (1.1)$$

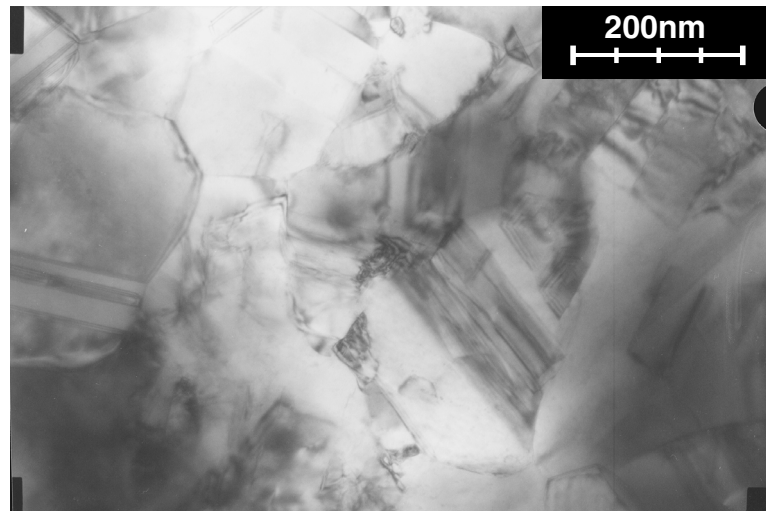
avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X utilisé,  $B_{2\theta}$  l'élargissement angulaire total à mi-hauteur du pic de diffraction (dans le repère  $2\theta$ ),  $b_{2\theta}$  l'élargissement instrumental à mi-hauteur du pic de diffraction mesuré à l'aide d'une poudre de référence recuite (taille de grains supérieure à la taille de grains maximale observable par DRX soit environ 200nm pour le goniomètre utilisé, *i.e.*, une résolution angulaire de l'ordre de  $10^{-3}$  radians) et  $\theta$  l'angle moyen de diffraction. Les mesures effectuées à l'aide d'un goniomètre 4 cercles sous incidence cuivre (*i.e.*, raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre soit  $\lambda = 0,154\text{nm}$ ) pour la famille des plans  $\{111\}$  et  $\{200\}$  sont consignées dans le tableau 1.1. Les valeurs de  $B_{2\theta}$  et de  $\theta$  sont obtenues en utilisant la fonction *Pearson VII*<sup>2</sup> ajustée sur les pics de diffraction du nickel. Les valeurs de  $b_{2\theta}$  sont initialement obtenues en procédant de la même façon sur les pics de diffraction  $\{200\}$  et  $\{400\}$  d'une poudre compactée de ZnO recuite (diamètre de grains de 1 à 5  $\mu\text{m}$ ). Les valeurs obtenues sont ensuite extrapolées (linéairement) aux angles de diffraction du nickel. Ainsi, l'équation (1.1) conduit à une taille de cristallites de  $41 \pm 6\text{nm}$  compatible avec la faible intensité de courant utilisée pour l'électrolyse [Kendrick, 1964; Banovic *et al.*, 1998]. Cette mesure de la taille des grains pourrait être affinée en utilisant des techniques plus sophistiquées et des distributions angulaires asymétriques [Krill *et al.*, 1998].

**Tableau 1.1** – Mesures de l'élargissement des pics de diffraction en surface d'une couche de nickel électrodéposé et de la taille moyenne des cristallites sous incidence  $\text{Cu}_{K_{\alpha 1}}$  (Mesures W. Seiler – LM<sup>3</sup> – ENSAM Paris).

Plan	$B_{2\theta}$ (°)	$b_{2\theta}$ (°)	$\theta$ (°)	$\langle \phi \rangle_{\text{vol}}$ (nm)
{111}	0,289	0,147	22,294	46
{200}	0,344	0,138	25,972	37
{222}	0,368	0,081	49,267	45

Des observations complémentaires ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique en transmission (figure 1.5a). Une lame mince du dépôt électrolytique a été préparée par polissage électrolytique suivant la procédure de Dalla Torre *et al.* [2002]. La présence de grains de diamètres de l'ordre de 50nm a été confirmée mais aussi celle de quelques grains de 300nm (figure 1.4b) non observables par DRX [Cullity, 1978]. Cette structure bimodale des grains pourrait avoir pour origine l'électrocristallisation [Lin *et al.*, 2001] ou





(a)

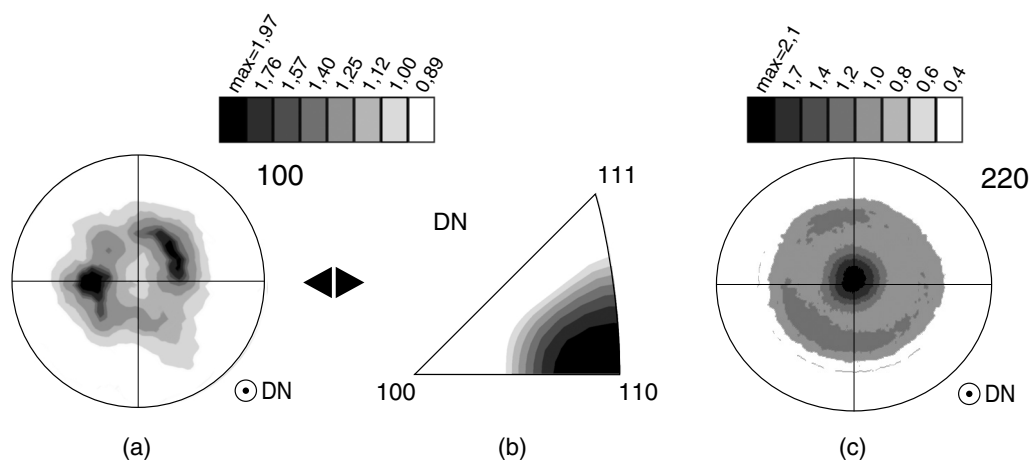


(b)

**Figure 1.5** – a) Micrographie MET en champ clair des grains du nickel électrodéposé dans un plan orthogonal à la direction de dépôt DN : mise en évidence d'une structure nanocristalline bimodale et de la présence de mâcles de croissance et/ou thermique (Observations I. Guillot – UTC Compiègne). b) Identification du contour des cristallites à partir de l'observation minutieuse de la micrographie MET. Les zones noires correspondent à des parties insuffisamment résolues de la micrographie ou à la présence de trous dans la lame mince.

un début de recristallisation anormale [Klement *et al.*, 1995; Li *et al.*, 2003] lors du recuit de stabilisation en fin de procédé de galvanoplastie. Une analyse minutieuse des plus gros grains montre qu'ils sont généralement composés d'un ensemble de cristallites/sous-grains dont la taille est de l'ordre de 50nm et d'orientation très proche. Les grains de toutes tailles comportent également de nombreuses mâcles de type thermique/croissance et peu de dislocations, ce qui est caractéristique d'un dépôt électrolytique [Weil, 1987; Kumar *et al.*, 2003] et d'une taille de grains nanométrique [Zhilyaev *et al.*, 2002]. Une

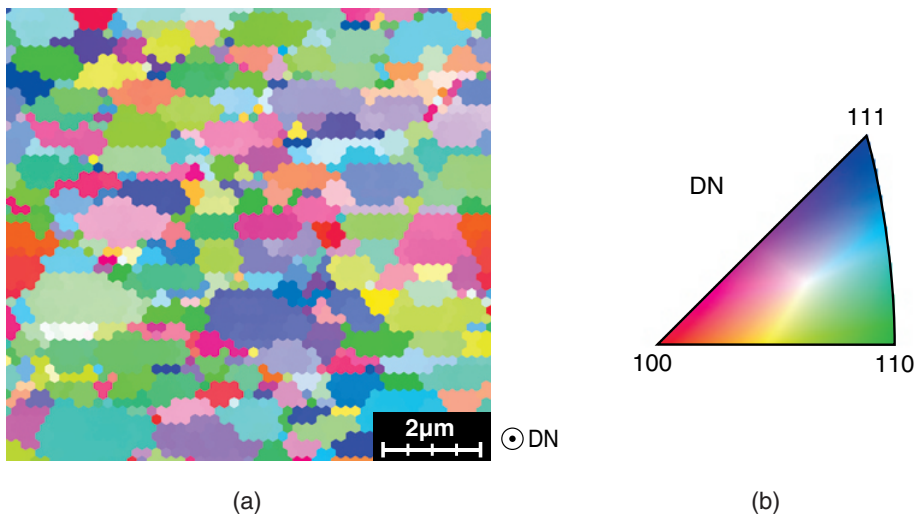
densité de dislocations classique pour un polycristal fortement écroui (*i.e.*, de l'ordre de  $10^{14} - 10^{18}/\text{m}^2$ , [François *et al.*, 1995]) conduit à une distance moyenne entre dislocations, de l'ordre de 50nm, équivalente à la taille des grains dans notre cas. La figure 1.5b représente l'ensemble des cristallites observés en tenant compte des mâcles et des sous-grains de la micrographie de la figure 1.5a. Ainsi, environ 155 cristallites sont dénombrés pour une surface approximative de  $0,4\mu\text{m}^2$ . Une taille moyenne (circulaire) de cristallites de 58nm est ainsi déterminée par observation MET. Ce résultat est légèrement supérieur à celui obtenu par mesure DRX ce qui est en accord avec le fait que la mesure DRX ne peut pas détecter des grains de diamètre supérieur à 200nm [Cullity, 1978]. Ceux-ci sont peu nombreux mais présents (figure 1.5). L'analyse MET est en outre bidimensionnelle et la technique de détermination assez grossière.



**Figure 1.6** – a) Figure de pôles  $\langle 100 \rangle$  du nickel électrodéposé déterminée par EBSD (UTC Compiègne) : mise en évidence d'une couronne autour de la direction normale DN. b) Figure de pôles inverse du nickel dans la direction DN. Mise en évidence d'une texture de fibre principalement  $\langle 110 \rangle$  parallèle à la direction du dépôt. c) Figure de pôles  $\langle 220 \rangle$  obtenue par DRX sous incidence  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  (V. Ji – LM<sup>3</sup> – ENSAM Paris) : confirmation de la texture de fibre.

Les dépôts obtenus par électrodéposition sont très texturés [Weil, 1987; Robert, 1997; Cao *et al.*, 1999; Lin *et al.*, 2001]. Une analyse EBSD a été utilisée pour déterminer le type de texture rencontré ici. La mesure EBSD sur ce matériau nécessite l'optimisation des conditions d'analyse (*e.g.*, intensité et tension d'accélération du faisceau primaire d'électrons [Humphreys, 1999; Dingley *et al.*, 2003]). Cette technique permet de minimiser la zone affectée par la diffraction des électrons rétrodiffusés à défaut de pouvoir améliorer la sensibilité du matériel utilisé (*e.g.*, nombre de pixels et temps de pause de la caméra CCD [Dingley *et al.*, 2003]). Le but est d'obtenir une résolution spatiale optimale compatible avec la finesse des colonies voire des grains. Elle nécessite de plus une préparation de la surface de l'échantillon : un polissage électrolytique [Dalla Torre *et al.*, 2002] est effectué préalablement à la mesure. Les figures de pôles et de pôles inverse obtenues en balayant une surface d'environ  $30 \times 30\mu\text{m}^2$  avec un pas de  $0,5\mu\text{m}$  sont données sur les figures 1.6a et b. Une texture de fibre  $\langle 110 \rangle$  modérée et parallèle à l'axe du dépôt DN est observée. Une mesure par DRX des figures de pôles  $\langle 200 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  (figure 1.6c) et  $\langle 111 \rangle$  confirme ce résultat. Cette texture est cohérente avec d'autres résultats pour des conditions de dépôt similaires (bain, densité de courant, température, pH et substrat en cuivre électrolytique)

[Robert, 1997; Banovic *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2001]. Celles-ci favorisent la croissance normale des plans de la famille  $\{110\}$ . Ceci correspond au mode de croissance dit "inhibé" avec une croissance principalement normale contrairement au mode de croissance principalement latéral, dit "libre". Ce dernier mode conduit à une texture de fibre plus classique généralement du type  $\langle 100 \rangle$  [Lin *et al.*, 2001] car l'énergie de surface  $\gamma$  des plans  $\{100\}$  est la plus faible (*i.e.*,  $\gamma_{\{100\}} < \gamma_{\{110\}} < \gamma_{\{111\}}$  [Cao *et al.*, 1999]). Il est intéressant de remarquer que la texture rencontrée ici est majoritairement observée pour des dépôts effectués avec un courant pulsé pour des densités de courant aussi faibles que celles utilisées ici [Fritz *et al.*, 2001], avec des bains de Watts mais pour des courants élevés [Cao *et al.*, 1999] ou *a priori* plus spécifiquement lorsque du cuivre est utilisé comme substrat [Ebrahimi *et al.*, 2002], surtout si celui-ci est électrodéposé [Robert, 1997]. La cartographie EBSD associée (figure 1.7) permet de vérifier, de plus, que les grains au sein d'une même colonie sont très peu désorientés les uns par rapport aux autres [Ebrahimi *et al.*, 1999] (désorientation inférieure à la résolution angulaire de la méthode soit quelques degrés).



**Figure 1.7** – a) Cartographie EBSD ( $2\mu\text{m} = 10$  pas) de la surface du dépôt de nickel après polissage électrolytique d'après Dalla Torre *et al.* [2002]: mise en évidence de domaines d'orientation cristalline très proche et de dimensions similaires à celles des colonies (figure 1.4). b) Figure de pôles inverse dans la direction DN correspondant à la cartographie – Analyse EBSD (UTC Compiègne) optimisée [Humphreys, 1999] et filtrée (*i.e.*, les points de mesure considérés comme peu fiables ont pour orientation celle du point de mesure précédent).

Enfin, le nickelage est toujours accompagné d'un dégagement d'hydrogène à la cathode [Bade, 1983b; Robert, 1997]. Cette présence d'hydrogène peut conduire à la formation de (nano)-porosités au sein du matériau suivant les conditions de dépôt [Weil, 1987; Nakahara, 1988; van Petegem *et al.*, 2003]. La présence de porosité a été évaluée en mesurant la densité dans l'eau du nickel à l'aide d'une balance reposant sur le principe d'Archimède. Une densité moyenne de  $8,4 \pm 0,15$  a été relevée soit une porosité *fermée* apparente de  $5 \pm 1,7\%$  par rapport à du nickel pur massif. Cette valeur élevée de la porosité est en accord avec la croissance inhibée du dépôt qui conduit à la texture de fibre  $\langle 110 \rangle$ . La porosité est due à l'absorption d'hydrogène par le dépôt qui participe dans l'inhibition de la croissance latérale au profit d'une croissance normale [Lin *et al.*, 2001] en particulier

pour les faibles densités de courant [Fritz *et al.*, 2001] et pour les substrats en cuivre [Robert, 1997].

La microstructure spécifique du dépôt électrolytique conduit à des propriétés mécaniques non classiques qui sont évaluées dans le paragraphe suivant.

### 1.1.3.2 Caractérisations mécaniques

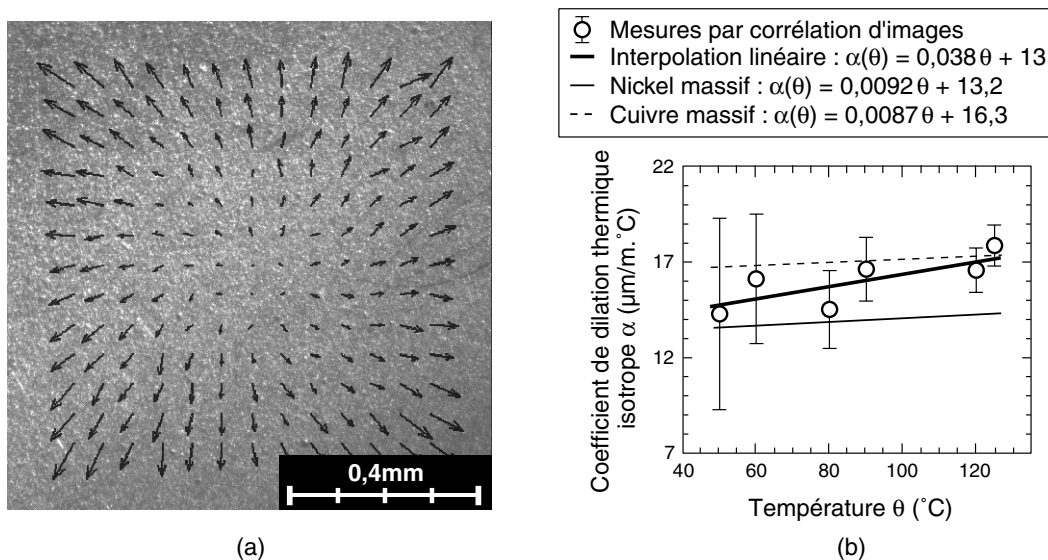
L'électrodéposition induit des contraintes résiduelles [Bade, 1983b; Weil, 1987]. Des mesures (V. Ji – LM<sup>3</sup> – ENSAM Paris) ont été effectuées en utilisant la diffraction des rayons X sur les plans  $\{220\}$  (plans majoritairement parallèles à la surface du dépôt du fait de la texture de fibre, figure 1.6) sous incidence  $\text{Mn}_{K_{\alpha 1}}$ . Sous l'hypothèse d'un état de contrainte plane (mesure de surface) pour un matériau élastique isotrope la distance interréticulaire  $d_{\{hkl\}}$  entre les plans de la famille  $\{hkl\}$  qui diffracte s'écrit [Cullity, 1978; Basrour *et al.*, 2000]

$$d_{\{hkl\}}(\psi) \simeq d_{\{hkl\}}(\psi = 0) \left[ 1 + \frac{\sigma_{\phi}}{E_{\langle hkl \rangle}} (1 + \nu_{\langle hkl \rangle}) \sin^2 \psi \right], \quad (1.2)$$

avec  $E_{\langle hkl \rangle}$  et  $\nu_{\langle hkl \rangle}$  respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du monocristal de nickel dans la direction  $\langle hkl \rangle$  [Hodgman, 1955].  $\psi$  est l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et celle des plans diffractants (ou angle entre la normale de l'échantillon et la bissectrice entre le faisceau de rayons X incident et celui qui est diffracté),  $\sigma_{\phi}$  est la contrainte normale au plan orienté d'un angle  $\phi$  par rapport à une contrainte normale de référence, soit  $\sigma_{11}$ , dans le plan qui correspond à la surface de l'échantillon :  $\sigma_{45^\circ} = \sigma_{12} + (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$  et  $\sigma_{90^\circ} = \sigma_{22}$ . L'équation (1.2) montre que les points de mesure suivent théoriquement une droite dans le plan  $d_{\{hkl\}} - \sin^2 \psi$  dont la pente donne une estimation de la contrainte  $\sigma_{\phi}$ . La mesure a été effectuée pour  $-40^\circ < \psi < 40^\circ$  et seulement pour  $\phi = 0^\circ$  et  $90^\circ$ . Les points expérimentaux suivent globalement une droite de pente  $5,8 \pm 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ . L'ordre de grandeur des contraintes résiduelles est de  $82 \pm 37 \text{ MPa}$ . Cet ordre de grandeur des contraintes résiduelles est vérifié (mais en valeur absolue uniquement) en exploitant les résultats du tableau 1.1, *i.e.*, en déterminant la distance interréticulaire pour les différents plans de diffraction à l'aide de la loi de Bragg [Cullity, 1978] et en la comparant à celles du nickel pur sans contraintes (*i.e.*,  $d_{\{100\}} = 0,35167 \text{ nm}$  [ASM, 1961]). Néanmoins les courbes obtenues pour  $\psi < 0$  sont très différentes de celles obtenues pour  $\psi > 0$  (offset en  $d_{\{hkl\}}$  important). Ceci peut être dû à la texture de fibre du matériau qui induit une anisotropie élastique (mais nous verrons que celle-ci est faible *macroscopiquement*) ou à un état de contraintes plus complexe que celui supposé pour faire le calcul [van Houtte *et al.*, 1993; Basrour *et al.*, 2000]. Il est possible que la préparation de l'échantillon pour la mesure DRX (*i.e.*, collage de la lame de nickel sur un support) induise des contraintes (*e.g.*, de flexion) importantes. Néanmoins nous pouvons supposer que ces contraintes résiduelles sont faibles grâce à l'optimisation des conditions de dépôt [Kendrick, 1964; Bade, 1983b] et au choix du substrat en cuivre (*i.e.*, paramètre de maille très proche du nickel [Weil, 1987; Basrour *et al.*, 2000]). Elles seront donc négligées tout au long de l'étude.

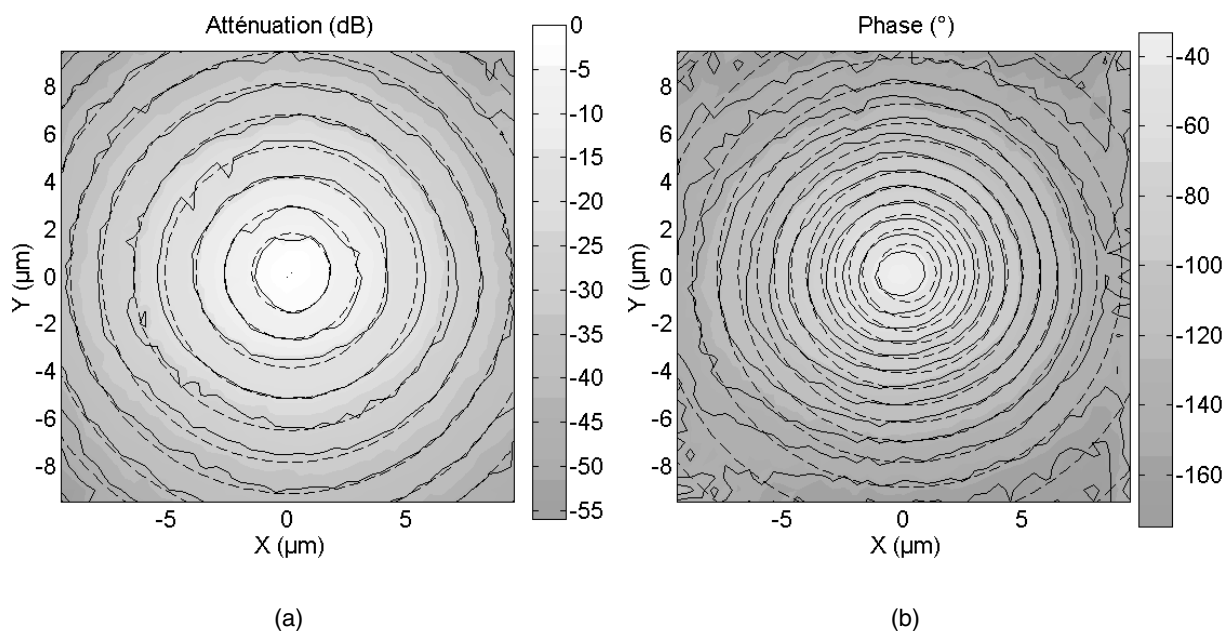
Le comportement thermochimique de ce type de dépôt est différent de celui d'un nickel massif. Le coefficient de dilatation du dépôt Ni/Cu/Ni a été évalué directement sur une face d'un soufflet à l'aide d'un microscope longue distance (dimension de la zone de mesure  $\sim 1 \text{ mm}^2$ , figure 1.8a) associé à une caméra CCD 8 bits et un chauffage infrarouge avec

régulation de température par thermocouple. Une technique d'intercorrélation d'images [Hild *et al.*, 1999, 2002] permet d'obtenir le champ de déplacement en surface pour différentes températures. Cette mesure permet de montrer que le coefficient de dilatation dans le plan normal à la direction de dépôt est isotrope (figure 1.8a). Ceci est en accord avec la texture de fibre qui correspond à un comportement isotrope transverse du matériau qui sera confirmé par la suite (*cf.* figure 1.9). L'évolution du coefficient de dilatation du tri-couche avec la température est reportée sur la figure 1.8b. Les valeurs mesurées sont supérieures à celle du nickel massif et elles tendent vers celles du cuivre massif [Kaye *et al.*, 1995]. Ceci peut faire penser que la couche de cuivre impose sa déformation. Néanmoins la mesure correspond principalement à la contribution du nickel car l'épaisseur de la couche de cuivre est inférieure d'au moins un ordre de grandeur à celle des couches de nickel (figure 1.1b). Cette constatation est en accord avec l'augmentation du coefficient de dilatation mesurée lorsque la taille des grains diminue pour des matériaux nanocristallins [Sui *et al.*, 1995]. L'origine de cette augmentation reste sujette à controverse car elle semble être principalement due à la présence de porosité [Turi *et al.*, 1995]. D'autres constantes [Erb, 1995; Pekala *et al.*, 1995; Erb *et al.*, 1997] comme les coefficients d'interdiffusion avec d'autres matériaux [Grabovetskaya *et al.*, 1997] ou la capacité calorifique [Turi *et al.*, 1995] sont différents (plus importants en général) du fait de la fraction volumique importante de joints de grains [Wang *et al.*, 1997b]. Le comportement élastoplastique est également différent de celui obtenu avec un nickel massif [Robert, 1997; Ebrahimi *et al.*, 1999; Dalla Torre *et al.*, 2002; Kumar *et al.*, 2003].



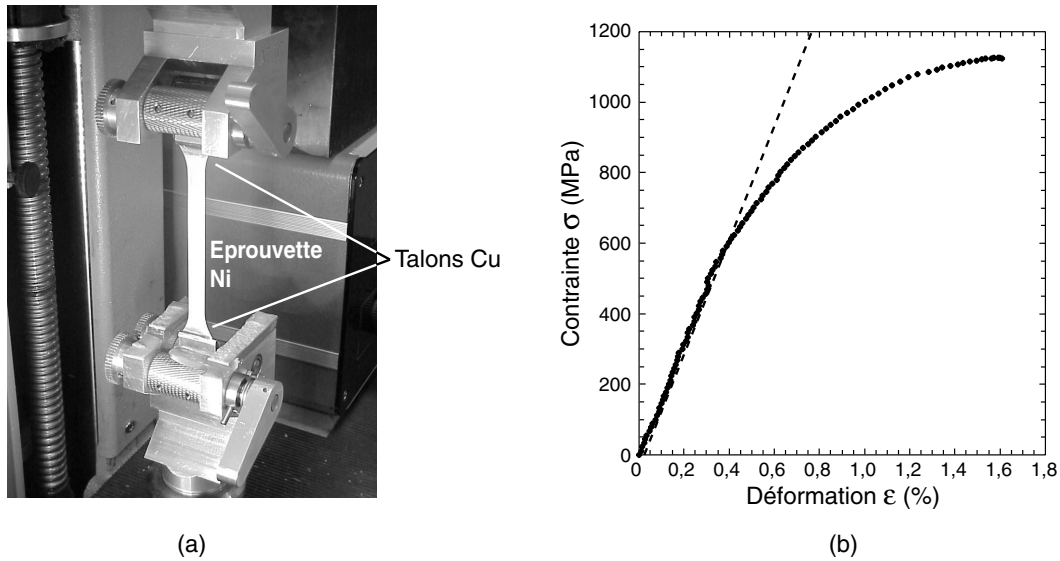
**Figure 1.8** – Mesure du coefficient de dilatation du tri-couche Ni/Cu/Ni par intercorrélation d'images (température de référence :  $20^\circ\text{C}$ ). a) Image CCD de la zone d'étude en surface du nickel et champ de déplacement déterminé par corrélation d'images [Hild *et al.*, 1999, 2002] pour une température de  $127^\circ\text{C}$  (amplification : 100). Mise en évidence de l'isotropie du coefficient de dilatation. b) Comparaison du coefficient de dilatation du tri-couche avec ceux du nickel et du cuivre massif [Kaye *et al.*, 1995]. Les dispersions (*i.e.*, barres d'erreur) sont principalement dues à la résolution en déplacement de la technique d'intercorrélation avec la caméra CCD utilisée et aux faibles amplitudes des déplacements par dilatation pour des températures faibles.

La texture de fibre conduit normalement à un comportement élastique isotrope transverse suivant la normale au dépôt [Hemker *et al.*, 2001]. Dans notre cas, le dépôt est même isotrope comme le montre un essai de photothermie effectuée sur une section droite d'un soufflet [Jumel *et al.*, 2003]. Cette technique repose sur la mesure, à l'aide d'une technique interférométrique, de la dilatation du matériau (dans une zone confinée de quelques micromètres cube) consécutive à l'élévation de température produite par un laser modulé en intensité (fréquence de l'ordre de 100kHz). Celui-ci est focalisé au centre de la zone d'étude (taille de faisceau  $\sim 1\mu\text{m}$ ). Les cartographies d'atténuation et de déphasage (par rapport à la modulation d'intensité) du déplacement périodique de la surface du matériau dans le cas du nickel électrodéposé sont données sur la figure 1.9 pour la zone d'étude définie sur la figure 1.1b. Jumel *et al.* [2003] montrent que la phase est particulièrement sensible à l'anisotropie élastique du matériau. L'axisymétrie des cartographies d'atténuation et de déphasage de la figure 1.9 par rapport à la position de la source de chaleur est caractéristique d'un milieu isotrope (*cf.* les lignes en pointillés sur la figure 1.9). Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs [Robert, 1997] et sera confirmé par la suite dans le chapitre 4. Notons que la mesure par photothermie est supposée induire peu de (re) cristallisation ce qui est probable vu la rapidité de la sollicitation thermique.

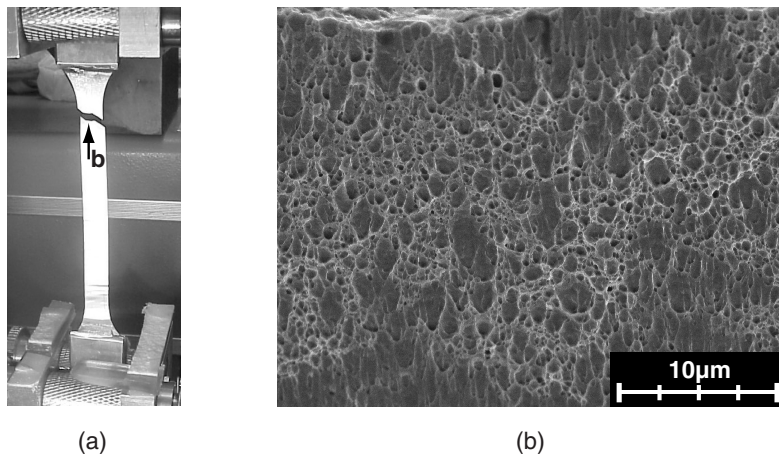


**Figure 1.9** – Caractérisation thermo-élastique par mesures photothermiques [Jumel *et al.*, 2003] du dépôt de nickel suivant le cadre défini sur la figure 1.1b. Mesures et dépouillements [Jumel, 2003]: les lignes continues correspondent à la mesure et celles en pointillés à une simulation pour du nickel isotrope. Les cartographies représentent a) l'atténuation et b) le déphasage du déplacement de la surface du matériau suite à un échauffement ponctuel périodique localisé au centre des cartographies. Le bon accord entre les mesures et les simulations pour les isophases correspond à un comportement élastique (quasi)isotrope des dépôts de nickel.

Un essai de traction uniaxiale (figures 1.10a et b) a été réalisé sur une “feuille” de nickel de  $51\mu\text{m}$  d'épaisseur (8,7mm de largeur et 75mm de longueur utile) et électrodéposé en même temps que les soufflets (pour une couche de nickel uniquement; mandrin sous forme



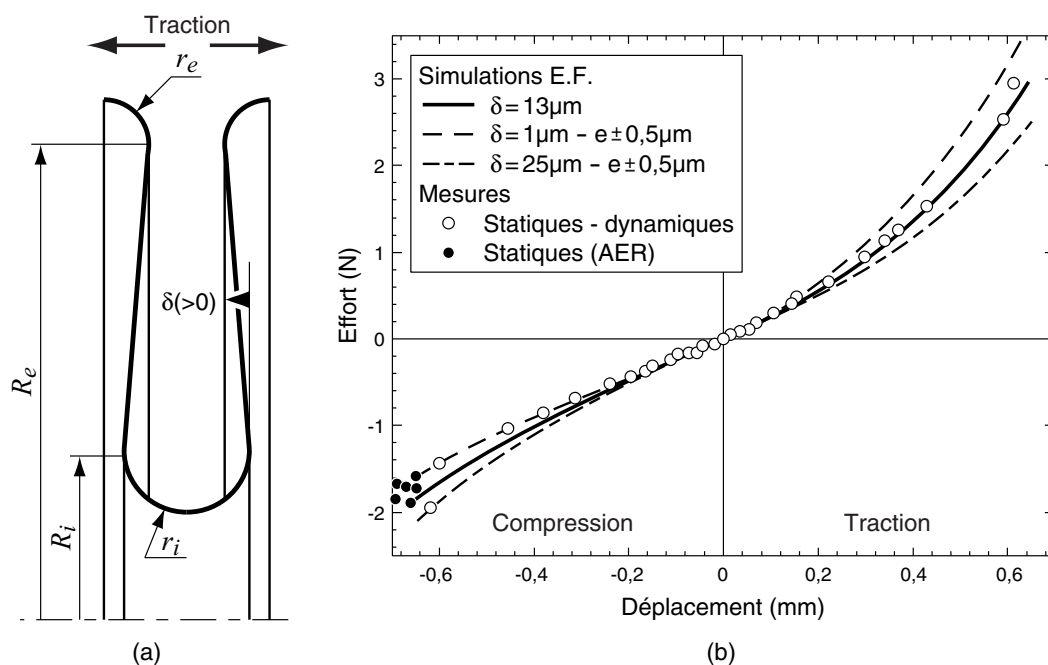
**Figure 1.10** – a) Photographie de l'éprouvette équipée de talons en cuivre dans la machine de traction uniaxiale. b) Courbe de traction uniaxiale sur une "feuille" de nickel électrodéposé de  $51\mu\text{m}$  d'épaisseur et  $8,7\text{mm}$  de largeur. Mesure des déformations par intercorrélation d'images [Hild *et al.*, 1999, 2002]. L'intersection des points de mesure avec la ligne en pointillés correspond à la définition de la limite élastique à  $0,02\%$  de déformation.



**Figure 1.11** – a) Photographie de l'éprouvette après rupture. b) Micrographie MEB du faciès de rupture ductile du nickel dans la zone définie par la flèche dans la figure (a).

d'une feuille d'acier inoxydable). On utilise une machine électromécanique équipée d'une cellule d'effort de  $1\text{kN}$ . Étant donné la géométrie de l'éprouvette, les déformations ont été mesurées à l'aide du même microscope longue distance que précédemment, d'une caméra CCD  $10,5$  bits et d'un logiciel d'intercorrélation d'images [Hild *et al.*, 1999, 2002]. Il était difficile d'obtenir une information fiable à l'aide de jauges de déformations ou encore en mesurant le déplacement de la traverse. L'utilisation de talons en cuivre sur l'éprouvette et la technologie des mors de la machine de traction engendrent une erreur allant jusqu'à  $200\%$  sur la mesure des déformations réalisée à partir du déplacement de la traverse. Un faciès de rupture ductile caractéristique d'une importante déformation plastique a

été observé au MEB (figure 1.11). Les cupules observées ont probablement pour origine la porosité du matériau. Ce type de faciès de rupture est classique pour les matériaux électrodéposés comme le nickel et le cuivre [Ebrahimi *et al.*, 2002; Kumar *et al.*, 2003] même si certains résultats montrent des faciès ne comportant aucune cupule et une déformation encore plus importante (*i.e.*, *knife-edge fracture* caractéristique de matériaux très tendre et ductile [Ebrahimi *et al.*, 1999]) en fonction du recuit pratiqué sur l'éprouvette [Ebrahimi *et al.*, 1998] et/ou de sa taille [Dual, 2003]. Le module d'élasticité mesuré est de  $158 \pm 9$  GPa (coefficient de Poisson de l'ordre de 0,35) et la limite d'élasticité à 0,02% de déformation est de  $610 \pm 45$  MPa. Il est important de remarquer qu'une limite élastique à 0,2% ne semble pas avoir beaucoup de sens dans le cas présent du fait du fort écrouissage du matériau. La contrainte ultime à rupture est de 1120 MPa pour un allongement très faible d'environ 1,6%. Ces résultats concordent avec d'autres essais effectués sur des plaques de nickel électrodéposées dans les mêmes conditions [Duval *et al.*, 2001] et avec d'autres études sur du nickel électrodéposé dans des conditions similaires [Wang *et al.*, 1997b; Ebrahimi *et al.*, 1999, 2002; Buchheit *et al.*, 2002].



**Figure 1.12** – a) Schéma de modélisation par éléments finis d'une onde de soufflet (calculs en grands déplacements avec des éléments coques, loi de comportement linéaire élastique isotrope). Définition de sa géométrie et du défaut de parallélisme  $\delta$ . b) Courbe de traction/compression d'un soufflet à 3 ondes utilisé pour les essais de fatigue du chapitre 2 (dimensions moyennes :  $R_i = 2,495\text{mm} \pm 4\mu\text{m}$ ,  $R_e = 3,325\text{mm} \pm 4\mu\text{m}$ ,  $r_i = 0,244\text{mm} \pm 4\mu\text{m}$ ,  $r_e = 0,162\text{mm} \pm 4\mu\text{m}$ ,  $\delta = 13 \pm 12\mu\text{m}$  et épaisseur totale  $e = 2(h+l) = 21,5 \pm 0,5\mu\text{m}$  avec  $l \approx 4,5\mu\text{m}$ ). Comparaisons de différentes mesures avec les simulations par éléments finis pour différentes valeurs de  $\delta$  et  $e$  (moyenne et extrêmes) et un module d'Young de 160 GPa.

Le faible module d'élasticité mesuré ici (*i.e.*, 72% du module du nickel massif) est légèrement inférieur à celui obtenu avec d'autres mesures correctement effectuées pour du nickel obtenu dans des conditions très proches et possédant une texture comparable [Robert, 1997; Basrour *et al.*, 2000; Buchheit *et al.*, 2002]. Cette valeur du module d'élas-



ticité a été validée en simulant la réponse mécanique des soufflets utilisés dans les essais de fatigue du chapitre 2. La comparaison entre des simulations par éléments finis en grands déplacements d'une onde de soufflet (*cf.* figure 1.12a) et diverses mesures (voir le chapitre 2) est donnée sur la figure 1.12b. On remarquera la réponse non-linéaire des soufflets due à un effet de structure (*i.e.*, grands déplacements). Les paramètres géométriques les plus importants pour la réponse du soufflet sont  $R_i$ ,  $R_e$ ,  $\delta$  et  $e = 2(h + l)$ . La raideur est particulièrement sensible à l'épaisseur totale des couches  $e$  (*e.g.*,  $0,3\text{N}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  à  $0,65\text{mm}$  de déplacement en traction,  $e = 21,5 \pm 0,5\mu\text{m}$ ) et à la valeur du défaut géométrique  $\delta$  (*e.g.*,  $0,035\text{N}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  à  $0,65\text{mm}$  de déplacement en traction,  $\delta = 13 \pm 12\mu\text{m}$ ). Les courbes enveloppes des différentes réponses du soufflet suite à la dispersion sur la valeur de ces deux paramètres sont reportées sur la figure 1.12. Il est important de noter que le défaut de parallélisme  $\delta$  semble principalement dû à la relaxation (partielle) des contraintes résiduelles d'électrodéposition.

La valeur du module d'Young est aussi très proche de celle fréquemment constatée sur du nickel électrodéposé avec une texture de fibre  $\langle 100 \rangle$  (référence [4,5] dans [Hemker *et al.*, 2001] et [Buchheit *et al.*, 2002; Cho *et al.*, 2003; Fritz *et al.*, 2003]). Le module d'élasticité dans le plan normal à la direction de dépôt (élastique isotrope transverse) peut être estimé, à l'aide d'un calcul d'homogénéisation auto-cohérente (voir le chapitre 4 et [Hemker *et al.*, 2001; Daniel *et al.*, 2002]). Ce calcul conduit à une valeur de  $233\text{GPa}$  pour une texture de fibre  $\langle 110 \rangle$  et seulement de  $177\text{GPa}$  pour une texture de fibre  $\langle 100 \rangle$ . La coïncidence entre la valeur du module mesurée ici et ceux des dépôts ayant une texture  $\langle 100 \rangle$  provient de la présence de porosité dans notre cas. Les dépôts de type  $\langle 100 \rangle$  sont issus d'une croissance libre associée à une faible absorption d'hydrogène. Ces dépôts sont dès lors très peu poreux contrairement aux nôtres. Des modèles d'homogénéisation pour le calcul du module d'élasticité de matériaux poreux ont été proposés depuis de nombreuses années [Spriggs, 1961; Boccaccini *et al.*, 1997; Erb *et al.*, 1997]. Pour les matériaux nanocristallins, comportant des pores sphériques, une étude récente de Fougere *et al.* [1995] montre que le module d'élasticité peut s'exprimer en fonction de la porosité, pour des valeurs inférieures à 30% de celle-ci, selon

$$E = E_0 (1 - f^{2/3})^{1,21}, \quad (1.3)$$

avec  $f$  la fraction volumique de pores et  $E_0$  le module d'élasticité du matériau "sain". Ceci conduirait dans notre cas à une diminution de  $16 \pm 3,6\%$  du module élastique pour une porosité de  $5 \pm 1,7\%$ . La présence de porosité ne paraît donc pas suffisante pour expliquer entièrement la faible valeur du module d'élasticité dans le cas présent. Il faut néanmoins noter que la valeur de la porosité mesurée ici ne correspond qu'à la porosité *fermée* ce qui constitue une borne inférieure de la valeur réelle. Certaines études montrent par ailleurs que les joints de grains, zones plus souples du matériau, occupent une large fraction volumique dans le cas des matériaux nanocristallins obtenus suite à une sévère déformation plastique [Shen *et al.*, 1995; Schiøtz *et al.*, 1998] ou par électrodéposition [Wang *et al.*, 1997b]. Ceci est dû à la faible taille des grains mais aussi à l'épaisseur des joints qui peut être plus importante dans les matériaux nanocristallins que dans les matériaux massifs [Kebblinski *et al.*, 1999; Kumar *et al.*, 2003]. Ils provoquent ainsi un adoucissement supplémentaire du module d'élasticité [Zhou *et al.*, 2003]. Cette conclusion reste néanmoins encore discutable pour les matériaux électrodéposés [Erb, 1995; Kumar *et al.*, 2003]. Il est possible que la valeur de la porosité mesurée ici soit sous-estimée (problèmes de mesures liés à la présence de porosité ouverte) ou que le modèle conduisant

à l'équation (1.3) ne soit pas bien adaptée dans notre cas (non prise en compte de la présence de micro-fissures, [Boccaccini *et al.*, 1997; Erb *et al.*, 1997]).

La limite élastique,  $\sigma_y$ , déterminée à l'aide de l'essai de traction est en accord avec la loi de Hall [1951] et Petch [1953]

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{\phi}}, \quad (1.4)$$

avec  $\sigma_0$  la contrainte de friction de réseau (*i.e.*, vallée de Peierls) et  $k_y$  le coefficient de proportionnalité dit de Hall-Petch. Cette loi reste valable pour la taille de grains considérée [Wang *et al.*, 1997b; Banovic *et al.*, 1998; Schiøtz *et al.*, 1998; Ebrahimi *et al.*, 1999; Koch, 1999; Dalla Torre *et al.*, 2002]. On obtient en effet une limite élastique de l'ordre de 600MPa en utilisant les coefficients du nickel pur peu écroui (*i.e.*, contenant une faible densité de dislocations,  $\sigma_0 = 60\text{MPa}$  et  $k_y = 0,13\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}^3}$ ) et la taille moyenne de cristallites mesurée ici au MET (*i.e.*,  $\phi = 58\text{nm}$ ). Ces paramètres de la loi de Hall-Petch concordent, de plus, avec le calcul de  $\sigma_y$  à 0,02% de déformation sur les courbes de traction d'autres auteurs [Wang *et al.*, 1997b; Ebrahimi *et al.*, 1999; Dalla Torre *et al.*, 2002]. Il est intéressant de remarquer que certaines études montrent aussi l'existence d'une loi de type Hall-Petch entre la limite élastique et la taille des colonies [Banovic *et al.*, 1998; Buchheit *et al.*, 2002]. Ceci reviendrait à supposer que les colonies sont en moyenne composées d'un même nombre de grains quelles que soient les conditions d'électrodéposition. Cette supposition n'a, à notre connaissance, pas été démontrée dans la littérature. Les mesures par DRX de la taille de grains conduisent à une limite élastique de l'ordre de 700MPa. On remarquera que les lois de Hall-Petch obtenues dans la littérature par une mesure de microdureté ne peuvent pas être *simplement* transposées au cas de la limite élastique dans le cas présent (*cf.* chapitre 4). Le résultat obtenu est acceptable compte tenu des incertitudes liées à la présence de contraintes résiduelles, à la porosité au sein du matériau et à la possibilité de maclage à partir d'une cission critique de 300MPa pour le nickel [Kumar *et al.*, 2003]. Le faible allongement à rupture à *température ambiante* [Mc Fadden *et al.*, 2000] des matériaux nanocristallins peut partiellement s'expliquer par leur grande contrainte à rupture [Koch, 1999; Wang *et al.*, 2002]. La ductilité est, en effet, généralement inversement proportionnelle à la limite à rupture pour les matériaux métalliques. Néanmoins, l'origine de la très grande limite à rupture, de la faible ductilité ainsi que les mécanismes précis de déformation plastique restent encore à préciser [Wang *et al.*, 1997b; Koch, 2003; Kumar *et al.*, 2003]. Il est néanmoins classique<sup>4</sup> de constater que la ductilité est inversement proportionnelle au taux d'écrouissage du matériau. Il faut, enfin, remarquer que les difficultés de mise en position précise de l'éprouvette et son épaisseur conduisent à des effets de structure qui peuvent conduire à une rupture prématurée.

La configuration du matériau reste métastable malgré l'utilisation d'un recuit de stabilisation après l'électrodéposition. La tenue en service de ce composant nécessite donc la prévision des modes de vieillissement dans l'environnement général d'utilisation de cet assemblage de matériaux, dont nous venons de décrire l'état initial (*i.e.*, état de référence de l'étude de vieillissement prédictif). Il existe de nombreux modes de vieillissement potentiels dont les effets reposent sur différents couplages multi-physiques.

3. Site internet – [neon.mems.cmu.edu/rollett/rollett.html](http://neon.mems.cmu.edu/rollett/rollett.html)

4. Sites internet – [www.arcelorauto.com/produits/guide\\_choix2.htm](http://www.arcelorauto.com/produits/guide_choix2.htm)  
[www.people.virginia.edu/~lz2n/mse209/chapter7.pdf](http://www.people.virginia.edu/~lz2n/mse209/chapter7.pdf)

## 1.2 Étude du vieillissement par l'identification de couplages multi-physiques

### 1.2.1 De la (micro)structure du composant et son environnement aux modes de vieillissement

Connaissant la microstructure du soufflet (paragraphe 1.1.3.1), ses interfaces avec le reste de l'environnement (soudures avec des supports en acier inoxydable A304L(N)) et l'environnement (air à une température variable proche de l'ambiante, vibrations, variations de pression), il est alors possible d'identifier les facteurs qui peuvent conduire à un processus de dégradation du soufflet critiques pour la fiabilité du dispositif global, *i.e.*, la perte de son étanchéité ou l'évolution de sa raideur (*cf.* paragraphe 1.1.1). Cette identification est effectuée à l'aide de la Table d'Identification des Phénomènes Physico-Chimiques Élémentaires (*i.e.*, TIPPCE) développée par A.E.R. [Duval *et al.*, 2001] dont une vue restreinte au cas des soufflets est donnée dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2** – Table d'Identification des Phénomènes Physiques Élémentaires restreinte au cas des soufflets. Les éléments hors-diagonales correspondent à un couplage multi-physique dont le détail est donnée dans la figure 1.13. Le tableau se lit du haut vers la droite (*i.e.*, effet d'un phénomène physique sur un autre). Les variables (thermodynamiques) associées se déduisent des variables d'état (*e.g.*, déplacement) *via* la dérivation du potentiel thermodynamique ou énergie libre de Helmholtz (*i.e.*, lois d'état) exprimé dans le cadre de la thermomécanique [Marquis, 1989; Lemaitre *et al.*, 1996], de la diffusion [Philibert, 1991; Vandewalle, 2003] et de la cristallisation [Humphreys *et al.*, 1996; Park, 1999]. La notion d'effets chimio-thermique ou mécanique correspond à l'effet de l'évolution de la concentration chimique locale sur le comportement thermo-mécanique. De même, les effets microstructuraux correspondent à la modification du comportement thermo-mécanique suite à l'évolution de la microstructure. Les effets cinétiques correspondent à une modification de la vitesse d'évolution d'une variable d'état par une force thermodynamique. Les effets thermodynamiques correspondent à la création d'une évolution d'une variable d'état par la présence d'un gradient de force thermodynamique. Le paragraphe 1.2.2 explicite chacun de ces couplages.

		variable d'état	variable associée	Thermique	Mécanique	Chimique	
				Entropie	Tenseur des contraintes	Diffusion	Cristallisation
						Potentiel chimique	Energie stockée (surface, dislocations et déformation)
Thermique	Température				Dissipations (intrinsèque et thermique)	Effets chimio-thermiques Transformations endo/exothermiques	Effets microstructuraux Transformations endo/exothermiques
Mécanique	Tenseur des déformations			Effets thermo-mécaniques		Effets chimio-mécaniques	Effets microstructuraux
Diffusion	Concentration			Activation thermique Effet thermodynamique	Effets cinétique et thermodynamique		Effets microstructuraux
Cristallisation	Morphologie (texture et taille de cristallites)			Activation thermique	Effet thermodynamique Plasticité	Effet thermodynamique	

On identifie ces facteurs à trois types d'énergie. Une énergie fonctionnelle liée à la variation de pression. Des énergies (externes) passives provenant de l'environnement et qui sont liées aux vibrations, aux variations de température et une énergie chimique due à la présence d'un gradient de concentration, par exemple d'oxygène (*i.e.*, oxydation). Enfin des énergies internes passives qui se résument ici à une énergie chimique due par la présence d'un gradient de concentration (nickel/cuivre) et d'une organisation microstructurale métastable. Ainsi, dans le cas du soufflet, les phénomènes physiques présents pouvant intervenir dans un mode de vieillissement sont :

- Le comportement thermique ;
- Le comportement mécanique ;
- Le comportement chimique (diffusion et cristallisation).

Les phénomènes physiques élémentaires identifiés ne constituent un mode de vieillissement que s'ils ne sont pas directement associés à une fonction du composant (*e.g.*, la déformation du soufflet suite à une variation de pression), s'ils modifient de façon irréversible la définition du dispositif (*e.g.*, sa réponse à une variation de pression) et s'ils affectent une fonction voulue. Ainsi, seuls la température (et ses variations), le chargement mécanique (*e.g.*, vibrations et variation de pression cyclique pouvant mener à une ruine de l'étanchéité par création de fissures de fatigue), le gradient de concentration chimique (que l'on désignera par le flux qu'il engendre, *i.e.*, la diffusion) et le réarrangement de l'organisation microstructurale (que l'on désignera par le terme de cristallisation) constituent les modes de vieillissement du soufflet. Il est important de noter que la soudure constitue une interface avec le reste du mécanisme. Elle peut être aussi à l'origine d'une défaillance du composant. Néanmoins, elle n'a pas été prise en compte dans le cadre de ce travail (excepté au cours de l'essai de fatigue dans le chapitre 2) tout comme la possibilité d'oxydation du nickel en contact avec l'atmosphère.

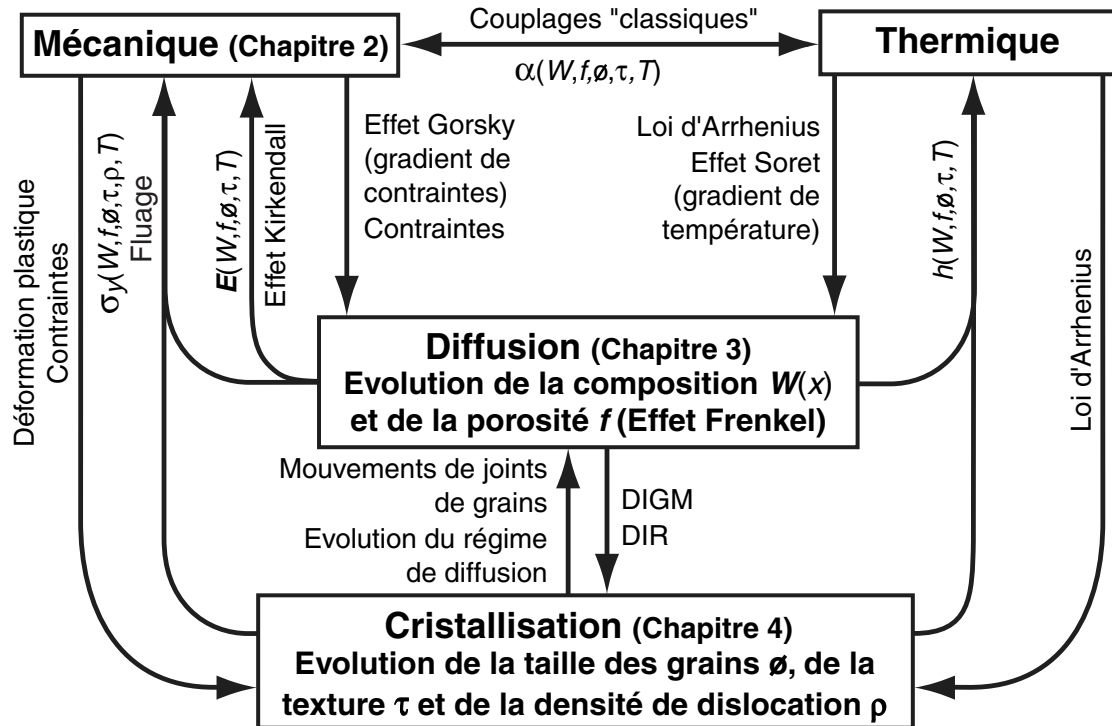
Une fois les modes de vieillissement identifiés il est nécessaire de recenser les couplages existants entre ceux-ci, *i.e.*, les éléments hors-diagonale du TIPPCE (*cf.* tableau 1.2). Ces couplages sont le lien entre le mode de vieillissement et ses effets sur l'une des fonctions du composant. Ils peuvent aussi être à l'origine de phénomènes parasites entre modes de vieillissement provoquant leur amplification ou leur blocage.

### 1.2.2 Le vieillissement et les couplages multi-physiques

Un schéma des couplages multi-physiques entre les différents modes de vieillissement répertoriés est représenté sur la figure 1.13. La présentation des couplages réalisée dans cette partie ne se veut en aucun cas être un bilan exhaustif des (très nombreux) mécanismes possibles dans le cas général d'un assemblage de matériaux métalliques. Nous nous limiterons plus spécifiquement au cas de l'assemblage de nickel et de cuivre au sein d'un soufflet en présentant ou rappelant quelques modèles standards ou originaux issus de la littérature. Pour une présentation plus générale des couplages et de leur traitement dans d'autres situations, le lecteur pourra utilement se reporter à [Cailletaud *et al.*, 2002] et aux différentes références citées dans ce chapitre.

#### 1.2.2.1 Présentation et couplages thermo-mécaniques

Le comportement (non)linéaire des matériaux est de nos jours bien connu et les couplages avec la thermique bien établis : ils peuvent être exprimés à l'aide d'une formulation



**Figure 1.13** – Schéma général des couplages supposés entre les transferts thermiques, le comportement mécanique, la diffusion et la cristallisation et intervenant dans le vieillissement des soufflets obtenus par galvanoplastie dans leur environnement d'utilisation (voir le texte pour plus de détails et le tableau 1.2 [Arnould *et al.*, 2002b]).

classique basée sur l'expression de potentiels thermodynamiques [Marquis, 1989]. La différence de coefficient de dilatation entre le nickel et le cuivre peut engendrer, par exemple, un champ de contraintes. Les composantes dans le plan parallèle à la surface du soufflet du tenseur (d'ordre deux) des coefficients de dilatation,  $\underline{\underline{\alpha}} = \alpha \underline{\underline{1}}$  dans le cas isotrope avec  $\underline{\underline{1}}$  le tenseur identité, intervenant dans ce couplage ont été déterminées dans le paragraphe 1.1.3.2 (*cf.* figure 1.8). Ces coefficients de dilatation thermique, tout comme les composantes du tenseur d'élasticité (*i.e.*, décrit à l'aide des modules d'élasticité  $E_{ij}$  et des coefficients de Poisson  $\nu_{ij}$  en notation de Voigt), le comportement plastique et à la fatigue du matériau et le tenseur de conductivité thermique  $\underline{\underline{h}}$ , dépendent non seulement de la température  $T$  mais aussi de la microstructure (*i.e.*, texture  $\tau$ , densité de dislocations  $\rho$  et éventuellement du diamètre des grains, ou des cristallites,  $\varnothing$  pour les matériaux nanocristallins) et de la fraction massique (locale) en nickel et en cuivre (*i.e.*, fraction massique  $W$  en nickel ou en cuivre et fraction volumique de pores  $f$ ). Cette évolution peut être obtenue à l'aide de diverses techniques d'homogénéisation comme celles utilisées pour le calcul des modules d'élasticité dans les chapitres 3 et 4. Ainsi l'évolution de ces paramètres avec le temps va dépendre de la diffusion et de la cristallisation dont les cinétiques sont beaucoup plus importantes pour la microstructure nanocristalline reconstruite ici (paragraphe 1.1.3.1) que pour des matériaux "standards" (*cf.* chapitres 3 et 4). Le terme de *cristallisation* englobe ici la restauration, la germination et la croissance de grains [Humphreys *et al.*, 1996]. Le profil de concentration en nickel et en cuivre va évoluer au cours du temps par (inter)diffusion du couple Ni/Cu par mécanisme lacunaire [Philibert, 1991]. Il peut être généralement représenté par la fraction massique  $W(x)$  de

l'un ou l'autre des composants puisque  $W_{\text{Ni}} + W_{\text{Cu}} = 1$  au cours de la diffusion tant qu'il n'apparaît pas de porosité [Philibert, 1991].  $W(x)$  représentera ici la fraction massique en cuivre avec  $x$  l'axe perpendiculaire à la surface du dépôt. Cet axe correspond à la direction du gradient de composition chimique et ainsi à l'axe de diffusion en l'absence d'autre force motrice. La texture, le diamètre de grains et la densité de dislocations vont évoluer au cours du temps par cristallisation. Il faut remarquer ici que les transformations associées à la cristallisation et à la diffusion correspondent à des transformations exothermiques, *i.e.*, diminution de l'énergie globale du système. Elles peuvent donc conduire à une modification de la température. Inversement, l'effet de la température sur la diffusion et la cristallisation peut être exprimé, par exemple, par une loi d'Arrhenius pour des processus thermiquement activés. Le terme "mécanique" utilisé dans la figure 1.13 contient aussi bien le comportement élasto-(visco)plastique du tri-couche Ni/Cu/Ni et sa tenue à la fatigue que les sollicitations mécaniques extérieures.

### 1.2.2.2 Couplages entre la thermomécanique et la diffusion

#### Effets de la diffusion sur le comportement thermomécanique

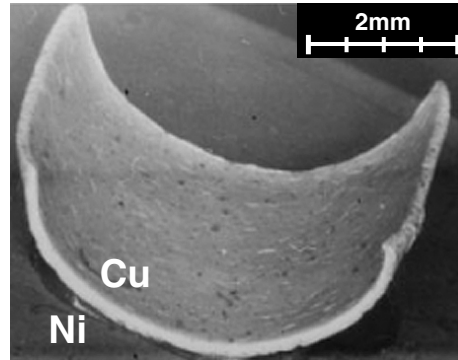
La différence de volume transporté  $\Omega_i M_i$ , avec  $\Omega_i$  le volume atomique (ou molaire) de l'espèce diffusante  $i$  et  $M_i$  sa mobilité (*i.e.*, corrélée à son coefficient d'autodiffusion  $D_i$ ), au cours de l'interdiffusion entre le nickel et le cuivre peut induire des contraintes mécaniques. Cette différence, à l'origine de l'effet Kirkendall [Smigelskas *et al.*, 1947], induit un déséquilibre dans le volume de matière transportée qui se traduit, dans le cas d'une diffusion binaire, par une contraction du côté du couple où le produit  $\Omega_i M_i$  est le plus faible et par une dilatation de l'autre côté. La vitesse de déformation libre,  $\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^L$ , résultante peut s'exprimer en tout point du couple de diffusion [Stephenson, 1988; Beke, 1996]

$$\underline{\underline{\dot{\epsilon}}}^L = -\frac{1}{3} (\Omega_{\text{Ni}} \text{div} \underline{J}'_{\text{Ni}} + \Omega_{\text{Cu}} \text{div} \underline{J}'_{\text{Cu}}) \underline{\underline{1}}, \quad (1.5)$$

avec  $\underline{J}'_i$  le flux de l'espèce  $i$  exprimé dans le repère lié au réseau cristallin. La déformation libre de l'équation (1.5) induit des contraintes qui seront ou non relaxées suivant le comportement des matériaux à la température d'essai et les conditions aux limites imposées au couple de diffusion. Celui-ci va, par exemple, fléchir s'il est libre de se déformer (couple de diffusion d'épaisseur faible) comme l'ont constaté certains auteurs [Daruka *et al.*, 1996; Szabó *et al.*, 1996, 2001, 2003]. Dans le cas d'un couple Ni/Cu, le produit  $\Omega_i M_i$  est le plus grand pour le cuivre. Ainsi au cours de la diffusion, la couche contenant initialement du cuivre va "s'appauvrir en atomes" et se contracter et inversement pour la couche de nickel. Ceci conduit à une "flexion du couple de diffusion" (figure 1.14) dans le sens inverse à celui induit par la différence de coefficients de dilatation (puisque  $\alpha_{\text{Cu}} > \alpha_{\text{Ni}}$ , *cf.* figure 1.8).

De plus, l'effet Kirkendall est associé à la diffusion des lacunes dans la direction opposée au flux net d'atomes. Ceci peut conduire à la formation de pores par sursaturation de ces lacunes aussi bien dans le volume [Masson, 1966; Paritskaya *et al.*, 1996] qu'aux joints de grains [Austin *et al.*, 1961; Rabkin *et al.*, 2000] (généralement du côté de l'espèce avec le produit  $\Omega_i M_i$  le plus élevé [Höglund *et al.*, 2001]). Cette germination et croissance de porosité sont appelées effet Frenkel. Comme le cuivre est l'espèce concernée par ce processus, cela pourrait conduire à une perte d'étanchéité du soufflet. La présence de porosité peut de plus diminuer la limite élastique pour des matériaux ductiles comme le

nickel et le cuivre [Mc Clintock, 1968; Tvergaard, 1990]. La diffusion du cuivre aux joints de grains du nickel peut fragiliser ce dernier comme cela a été constaté dans les zones affectées thermiquement des soudures du soufflet (figure 1.3) lors d'essais d'éclatement (*i.e.*, rupture intergranulaire du nickel [Duval *et al.*, 2001]). Enfin, la diffusion est toujours impliquée dans les mécanismes de fluage aussi bien par diffusion de lacunes (type Coble et Nabarro-Herring, voir l'équation (1.8), [Philibert, 1991; Kolobov *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1997b]) que pour le fluage-restauration par montée de dislocations [François *et al.*, 1995].



**Figure 1.14** – Flexion par relaxation des contraintes induites par effet Kirkendall (équation (1.5)) d'un bi-lame en Ni/Cu électrodéposé. Diffusion à 840°C pendant 12h. Micrographie MEB issue de Opposits *et al.* [1998].

### Effets des chargements thermomécaniques sur la diffusion

Un chargement mécanique externe et les contraintes développées par effet Kirkendall peuvent influencer l'interdiffusion de deux façons : *via* un effet cinétique (*e.g.*, ralentissement/accélération de la diffusion par application d'une contrainte) et *via* un effet thermodynamique (création d'un flux supplémentaire d'atomes par un gradient de contraintes). L'effet d'une contrainte hydrostatique sur l'interdiffusion dans le volume est de nos jours relativement bien connu [Philibert, 1991; Mehrer, 1996; Aziz, 1997]. Cet effet s'exprime directement sur le coefficient de diffusion,  $D$ , suivant

$$D = D_{p=0} \exp\left(-\frac{p \Delta V}{kT}\right), \quad (1.6)$$

avec  $p$  la pression au sens de la physique (*i.e.*,  $p = -\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}})/3$  avec  $\underline{\underline{\sigma}}$  le tenseur des contraintes),  $\Delta V$  le volume d'activation,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.  $\Delta V$  correspond, dans le cas de l'autodiffusion, à la variation de volume du cristal associée à la création d'un défaut (*e.g.*, lacune) et à un saut atomique (ou migration d'un atome d'un site cristallographique au site voisin à l'aide d'une lacune). Dans le cas de l'interdiffusion, le volume d'activation doit tenir compte de la présence d'impuretés [Tökei, 1997]. L'équation (1.6) montre qu'une pression positive ralentit la diffusion (si  $\Delta V$  est positif, ce qui est généralement le cas [Tökei, 1997]). Cette équation ne dépend que de la partie hydrostatique des contraintes et il n'est pas exclu que les autres composantes du tenseur des contraintes (*e.g.*, les termes de cisaillement) puissent aussi avoir un effet cinétique [Philibert, 1999]. Cet effet cinétique a plus récemment été étudié dans le cas

de la diffusion aux joints de grains [Balandina *et al.*, 1996; Klugkist *et al.*, 2001]. L'effet thermodynamique d'un chargement mécanique repose sur des gradients de contrainte. Il a été initié par Larché *et al.* [1978, 1982, 1985, 1996] et complété par Stephenson [1988] avec une approche différente et la prise en compte de la relaxation des contraintes. Cela se traduit par une modification du flux des espèces chimiques  $i$  (*via* une modification du potentiel chimique) et peut se résumer par la modification suivante de la loi de Fick dans le cas d'une diffusion unidimensionnelle sous l'effet d'un gradient de pression selon  $x$  uniquement [Daruka *et al.*, 1996; Beke, 1996]

$$J'_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{D_i C_i \Omega_A \Omega_B}{kT\theta} \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (1.7)$$

avec  $\theta$  le facteur thermodynamique de Darken. Le terme non-fickien de droite dans cette équation est dit de Nernst ou de transport. Il représente une partie du phénomène de base qui peut, par exemple, modifier significativement la cinétique de l'effet Kirkendall. Dans le cas d'un couple de diffusion épais, si le temps de relaxation (*e.g.*, par plasticité et/ou par fluage) des contraintes développées par l'effet Kirkendall (équation (1.5)) est inférieur au temps caractéristique de diffusion, le transport convectif d'atomes qui a lieu conduit à l'effet Kirkendall "classique". Le déplacement du plan de Kirkendall est proportionnel à la racine carré du temps [Smigelskas *et al.*, 1947; Masson, 1966; Schlipf, 1973; van Dal *et al.*, 2000] et le modèle de Darken standard (*i.e.*, sans prise en compte du couplage avec le gradient de contraintes) s'applique [Larché *et al.*, 1982; Stephenson, 1986, 1988; Philibert, 1999]. Dans le cas contraire, le gradient de contraintes qui se développe modifie le flux de diffusion et sa relaxation peut contrôler la cinétique de diffusion [Paritskaya *et al.*, 1996; Spaepen, 1996; Szabó *et al.*, 1996]. Ce cas correspond à la limite de Nernst-Planck (qui repose originellement sur l'effet de la diffusion de particules chargées dans un champ électrique [Stephenson, 1986]) où le déplacement des marqueurs de Kirkendall est ralenti (*e.g.*, d'un facteur trois [Szabó *et al.*, 2003]) voir complètement bloqué [Beke, 1996]. Les cinétiques de diffusion apparentes dans ces deux cas extrêmes sont complètement différentes et tous les cas intermédiaires peuvent être obtenus en faisant, par exemple, varier l'épaisseur des couches dans des couples de diffusion multicouches [Stephenson, 1986; Beke, 1996; Greer, 1996].

Un effet plus direct du mécanisme décrit par ce terme de Nernst a été observé et quantifié par Gorsky [Gorsky, 1935; Quan, 1997] au début du siècle dernier pour la diffusion *interstitielle* de l'hydrogène dans les aciers. L'expérience de Gorsky repose sur une barre en acier contenant initialement une quantité homogène d'hydrogène. La mise en flexion de cette barre conduit à la création d'un flux d'hydrogène vers la partie en traction de la barre. Un autre exemple est la formation de nuages d'impuretés (le plus souvent par diffusion interstitielle) autour du cœur des dislocations coins, *i.e.*, les atmosphères de Cottrell [Friedel, 1964]. Dans ce cas, les impuretés sont attirées ou repoussées par la dislocation *via* le champ de contraintes créées par celle-ci. Enfin, des effets similaires sont observés dans le transport de l'eau dans les gels d'Agarose [Mrani *et al.*, 1995, 1997] où une modification de la dépendance du coefficient de diffusion apparent avec la concentration y est décrite. Malgré le caractère interstitiel des espèces diffusantes dans ces trois exemples, les observations faites sont applicables au cas de la diffusion lacunaire. Remarquons de plus que cet effet thermodynamique commence à être étudié dans le cas de la diffusion aux joints de grains [Balandina *et al.*, 1996; Nazarov, 2000].

Enfin, l'équation (1.7) est écrite dans le cas d'un gradient de pression et son extension



au cas général [Larché *et al.*, 1982, 1996] repose *a priori* sur un gradient d'énergie élastique  $\nabla(\underline{\sigma} : \underline{\underline{\varepsilon}}_e)/2$  avec  $\underline{\underline{\varepsilon}}_e$  le tenseur des déformations élastiques et ':' le produit doublement contracté (*e.g.*, voir les équations (40) et (48) dans [Stephenson, 1988]). Il est important de noter que les flux ont toujours pour origine un gradient (plus spécifiquement un gradient du potentiel chimique pour la diffusion) suivant le principe de Curie énoncé à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle [Beke, 1996; Philibert, 1999]. Un champ de contrainte uniforme ne peut en aucun cas générer un flux, il ne peut que modifier la cinétique d'un flux pré-existant. Un terme de Nernst additionnel similaire est utilisé pour modéliser l'effet d'un gradient de température, dit effet Soret, sur la diffusion [Adda *et al.*, 1966; De Groot *et al.*, 1984; Philibert, 1991]. Les contraintes peuvent, enfin, accélérer ou complètement interdire la formation de porosités par effet Frenkel en modifiant la taille critique minimale pour créer une germination [François *et al.*, 1995; Paritskaya *et al.*, 1996; Opposits *et al.*, 1998].

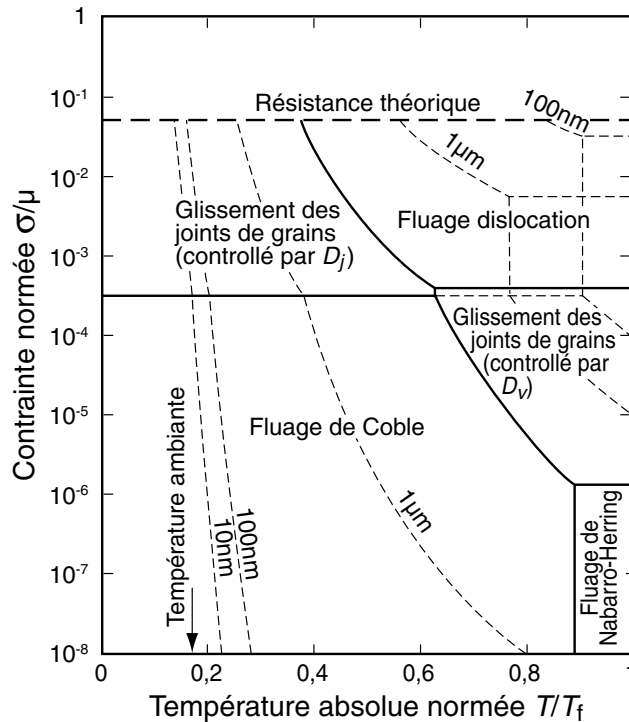
### 1.2.2.3 Couplages entre la thermomécanique et la cristallisation

Les couplages entre la cristallisation et la mécanique sont assez bien connus. La plasticité et la (vitesse de) déformation influencent, par exemple, le mécanisme de cristallisation. Ceci est utilisé au cours des opérations de mise en forme pour le contrôle de la taille des grains [Friedel, 1964; Humphreys *et al.*, 1996]. L'application d'un champ de contraintes peut induire le mouvement des joints de grains [Winning *et al.*, 2001] voire une recristallisation [Paritskaya *et al.*, 1996]. Inversement, la taille des grains modifie, entre autres, la limite élastique du matériau (*i.e.*, loi de Hall-Petch, voir l'équation (1.4)), la contrainte d'endurance (en fatigue) ou la résistance à la rupture fragile par clivage [François *et al.*, 1995]. Notons que le coefficient de proportionnalité de Hall-Petch, dans l'équation du même nom, peut aussi dépendre de la morphologie des grains et de la texture. Le fluage par mécanisme de diffusion lacunaire (*e.g.*, fluage de type Coble ou Nabarro-Herring), qui peut être très important pour les matériaux nanocristallins [Kolobov *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1997b; Kim *et al.*, 2000; Yin *et al.*, 2001], dépend de la taille des grains qui joue un rôle important dans la vitesse de déformation viscoplastique  $\dot{\varepsilon}^v$ . Elle détermine la distance à parcourir par diffusion pour les lacunes. Ainsi, on peut montrer que [Philibert, 1991; Wang *et al.*, 1997b]

$$\dot{\varepsilon}^v \propto \frac{D_v \sigma_{12}}{kT \varnothing^n}, \quad (1.8)$$

avec  $\sigma_{12}$  la contrainte de cisaillement appliquée au grain,  $D_v$  le coefficient d'autodiffusion dans le volume pour le fluage de type Nabarro-Herring et aux joints de grains (*i.e.*,  $D_v \rightarrow D_j \delta$  avec  $D_j$  le coefficient de diffusion aux joints de grains et  $\delta$  l'épaisseur effective des joints de grains pour la diffusion) pour celui de type Coble. Enfin  $n$  est un exposant dépendant du type de fluage; soit  $n = 2$  pour le fluage de type Nabarro-Herring soit  $n = 3$  pour celui de type Coble. De même, la déformation par glissement des joints de grains est un mécanisme supposé majeur pour les matériaux nanocristallins [van Swygenhoven *et al.*, 1999; Mc Fadden *et al.*, 2000]. Il dépend aussi de la diffusion et de la taille des grains avec les mêmes exposants que dans l'équation (1.8). Ce mode de déformation induit des comportements mécaniques dits superplastiques à des températures relativement basses (*e.g.*, allongement à rupture de l'ordre de 300% à 350°C [Mc Fadden *et al.*, 2000] à comparer avec les quelques % à température ambiante de la figure 1.10b). La dépendance de  $\dot{\varepsilon}^v$  avec  $\varnothing$  décrite par l'équation (1.8) conduit à une loi de Hall-Petch inverse [Schjøtz

*et al.*, 1998; Wang *et al.*, 1997b; Kim *et al.*, 2000]. L'ensemble de ces effets de la taille des grains sur les modes de déformation du nickel nanocristallin est consigné sur la figure 1.15. La taille de grains semble aussi jouer un rôle dans le comportement élastique des matériaux nanocristallins comme nous l'avons déjà noté au paragraphe 1.1.3. Nous verrons, enfin, au chapitre 2 que la taille des grains semble corrélée avec la vitesse de propagation des fissures en fatigue pour le nickel électrodéposé.



**Figure 1.15** – Effet de la taille de grains sur les domaines du diagramme de déformation du nickel. Les traits continus correspondent au nickel pur (taille de grains de  $32\mu\text{m}$ ) et ceux en pointillés à diverses tailles de grains, spécifiées sur les courbes, pour une vitesse de déformation de  $10^{-10}/\text{s}$ .  $\mu$  correspond au module de cisaillement,  $T_f$  à la température de fusion du nickel pur,  $D_j$  le coefficient de diffusion aux joints de grains et  $D_v$  celui en volume. Diagramme reproduit d'après Wang *et al.* [1997b].

De même la densité de dislocations conditionne l'érouissage du matériau et donc sa réponse plastique monotone ou cyclique [François *et al.*, 1995]. Elle intervient, par exemple, dans l'expression de la cission critique de Taylor nécessaire au glissement d'une dislocation au sein d'une forêt de dislocations fixes de densité  $\rho$

$$\tau_c = \alpha \mu b \sqrt{\rho}, \quad (1.9)$$

avec  $\alpha$  un coefficient compris entre  $1/3$  et  $1/4$  [François *et al.*, 1995] qui dépend des interactions entre systèmes de glissement [Franciosi *et al.*, 1980],  $\mu$  le module de cisaillement et  $b$  la norme du vecteur de Burgers (*e.g.*,  $0,25\text{nm}$  pour le nickel). La densité de dislocations intervient de même dans la relation d'Orowan entre la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et la densité de dislocation mobile  $\rho_m$  pour un monocristal [François *et al.*, 1995]

5. Site internet – [neon.mems.cmu.edu/rollett/rollett.html](http://neon.mems.cmu.edu/rollett/rollett.html)

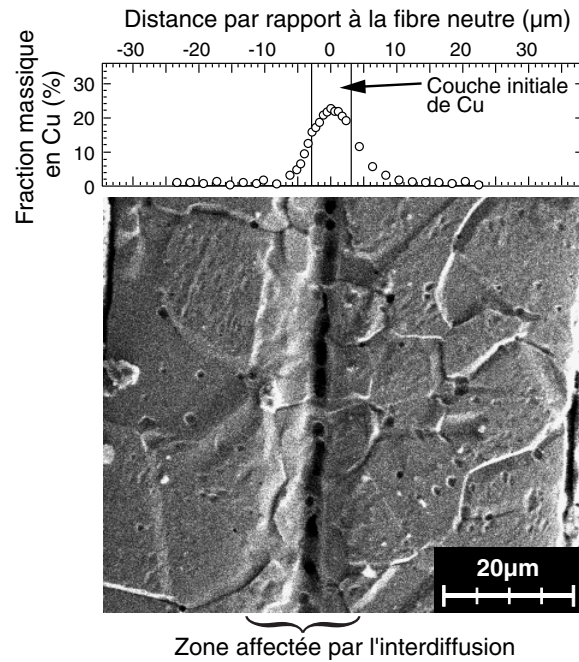
$$\dot{\gamma} = \rho_m b v, \quad (1.10)$$

avec  $v$  la vitesse de glissement des dislocations. Le comportement élastique peut dépendre de la texture du matériau puisque les modules d'élasticité du monocristal de nickel varient de 136GPa dans la direction  $\langle 100 \rangle$  à 303GPa pour la direction  $\langle 111 \rangle$  [Hemker *et al.*, 2001]. La texture influence aussi le comportement plastique en modifiant l'orientation des systèmes de glissement des dislocations, qui sont essentiellement planaires pour le nickel et le cuivre (plans denses  $\{111\}$  à température ambiante pour ces matériaux cubiques à faces centrées), par rapport à la sollicitation mécanique. La plasticité est conditionnée par la cission critique sur cette famille de plans fonction de l'orientation de ceux-ci par rapport aux chargements (*i.e.*, facteur de Schmid [François *et al.*, 1995]). Il est important de noter ici que la taille des grains et la texture peuvent être des paramètres importants pour décrire le comportement macroscopique du matériau. Certaines techniques d'homogénéisation reposent sur une hypothèse d'un motif élémentaire de petite taille par rapport à une longueur représentative de la structure (*e.g.*, l'épaisseur des couches dans notre cas) et des gradients de chargement. Si ces conditions ne sont pas réunies, les effets de bords doivent être pris en compte et des modèles plus élaborés utilisés. Enfin, la distribution aléatoire du(des) motif(s) d'homogénéisation peut aussi devenir non négligeable (*e.g.*, homogénéisation de la conductivité thermique [Jeulin, 1998]).

#### 1.2.2.4 Couplages entre la diffusion et la cristallisation

Enfin, des couplages existent entre la diffusion et la cristallisation car ces mécanismes reposent tous deux sur des sauts atomiques *via* des lacunes [Philibert, 1991; Humphreys *et al.*, 1996]. La croissance de grains induit des mouvements de leurs joints qui modifient la profondeur de pénétration des espèces diffusantes [Köppers *et al.*, 1994]. L'effet de ce déplacement a été traité dans le cas de la diffusion dans un joint de grain [Mishin *et al.*, 1992] et étendu au cas simplifié d'un polycristal contenant une certaine fraction de joints se déplaçant [Mishin *et al.*, 1997]. Ne pas prendre en compte cet effet conduit à sous-estimer le coefficient de diffusion aux joints de grains (chapitre 3) d'un facteur  $V t / 2\sqrt{D} t$  avec  $V$  la vitesse des joints de grains (supposée uniforme et constante),  $t$  le temps de diffusion et  $D$  le coefficient de diffusion moyen en volume. Au cours de la croissance des grains, le régime de diffusion [Mishin *et al.*, 1995, 1997] va évoluer suivant la valeur du rapport entre le coefficient de diffusion en volume et celui aux joints de grains. La densité de dislocations (et les sous-joints de grains) peut modifier la diffusion volumique apparente en créant des court-circuits de diffusion dans le volume [Philibert, 1991] pour aller jusqu'à créer un régime de diffusion spécifique si leur densité est importante [Klinger *et al.*, 1999]. Enfin la texture peut influencer la diffusion aux joints de grains *via* la distribution angulaire de désorientation des joints [Philibert, 1991; Humphreys *et al.*, 1996].

Inversement la diffusion peut modifier ou influencer la taille des grains et leur distribution comme cela a été constaté sur un soufflet électrodéposé recuit (figure 1.16) : la croissance de grains a été réduite dans la zone affectée par l'interdiffusion. Divers mécanismes de cristallisation induite par la diffusion sont actuellement étudiés comme la diffusion induisant des mouvements de joints de grains (*i.e.*, DIGM pour *Diffusion-Induced Grain Migration* [Philibert, 1991; Mishin *et al.*, 1997; Rabkin *et al.*, 2000; Brener *et al.*, 2002]) et la diffusion induisant de la recristallisation (*i.e.*, DIR pour *Diffusion-Induced Recrystallization* [Chae *et al.*, 1996; Yamamoto *et al.*, 2001, 2002]).



**Figure 1.16** – Fraction massique en cuivre mesurée par EDS (*cf.* chapitre 3) sur un soufflet après un traitement thermique complexe avec un palier à 780°C pendant 10 minutes (*cf.* partie 3.3.1.1). Micrographie MEB, après attaque chimique, de la section droite du soufflet correspondante : mise en évidence de la croissance importante des grains (*cf.* figure 1.1b) et de son interaction (ou couplage) avec l'interdiffusion.

### 1.2.3 Bilan sur les couplages dans le dispositif

La vue générale des couplages principaux qui sont à même d'intervenir dans le vieillissement des soufflets montre l'extrême complexité du problème et il semble difficile de tous les traiter (numériquement ou expérimentalement [Cailletaud *et al.*, 2002]). Seuls les couplages les plus importants doivent être traités (*e.g.*, les conditions thermiques d'utilisation des soufflets ou des essais sont tels que l'effet Soret peut être négligé). Dans le cas présent, les couplages les plus critiques (associés à des modes de vieillissement dont les cinétiques sont les plus rapides avec une probabilité d'occurrence importante dans l'utilisation du soufflet) sont l'effet de la diffusion et de la cristallisation sur le comportement élasto-plastique et la possibilité d'apparition de fissures par sollicitation mécanique cyclique. Il faut néanmoins bien garder en mémoire les autres couplages. L'effet du gradient des contraintes développées par l'effet Kirkendall sur la diffusion pourrait, par exemple, être important pour l'utilisation du soufflet à température ambiante. Les mécanismes de relaxation des contraintes sont alors beaucoup plus lents qu'au cours d'un essai classique de diffusion en température. On doit surtout tenir compte du schéma global des couplages lors de la conception d'essais accélérés (*e.g.*, par élévation de température) : s'ils peuvent être négligeables à température ambiante, leur énergie d'activation peut les rendre importants voire prépondérants à température plus élevée. L'un des exemples les plus représentatifs dans notre cas correspond aux couplages entre diffusion et cristallisation qui sont *a priori* faibles à température ambiante mais clairement activés dès 300°C (figure 1.16, [Klement *et al.*, 1995]).

## 1.3 Conclusions

Ce chapitre permet de mettre en place le problème de vieillissement auquel cette thèse va tenter d'apporter les premiers éléments de réponse. Le soufflet qui sert de support à l'étude a été caractérisé dans son état initial de référence. Son mode d'obtention par galvanoplastie lui confère un état microstructural particulier. Le nickel est composé de grains nanocristallins disposés suivant une texture de fibre qui engendre des propriétés mécaniques atypiques. Cet état initial peut évoluer au cours du temps sous l'effet de différentes énergies disponibles aussi bien externes qu'au sein du matériau. Trois modes de vieillissement principaux ont été identifiés et ils vont constituer les trois chapitres suivants. Le vieillissement du soufflet vis-à-vis de la perte d'étanchéité par fissuration est évalué par la détermination de sa tenue à la fatigue dans le chapitre 2. Elle a nécessité la conception, la réalisation et la validation d'un montage spécifique de fatigue à grand nombre de cycles. Celui-ci permet d'obtenir à la fois des informations sur la tenue à la fatigue et une loi de propagation de fissures pour le nickel électrodéposé. Le vieillissement par diffusion est ensuite traité dans le chapitre 3. Une méthode expérimentale originale basée sur une microsonde EDS a été mise au point afin de déterminer les coefficients de diffusion du couple Ni/Cu électrodéposé. Ils permettront d'obtenir l'évolution de la raideur du soufflet au cours du temps suite à l'obtention de celle du module d'élasticité microscopique à l'aide d'une technique d'homogénéisation adaptée. Enfin, le vieillissement par cristallisation est initié dans le chapitre 4. Les évolutions pour le nickel de la texture et de la taille de grains sont déterminées à différents temps de vieillissement ou pour différents recuits. Elles permettent d'obtenir des informations sur les mécanismes de cristallisation et une première évaluation de l'évolution du module d'élasticité et du comportement plastique qui en découlent. Les conséquences de ces premiers résultats sur les modifications de la raideur du soufflet au cours du temps sont évaluées.

# Vieillessement par sollicitations mécaniques cycliques

### Sommaire

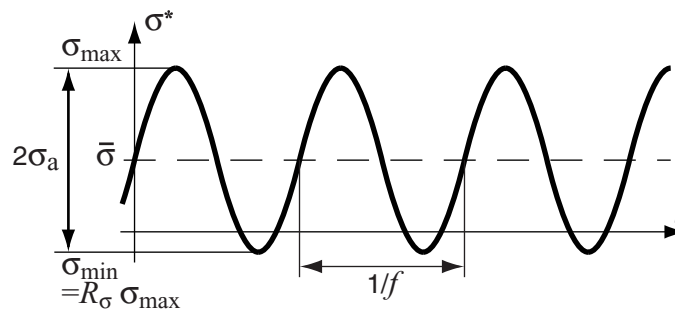
---

<b>2.1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>34</b>
<b>2.2</b>	<b>Mise au point d'un essai de fatigue à grand nombre de cycles sur soufflets</b> . . . . .	<b>35</b>
2.2.1	Conception et réalisation . . . . .	35
2.2.2	Validations et mise en place du montage . . . . .	44
2.2.3	Démarche expérimentale sur soufflets . . . . .	48
<b>2.3</b>	<b>Tenue à la fatigue des soufflets</b> . . . . .	<b>54</b>
2.3.1	Loi de propagation de fissure . . . . .	54
2.3.2	Courbe de Woehler en étanchéité . . . . .	62
<b>2.4</b>	<b>Conclusions : fiabilité en étanchéité</b> . . . . .	<b>67</b>

---

## 2.1 Introduction

Ce chapitre a pour objet d'estimer les paramètres nécessaires à l'évaluation de la probabilité de défaillance des soufflets par perte d'étanchéité. Le mécanisme de vieillissement le plus probable (ou en tout cas avec la cinétique supposée la plus rapide, *cf.* paragraphe 1.2.2) est celui qui est dû à l'amorçage et à la propagation de fissures par sollicitations mécaniques cycliques (vibrations de l'environnement extérieur du composant). Nous nous intéressons plus particulièrement à la tenue en fatigue du nickel électrodéposé dans le domaine proche de la fatigue à grand nombre de cycles (*i.e.*, endurance avec  $N > 10^7$ ) qui est, à notre connaissance, très peu documentée dans la littérature pour ce type de matériau. L'étude se limite au cas d'un chargement à amplitude constante  $\sigma_a$  de valeur moyenne  $\sigma_m$  à une fréquence  $f$  (figure 2.1) d'une contrainte équivalente  $\sigma^*$  qui sera définie en accord avec le mode de ruine principal du matériau qui conduit à la perte d'étanchéité.



**Figure 2.1** – Définition d'un cycle de fatigue en fonction d'une contrainte équivalente adéquate  $\sigma^*$  d'amplitude  $\sigma_a$ , de valeur moyenne  $\bar{\sigma}$  et de fréquence  $f$ . Le rapport de charge  $R_{\sigma}$  est égal au rapport de la contrainte minimale  $\sigma_{\min}$  sur la contrainte maximale  $\sigma_{\max}$  au cours d'un cycle.

La difficulté majeure de cette partie repose sur l'élaboration d'un essai de fatigue pour des composants de faibles raideurs. Les deux premiers paragraphes sont consacrés à la conception, à la mise en place et à la validation d'un montage de fatigue spécifique sur des soufflets. Le nombre de cycles nécessaire pour que les soufflets perdent leur étanchéité à une amplitude de déplacement imposée est ainsi déterminé. L'essai permet de plus d'estimer une loi de propagation de fissure pour le nickel électrodéposé dans le cas de la géométrie du soufflet. Ceci permet de démontrer que l'évaluation du risque de perte d'étanchéité par sollicitations cycliques repose principalement sur un problème d'amorçage des fissures. Une contrainte équivalente adéquate pour la tenue en étanchéité des soufflets en fatigue est choisie en accord avec les mécanismes d'amorçage. Celle-ci permet de traduire les essais à déplacement imposé en un chargement en contrainte équivalente. Les résultats des essais de fatigue sont par nature très dispersés. C'est pourquoi une approche probabiliste est utilisée afin de traiter les résultats en terme de tenue à l'étanchéité des soufflets en fonction du nombre de cycles pour un chargement donné. Ces résultats permettront, par la suite, d'estimer la probabilité de défaillance en étanchéité de soufflets pour une géométrie et un spectre de chargement donnés.

## 2.2 Mise au point d'un essai de fatigue à grand nombre de cycles sur soufflets

### 2.2.1 Conception et réalisation

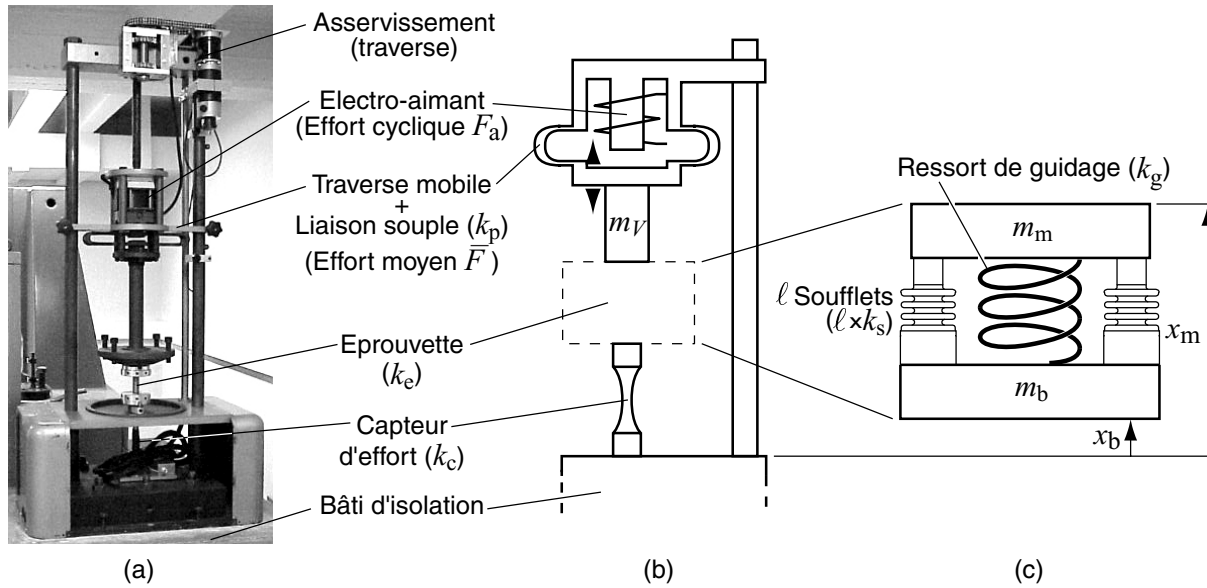
#### 2.2.1.1 Principe de l'essai

L'objectif est de réaliser des essais de fatigue à grand nombre de cycles sur des soufflets dans leur environnement d'utilisation (*i.e.*, soudés sur des supports en acier A304L(N)). Ceci permet de tester à la fois la tenue à la fatigue du nickel électrodéposé à l'état initial et celle du nickel dans les zones affectées thermiquement par les soudures (*cf.* figure 1.3). Nous ne possédions pas d'éprouvette "standard" pour réaliser des essais plus conventionnels. Ces éprouvettes nécessitent généralement l'utilisation de technique de lithographie dite LIGA que nous ne possédons pas. Enfin, le critère de tenue à la fatigue vis-à-vis de l'étude de vieillissement correspond à la garantie de l'étanchéité des soufflets. Les éprouvettes classiques ne permettent pas, contrairement aux soufflets, d'apprécier facilement l'étanchéité du matériau. Les difficultés majeures pour la réalisation de l'essai sont la faible raideur des soufflets (effort faible et déplacement important, *cf.* figure 1.12), le nombre important de cycles pour approcher la tenue à l'endurance (*i.e.*,  $N \sim 10^6/10^7$  cycles) et l'aspect probabiliste de la réponse des matériaux à la fatigue associé à l'incertitude sur l'état de contraintes dans le composant (effet de structure). Afin de réduire la durée des essais et d'utiliser des machines conventionnelles de fatigue à grand nombre de cycles dites résonantes, un montage spécifique permettant de tester simultanément plusieurs éprouvettes de faible raideur dans une machine de fatigue (pulsateur) a été réalisé. Un schéma de principe de ce montage est donné sur la figure 2.2c.

Le principe repose sur la mise en parallèle de  $\ell$  soufflets, de raideur (moyenne)  $k_s$ , avec un élément de raideur  $k_g$  tel que cette dernière soit très importante par rapport à  $\ell k_s$ . Ainsi, la réponse (dynamique) de l'ensemble est principalement contrôlée par cet élément qui peut être adapté par construction au pulsateur (*i.e.*, en particulier à sa capacité en effort). L'essai s'effectuant directement sur les soufflets, il est nécessaire de contrôler les déplacements le plus précisément possible afin de pouvoir estimer au mieux l'état de contrainte local en tout point du soufflet. L'ensemble de ces deux critères (effort et précision en déplacement) peut être réalisé à l'aide d'une liaison souple (ressort de guidage) qui présente, de plus, l'avantage de ne pas avoir (ou peu) de pièces en contact glissantes les unes sur les autres. Le frottement au sein d'une liaison pour une machine d'essai de fatigue à grand nombre de cycles est effectivement très pénalisant pour sa durée de vie. Il est important de noter que la première fréquence propre en traction/compression des soufflets retenus pour ces essais est de l'ordre de 5kHz.

Le montage est installé dans une machine de fatigue résonante dite *Vibrofore* AM-SLER de type 2 HFP 421 (figure 2.2a). Celle-ci permet d'effectuer des essais de fatigue sur éprouvette normalisée (*i.e.*, cylindrique) pour des fréquences théoriquement comprises entre 35 et 240Hz avec un asservissement en effort (amplitude d'effort maximale de 10kN et effort moyen maximal de 10kN avec une incertitude inférieure au %). L'amplitude maximale des déplacements autorisée est de l'ordre de 0,6mm. Son fonctionnement est fondé sur la mise en résonance d'un système masses/ressorts (figures 2.2b) composé (dans le cas général) d'une masse ajustable  $m_V$ , de l'éprouvette de masse négligeable et de raideur

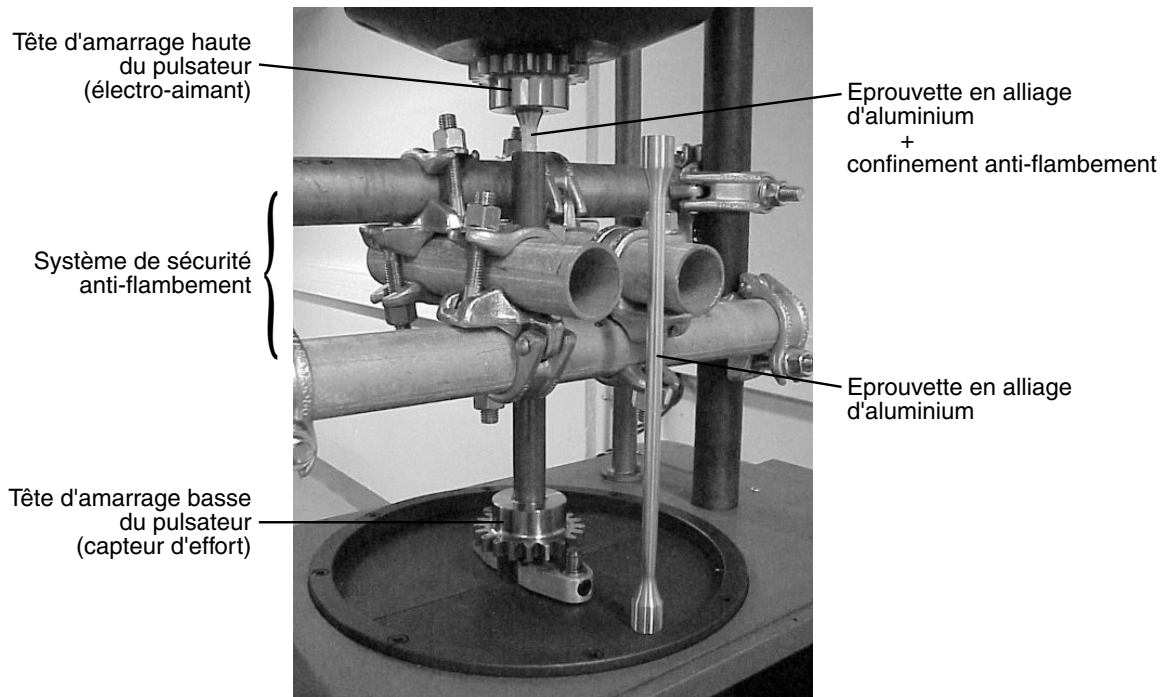




**Figure 2.2** – a) Vue globale du pulsateur *Vibrophore* AMSLER de capacité 20kN. b) Schéma et principe de fonctionnement du pulsateur qui entretient la résonance de l'ensemble masse mobile  $m_V$  (réglable) et éprouvette d'essai de raideur  $k_e$  à l'aide d'un électro-aimant. Celui-ci permet de contrôler l'amplitude  $F_a$  de la sollicitation cyclique en effort. Une liaison souple de raideur  $k_p$  montée en parallèle par rapport à l'éprouvette permet d'installer un effort moyen  $\bar{F}$  en plus de la sollicitation cyclique à l'aide de l'asservissement en déplacement de la traverse mobile. Le pied de l'éprouvette est relié à un capteur d'effort de raideur  $k_c$ . L'ensemble est monté sur un bâti d'isolation. En fonctionnement *standard* :  $k_e \sim k_c \gg k_p$  et la masse de l'éprouvette est négligeable devant  $m_V$ . c) Schéma de principe du montage d'essai des soufflets en fatigue. Mise en parallèle de  $\ell$  soufflets de raideur  $k_s$  avec un ressort de guidage (raideur  $k_g \gg \ell k_s$ ) à l'aide d'une pièce mobile de masse  $m_m$  et d'un bâti "fixe" de masse  $m_b$ .

$k_e$ , du capteur d'effort de masse négligeable et de raideur  $k_c$  et de la liaison souple de raideur (négligeable)  $k_p$ . Le bâti d'isolation du pulsateur, constitué d'un massif en béton d'environ 2 tonnes et de plots d'isolation vibratoire, n'est pas pris en compte dans cette analyse. La résonance est initiée et entretenue à l'aide d'un électro-aimant dont la fréquence d'excitation est mise en phase avec la fréquence de résonance  $f = \sqrt{k'/m_V}/2\pi$  avec  $k'^{-1} = k_e^{-1} + k_c^{-1}$  réalisant ainsi une auto-oscillation qui est auto-stable. Un asservissement du gain de la boucle alimentant l'électro-aimant est par contre nécessaire afin d'assurer la stabilité de l'amplitude en effort  $F_a$ . L'effort moyen  $\bar{F}$  est installé à l'aide de la déformation de la liaison souple ( $\sim$  liaison rotule) au niveau de l'électro-aimant. Sa déformation est contrôlée par l'asservissement en déplacement de la traverse mobile qui supporte l'électro-aimant.

Nous avons dans un premier temps vérifié la possibilité d'atteindre une amplitude de déplacement de l'ordre de 0,5mm pour la charge maximale de la machine. Ceci permet en effet de réaliser un montage avec la raideur  $k_g$  la plus grande possible et ainsi d'atteindre une fréquence d'essai élevée. L'amplitude de déplacement correspond à celle calculée, par le fabricant des soufflets choisis pour ces essais, pour atteindre une durée de vie en fatigue de l'ordre de  $10^4$  cycles. Une éprouvette cylindrique en alliage d'aluminium 7075-T6 (module d'élasticité de 72GPa et limite d'endurance élevée, *i.e.*, environ



**Figure 2.3** – Vérification des capacités du pulsateur en effort et en déplacement à l'aide d'une éprouvette en alliage d'aluminium équipée d'un confinement anti-flambement.

160MPa) très élancée (*cf.* figure 2.3) a été réalisée. Celle-ci permet d'atteindre l'amplitude de déplacement maximale à la charge maximale de la machines dans des conditions d'encombrement axial maximal et sans dissiper (trop) d'énergie (*e.g.*, par viscosité). La charge limite d'Euler pour cette éprouvette montée dans le pulsateur est comprise entre 6,3kN (liaison rotule) et 25,2kN (liaison encastrement). Les liaisons réelles au niveau du pulsateur étant relativement souples et leur raideur réelle difficile à évaluer, un confinement de l'éprouvette (*cf.* figure 2.3) a été réalisé afin d'augmenter la charge critique d'Euler de l'ensemble. Celui-ci consiste à teflonner l'éprouvette avant de l'insérer dans un tube en acier et de couler une résine dans l'espace compris entre celui-ci et l'éprouvette. Celle-ci est ainsi libre de se déformer en traction/compression (avec peu de frottement malgré l'effet Poisson) tout en diminuant tout risque de flambement (radial).

Cette vérification étant effectuée, un montage spécifique a été réalisé (*cf.* figure 2.4). Le bâti du montage (en gris clair sur le plan, de masse  $m_b$ ) est composé d'une embase qui est fixée au capteur d'effort du pulsateur, de quatre colonnes permettant d'effectuer la liaison entre l'embase et les différentes parties fixes du montage, de pinces (dites extérieures) qui constituent une partie de la liaison souple (de raideur  $k_g$ ) et d'un plateau supérieur qui sert de support aux éprouvettes à tester. L'ensemble mobile (en gris foncé sur le plan, de masse  $m_m$ ) est constitué d'un axe relié à l'électro-aimant du pulsateur, de pinces (dites intérieures) qui constituent une partie de la liaison souple et d'un plateau inférieur sur lequel est fixé l'extrémité de l'éprouvette à tester. Ce montage est entièrement axysymétrique afin d'assurer une sollicitation (quasi)identique pour tous les soufflets montés dans le dispositif. La liaison souple entre les parties fixe et mobile du montage est divisée en deux sous-ensembles équivalents disposés aux deux extrémités du dispositif afin d'améliorer la précision du guidage et sa stabilité.

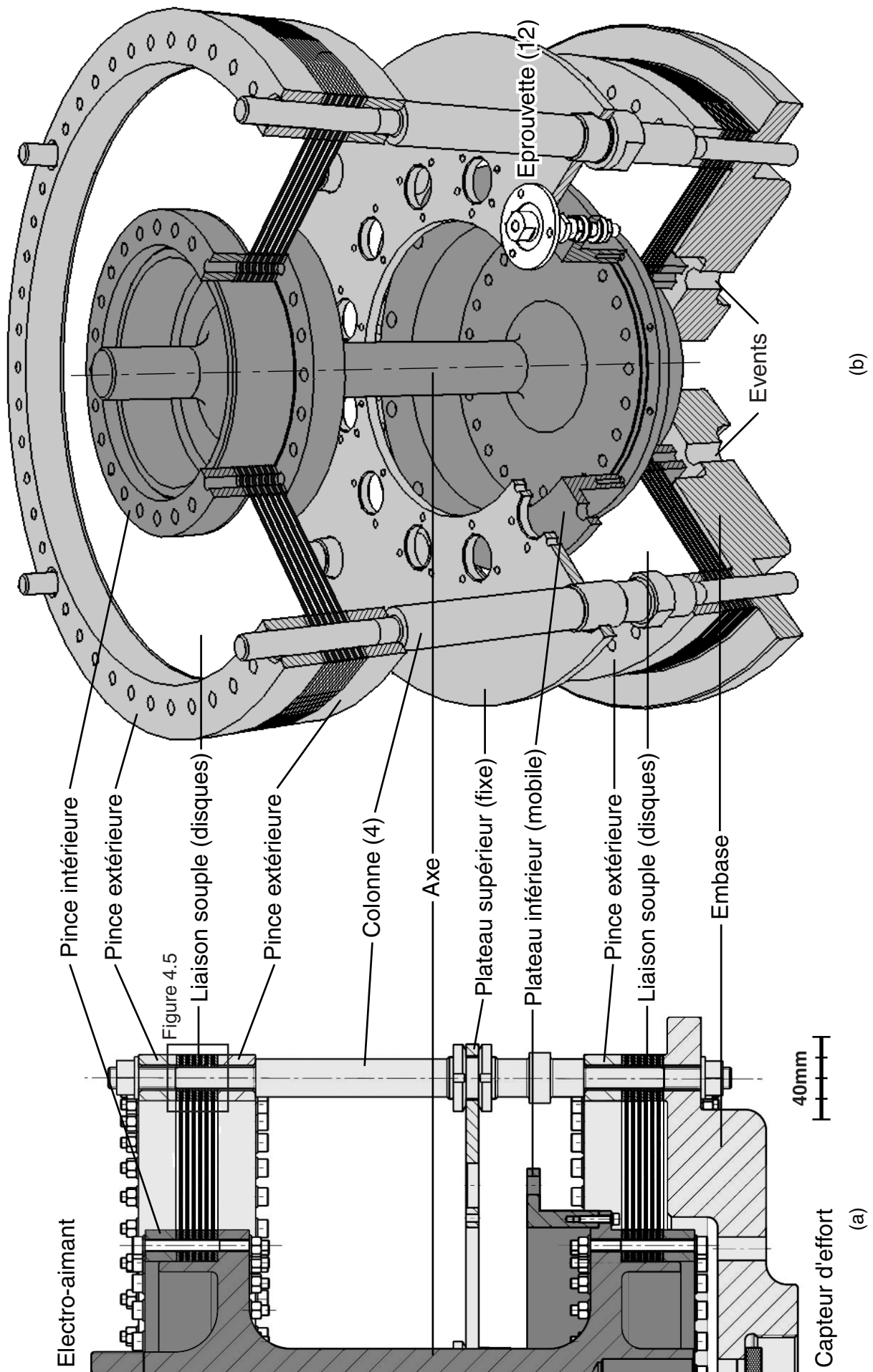
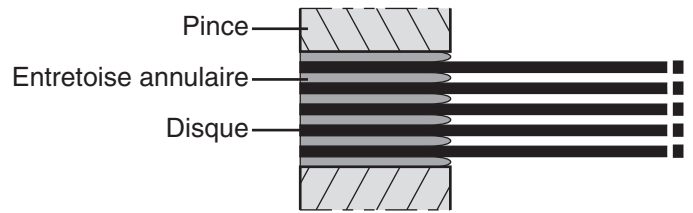
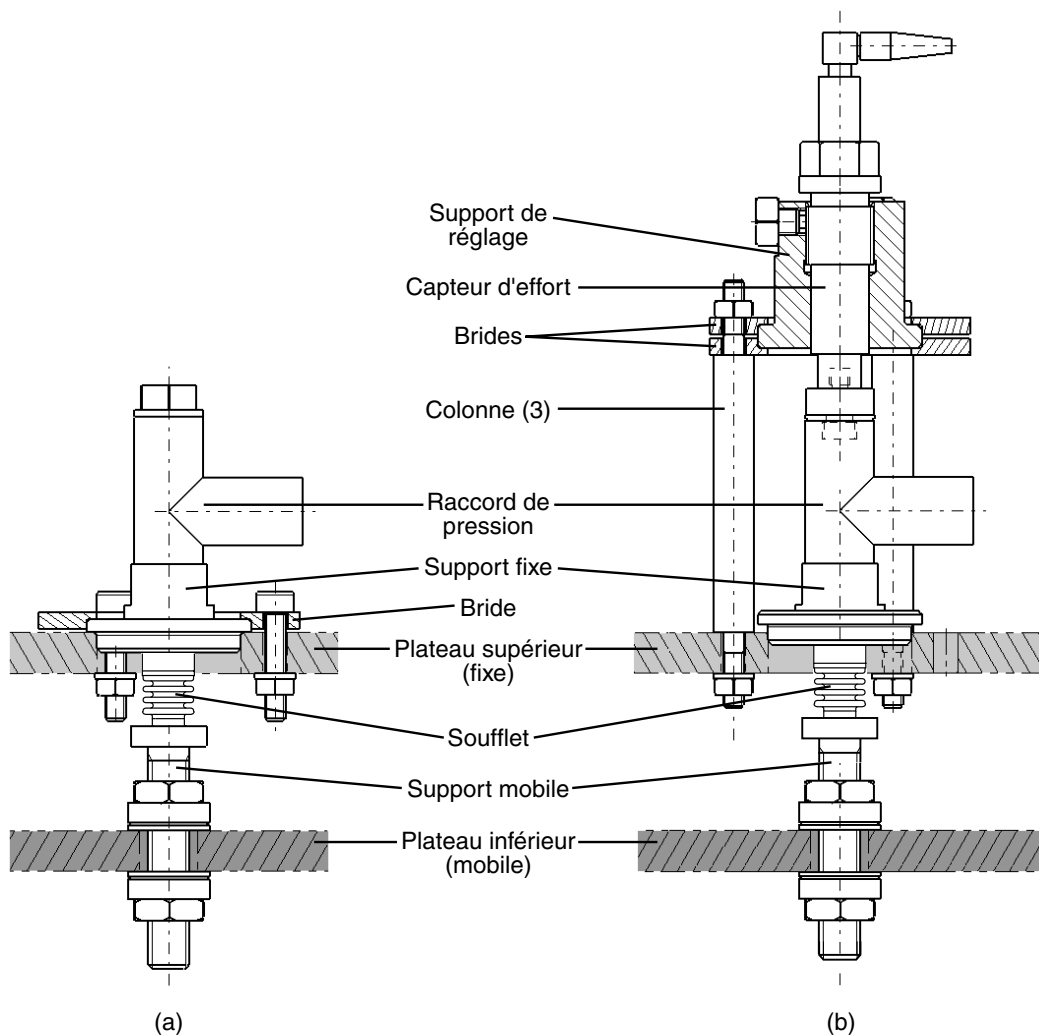


Figure 2.4 – Plan général et descriptif du montage spécifique pour les essais de fatigue à grand nombre de cycles sur soufflets: a) Demi-vue bidimensionnelle. b) Vue écorchée du montage avec une éprouvette montée dans l'un des douze emplacements d'essais.



**Figure 2.5** – Vue schématique du montage de la liaison souple au niveau des pinces (intérieures ou extérieures, cf. figures 2.4a et b). Les disques réalisant la liaison souple sont séparés par des entretoises annulaires recouvertes d'un dépôt de polymère chargé en bisulfure de molybdène permettant de diminuer l'usure de contact par *fretting*. Ces entretoises permettent de plus d'éviter le contact entre les disques. L'ensemble est mis en charge à l'aide de pinces serrées entre elles par des vis.



**Figure 2.6** – Plans de montage des soufflets entre les plateaux supérieur et inférieur du dispositif (cf. figure 2.4b). a) Montage simple avec prise de pression uniquement. b) Montage avec un capteur d'effort permettant de mesurer l'évolution de la raideur du soufflet au cours du temps en plus de la prise de pression.

Le détail de l'un de ces sous-ensembles est schématisé sur la figure 2.5. Il est composé d'un empilement de disques séparés par des entretoises annulaires. La zone de contact entre ces entretoises et les disques subit un fort cisaillement à ses extrémités. Celui-ci peut être à l'origine d'un phénomène d'usure par corrosion sous contrainte, *i.e.*, *fretting* [Waterhouse, 1972; Giannakopoulos *et al.*, 1998]. Cette usure est limitée à l'aide d'un dépôt de polymère chargé en bisulfure de molybdène sur les entretoises qui améliore les conditions de (micro)frottement tout en protégeant les disques de la corrosion. Les bords de ces entretoises sont de plus arrondis afin de limiter les concentrations de contraintes. Chaque sous-ensemble est maintenu par des pinces et un ensemble important de vis qui permet d'assurer une pression de contact quasi-uniforme entre les entretoises et les disques et ainsi d'équilibrer l'usure sur toutes les surfaces de contact.

Les figures 2.6a et b représentent respectivement le plan de montage simple et avec un capteur d'effort d'un soufflet dans le dispositif. Le soufflet à tester est relié au dispositif à l'aide de deux supports en acier A304L(N). Ses supports sont fixés sur les plateaux inférieur et supérieur à l'aide d'une bride et de deux écrous équipés de rondelles à portée sphérique. Cette disposition permet de limiter les déformations du soufflet au cours du montage (*cf.* paragraphe 2.2.3). Le critère d'arrêt de l'essai de fatigue étant la perte d'étanchéité, une détection de fuite est effectuée à l'aide d'un pressostat. Les soufflets sont raccordés en parallèle sur le même circuit de pression à l'aide de raccords montés sur les supports supérieurs. L'ensemble est mis en faible surpression (*i.e.*, inférieure à 100kPa) avant le début de l'essai. Les fluctuations de pression dans le circuit au cours de l'essai sont assez faibles (de l'ordre de 50kPa avec 10 soufflets testés simultanément). L'essai s'arrête si un seuil de pression prédéfini (au moins inférieur à la pression initiale moins les variations de pression dues au cyclage) est atteint. La mesure simultanée de la raideur du soufflet est effectuée à l'aide d'un capteur d'effort de type piézoélectrique (de résolution de l'ordre du mN et de raideur très importante) monté en série sur le raccord de pression (figure 2.6b). Le capteur d'effort est maintenu sur le plateau à l'aide d'un support fixé sur trois colonnes par deux brides. Le corps du capteur d'effort étant de plus fileté ainsi que son support, il est possible de régler la hauteur du composant à tester par rapport au plateau sans induire de torsion dans ce dernier. L'originalité de ce montage est de permettre la mesure en direct de l'évolution de la réponse mécanique de l'un des composants testés en fonction du nombre de cycles alors que ce type d'information est souvent mal connu et difficile à obtenir pour des éprouvettes de faible raideur.

### 2.2.1.2 Dimensionnement

Les disques sont dimensionnés à l'aide d'un calcul en petites perturbations sous les hypothèses classiques des coques (*i.e.*, contraintes planes et schéma de déformation du premier ordre [Timoshenko, 1978]). Les éléments essentiels pour déterminer leurs dimensions sont l'encombrement maximal disponible dans le pulsateur (*i.e.*, diamètre hors tout d'environ 300mm), leur raideur qui doit être compatible avec l'effort maximal admissible par le pulsateur (*i.e.*, 10kN), leur tenue à la fatigue pour l'amplitude de déplacement recherchée (*i.e.*, 0,5mm) et leur premier mode propre de résonance dont la fréquence doit être très élevée par rapport aux fréquences admissibles par le pulsateur (*i.e.*, de l'ordre de 250Hz). Pour simplifier la fabrication, ceux-ci sont découpés dans des tôles laminées en acier Z 38 CDV 5 appelées tôles bleues. Enfin, le nombre de disques doit être suffisamment important afin de faciliter le réglage de la (première) fréquence propre du montage

(le réglage par variation de la masse  $m_V$  du pulsateur n'est pas possible dans notre cas). Chacun de ces disques est modélisé par une coque élastique isotrope axisymétrique de rayon intérieur  $R_i$  et extérieur  $R_e$ , d'épaisseur  $e$ , de module d'élasticité  $E$  et de coefficient de Poisson  $\nu$ . Les lisières de celle-ci sont supposées encastrées (*cf.* figure 2.5). La lisière extérieure est supposée fixe et un effort axial  $F$  est appliqué sur la lisière intérieure. On note  $u$  le déplacement axial induit par cette effort. La raideur  $k = F/u$  d'un disque s'exprime alors par [Timoshenko, 1978]

$$k = \frac{\pi E e^3}{12(1 - \nu^2) R_e^2} \left[ \frac{\varrho^2 - 1}{16\varrho^2} - \frac{\ln^2 \varrho}{4(\varrho^2 - 1)} \right]^{-1}, \quad (2.1)$$

avec  $\varrho = R_e/R_i > 1$ . Le dimensionnement à la fatigue s'effectue avec un critère sur la contrainte principale maximale sur un cycle de chargement (dimensionnement par rapport à la propagation de fissure). Celle-ci est égale à la contrainte radiale  $\sigma_{rr}$  sur l'une des surfaces du disque au niveau de la lisière intérieure, ainsi [Timoshenko, 1978]

$$\max \sigma_I(u) = \frac{E e}{8(1 - \nu^2) R_e^2} \frac{2\varrho^2 \ln \varrho}{\varrho^2 - 1} \left[ \frac{\varrho^2 - 1}{16\varrho^2} - \frac{\ln^2 \varrho}{4(\varrho^2 - 1)} \right]^{-1} u. \quad (2.2)$$

Cette contrainte principale doit rester inférieure à la contrainte minimale d'endurance soit environ 200MPa pour ce type de tôle. L'équation (2.2) permet de montrer que plus la tôle est fine et plus la contrainte principale est faible pour un même déplacement  $u$ . Augmenter le nombre de disques pour une même raideur permet de diminuer l'épaisseur des tôles tout en offrant un nombre plus important de possibilités de réglage. Ce nombre de disques est limité par leur (première) fréquence propre (estimée numériquement) qui diminue avec l'épaisseur (*i.e.*, la raideur des disques diminue plus vite avec l'épaisseur, équation (2.1), que leur masse). Il est important de remarquer que la multiplication du nombre de disques permet aussi d'homogénéiser la réponse dynamique de l'ensemble. Les tôles laminées sont en effet généralement élastiques orthotropes. Répartir de façon aléatoire l'orientation angulaire de la direction de laminage de ces disques par rapport au montage permet globalement d'estomper cette anisotropie. Le rayon extérieur est fixé égal au maximum de l'encombrement pour faciliter le montage des éprouvettes dans le dispositif. Ceci permet aussi d'augmenter le nombre d'éprouvettes pouvant être testé simultanément. Ce rayon, l'épaisseur et le matériau des tôles étant fixés, les équations (2.1) et (2.2) montrent que  $k$  et  $\max \sigma_I(u)$  sont des fonctions décroissantes de  $\varrho$  et donc croissantes de  $R_i$ . Ainsi une valeur moyenne de  $\varrho$  permet d'obtenir un bon compromis entre raideur et contrainte principale. La combinaison de toutes ses constatations permet d'aboutir à l'utilisation d'une dizaine de disques d'épaisseur  $1,5(\pm 0,04)$ mm avec  $R_e = 130$ mm et  $R_i = 69$ mm. Ces rayons correspondent aux dimensions des pinces (*cf.* figures 2.4 et 2.5) qui imposent les déplacements aux lisières des disques. Les tolérances de fabrication de celles-ci et celle sur l'épaisseur des tôles laminées permettent d'obtenir une raideur théorique de  $2 \pm 0,26$ kN/mm par disque, une contrainte principale maximale de 175MPa pour un déplacement de 0,5mm et une fréquence de résonance légèrement supérieure à 1kHz. Le reste du montage est conçu de façon standard sans angles vifs afin de minimiser les concentrations de contraintes qui pourraient être nuisibles à sa tenue à la fatigue.

Il nous faut maintenant modéliser la réponse dynamique de l'ensemble du montage dans le pulsateur. Nous nous limiterons ici à une étude simplifiée dans laquelle les phé-

nomènes d'amortissement sont négligés ainsi que le bâti d'isolation du pulsateur et sa suspension, *i.e.*, ce bâti est supposé fixe et sert de référence (*cf.* figure 2.2c). La raideur de l'ensemble des soufflets est de plus négligée par rapport à celle du ressort de guidage. Cette hypothèse est valable puisque  $\ell k_s \approx 3 \cdot 10^{-3} k_g$ . Les mouvements sont supposés uniquement verticaux (problème unidimensionnel, voir le paragraphe 2.2.2). L'ensemble du montage spécifique et le pulsateur est modélisé par un ensemble à deux masses,  $m_b$  et  $(m_m + m_v)$ , et trois ressorts : deux en série,  $k_c$  et  $k_g$ , et le dernier en parallèle des deux premiers,  $k_p$  (*cf.* figures 2.2b et c). La masse  $(m_m + m_v)$  est soumise à l'effort de l'électro-aimant  $F(t)$ . Les positions axiales du bâti du montage (masse  $m_b$ ) et de sa partie mobile (masse  $m_m$ ) sont repérées par rapport au bâti d'isolation du pulsateur. Elles sont notées  $x_b$  et  $x_m$  respectivement. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à chacune des masses en mouvement permet d'écrire le système d'équations différentielles (par rapport au temps)

$$\underbrace{\begin{bmatrix} m_b & 0 \\ 0 & m_v + m_m \end{bmatrix}}_{\underline{\underline{M}}} \ddot{\underline{X}} + \underbrace{\begin{bmatrix} k_c + k_g & -k_g \\ k_p - k_g & k_g + k_p \end{bmatrix}}_{\underline{\underline{K}}} \underline{X} = \begin{bmatrix} 0 \\ F \end{bmatrix}, \quad (2.3)$$

avec  $\underline{X}$  le vecteur composé des positions  $[x_b, x_m]^t$ . Les pulsations propres,  $\omega$ , de ce système de masses et de ressorts sont les racines positives de l'équation  $\det(\underline{\underline{K}} - \omega^2 \underline{\underline{M}}) = 0$ , soit

$$(k_c + k_g - m_b \omega^2)[k_g + k_p - (m_v + m_m) \omega^2] + k_g(k_p - k_g) = 0. \quad (2.4)$$

Cette dernière équation possède deux racines positives dont l'expression est complexe et sans intérêt. La première fréquence propre est celle associée au mode propre  $x_b = \lambda x_m$  avec  $\lambda$  un coefficient positif. Ce mode est celui qui doit être excité par le pulsateur. Le second mode, de fréquence plus élevée (*i.e.*, dans notre cas  $\omega_2/\omega_1 \approx 3$ ), est celui associé au mode  $x_b = -\lambda' x_m$  et qui va perturber les mesures (*cf.* paragraphe 2.2.2). Celui-ci est absent pour un essai sur une éprouvette classique de fatigue pour laquelle  $m_b \approx 0$ . C'est pourquoi il est nécessaire de minimiser la masse du bâti du montage. Néanmoins, la tenue à la fatigue de cette pièce majeure impose une épaisseur minimale. De plus sa raideur doit être suffisamment grande pour éviter l'apparition d'autres modes propres. Enfin, l'inertie de ce bâti par rapport à la liaison avec le capteur d'effort du pulsateur doit être suffisante pour que les modes propres de rotation du montage par rapport à cette liaison ne soient pas excités par le pulsateur. Ainsi, la masse du bâti est malgré tout assez conséquente (de l'ordre de 30kg) mais telle que le mode propre de traction/compression dit parasite ait une fréquence suffisamment grande pour ne pas être excité par le pulsateur (*i.e.*, supérieure à 250Hz). Néanmoins, il faut noter que cette fréquence est proche d'une harmonique (*i.e.*, 3) de la fréquence de l'essai. Il est donc nécessaire de quantifier son effet sur l'essai.

Une dernière résonance doit être prise en compte. Elle provient de l'air compris entre le disque du bas et l'embase du montage. Des événements, ou trous d'évacuation, ont en effet été pratiqués dans cette dernière (*cf.* figure 2.4) afin de limiter les perturbations dues aux variations de ce volume d'air. L'ensemble formé du dernier disque mis en mouvement, du volume d'air clos et de l'air dans les événements constitue un système masse (l'air dans les événements)/ressort (le volume d'air emprisonné) appelé résonateur de Helmholtz. Le problème majeur posé par l'excitation de sa résonance est le niveau sonore important du montage. Ce résonateur de Helmholtz constitue en effet ce que l'on appelle plus communément un caisson de basses ou enceinte *bass-reflex*. Sa fréquence de résonance,  $f_H$  peut être

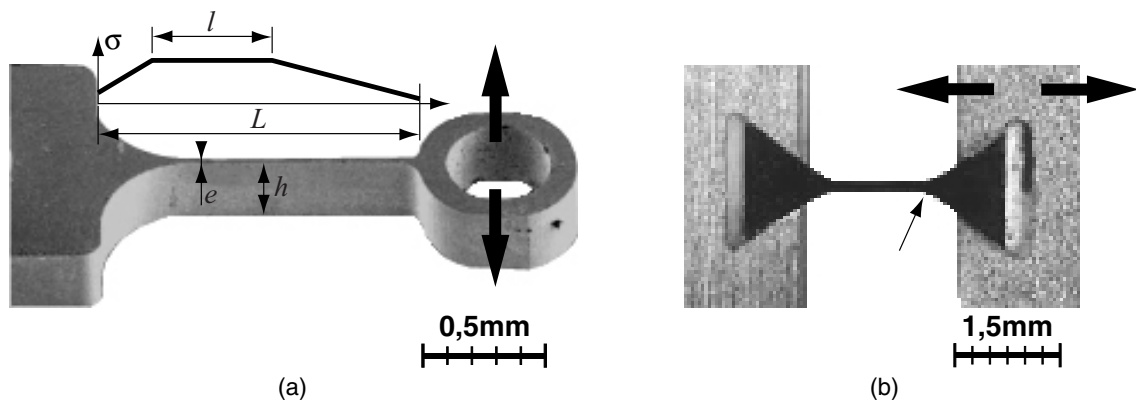
estimée à l'aide de la formule suivante, dans le système d'unité internationale, pour une transformation adiabatique de l'air à température ambiante<sup>1</sup>

$$f_H \approx 54 \sqrt{\frac{4\pi R^2}{v(l + 0,56\sqrt{\pi R})}}, \quad (2.5)$$

pour 4 événements de rayon  $R$  et de longueur  $l$ ,  $v$  correspond au volume de l'air emprisonné. La longueur des événements est fixée par l'épaisseur de l'embase. Cette équation permet alors d'estimer un ordre de grandeur du rayon des événements tel que la fréquence de résonance ne soit pas égale à une harmonique des fréquences propres "mécanique" du montage. Ceci permet de limiter le niveau sonore en cours d'essai (mesuré en pratique à environ 92dB).

### 2.2.1.3 Comparaison avec d'autres dispositifs de la littérature

La figure 2.7 présente deux exemples de dispositifs utilisés dans la littérature pour étudier la tenue à la fatigue de nickel électrodéposé. Les éprouvettes sont, dans les deux cas, obtenues par procédé lithographique LIGA. Ces dispositifs permettent "normalement" de solliciter simplement l'éprouvette et ainsi d'identifier directement le comportement du matériau. Ceci est vrai dans le cas de l'éprouvette de flexion de la figure 2.7a mais pas dans le cas de l'éprouvette de traction de la figure 2.7b. Cette dernière présente en effet une concentration de contrainte qui mène à la rupture en fatigue et rend plus difficile l'identification du comportement.



**Figure 2.7** – Exemples de montage de fatigue obtenu par procédé LIGA avec du nickel électrodéposé. Les flèches indiquent le type de sollicitation de fatigue. a) Éprouvette de flexion alternée ( $R_\sigma = -1$ ) avec une poutre à section variable permettant d'obtenir une contrainte maximale constante sur une longueur  $l \neq 0$  de l'éprouvette ( $\sim$ flexion 4 points). D'après Boyce *et al.* [2003]. b) Éprouvette de traction ( $R_\sigma = 0,1$ ). La petite flèche indique les zones de concentrations de contrainte qui conduisent malheureusement à la rupture en fatigue. D'après Cho *et al.* [2003].

Le montage d'essai décrit dans les paragraphes précédents présente l'inconvénient d'être, entre autres, encombrant et de réalisation *a priori* complexe. Néanmoins il repose sur des concepts simples. Il permet d'utiliser une machine d'essai classique adaptée à la fatigue et de tester directement l'étanchéité des soufflets dans leur environnement. De

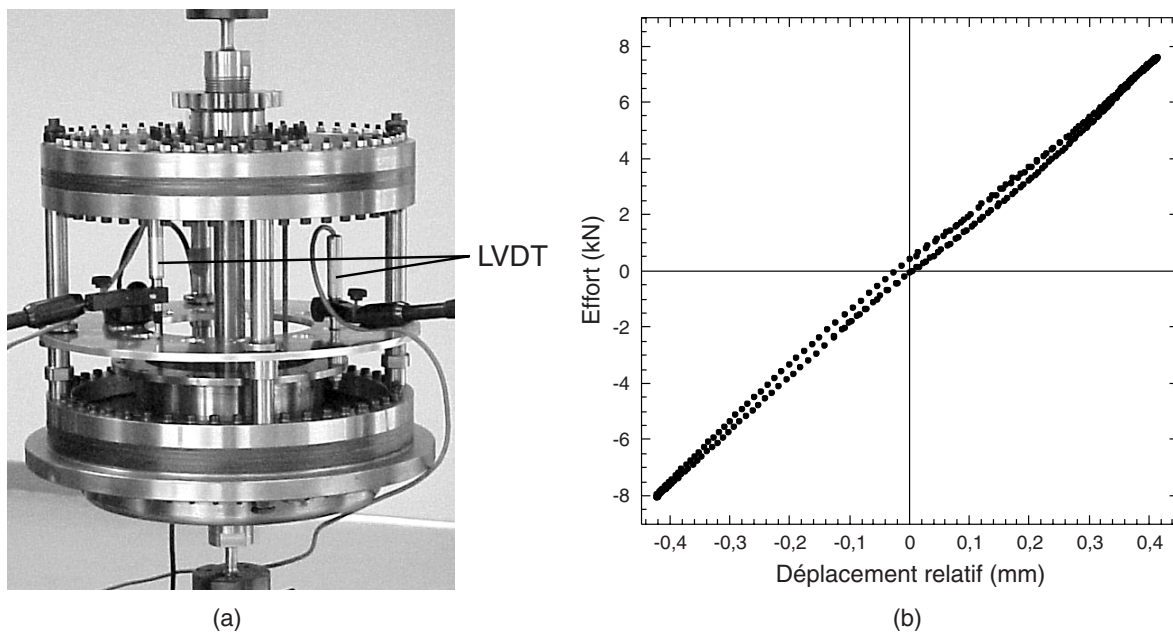
1. Site internet – [www.brouchier.com/livre/livre/node69.html](http://www.brouchier.com/livre/livre/node69.html)



plus, ce montage est utilisable pour tout type d'éprouvettes de faible raideur. Notons enfin que les fréquences des sollicitations utilisées ici sont suffisamment "faibles" pour ne pas induire de modification structurale globale du composant en cours d'essai. Un prototype du montage a été réalisé. Celui-ci a été testé et validé avant de réaliser les essais de fatigue sur soufflets.

### 2.2.2 Validations et mise en place du montage

La réponse mécanique du montage a tout d'abord été testée en statique dans une machine hydraulique classique de traction/compression (figure 2.8a). Le déplacement relatif entre les plateaux supérieur et inférieur est mesuré à l'aide de deux capteurs de déplacements de type *LVDT*. L'effort est mesuré à l'aide d'une cellule de 50kN. La réponse mécanique est donnée sur la figure 2.8b.



**Figure 2.8** – Validation statique du montage dans une machine hydraulique de traction/compression (Mesures B. Raka, X. Pinelli – LMT). a) Vue globale du montage au sein de la machine d'essai. Mesure du déplacement relatif entre les plateaux supérieur et inférieur de celui-ci (*cf.* figure 2.4) à l'aide de deux capteurs de déplacements (*i.e.*, LVDT). b) Réponse en effort du montage en fonction du déplacement relatif mesuré par les LVDT. Présence d'une non-linéarité structurale (effet de grands déplacements) et d'un hystérésis dû au (micro)frottement entre les disques et les entretoises (*cf.* figure 2.5).

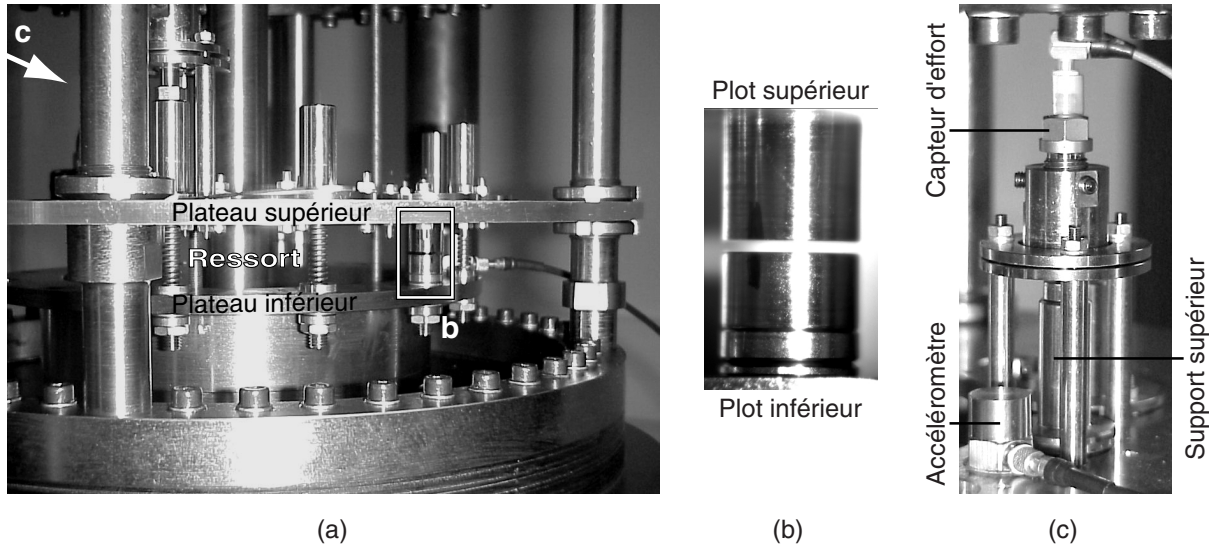
Une légère non-linéarité, semblable à celle observée pour les soufflets (*cf.* figure 1.12), est mise en évidence. Elle est due à un effet de structure, *i.e.*, la présence de grands déplacements. Une approximation polynômiale de degré trois de la réponse moyenne du montage permet de déterminer la raideur pour de faibles déplacements. Celle-ci est estimée à environ 17,1kN/mm pour un total de 10 disques, soit une raideur moyenne par disque de 1,71kN/mm. Cette valeur est en bon accord avec le calcul analytique de  $2 \pm 0,26$ kN/mm (équation (2.1)) d'autant plus que ce dernier suppose des encastresments parfaits des disques aux lisières (*cf.* figure 2.5). La réponse comporte, de plus, un faible

hystérésis suite au (micro)glissement des disques entre les entretoises.

Le montage spécifique répondant correctement en statique, il est ensuite monté au sein du *Vibrophore*. Ce dernier est normalement asservi en effort (*i.e.*, valeur moyenne avec le déplacement de la traverse et amplitude avec l'électro-aimant, *cf.* figure 2.2a). Dans notre cas un asservissement en amplitude de déplacement était nécessaire afin de faciliter et d'améliorer l'estimation des contraintes au sein des soufflets. Il repose simplement sur une boucle d'asservissement lente ajoutée à l'extérieur de la boucle d'amplitude d'effort (I. Launay – SERAM Bordeaux). Celle-ci consiste à corriger la consigne en effort à l'aide d'une action intégrale sur l'erreur entre la consigne d'amplitude de déplacement et celle mesurée au sein du montage avec un LVDT spécifique monté à la place d'une éprouvette (*e.g.*, soufflet) entre les plateaux supérieur et inférieur. Le comportement dynamique de l'ensemble du montage dans le pulsateur a été décrit analytiquement avec la recherche des fréquences propres de traction/compression (équation (2.4)). Les différentes raideurs du pulsateur ont été estimées en statique :  $k_c = 84\text{kN/mm}$  et  $k_p = 2,6\text{kN/mm}$ . La raideur du montage a été mesurée en statique sur la machine hydraulique pour 10 disques. Ce nombre de disques correspond théoriquement à la capacité maximale en effort du pulsateur pour une amplitude de déplacement de 0,5mm. Néanmoins, ce nombre conduit à une fréquence propre du montage dans le pulsateur (équation (2.4)) trop proche d'un multiple de la fréquence du réseau électrique (*i.e.*, 100,3Hz). Ceci peut induire des perturbations de l'asservissement difficilement maîtrisables. C'est pourquoi le nombre de disques a été réduit à 8 et  $k_g = 8 \times 1710\text{N/mm}$ . Les différentes masses du montage ont été mesurées en statique et la masse mobile du pulsateur  $m_V$  en dynamique :  $m_b = 33\text{kg}$ ,  $m_V = 32,5\text{kg}$  et  $m_m = 10\text{kg}$ . Ainsi la fréquence propre principale (*i.e.*, fréquence des essais de fatigue)  $f_e$  est de 93,05Hz et la seconde fréquence propre (parasite)  $f_p = 275,7\text{Hz}$  (équation (2.4)).

La première vérification consiste à mesurer les modes de vibration du montage avec un éclairage stroboscopique. Les liaisons avec le *Vibrophore* sont en effet comparables à des rotules souples de raideur assez faible et des modes parasites de rotation du montage sont possibles. Aucun mode de rotation global ni de déplacement transversal n'apparaît à cette échelle d'observation. La mesure des mouvements de la tête du montage à l'aide d'un accéléromètre unidimensionnel confirme cette constatation. Une mesure fine est alors effectuée au niveau de la partie utile du montage, *i.e.*, entre les plateaux supérieur et inférieur. Le plateau inférieur n'est en effet pas fixe du fait de la déformation du capteur d'effort (*cf.* les vecteurs propres de l'équation (2.4)). Sa déformation induit un déplacement du bâti du montage qui contribue à hauteur d'environ 16% du déplacement total. De plus, il n'est pas exclu que le seconde mode propre (parasite) puisse modifier l'amplitude de déplacement au niveau des composants à tester de façon non négligeable. Enfin, certains modes de déformation (*e.g.*, vibrations du plateau supérieur) n'ont pas été pris en compte analytiquement. Il est donc essentiel de contrôler le déplacement relatif au niveau des plateaux. On utilise deux plots, spécialement usinés pour l'occasion, dont le premier est fixé au plateau supérieur et le second au plateau inférieur en lieu et place d'une éprouvette (*cf.* figures 2.9a et b). Le mouvement apparent de ces plots est considérablement ralenti à l'aide d'un éclairage stroboscopique de fréquence légèrement inférieure à celle entretenue par le pulsateur (*i.e.*, environ 92Hz). Une observation globale du mouvement relatif de ces plots à l'aide d'un microscope longue distance permet de vérifier que seul un mode de traction/compression est présent (*i.e.*, pas de cisaillement). L'utilisation, de plus de deux comparateurs mécaniques (résolution 0,01mm et 1 $\mu\text{m}$ ) permet de mesurer

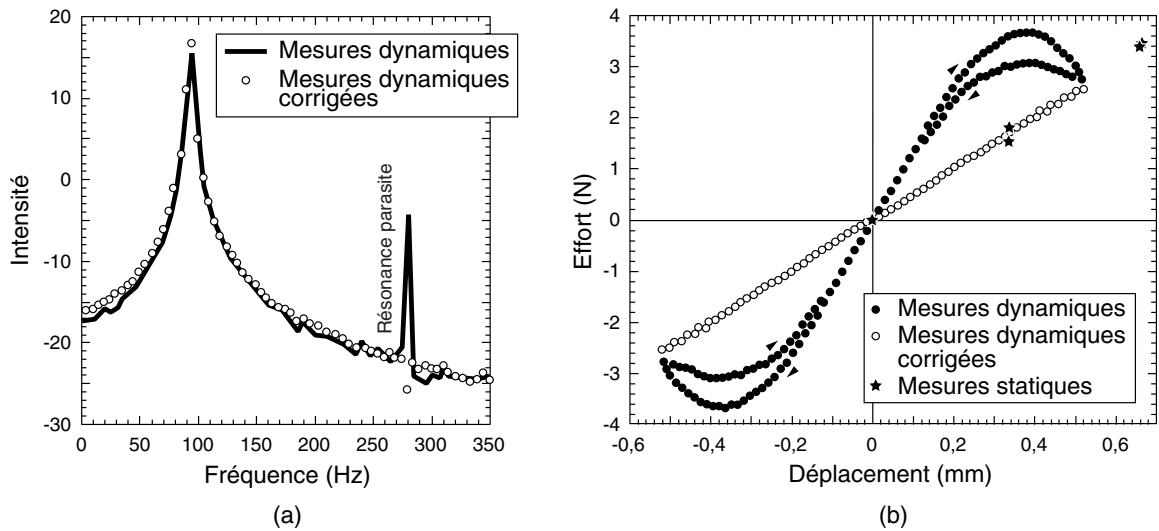
finement l'amplitude des déplacements de chacun de ces plots et de vérifier en dynamique l'étalonnage statique du capteur de déplacement du montage. Ceci est complété par l'estimation du déplacement relatif à l'aide de l'intégration double par rapport au temps des mesures d'accélération effectuées avec l'accéléromètre sur le plateau supérieur et inférieur.



**Figure 2.9** – Vérification en dynamique du comportement du montage. a) Vue du montage équipé de ressorts permettant de simuler la présence de soufflets. Des plots (cadre blanc et figure b) permettent de visualiser les mouvements relatifs entre les plateaux supérieur et inférieur à l'aide d'un microscope longue distance sous éclairage stroboscopique. b) Vue des plots de vérification des déplacements. c) Vue (suivant la flèche dans la figure a) du montage du capteur d'effort sur le support supérieur d'un ressort. Correction dynamique de la mesure à l'aide d'un accéléromètre.

Une fois ces vérifications faites, la sensibilité du montage à la présence d'éprouvettes d'essais (*i.e.*, nombre et répartition) est évaluée. Des éprouvettes factices composées d'une embase supérieure et inférieure reliées entre elles par un ressort de raideur (linéaire),  $k = 5\text{N/mm}$ , légèrement supérieure à celle des soufflets (*cf.* figure 2.9a) sont utilisées. La fréquence de résonance du montage est très peu affectée par le nombre de ces éprouvette. Le déplacement relatif des plots n'est visiblement affecté (à l'échelle du microscope longue distance et de l'accéléromètre) ni par le nombre ni par la répartition de ces éprouvettes. Une autre vérification consiste à mesurer la variation des déplacements entre les différentes positions possibles (*i.e.*, 12) d'une éprouvette et les fluctuations dans le temps sur plusieurs heures. Au bilan, la variation maximale crête à crête du déplacement  $2u_a$  est de 0,01mm avec un écart type de  $3\mu\text{m}$  et la différence d'amplitude maximale constatée entre les différents emplacements est de 0,01mm. Ceci conduit à une erreur de 3% pour une amplitude de déplacement imposée de 0,35mm, ce qui est satisfaisant. Une dernière vérification consistait à évaluer la dérive de la valeur moyenne du déplacement au cours du temps. Celle-ci n'est effectivement pas asservie, seul l'effort moyen l'est. Une erreur maximale de l'ordre de  $5\mu\text{m}$  a été observée sur un essai durant une dizaine d'heures.

Les éprouvettes factices servent enfin à appréhender les difficultés liées à la mesure de l'effort *in situ* de traction/compression sur les composants (*cf.* figure 2.6b). Dans cette configuration (*cf.* figure 2.9c), le support supérieur des éprouvettes à tester n'est plus



**Figure 2.10** – Correction des mesures d'effort sur éprouvettes. a) Spectre en fréquence du signal mesuré par le capteur d'effort sur un ressort linéaire (*cf.* figures 2.9a et c). Mise en évidence de la seconde fréquence propre parasite du montage à environ 275Hz (voir l'équation (2.4)). Celle-ci induit une accélération supplémentaire du bâti du montage. Utilisation de cette fréquence pour ajuster la masse mobile effective dans l'équation (2.6). b) Courbe de réponse dynamique en effort d'un ressort en fonction du déplacement relatif des plateaux. Comparaison entre l'effort mesuré brut, celui corrigé de l'effet d'accélération du bâti (équation (2.6)) et celui mesuré en statique. Validation de la correction dynamique de l'effort mesuré.

bridé sur la plateau supérieur du montage mais relié à celui-ci *via* un capteur d'effort piézoélectrique qui est lui-même relié au plateau supérieur à l'aide de trois colonnettes. Nous avons décrit, dans le paragraphe 2.2.1.2, le modèle dynamique de l'ensemble du montage dans le pulsateur (équation (2.4)). Ceci a permis de montrer l'existence d'une fréquence parasite à environ 275Hz (*cf.* figure 2.10a). Ce mode de résonance induit un déplacement supplémentaire du bâti qui s'ajoute à celui dû à la déformation du capteur d'effort sous l'effet de la sollicitation principale à 92Hz. Ces accélérations cumulées du bâti du montage entraînent une modification de l'effort mesuré *in situ* sur un composant. A tout instant l'effort  $F_c$  mesuré par le capteur piézoélectrique se déduit de l'effort exercé par le ressort  $F_s$  suivant

$$F_c = F_s + m_t \ddot{x}_b, \quad (2.6)$$

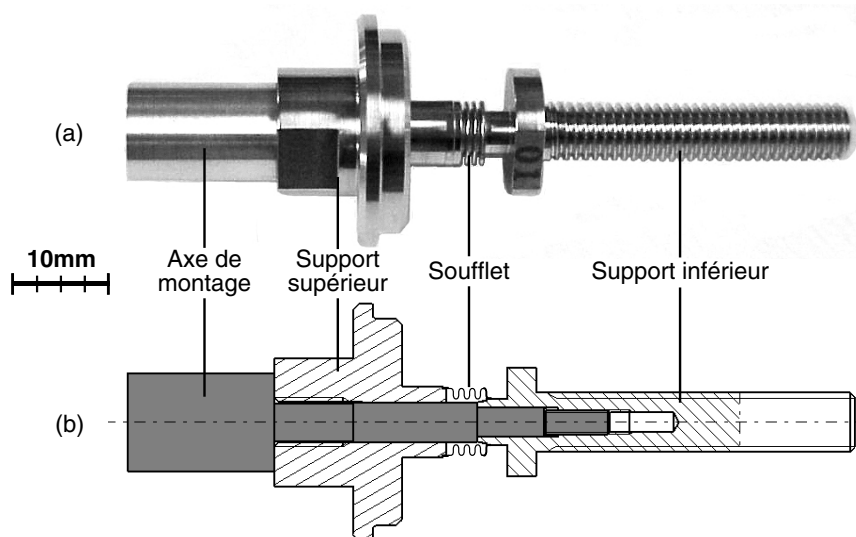
avec  $\ddot{x}_b$  l'accélération du bâti et  $m_t$  la masse mobile effective, *i.e.*, comprenant les parties mobiles du capteur d'effort, une fraction des premières spires du ressort et le support supérieur du composant à tester. Cette dernière masse est facilement mesurable en statique alors que les deux premières sont difficiles à évaluer. On utilise alors la fréquence parasite à 275Hz car le signal d'effort lui correspondant est uniquement affecté par les effets d'accélération. Ainsi,  $\ddot{x}_b$  est mesuré à l'aide d'un accéléromètre placé au pied du capteur d'effort sur la plateau supérieur (*cf.* figure 2.9c). Un oscilloscope numérique permet d'obtenir en continu le spectre en fréquences du signal du capteur d'effort moins  $m_t$  fois l'accélération mesurée ;  $m_t$  est alors ajusté pour annuler la fréquence parasite (*cf.* figure 2.10a). La

masse ainsi estimée (32,5g) est logiquement très proche de la masse statique du support supérieur du ressort (*i.e.*, 32g). Elle est utilisée pour corriger les signaux en effort sur la figure 2.10b. Une très bonne correspondance entre le signal corrigé et la mesure statique effectué sur le même composant valide la procédure de correction. Il est intéressant de noter la présence d'une boucle d'hystérésis importante dans la mesure brute de l'effort. Celle-ci correspond à l'amortissement de la résonance parasite par le frottement entre les disques et les entretoises du montage. Cet amortissement n'est effectivement pas compensé par le pulsateur car cette résonance n'est pas entretenue par l'électro-aimant. Notons enfin qu'une acquisition spécifique du signal du capteur d'effort a été mise en place (X. Fayolle – LMT). Elle permet de corriger en continu ce signal et de calculer la variation de raideur du composant testé au cours du temps. Une acquisition rapide de la raideur est ainsi déclenchée lorsque ses variations sont importantes (*i.e.*, lorsqu'elles dépassent un critère fixé au préalable).

La réponse globale du montage et l'étalonnage des différents capteurs avec ou sans procédure de correction étant satisfaisant, l'utilisation du montage pour les essais de fatigue sur soufflet est validée et son utilisation effective décrite dans le paragraphe suivant.

### 2.2.3 Démarche expérimentale sur soufflets

Les deux supports d'un soufflet sont mis et maintenus en position l'un par rapport à l'autre à l'aide d'un axe (de montage) lors du soudage du soufflet (*cf.* figure 2.11). Chaque soufflet possède un axe usiné suivant ses dimensions propres. Cet axe est conservé pour le transport et la mise en place (suivant une procédure précise) du soufflet équipé de ses supports dans le montage de fatigue (*cf.* figures 2.6a et b) afin de garantir au maximum l'état initial non contraint de celui-ci au début de l'essai.



**Figure 2.11** – Détail du montage du soufflet dans le dispositif d'essais. a) Vue générale de l'éprouvette comportant le soufflet. Elle est équipée d'un axe de montage permettant d'assurer l'état initial libre du composant. b) Vue en coupe de l'ensemble.

Les soufflets ont été choisis pour leurs petites dimensions qui permettent d'atteindre des valeurs de la contrainte principale maximale de l'ordre de 500MPa au cours d'un

essai avec une amplitude de déplacement de 0,5mm. Leur fréquence de résonance est de plus élevée (*i.e.*, de l'ordre de 5kHz) ce qui permet d'avoir une sollicitation homogène des ondes du soufflets. Ceci a été vérifié à l'aide de l'éclairage stroboscopique et du microscope longue distance. La mesure de l'effort sur un soufflet au cours d'un cycle est donnée sur la figure 1.12 qui contient des mesures effectués en statique et en dynamique avec correction des effets dynamiques (*cf.* figure 2.10). La limite d'endurance du nickel électrodéposé est pour le moment mal-connue. Le nombre d'éprouvettes disponibles pour effectuer des essais étant faible, il est primordial de minimiser le nombre de test nécessaire pour trouver l'amplitude de déplacement permettant d'approcher l'endurance du composant. C'est pourquoi nous avons décidé de l'estimer en utilisant les études portant sur la mesure de l'échauffement d'une éprouvette suite à la dissipation thermique associée aux mécanismes de fatigue du matériau [Boulangier *et al.*, 2004; Doudard *et al.*, 2003].

Le comportement thermomécanique du matériau peut être décrit à l'aide d'un potentiel d'état  $\psi$  duquel dérivent les lois d'état (*cf.* paragraphe 1.2.1, [Marquis, 1989; Lemaitre *et al.*, 1996]). Le potentiel thermodynamique est pris égal à l'énergie libre de Helmholtz. Les variables d'état sont limitées dans ce paragraphe à la température absolue  $T$ , au tenseur de déformation totale infinitésimale  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  et à un ensemble de variables "internes" liées à l'état microstructural du matériau. Les élévations de la température au cours de l'essai de fatigue sont supposées suffisamment faibles pour ne pas induire d'évolution de l'état microstructural (*cf.* les figures 2.14 et 2.15 et le chapitre 4). Ainsi les sources de couplages entre la température et les variables internes "microstructurales" sont négligées. Dans ces conditions, la combinaison du premier et du second principes de la thermodynamique permet d'écrire l'équation locale de la chaleur sous la forme [Lemaitre *et al.*, 1996]

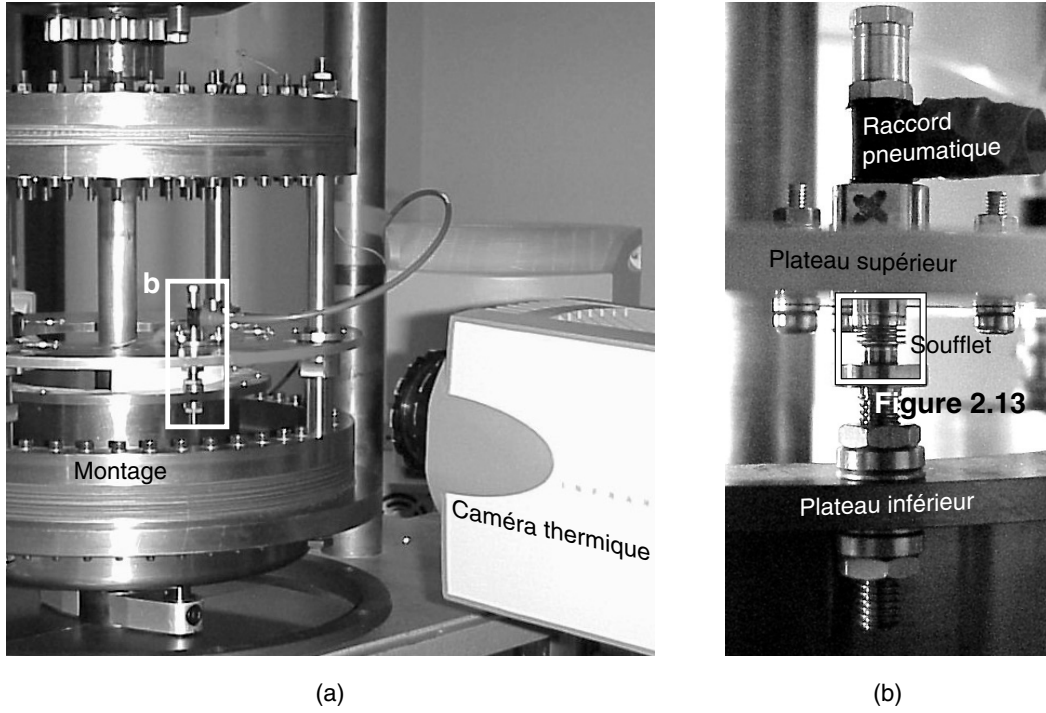
$$\rho C \frac{dT}{dt} - \text{div}(\underline{\underline{k}} \cdot \underline{\underline{\text{grad}}}T) = d_i + r_{\text{thm}} + r_e \quad (2.7)$$

avec  $\rho$  la densité du matériau,  $C$  sa chaleur spécifique,  $\underline{\underline{k}}$  le tenseur d'ordre deux des conductivités thermiques,  $d_i$  la dissipation intrinsèque associée aux mécanismes de fatigue (*e.g.*, microplasticité) et à l'évolution des variables internes du matériau,  $r_{\text{thm}}$  le terme source issu du couplage thermomécanique et  $r_e$  l'apport de chaleur extérieur par radiation. Nous nous limiterons ici à une étude simplifiée plus qualitative que quantitative. Nous supposons que la densité et la chaleur spécifique sont constantes et égales à leur valeur à température ambiante. Le matériau est supposé homogène isotrope ( $\underline{\underline{k}} = k\underline{\underline{1}}$ ). La dérivée convective est négligée dans la dérivée totale de la température bien que les ondes du soufflet subissent de forte variations de vitesses au cours de l'essai. Le rayonnement est supposé indépendant du temps et  $r_e = -k\Delta T_0$  avec  $T_0$  la température ambiante au cours de l'essai et  $\Delta$  l'opérateur Laplacien. Sous ses hypothèses l'équation (2.7) s'écrit

$$\rho C \dot{\theta} - k\Delta\theta = d_i + r_{\text{thm}} \quad (2.8)$$

avec  $\theta = T - T_0$ . Le terme de couplage thermoélastique  $r_{\text{thm}}$  a été initialement décrit par Thomson [1853, 1878]. Il est classiquement observé lors de la détente/compression d'un gaz (*i.e.*, celui-ci s'échauffe lorsqu'il est comprimé et se refroidit sinon). Il s'écrit à l'aide du potentiel thermodynamique [Lemaitre *et al.*, 1996]

$$r_{\text{thm}} = \rho T \frac{\partial^2 \psi}{\partial T \partial \underline{\underline{\varepsilon}}} : \dot{\underline{\underline{\varepsilon}}} \quad (2.9)$$



**Figure 2.12** – a) Vue globale du montage avec la caméra thermique. b) Vue détaillée du soufflet testé (cadre blanc dans la figure (a)).

Or le tenseur des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$  dérive du potentiel thermodynamique

$$\underline{\underline{\sigma}} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \underline{\underline{\varepsilon}}}, \quad (2.10)$$

ce qui conduit dans le cadre de la thermoélasticité linéaire classique pour un matériau isotrope à

$$\underline{\underline{\sigma}} = \lambda (\text{tr } \underline{\underline{\varepsilon}}) \underline{\underline{1}} + 2\mu \underline{\underline{\varepsilon}} - (3\lambda + 2\mu)\alpha\theta \underline{\underline{1}}, \quad (2.11)$$

avec  $\lambda$  et  $\mu$  les coefficients de Lamé du matériau et  $\alpha$  son coefficient de dilatation. Ainsi l'équation (2.9) se réduit à

$$r_{\text{thm}} = -(3\lambda + 2\mu)\alpha T \text{tr } \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}. \quad (2.12)$$

Or, d'après l'équation (2.11),

$$\text{tr } \underline{\underline{\dot{\sigma}}} = (3\lambda + 2\mu) \left[ \text{tr } \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - 3\alpha\dot{\theta} \right], \quad (2.13)$$

et l'équation (2.12) s'écrit

$$r_{\text{thm}} = -\alpha T \text{tr } \underline{\underline{\dot{\sigma}}} - \frac{3E}{1-2\nu} \alpha^2 T \dot{\theta}. \quad (2.14)$$

car  $(3\lambda + 2\mu) = E/(1-2\nu)$ . La combinaison des équations (2.8) et (2.14) conduit à

$$\left( \rho C + \frac{3E}{1-2\nu} \alpha^2 T \right) \dot{\theta} - k\Delta\theta = d_i - \alpha T \text{tr } \underline{\underline{\dot{\sigma}}}. \quad (2.15)$$

Or, dans le cas du nickel électrodéposé pour un essai à température ambiante,  $3E\alpha^2T/\rho C(1 - 2\nu) \approx 2 \cdot 10^{-4} \ll 1$ . De plus, au cours d'un essai standard de fatigue à grand nombre de cycles  $T \approx T_0$ . L'équation de la chaleur s'écrit alors simplement

$$\rho C \dot{\theta} - k \Delta \theta \approx d_i - \alpha T_0 \operatorname{tr} \underline{\underline{\dot{\sigma}}} \quad (2.16)$$

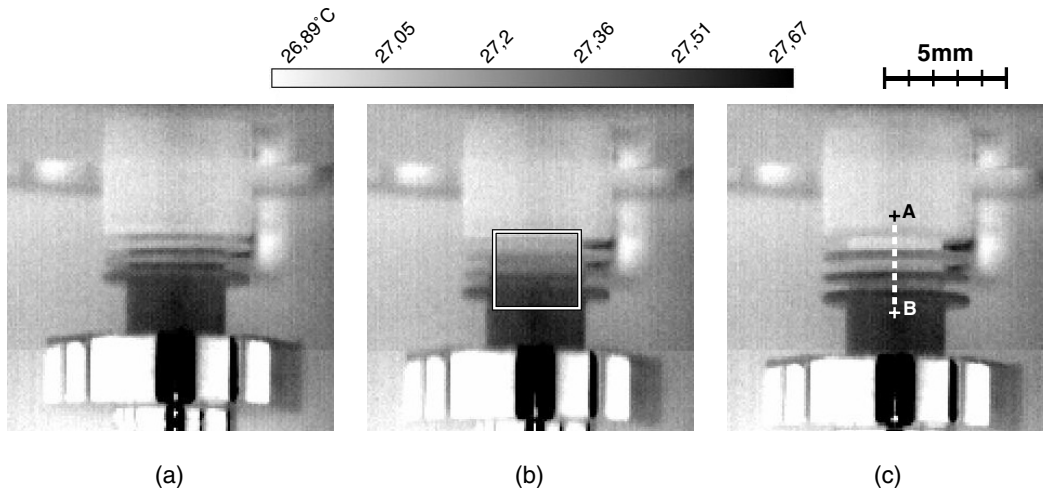
On vérifie bien que la source de chaleur thermomécanique simplifiée (terme de droite dans l'équation) est négative dans le cas d'une traction et positive sinon. Au cours d'un chargement cyclique de fatigue, la résolution de l'équation de la chaleur (2.16) sans le terme de dissipation [Boulanger *et al.*, 2004] permet de montrer que la variation de température associée au couplage thermoélastique a la même fréquence que la sollicitation mécanique et que son amplitude s'exprime, pour des fréquences de sollicitation supérieures à 1Hz,

$$\theta_{\text{a_{thm}}} \approx -\frac{\alpha T_0}{\rho C} (\operatorname{tr} \underline{\underline{\sigma}})_a. \quad (2.17)$$

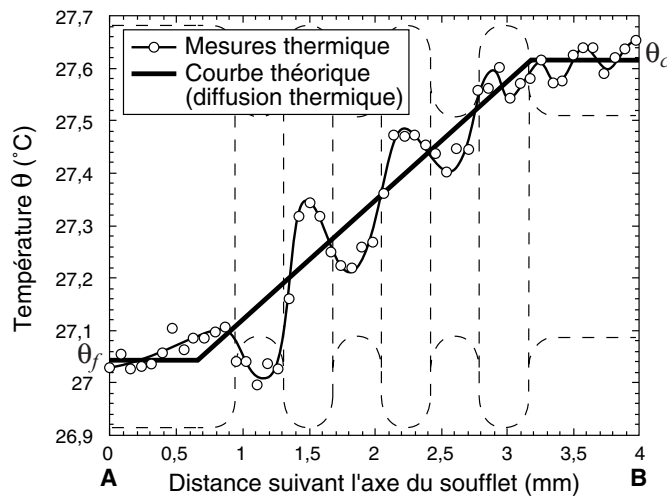
La température moyenne de l'éprouvette dépend par contre de la source de dissipation intrinsèque  $d_i$  qui est liée à la "dégradation" du matériau par fatigue et qui dépend du niveau de sollicitation. Ainsi, la température moyenne d'une éprouvette sollicitée en fatigue évolue en fonction de l'amplitude de sollicitation suivant une courbe en puissance. Celle-ci permet de déterminer la dispersion des limites d'endurance dans le cas d'un essai homogène [Doudard *et al.*, 2003].

Dans notre cas l'essai n'étant pas homogène, nous utilisons une caméra thermique (*i.e.*, infrarouge) qui permet de mesurer le champ de température d'un soufflet revêtu d'une peinture noire d'émissivité proche de 1 (*cf.* figure 2.12). Cette peinture permet d'augmenter l'émission infrarouge et d'éviter les réflexions de la lumière extérieure. La vitesse d'acquisition de la caméra est légèrement différente de celle de la sollicitation mécanique afin d'obtenir un effet stroboscopique. Un exemple du champ de température obtenu est donné sur les figures 2.13a à c en différents points du cycle de sollicitation du soufflet, *i.e.*, aux points extrêmes (a et c) et sans allongement du soufflet (b). Le couplage thermoélastique est clairement mis en évidence sur le relevé de température suivant l'axe du soufflet de la figure 2.14 dans le cas de la traction (figure 2.13c). Les grands rayons extérieurs du soufflet sont en compression alors que les petits rayons extérieurs sont en traction (les sollicitations sont inversées à l'intérieur du soufflet) et on observe bien un échauffement des grands rayons et un refroidissement des petits. Le phénomène inverse a lieu en traction (figure 2.13a). Les cartes de température (figure 2.13) et le relevé suivant l'axe du soufflet (figure 2.14) permettent de plus d'observer un échauffement du support inférieur du soufflet. Celui-ci est dû au micro-frottement au niveau des contacts entretoises/disques du montage. Le support inférieur est en effet très proche de l'une des liaisons souples (*cf.* figure 2.4). Cet échauffement conduit à un profil de température moyen qui peut être approché analytiquement. La solution de l'équation de la chaleur dans le cas de deux températures imposées (l'une froide  $\theta_f$  et l'autre chaude  $\theta_c$ ) constantes en régime établi conduit à un profil de température linéaire (*cf.* figure 2.14). Cette allure a été vérifiée juste après l'arrêt de l'essai et elle permet de corriger de façon satisfaisante les courbes de température.



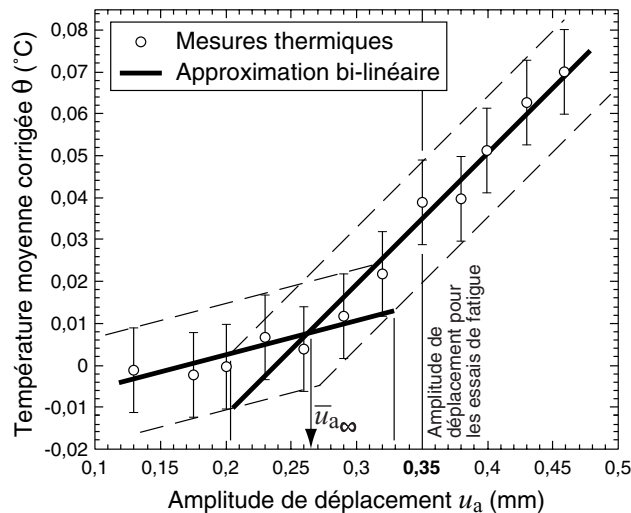


**Figure 2.13** – Champ de température (en °C) en surface mesuré par caméra thermique pour une sollicitation de fatigue d’amplitude  $u_a = 0,48\text{mm}$  à environ 92Hz (Mesures P. Brémond – CEDIP). Observation principalement du couplage thermoélastique et de l’échauffement du support inférieur du soufflet suite au glissement entre les entretoises et les disques du montage (*cf.* figure 2.4). La vue correspond au cadre blanc dans la figure 2.12b à différents instants du cycle de fatigue: a) pour une compression légèrement supérieure à  $-0,48\text{mm}$ , b) sans allongement et c) pour une extension légèrement inférieure à  $+0,48\text{mm}$ . Seul le soufflet est revêtu d’une peinture noire spéciale d’émissivité supérieure à 0,95. Celle-ci permet entre autres d’éviter les réflexions lumineuses que l’on peut observer sur les autres pièces.



**Figure 2.14** – Évolution de la température en surface du soufflet suivant l’axe A–B pour une traction légèrement inférieure à  $0,48\text{mm}$  (*cf.* figure 2.13c). La courbe théorique correspond à la solution de l’équation de diffusion thermique en régime stabilisé. Celle-ci correspond à l’échauffement du support inférieur du soufflet suite aux (micro)glissements entre les entretoises et les disques de la liaison souple (*cf.* figures 2.4 et 2.5).

Le champ de température thermoélastique ne nous permet pas, dans ce cas, d'estimer simplement (*i.e.*, avec l'équation (2.17)) la trace du tenseur des contraintes en surface du soufflet car il existe un fort gradient de contrainte dans l'épaisseur de celui-ci (du fait de la sollicitation en flexion de ses sections droites), les vitesses matérielles des ondes sont élevées et les déplacements importants (*e.g.*, diminution de l'amplitude du signal de température due au couplage thermo-élastique avec l'amplitude de déplacements des ondes sur la figure 2.14). Le plus important dans notre cas est d'obtenir l'évolution de la température moyenne du soufflet en fonction de l'amplitude de déplacement imposé (dissipation due aux mécanismes de fatigue). Afin de s'affranchir au maximum des variations de température cycliques liées au couplage thermoélastique (qui sont bien plus grandes que celle liée à la dissipation) et de rendre les dépouillements plus rapides, nous nous plaçons au point où le soufflet est à l'état libre (figure 2.13b). Dans ce cas  $\underline{\dot{\sigma}} \approx \underline{0}$  (équation (2.16)). La température moyenne du soufflet est calculée dans le cadre défini sur cette même figure. Cette valeur est corrigée de l'effet de l'élévation de température du support inférieur du soufflet en lui soustrayant la valeur moyenne de la température du support supérieur et du support inférieur (*i.e.*,  $(\theta_f + \theta_c)/2$ ). L'évolution de cette température corrigée en fonction de l'amplitude de déplacement est reportée sur la figure 2.15. L'allure de cette courbe correspond à ce qui est classiquement observé pour des essais homogènes, *i.e.*, la température moyenne augmente de façon relativement significative à partir d'une certaine amplitude de déplacement [Luong, 1998]. Cette transition correspond normalement au seuil moyen d'endurance en fatigue. En tenant compte de l'incertitude de mesure liée à la résolution de la caméra thermique, une valeur moyenne de l'amplitude d'endurance  $\bar{u}_{a\infty}$  de  $0,265 \pm 0,065\text{mm}$  est déterminée. C'est pourquoi l'essai sur l'ensemble des éprouvettes restantes est effectué à une amplitude de  $0,35\text{mm}$  afin d'approcher la limite d'endurance des soufflets.



**Figure 2.15** – Évolution de la température moyenne stabilisée du soufflet dans la position au repos du cycle de fatigue (sur la zone définie dans la figure 2.13b) en fonction de l'amplitude de déplacement. Mise en évidence d'une transition pour  $u_a \approx 0,265 \pm 0,065\text{mm}$ . Les barres d'erreur correspondent à la résolution maximale en température de la caméra thermique.

## 2.3 Tenue à la fatigue des soufflets

L'éprouvette ayant servi à effectuer le calibrage par mesure de l'élévation de température dans le paragraphe précédent a été menée jusqu'à "rupture" (*i.e.*, perte d'étanchéité) pour une amplitude de déplacement de 0,48mm. Les autres essais de fatigue ont été effectués avec une amplitude de déplacement de 0,35mm sur 7 éprouvettes simultanément (figure 2.16). L'une de celles-ci était équipée du capteur d'effort. Le dépouillement des données de ce capteur ne montre aucune perte de raideur significative avant la perte d'étanchéité du composant. La plupart des soufflets testés (excepté deux, figure 2.17a) ont rompu dans la même zone, *i.e.*, proche du pied du rayon de raccordement intérieur de la première demi-onde. Ceci est certainement dû au fait que le défaut de parallélisme  $\delta$  des ondes (*cf.* figure 1.12a) est le plus grand à cet endroit. La comparaison entre les micrographies des fissures et la mesure de leur position à l'aide de l'angle de tilt de l'échantillon dans un MEB et les calculs par éléments finis montrent que la rupture a bien lieu au niveau de la contrainte équivalente maximale qui est définie plus loin (paragraphe 2.3.2). Elle se propage orthoradialement essentiellement en mode I, *i.e.*, perpendiculairement à la contrainte principale maximale et suivant les lieux des points où elle est maximale. Le seuil de pression qui déclenche l'arrêt de l'essai (*cf.* paragraphe 2.2.1.1) a été fixé différemment d'un soufflet à l'autre afin de permettre à la fissure de plus ou moins se propager. Ceci permet d'identifier une loi de propagation de fissure pour le nickel électrodéposé dans le paragraphe 2.3.1 et de démontrer que l'essentiel de la durée de vie en étanchéité des soufflets (entre  $10^6$  et  $10^7$  cycles pour  $u_a = 0,35\text{mm}$ ) repose sur l'amorçage qui sera traité dans le paragraphe 2.3.2.

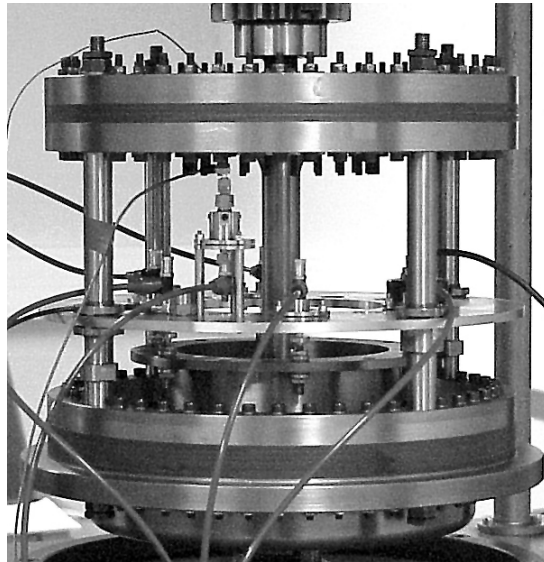
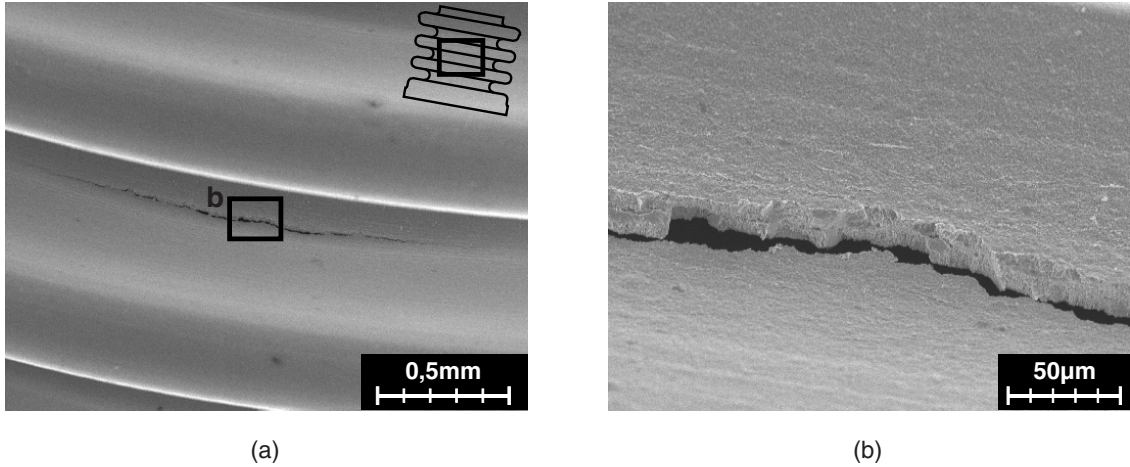


Figure 2.16 – Vue globale du montage de fatigue équipé de 7 soufflets.

### 2.3.1 Loi de propagation de fissure

Le seuil de pression qui déclenche l'arrêt de l'essai a été fixé différemment d'un soufflet à l'autre afin de permettre à la fissure de plus ou moins se propager d'un soufflet à un autre. Ceci permet d'ébaucher une loi de propagation de fissure pour le nickel électrodéposé. La



**Figure 2.17** – Micrographies MEB d'une fissure de fatigue dans un soufflet. a) Vue globale de la fissure localisée au pied du rayon de raccordement intérieur des spires. Le cadre sur le soufflet schématisé sur la figure correspond à la micrographie. L'utilisation de l'angle de tilt du MEB permet de vérifier que cette position correspond au lieu de la contrainte équivalente maximale. La fissure de propagation orthoradialement en mode I, *i.e.*, perpendiculairement à la contrainte principale maximale. b) Micrographie MEB de la fissure suivant le cadre défini en (a).

longueur de la fissure est estimée à partir de l'assemblage de différentes micrographies obtenues au MEB. Elle correspond à une longueur projetée sur la direction de propagation. Le nombre de cycles de propagation des fissures est estimé à partir de la connaissance de la pression initiale  $P_{\text{initiale}}$  dans le circuit, de la pression seuil de déclenchement  $P_{\text{seuil}}$ , de la vitesse de chute de pression mesurée en statique après l'arrêt de l'essai  $\dot{P}_s$  qui correspond à une taille de fissure finale  $2a_f$ . Une mesure en dynamique de cette chute de pression,  $\dot{P}$ , permet de montrer que  $\dot{P} \approx 3\dot{P}_s$  pour une amplitude de déplacement de 0,35mm. L'estimation du nombre de cycles  $N_p$  durant lequel la fissure se propage, connaissant la fréquence  $f$  de l'essai, repose sur le calcul du temps de propagation  $t_p$  de la fissure. Ainsi  $N_p = f t_p$ . Nous nous limiterons ici à une étude approchée dans laquelle la chute de pression est supposée proportionnelle à la taille de la fissure

$$\dot{P}(a) = \lambda 2a. \quad (2.18)$$

La valeur de  $\lambda$  est estimée avec la mesure statique de  $\dot{P}_s$  et la connaissance de la longueur finale de la fissure  $2a_f$ . Elle ne semble malheureusement pas indépendante de l'essai. La morphologie de la fissure semble jouer un rôle important. C'est pourquoi chaque essai a une valeur différente de  $\lambda$  dans la suite du traitement. Ainsi le temps de propagation  $t_p$  est solution de l'équation

$$P_{\text{initiale}} - P_{\text{finale}} = \int_0^{t_p} \lambda 2a(t) dt. \quad (2.19)$$

Il est donc nécessaire de supposer une loi de propagation de la fissure  $2a(N)$ . Nous avons, dans un premier temps, tracé  $2a_f$  en fonction d'une estimation  $N_p^0$  de  $N_p$  obtenue en supposant  $\dot{P}$  constant et égal à  $\dot{P}(2a_f)$  quelle que soit la longueur de la fissure

$$N_p^0 = f \frac{P_{\text{initiale}} - P_{\text{finale}}}{\dot{P}(2a_f)}. \quad (2.20)$$

On constate que  $da/dN_p^0$  est quasiment constant en fonction de  $N_p^0$ . La loi de propagation en fonction du nombre de cycles est alors approchée par

$$2a(t) = AN^i + B = Af^i t^i + B, \quad (2.21)$$

avec  $A$ ,  $B$  et  $i$  des paramètres inconnus à déterminer. Or, dans ce cas, l'équation (2.19) s'écrit

$$P_{\text{initiale}} - P_{\text{finale}} = \lambda \left( Af^i \frac{t_p^{i+1}}{i+1} + B t_p \right). \quad (2.22)$$

Cette équation permet de calculer  $t_p$  à partir de  $P_{\text{initiale}} - P_{\text{finale}}$ . Ainsi il est possible de calculer une valeur de longueur de fissure théorique  $2a_f^t(t_p)$  en fonction de  $(A, B, i)$  avec l'équation (2.21). Les paramètres inconnus de la loi de propagation sont alors déterminés en minimisant l'erreur au sens des moindres carrés entre la valeur réelle des différentes longueurs de fissure  $2a_f$  obtenues au cours de essais et celles théoriques  $2a_f^t$

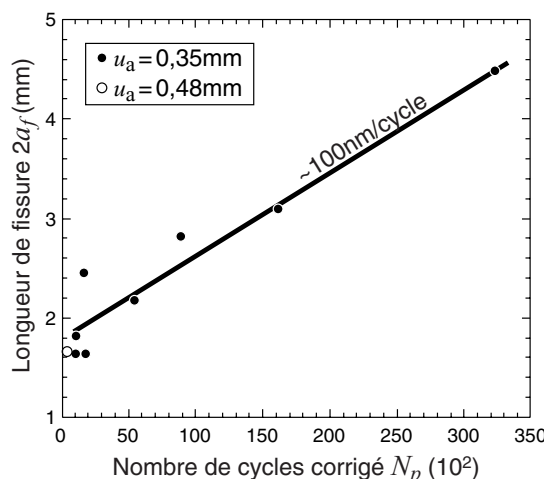
$$\xi(A, B, i) = \sum_{\text{essais}} (2a_f - 2a_f^t(A, B, i, t_p))^2. \quad (2.23)$$

**Tableau 2.1** – Longueur de fissures mesurées  $2a_f$  (la première ligne correspond à une amplitude de déplacement de 0,48mm et de 0,35mm pour les suivantes), pression initiale et seuil correspondantes et chute de pression mesurée en statique pour la longueur finale de fissure  $2a_f$ . Nombre de cycles de propagation  $N_p^0$  estimé (équation (2.20)) et calculé en tenant compte de la variation de la chute de pression avec la taille de la fissure pour la loi de propagation de la figure 2.18

$2a_f$ (mm)	$P_{\text{initiale}}$ (hPa)	$P_{\text{seuil}}$ (hPa)	$3\dot{P}_s(a_f)$ (hPa.s <sup>-1</sup> )	$f$ (Hz)	$N_p^0$	$N_p$
1,65	767	720	13,5	92,97	320	300
1,63	829	765	(3)	93,6	1996	1762
1,63	813	760	2,17	92,96	2265	1091
1,81	815	760	2,49	92,97	2060	1070
2,17	825	760	0,63	92,99	9500	5397
2,44	828	780	1,27	93,05	3500	1670
3,08	788	620	1,2	92,97	13020	16240
2,82	767	550	(3)	92,85	6720	8895
4,47	785	620	0,6	92,92	25550	32465

Le résultat de ce traitement est donné dans le tableau 2.1 et la loi de propagation de fissure ainsi déterminée est tracée sur la figure 2.18. On constate que l'on retrouve une loi de propagation constante en fonction du nombre de cycles avec une vitesse  $A$  de l'ordre de 100nm/cycle ce qui valide la cohérence de l'approche utilisée pour corriger le nombre de cycles de propagation. Il est maintenant nécessaire de calculer la variation du facteur d'intensité des contraintes  $2K_a$  en pointe de fissure. Une onde de soufflet doit alors être entièrement modélisée. En utilisant la symétrie par rapport à la moitié de la fissure, la

modélisation par éléments finis en grands déplacements présentée sur la figure 2.19 est construite avec des éléments de type coque. Or un effet de structure dû à la présence d'autres ondes autour de celle qui se fissure et à sa perte de raideur doit être intégré dans le calcul. Afin d'alléger celui-ci, les ondes non fissurées du soufflet sont modélisées à l'aide d'un ensemble de ressorts au comportement non-linéaire identique à celui de deux ondes saines du soufflet (*cf.* figure 1.12b). Le déplacement est imposé à l'extrémité de cet ensemble. La propagation de la fissure n'a donc lieu ni en effort imposé ni en déplacement imposé.



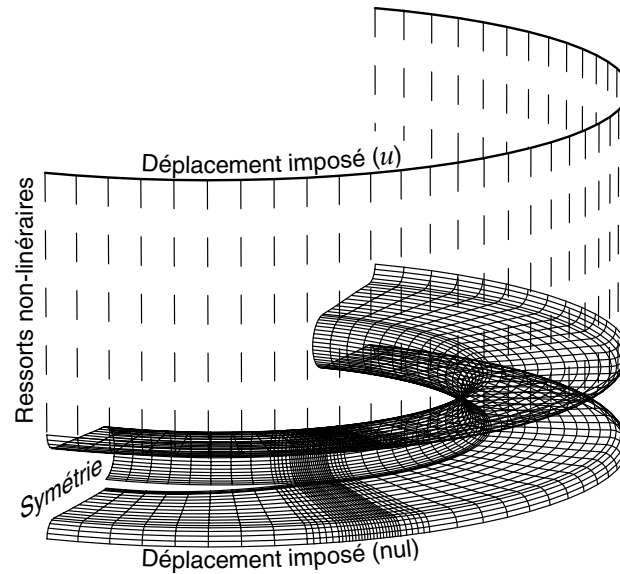
**Figure 2.18** – Longueur de fissures  $2a_f$  en fonction du nombre de cycles corrigés  $N_p$  après optimisation d'une loi de propagation  $a(N)$ . Mise en évidence d'une vitesse de propagation constante d'environ 100nm/cycle.

La fissure est principalement sollicitée en mode I. Néanmoins, du fait de la géométrie du soufflet, elle est aussi probablement sollicitée en mode III voire en mode II [François *et al.*, 1995; Lemaitre *et al.*, 1996]. Un facteur d'intensité des contraintes moyen est estimé à l'aide de l'intégrale de Rice,  $\mathcal{J}$ , sur un contour entourant la pointe de la fissure. Dans le cas d'un matériau supposé élastique linéaire isotrope, cette intégrale est égale au taux de restitution d'énergie  $\mathcal{G}$ . Dans le cas du soufflet l'épaisseur de ceux-ci nous permet de supposer un état de contraintes planes et d'après la formule d'Irwin [Lemaitre *et al.*, 1996]

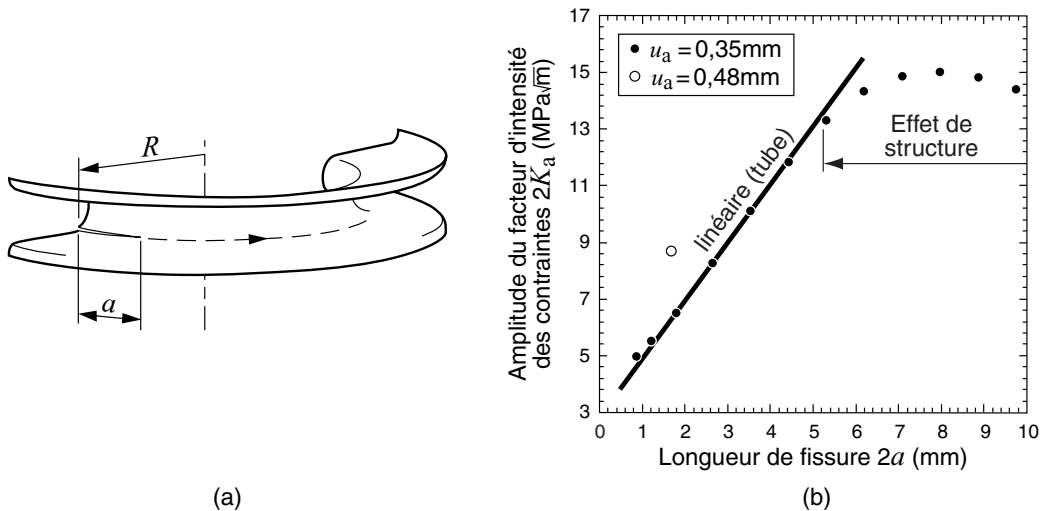
$$\mathcal{J} = \mathcal{G} = \frac{1}{E} [K_I^2 + K_{II}^2 + (1 + \nu)K_{III}^2] = \frac{K^2}{E}, \quad (2.24)$$

avec  $K_I$ ,  $K_{II}$  et  $K_{III}$  qui sont respectivement les facteurs d'intensité des contraintes en mode I, II et III,  $E$  le module d'Young du matériau et  $\nu$  son coefficient de Poisson. Nous nous limiterons dans notre cas à déterminer un facteur d'intensité des contraintes  $K$  moyen à partir de l'estimation de l'intégrale de contour  $\mathcal{J}$ . Le résultat du calcul par éléments finis de  $2K_a$  pour différente longueur de fissure  $2a$  est reporté sur la figure 2.20b.

L'amplitude de variation du facteur d'intensité des contraintes moyen  $2K_a$  est linéaire pour une large gamme de taille de fissures  $2a$  sur la figure 2.20b. Par la suite, un effet de structure apparaît du fait de la perte de raideur de l'onde fissurée. Ainsi la force nécessaire pour imposer un déplacement aux extrémités du soufflet diminue ainsi que  $2K_a$  avec  $2a$ . Ce comportement linéaire a été vérifié en observant l'évolution du facteur d'intensité des



**Figure 2.19** – Modélisation tri-dimensionnelle par éléments finis en grandes transformations de la moitié d'une onde fissurée du soufflet (loi de comportement élastique linéaire isotrope). Reconstruction de l'environnement de cette onde (*i.e.*, les autres ondes) à l'aide d'un ensemble de ressorts au comportement élastique non-linéaire identique à celui de deux ondes saines (*cf.* figure 1.12b).



**Figure 2.20** – Détermination de l'amplitude de variation du facteur d'intensité des contraintes moyen  $2K_a$  en pointe de fissure sur un cycle en fonction de la taille de fissure  $2a$ . a) Définition de la géométrie de la fissure, de sa position et de sa propagation sur l'onde du soufflet (*cf.* figure 2.19a). b) Évolution globalement linéaire de  $2K_a$  avec la longueur  $2a$  de la fissure. Effet de structure dû à la décharge de l'onde fissurée du soufflet.

contraintes en mode I sur une géométrie plus simple qu'une onde et tel que  $K \approx K_I$ , *i.e.*, un tube fin fissuré orthoradialement (figure 2.21a). Cette géométrie possède une solution semi-analytique et est assez proche de la zone entourant la fissure dans un soufflet. Le facteur d'intensité des contraintes en mode I s'écrit dans ce cas, en élasticité linéaire isotrope, sous la forme [Murakami, 1981; Young *et al.*, 2000]

$$K_I = \beta \sigma_0 \sqrt{\pi a}, \quad (2.25)$$

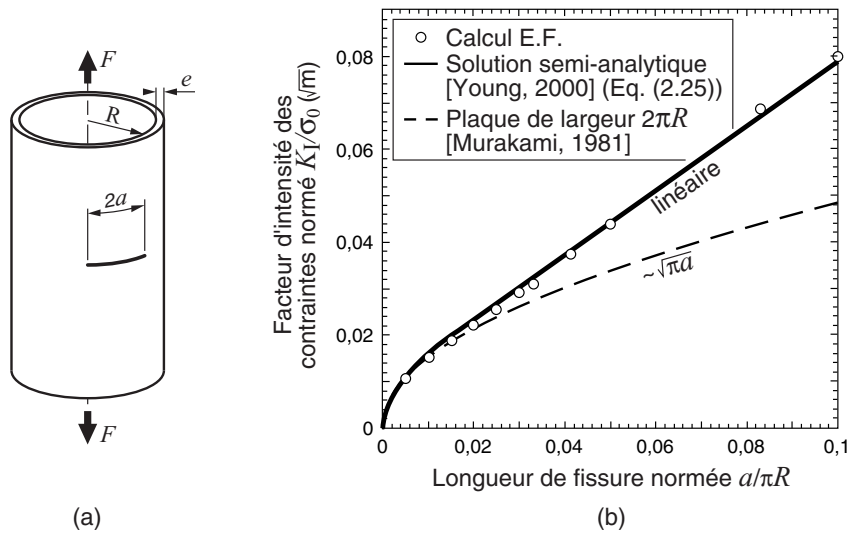
avec  $\sigma_0 = F/2\pi R e$ ,  $R$  est le rayon du tube,  $e$  son épaisseur et  $F$  l'effort axial le sollicitant (figure 2.21a),  $\beta$  un facteur de gonflement (*i.e.*, *bulging factor*) qui rend compte de la non-planéité de la structure

$$\beta(\lambda)^2 = 0,955 + 0,11c + 0,063c^2 - 0,00534c^3 + 0,000144c^4, \quad (2.26)$$

avec  $c$  un paramètre de courbure

$$c = \frac{a}{\sqrt{R e}} \sqrt[4]{12(1 - \nu^2)}. \quad (2.27)$$

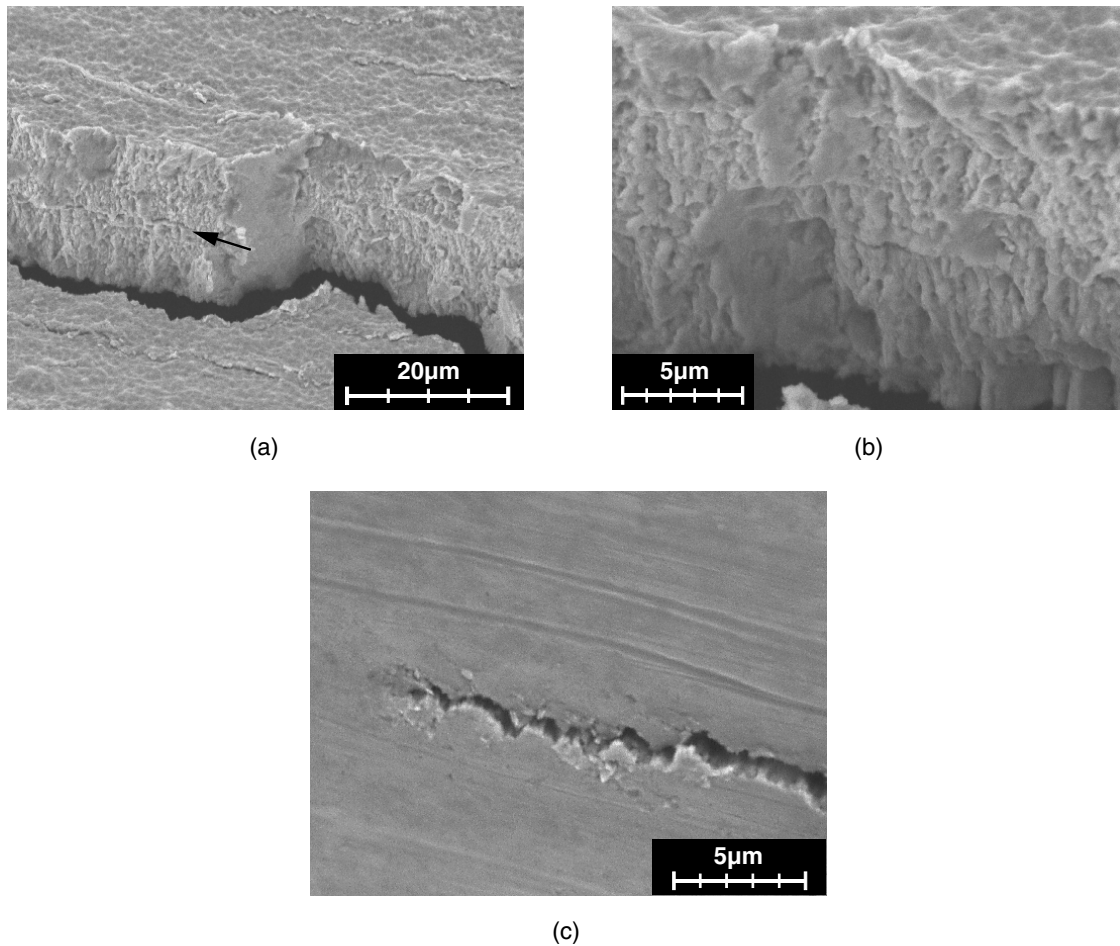
L'équation (2.25) est utilisée pour tracer l'évolution de  $K_I$  en fonction de  $2a$  sur la figure 2.21b. Pour les faibles valeurs de  $2a$ ,  $K_I$  se comporte comme dans le cas d'une plaque fissurée, *i.e.*, suivant  $\sqrt{\pi a}$ . Ceci s'explique par le fait que, lorsque  $a \ll \pi R$ , le tube est assimilable à un plan pour la fissure. Pour de plus grandes valeurs de  $2a$ ,  $K_I$  tend à évoluer quasi-linéairement avec celles-ci. Ce comportement est similaire à celui calculé numériquement pour les soufflets. Un calcul par éléments finis du tube fissuré est effectué avec la même technique de maillage que les soufflets.  $K_I$  est calculé suivant la même démarche que pour le soufflet (*i.e.*,  $K_I \approx \sqrt{E \mathcal{J}}$ ). La bonne correspondance entre ce calcul numérique et la solution (semi)analytique sur la figure 2.21b permet de valider le calcul numérique dans le cas des soufflets et de confirmer le comportement linéaire de  $2K_a$  avec  $2a$ .



**Figure 2.21** – Facteur d'intensité des contraintes en mode I pour une fissure orthoradiale sur un tube. a) Schéma du tube de rayon  $R$ , d'épaisseur  $e$  chargé avec une force axiale  $F$  et possédant une fissure orthoradiale de longueur  $2a$ . Les dimensions utilisées dans le calcul sont égales à celles du soufflet de la figure 2.20a. b) Évolution du facteur d'intensité des contraintes  $K_I$  en fonction de  $2a$ .  $\sigma_0 = F/2\pi R e$ .  $K_I$  évolue d'un comportement équivalent à une plaque fissurée de largeur  $2\pi R$ , *i.e.*, proportionnel à  $\sqrt{\pi a}$  vers un comportement quasi-linéaire équivalent à celui rencontré dans les soufflets (figure 2.20b). Comparaison avec un calcul par éléments finis.



Ainsi, la vitesse de propagation des fissures est constante (*cf.* figure 2.18) malgré l'augmentation du facteur d'intensité des contraintes avec la longueur des fissures (*cf.* figure 2.20b). Ce comportement semble être lié à un pilotage de la propagation de fissure par la microstructure nanométrique du matériau. L'observation en détail du faciès de rupture et de la pointe de la fissure (figures 2.22) permet de remarquer une fissuration *a priori* intergranulaire avec deux échelles de rugosité. La première, micrométrique, correspondant à des déviations de la fissure (figure 2.22c). L'échelle de cette rugosité semble être corrélée à la taille micrométrique des colonies (figure 1.4). La seconde rugosité est plus fine avec des dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètre (figures 2.22b et c) en accord avec la vitesse de propagation ( $da/dN \approx 100\text{nm}/\text{cycle}$ ). Cette rugosité semble liée à la taille de grains (paragraphe 1.1.3.1 et figures 1.4b et 1.5a) d'autant plus que la morphologie colonnaire des grains apparaît sur la figure 2.22b (comparable à la micrographie MEB après attaque chimique d'une section droite du soufflet de la figure 1.1b).



**Figure 2.22** – Micrographies MEB détaillées de la fissure. a) Observation de la trace résiduelle de la couche de cuivre (suivant la flèche). b) Observation de la rupture à caractère intergranulaire le long des (ou d'un ensemble de) grains colonnaires (*cf.* figure 1.1b). c) Observation de la pointe de la fissure. Mise en évidence de deux échelles de rugosité. La première micrométrique ( $\sim$  diamètre des colonnies, *cf.* figure 1.4) correspondant à des déviations de fissures et la seconde de l'ordre de la centaine de nanomètre ( $\sim$  diamètre des grains, *cf.* figure 1.5) compatible avec la vitesse de propagation de fissure de  $100\text{nm}/\text{cycle}$  (*cf.* figure 2.18).

---

Cette propagation atypique à vitesse constante de  $10^{-7}$  m/cycle des fissures dans le cas du nickel électrodéposé ne peut être confirmée par d'autres études du fait du faible nombre de résultats présent, à notre connaissance, dans la littérature pour ce matériau [Hanlon *et al.*, 2003]. La propagation de fissures à vitesse constante a été constatée pour de fines lames de cuivre (*i.e.*, épaisseur inférieure à  $200\mu\text{m}$ ) à gros grains [Weiss *et al.*, 2002]. D'autres matériaux à grains ultra-fins comme l'acier [Akinawa *et al.*, 2002] présentent aussi des chemins de fissuration comportant de nombreuses bifurcations. Les propagations à vitesses constantes sont surtout observées dans le cas des fissures courtes [Bathias *et al.*, 1980; Suresh, 1991; Ishihara *et al.*, 2002], *i.e.*, lorsque la dimension de la fissure  $2a$  est proche de celle de la zone plastique cyclique en pointe de fissure  $r_c$ . Or dans le cas des contraintes planes  $r_c \approx K^2/4\pi\sigma_y^2$  [Suresh, 1991] soit  $r_c \approx 5\mu\text{m}$ . Il est intéressant de remarquer que cette dimension est du même ordre de grandeur que la taille des colonies (figure 1.4). Les joints des colonies constituent une barrière plus importante pour la propagation de la fissure que les joints de grains au sein d'une colonie [Lawson *et al.*, 1999; Zhai *et al.*, 2000; Bertolino *et al.*, 2003] car ces derniers sont très peu désorientés les uns par rapport aux autres (figure 1.7). Cette différence est, probablement, à l'origine du faciès de rupture à deux échelles de rugosité. Les déviations multiples de la fissure conduisent à des variations importantes de  $da/dN$  cycle par cycle [Lawson *et al.*, 1999; Zhai *et al.*, 2000; Bertolino *et al.*, 2003]. La vitesse de propagation (moyenne) apparente obtenue en projetant la longueur de la fissure sur l'axe de propagation en mode I [Suresh, 1991] peut alors être constante [Ishikawa *et al.*, 2003]. Ces constatations sont généralement faites pour des fissures courtes ce qui n'est pas le cas ici sauf si un effet de structure (non identifié) est capable de créer des conditions locales de fissures courtes dans le cas du soufflet [Boyce *et al.*, 2003]. Les contraintes résiduelles, issues par exemple du procédé d'électrodéposition, modifient aussi la propagation des fissures [Lawson *et al.*, 1999] mais celles-ci sont faibles dans notre cas (*cf.* paragraphe 1.1.3.2). Les vitesses de propagation constantes sont aussi observées pour des essais avec un facteur d'intensité des contraintes très proche du seuil de propagation. Ceux-ci conduisent généralement à des faciès de rupture comportant beaucoup de facettes (propagation suivant des plans cristallographiques) avec une forte sensibilité à la microstructure [Suresh, 1991] comme cela semble être le cas ici. Mirshams *et al.* [2001] ont mesuré les valeurs de la ténacité en mode I sur du nickel électrodéposé. Celles-ci varient d'environ  $35\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour une taille de grains de  $48\text{nm}$  à  $120\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  pour une taille de grains de  $19\text{nm}$ . Ces valeurs sont comparables à celles rencontrés dans les aciers [François *et al.*, 1995]. De plus, l'ordre de grandeur du rapport entre le facteur d'intensité des contraintes déterminé ici et la ténacité mesurée par Mirshams *et al.* [2001] (pour un diamètre de grains de  $48\text{nm}$ ) est proche de ce qui est habituellement constaté pour les aciers, par exemple, pour une propagation au seuil. Ceci tend à confirmer une propagation des fissures proche du seuil dans le cas présent même si il faut rappeler que, dans notre cas, le facteur d'intensité des contraintes varie d'environ  $3$  à  $13\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  et que la vitesse de propagation est tout de même assez élevée. La vitesse de propagation atypique pourrait enfin être liée à la formation d'une couche d'oxyde en pointe de fissure comme cela a été constaté à *température ambiante* pour du nickel électrodéposé par Boyce *et al.* [2003]. Une vitesse de propagation dépendant peu du facteur d'intensité des contraintes et contrôlée par la diffusion des espèces corrosives est, par exemple, observée pour la propagation sous-critique de fissures dans les céramiques et les verres en atmosphère oxydante [Rouyer *et al.*, 2003].

Finalement, en l'absence de plus de données, il n'est pas possible de définir précisément l'origine de cette propagation atypique. Le tableau 2.1 permet de montrer que la propagation de fissure a lieu au maximum pour quelques  $10^4$  cycles. Ceci est inférieur d'au moins deux ordres de grandeur au nombre de cycles total. C'est pourquoi la durée de vie en étanchéité des soufflets repose principalement sur un problème d'amorçage des fissures.

### 2.3.2 Courbe de Woehler en étanchéité

Des calculs par éléments finis bidimensionnels (*cf.* figure 1.12) sont utilisés pour identifier l'amplitude et le rapport de charge d'une contrainte équivalente adéquate au point où elle est maximale au cours d'un cycle de chargement. Ceci permet d'apporter une réponse sur le comportement du matériau applicable par exemple à d'autres géométries de soufflet. Or dans notre cas, la tenue à la fatigue vis-à-vis de l'étanchéité des soufflets repose principalement sur un problème d'amorçage. En effet nous venons de voir dans le paragraphe précédent que la vitesse de propagation des fissures est telle que le nombre de cycles consommé par celle-ci après l'amorçage pour traverser l'épaisseur du soufflet (et ainsi créer une fuite) est négligeable par rapport au nombre de cycles total. L'amorçage est lié à des mécanismes de microplasticité et d'endommagement comme la formation de bande de glissement persistante [Suresh, 1991]. Celui-ci est plus difficile dans le cas des matériaux nanocristallins [Akinawa *et al.*, 2002; Ishikawa *et al.*, 2003]. Néanmoins l'apparition de bandes de glissement a été observée dans le cas du nickel électrodéposé [Boyce *et al.*, 2003]. L'amorçage peut être modélisé à l'aide d'un modèle à deux échelles [Lemaitre *et al.*, 1994, 1999; Doudard *et al.*, 2003] dans lequel les mécanismes de plasticité et d'endommagement n'apparaissent qu'au sein d'une inclusion microscopique noyée dans une matrice élastique. C'est pourquoi nous choisissons comme contrainte équivalente celle qui est liée à l'endommagement [Lemaitre *et al.*, 1996]

$$\sigma^* = \sigma_{\text{eq}} \sqrt{\frac{2}{3}(1 + \nu) + 3(1 - 2\nu) \left(\frac{\sigma_{\text{H}}}{\sigma_{\text{eq}}}\right)^2}, \quad (2.28)$$

avec  $\sigma_{\text{H}}$  la contrainte hydrostatique,  $\sigma_{\text{eq}}$  la contrainte équivalente de von Mises,  $\sigma_{\text{H}}/\sigma_{\text{eq}}$  représente le taux de triaxialité des contraintes. Cette contrainte équivalente est liée à la force thermodynamique associée à la variable d'endommagement, *i.e.*, le taux de restitution de densité d'énergie élastique. Soit  $M_c$  le point du soufflet où la contrainte  $\sigma^*$  est maximale au cours d'un cycle (atteinte pour le déplacement maximal). On définit alors le rapport de charge  $R_{\sigma^*}$  par

$$R_{\sigma^*} = \text{signe} \left( \frac{u_{\min}}{u_{\max}} \right) \frac{\sigma_{M_c}^*(u_{\min})}{\sigma_{M_c}^*(u_{\max})}, \quad (2.29)$$

et l'amplitude du cycle  $\sigma_a^*$  par

$$\sigma_a^* = [\sigma_{M_c}^*(u_{\min}) + \sigma_{M_c}^*(u_{\max})]/2. \quad (2.30)$$

Le rapport de charge évolue, dans le cas des soufflets, en fonction de l'amplitude de déplacement imposée (*cf.* tableau 2.2). Nous nous ramenons dans tous les cas à la situation de la fatigue purement alternée, *i.e.*,  $R_{\sigma^*} = -1$ , à l'aide de la relation linéaire de Goodman [Bathias *et al.*, 1980; Lemaitre *et al.*, 1996]. Celle-ci permet de rendre compte de l'effet du rapport de charge sur la tenue à la fatigue du matériaux

$$\sigma_a^*(-1) = \sigma_a^*(R_{\sigma^*}) \left( 1 - \frac{\sigma_a^*(R_{\sigma^*})}{\sigma_u} \frac{1 - R_{\sigma^*}}{1 + R_{\sigma^*}} \right)^{-1}. \quad (2.31)$$

avec  $\sigma_u$  la contrainte ultime, ou à rupture, du matériau obtenue au cours d'un essai de traction monotone (*cf.* figure 1.10b). Dans le cas du soufflet à 3 ondes (figure 2.11) testé en fatigue, et dont la géométrie d'une onde est décrite sur la figure 1.12a, le rapport de charge évolue avec l'amplitude du déplacement imposé. Le tableau 2.2 donne l'évolution de l'amplitude de la contrainte et du rapport de charge avec l'amplitude de déplacement imposé ainsi que l'amplitude de contrainte ramené à un rapport de charge de -1. Ce tableau est obtenu pour la géométrie moyenne du soufflet. L'erreur commise sur l'estimation de la contrainte est de l'ordre de  $\pm 6\%$ . Elle est obtenue en tenant compte de la précision du déplacement imposé et de la variation de géométrie du soufflet (*cf.* figure 1.12a). Il est intéressant de remarquer que le calcul de la contrainte équivalente d'endommagement donne des résultats proches de ce que l'on pourrait obtenir avec la contrainte principale maximale ou avec la contrainte équivalente de von Mises. Ceci est représentatif d'un état de contraintes essentiellement unidimensionnel.

**Tableau 2.2** – Évolution de l'amplitude de contrainte équivalente et du rapport charge pour le point le plus sollicité du soufflet. Calcul par éléments finis bidimensionnel axisymétrique avec la géométrie moyenne du soufflet (figure 1.12a).

$u_a$ (mm)	0,2	0,265	0,33	0,35	0,48
$R_{\sigma^*}$	-0,93	-0,91	-0,89	-0,88	-0,84
$\sigma_a^*(R_{\sigma^*})$ (MPa)	184	243	303	322	441
$\sigma_a^*(-1)$ (MPa)	185	246	308	328	456

Les résultats d'un essai de fatigue sont par nature dispersés. L'origine de cette dispersion peut être classée en deux catégories : les problèmes liés à la structure et son environnement (*e.g.*, tolérance de fabrication, problèmes liés à sa mise en position ou encore les conditions expérimentales) et le matériau et son procédé d'obtention (*e.g.*, son hétérogénéité, *cf.* présence de nanopores : paragraphe 1.1.3.1, ou sa rugosité, *cf.* l'état de surface sur la micrographie de la figure 2.22b). La dispersion associée au matériau induit des concentrations locales de contraintes ou des variations de la limite élastique. Ceci va conduire à différents sites où des phénomènes de microplasticité et d'endommagement vont avoir lieu au cours des cycles alors que le matériau reste élastique macroscopiquement. En supposant que ces différents sites n'interagissent pas entre eux et que l'amorçage de la fissure va avoir lieu sur le maillon le plus faible, la probabilité cumulée  $p$  d'amorcer une fissure (ou de perte d'étanchéité dans notre cas) au sein du soufflet  $\Omega$  de volume total  $V$  peut être décrite à l'endurance par un modèle de Weibull [1939] à deux paramètres [Hild *et al.*, 1996; Chantier *et al.*, 2000]

$$p = 1 - \exp \left[ -\frac{1}{V_0} \int_{\Omega} \left( \frac{\sigma^*}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \quad (2.32)$$

avec  $m$  le module de Weibull qui rend compte de la dispersion (plus  $m$  est grand et plus la réponse est déterministe),  $V_0$  un volume de référence et  $\sigma_0$  est proportionnelle à la contrainte moyenne à l'endurance de ce volume. Ces deux paramètres ne sont pas

indépendants et sont regroupés dans le second paramètre de Weibull  $V_0\sigma_0^m$ . Dans le cas de la fatigue, l'équation précédente peut se réécrire sous la forme [Hild, 1998]

$$p = 1 - \exp \left[ -\frac{V}{V_0} H_m \left( \frac{\hat{\sigma}_F}{\sigma_0} \right)^m \right], \quad (2.33)$$

avec

$$H_m = \frac{1}{V} \int_{\Omega} \left( \frac{\hat{\sigma}_{\max}(M)}{\hat{\sigma}_F} \right)^m dV, \quad (2.34)$$

le facteur d'hétérogénéité des contraintes qui dépend du mode de sollicitations du matériau au sein de la structure avec

$$\hat{\sigma}_{\max}(M) = \max_{t \in [0, 1/f]} \sigma^*, \quad (2.35)$$

le champ de contrainte équivalente maximale sur un cycle de période  $1/f$  et

$$\hat{\sigma}_F = \max_{M \in \Omega} \hat{\sigma}_{\max}(M), \quad (2.36)$$

la contrainte équivalente maximale sur un cycle égale dans notre cas à  $\sigma_{Mc}^*(u_{\max})$ . On définit le volume effectif de la structure

$$V_{\text{eff}} = V H_m. \quad (2.37)$$

L'avantage de cette modélisation est de contenir dans une même expression la dispersion, les effets de volume et d'hétérogénéité des contraintes classiquement constatés en fatigue (et dans tout problème contenant un aspect aléatoire pour lequel l'hypothèse du maillon le plus faible s'applique). A l'endurance  $\hat{\sigma}_F = \sigma_{\infty}$  avec  $\sigma_{\infty}$  la contrainte à l'endurance du matériau dont la distribution s'écrit à partir de l'équation (2.38) en fonction de la probabilité de perte d'étanchéité  $p$

$$\sigma_{\infty}(p) = \sigma_0 \left[ -\frac{V_0}{V_{\text{eff}}} \ln(1-p) \right]^{1/m}. \quad (2.38)$$

Cette distribution de la limite d'endurance  $\sigma_{\infty}$  a pour valeur moyenne

$$\bar{\sigma}_{\infty} = \sigma_0 \left( \frac{V_0}{V H_m} \right)^{1/m} \Gamma \left( 1 + \frac{1}{m} \right), \quad (2.39)$$

et pour écart-type

$$\bar{\bar{\sigma}}_{\infty} = \sigma_0 \left( \frac{V_0}{V H_m} \right)^{1/m} \sqrt{\Gamma \left( 1 + \frac{2}{m} \right) - \Gamma^2 \left( 1 + \frac{1}{m} \right)}, \quad (2.40)$$

avec  $\Gamma$  la fonction eulérienne de première espèce

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt. \quad (2.41)$$

Il est intéressant de noter que le rapport  $\bar{\bar{\sigma}}_{\infty}/\bar{\sigma}_{\infty}$  ne dépend que du module de Weibull  $m$ .

Les courbes d'isoprobabilité de perte d'étanchéité (suite à l'amorçage) peuvent être décrites dans le diagramme de Woehler par un modèle de Stromeier à deux paramètres  $A$  et  $n$  [Bathias *et al.*, 1980]

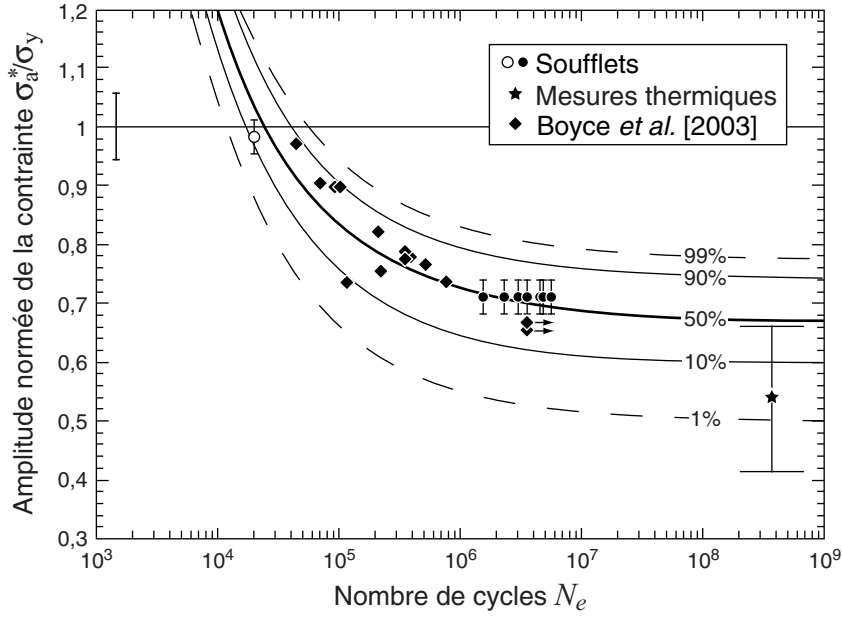
$$N_e(p) = \frac{A}{[\sigma_a^* - \sigma_\infty(p)]^n}. \quad (2.42)$$

On utilise de plus les résultats obtenus par Boyce *et al.* [2003] sur du nickel électrodéposé dans des conditions similaires à celles utilisées ici (*cf.* paragraphe 1.1.2) excepté la densité de courant de 45mA/cm<sup>2</sup> qui conduit à une texture de fibre différente (*i.e.*,  $\langle 100 \rangle$ ) et une taille de grains plus importantes (*i.e.*, de l'ordre de 250nm d'après la loi de Hall-Petch avec une limite élastique de 305MPa, équation (1.4)) d'après la caractérisation de Buchheit *et al.* [2002]. La sollicitation de fatigue utilisée par cet auteur est proche de celle des soufflets, *i.e.*, flexion pure (*cf.* figure 2.7a) purement alternée  $R_{\sigma^*} = -1$ . Le calcul du facteur d'hétérogénéité des contraintes avec l'équation (2.34) conduit dans ce cas à

$$H_m = \frac{2}{L(m+1)} \left( l + \frac{L-l}{m+1} \right), \quad (2.43)$$

avec  $L$  la longueur de la zone utile de l'éprouvette (figure 2.7) et  $l$  celle sur laquelle la contrainte maximale est constante.  $V = heL$  est égal au volume total de l'éprouvette avec  $h$  et  $e$  qui sont respectivement sa hauteur et son épaisseur.  $H_m$  est de l'ordre de  $6 \cdot 10^{-2}$  pour cette géométrie alors qu'il est de  $10^{-2}$  pour le soufflet (calcul par éléments finis) pour  $m = 10$ . Cette valeur comparable du facteur d'hétérogénéité des contraintes justifie l'utilisation des résultats de Boyce *et al.* [2003] avec ceux obtenus sur les soufflets si l'on suppose que le nombre de cycles de propagation est négligeable sur le nombre de cycle total dans le cas de Boyce *et al.* [2003]. Elle nécessite néanmoins une dernière correction vis-à-vis du volume total de l'éprouvette. Tous nos résultats sont corrigés afin d'avoir le même volume effectif que dans le cas de [Boyce *et al.*, 2003], *i.e.*, l'amplitude de contrainte calculée par éléments finis est corrigée d'un facteur  $(V_{\text{eff}}(\text{soufflet})/V_{\text{eff}}(\text{Boyce}))^{1/m}$  en plus de la correction de rapport de charge (équation (2.31)). Les valeurs de l'amplitude de la contrainte équivalente maximale  $\sigma_a^*$  (équation (2.30)) sont finalement normées par la limite élastique (à 0,02% de déformation) du matériau déterminée en traction monotone pour les deux essais de fatigue, *i.e.*,  $305 \pm 12$ MPa pour l'essai de flexion pure purement alternée [Buchheit *et al.*, 2002; Boyce *et al.*, 2003] et  $610 \pm 45$ MPa pour le soufflet (*cf.* paragraphe 1.1.3.2). L'ensemble des essais obtenus sur les soufflets est représenté sur la figure 2.23 avec les résultats extraits de Boyce *et al.* [2003] en tenant compte des remarques précédentes.

La courbe médiane du faisceau de courbes d'isoprobabilité est identifiée en minimisant l'erreur au sens des moindres carrés entre les différents points de mesures et la courbe décrite par l'équation (2.42) par rapport à  $A$  et  $\sigma_\infty(p = 50\%)$ . La valeur de  $n$  est représentative de la pente de la courbe médiane dans le diagramme de Woehler. Elle rend ainsi compte du nombre de cycles critique pour atteindre l'endurance. En l'absence de données (*i.e.*, points de mesures) suffisantes, une valeur standard de  $n$  est choisie. Généralement  $1 \leq n \leq 2$  [Bathias *et al.*, 1980] et un critère énergétique pour le nombre de cycles à rupture [Doudard *et al.*, 2003] conduit à un modèle proche de celui de Stromeier avec  $\sigma_\infty(p = 50\%)$  élevé au carré. La valeur de  $n = 2$  est ainsi retenue. On obtient  $A = 2650 \sigma_y^2$  et  $\sigma_\infty(p = 50\%)/\sigma_y = 0,68$ . Les paramètres de Weibull sont estimés simultanément. Ils



**Figure 2.23** – Courbe de Woehler en étanchéité des soufflets.  $\sigma_a^*$  correspond à l'amplitude de contrainte équivalente ramenée à un rapport de charge  $R_{\sigma^*}$  de  $-1$ .  $\sigma_y$  dénote la limite élastique du matériau en traction uniaxiale monotone pour  $0,02\%$  de déformation (la barre d'erreur sur le graphe correspond à l'incertitude de mesure) et  $N_e$  le nombre de cycles nécessaire à la perte d'étanchéité des soufflets ou à l'amorçage des fissures. Les mesures thermiques correspondent aux contraintes équivalentes calculées pour l'amplitude moyenne de déplacement à l'endurance  $\bar{u}_{a_\infty}$  déterminée sur la figure 2.12. L'écart-type de cette contrainte correspond à l'incertitude sur la valeur du déplacement à l'endurance déterminée par les mesures thermiques. Les contraintes sont corrigées de l'effet de volume effectif dans le cas des soufflets. L'évolution de  $\sigma_a^*$  avec  $N_e$  pour une probabilité d'amorçage est décrite à l'aide d'un modèle de Stromeier (équation (2.42)) avec  $A = 2650\sigma_y^2$  et  $n = 2$  et la dispersion à l'aide d'un modèle de Weibull (équation (2.38)) avec  $m \approx 14$ ,  $V_0\sigma_0^m = 6,52 \cdot 10^{-3} V_{\text{eff}}\sigma_y^m$  et  $V_{\text{eff}} = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3$ .

sont tels que les faisceau d'isoprobabilité à  $10\%$  et  $90\%$  englobe au mieux les différents points de mesures. Ces courbes sont déduites de la courbe médiane en utilisant l'équation (2.42) pour une probabilité  $p$  avec

$$\sigma_\infty(p) = \sigma_\infty(p = 50\%) \left[ \frac{\ln(1-p)}{\ln 0,5} \right]^{1/m}. \quad (2.44)$$

Ainsi  $m \approx 14$  et  $V_0\sigma_0^m = 6,52 \cdot 10^{-3} V_{\text{eff}}\sigma_y^m$ . Dans le cas du soufflet, cela conduit à une valeur moyenne de la limite d'endurance  $\bar{\sigma}_\infty$  (équation (2.39)) de  $410 \text{MPa}$  avec un écart-type  $\bar{\sigma}_\infty$  (équation (2.40)) de  $40 \text{MPa}$ . On retrouve ainsi un rapport entre la limite d'endurance moyenne et la limite élastique,  $\bar{\sigma}_\infty/\sigma_y$ , de l'ordre de  $2/3$  et un rapport entre la limite d'endurance et la contrainte ultime,  $\bar{\sigma}_\infty/\sigma_u$  dit *fatigue ratio*, de  $0,36$ . Cette dernière valeur est classique pour le nickel massif [Dieter, 1976]. L'ordre de grandeur du module de Weibull,  $m$ , est tout à fait acceptable pour des essais de fatigue. Enfin  $A = 9,86 \cdot 10^8 \text{MPa}^2$  dans le cas des soufflets ce qui est comparable à ce qui peut être obtenu avec d'autres matériaux [Suresh, 1991; François *et al.*, 1995]. On constate, enfin, sur la figure 2.23 que le faisceau de courbes d'isoprobabilité est en bon accord avec l'estimation de la limite d'endurance

obtenue à l'aide de la mesure par caméra thermique (figure 2.15). Finalement, la tenue à la fatigue du nickel électrodéposé est, d'un point de vue adimensionnel, indépendante de la taille des grains (de l'ordre de 60nm dans notre cas et *a priori* de 300nm<sup>2</sup> pour Boyce *et al.* [2003]) et de la texture (fibre  $\langle 110 \rangle$  dans notre cas et  $\langle 100 \rangle$  pour Boyce *et al.* [2003]). La tenue à la fatigue ne semble donc pas, dans l'état actuel des recherches, modifiée par le caractère nanocristallin du matériau. Elle est comparable à celle classiquement constatée sur du nickel massif malgré des critères de tenue à la fatigue différents. Le nombre de cycles à rupture est principalement conditionné, dans notre cas, par l'amorçage de la fissure (étanchéité) alors qu'il est habituellement plutôt dû à la propagation de celle-ci. Le diagramme de Woehler de la figure 2.23 nécessiterait des essais de fatigue complémentaires afin d'affiner principalement l'évaluation des paramètres utilisés dans le modèle de Weibull et en particulier le module  $m$  lié à la dispersion qui n'est pas suffisamment décrite expérimentalement. Le diagramme de Woehler obtenu dans le cadre de cette étude permet néanmoins de d'estimer l'évolution de la probabilité de défaillance d'une géométrie de soufflet donnée (pour peu que celle-ci soit précisément déterminée) en fonction du temps (pour une fréquence et une amplitude de sollicitation données) et ainsi d'apporter les premières conclusions sur le vieillissement par sollicitations mécaniques cycliques.

## 2.4 Conclusions : fiabilité en étanchéité

L'obtention d'une première estimation des paramètres de tenue à l'amorçage en fatigue à grand nombre de cycles du nickel électrodéposé, à partir de la mise en place d'un essai spécifique dans un pulsateur, permet d'estimer une probabilité de défaillance du composant vis-à-vis de la perte d'étanchéité d'un soufflet de géométrie donnée. Il est alors nécessaire, pour passer du diagramme de Woehler de la figure 2.23 à une probabilité de défaillance en fonction du temps, de connaître le spectre des sollicitations mécaniques (*e.g.*, vibrations, chocs, etc...) que le soufflet subit au cours de son utilisation. La modélisation doit être, de plus, améliorée afin de prendre en compte les mécanismes de fatigue à amplitude variable comme les lois de cumul de dommage ou l'effet d'une surcharge sur la probabilité cumulée de défaillance [Bathias *et al.*, 1980; Suresh, 1991; Chantier-De Lima, 2000]. La loi de propagation de fissure déterminée ici devrait être confirmée à l'aide d'essais sur des éprouvettes plus classiques et en vérifiant s'il y a formation ou non d'une couche d'oxyde. Cette loi de propagation peut permettre d'évaluer une probabilité de défaillance vis-à-vis de la raideur pour des soufflets dont le critère de défaillance en étanchéité n'existe pas (*e.g.*, utilisations dans un autre composant que le pressostat). Enfin, d'autres mécanismes de vieillissement peuvent être (thermiquement) activés du fait de la dissipation plastique au cours de l'amorçage et lors de la propagation de la fissure comme la recristallisation [Wu *et al.*, 2002] tout particulièrement pour des matériaux nano-cristallins (chapitre 4).

---

2. Valeur estimée à partir de la limite élastique de 305MPa et la loi de Hall-Petch, équation (1.4), avec les paramètres du nickel pur.





# Vieillissement par interdiffusion

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>70</b>
<b>3.2</b>	<b>La mesure des profils de diffusion par sonde EDS</b>	<b>70</b>
3.2.1	Introduction : l'analyse chimique par microsonde	70
3.2.2	Phénomènes physiques mis en jeu : effets sur la mesure	71
3.2.3	Distribution(s) latérale(s) du rayonnement X	75
3.2.4	Absorption spécifique dans un gradient de propriétés	79
3.2.5	Fluorescence	81
3.2.6	Déconvolution régularisée des profils de diffusion	86
<b>3.3</b>	<b>Étude de la diffusion du couple Ni/Cu électrodéposé</b>	<b>97</b>
3.3.1	Coefficients globaux d'(inter)diffusion	97
3.3.2	Analyse critique des résultats	103
<b>3.4</b>	<b>Conclusions : évolution de la raideur au cours du temps</b>	<b>107</b>

---

## 3.1 Introduction

Ce chapitre a pour objet d'évaluer l'effet de l'interdiffusion des espèces composant les différentes couches du soufflet (*i.e.*, le nickel et le cuivre, figure 1.1b) sur le comportement mécanique du soufflet (*i.e.*, la raideur, figure 1.13) au cours du temps. Le module d'Young du cuivre (pour un polycristal sans texture particulière) est environ deux fois plus faible que celui du nickel. Les sections droites des soufflets travaillent principalement en flexion. La diffusion du cuivre loin de la fibre neutre des sections droites provoque un assouplissement apparent des soufflets. Nous nous limitons ici au cas de l'élasticité même si cette interdiffusion peut provoquer une modification du comportement plastique local conduisant à une évolution de la raideur du soufflet pour des amplitudes de déplacements plus ou moins importantes. Ce cas est plus spécifiquement traité pour la cristallisation au chapitre 4. Pour pouvoir traiter l'effet de la diffusion sur le comportement élastique, il faut, dans un premier temps, déterminer les paramètres qui la régissent, *i.e.*, le coefficient d'interdiffusion pour le couple de matériau Ni/Cu électrodéposé, le coefficient d'activation thermique associé et le régime de diffusion. Il est important de rappeler que dans le cas du couple Ni/Cu, le diagramme d'équilibre est un simple fuseau [Poupeau, 1986]. La diffusion est, dans ce cas, simplifiée car il n'y a pas de formation de composé intermétallique puisque la miscibilité des deux espèces est parfaite aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. La courbe de diffusion se présente toujours sous la forme d'une série continue de solutions solides (CFC) de nickel et de cuivre. Il est intéressant de noter que certaines études prévoient l'existence d'une lacune de miscibilité pour des températures inférieures à 880K et des concentrations atomiques de l'ordre de 50% [Sarrazin, 1987]. Les coefficients d'interdiffusion du couple Ni/Cu sont bien connus pour les matériaux massifs à des températures assez élevées. Ils doivent être mesurés, dans notre cas, du fait de la microstructure particulière des dépôts et de la température d'utilisation basse des soufflets. Des problèmes de mesures se posent alors. Les échelles d'observation sont en effet de l'ordre du dixième de micromètre de par l'échelle caractéristique de la microstructure (figures 1.4 et 1.5), la taille des différentes couches composant le soufflet (figure 1.1b) et la température d'utilisation proche de l'ambiante (*i.e.*, faible taux de diffusion). C'est pourquoi une méthode spécifique de mesure de la composition chimique au MEB est décrite dans un premier temps. Celle-ci permet d'obtenir les courbes de diffusion pour des soufflets à différentes températures et temps d'utilisation avec une résolution spatiale suffisante pour en extraire les paramètres recherchés. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour effectuer une homogénéisation élastique en deux étapes du comportement des soufflets. Ainsi l'effet de l'interdiffusion sur le comportement élastique permet d'ébaucher les premières conclusions sur le vieillissement des soufflets.

## 3.2 La mesure des profils de diffusion par sonde EDS

### 3.2.1 Introduction : l'analyse chimique par microsonde

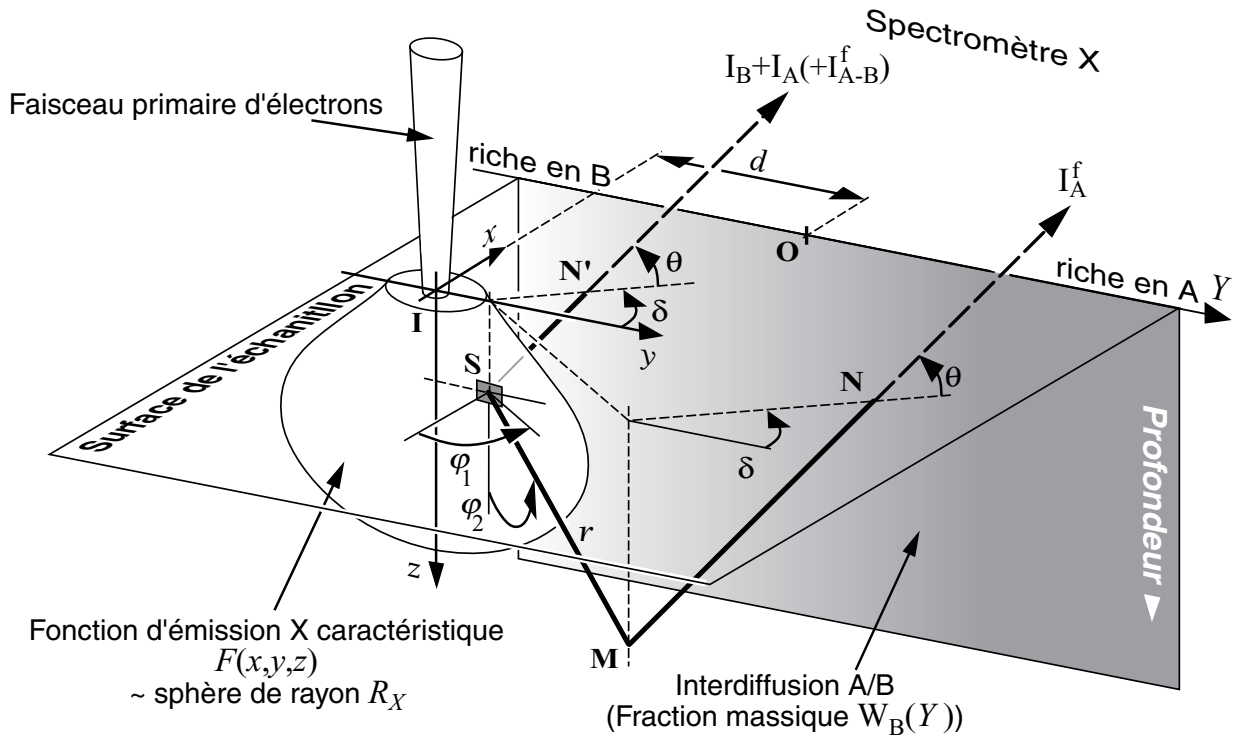
L'évaluation des coefficients de diffusion, dans le cas des soufflets, nécessite une technique de mesure avec une résolution spatiale inférieure au micromètre. L'analyse chimique

par microsonde (ou *EPMA* pour *Electron Probe MicroAnalysis*) permet de mesurer simplement un profil de concentration avec une précision acceptable sur la composition. Cette technique repose sur la mesure de l'intensité relative du rayonnement X émis par les atomes de l'échantillon suite à l'ionisation de ceux-ci par un faisceau d'électrons [Castaing, 1951; Grillon *et al.*, 2002]. La longueur d'onde, ou l'énergie, du rayonnement X est caractéristique de l'espèce chimique émettrice. La mesure de la longueur d'onde (on parle alors de *WDS* pour *Wavelength Dispersive Spectrometer*), ou de l'énergie (on parle alors d'*EDS* pour *Energy Dispersive Spectrometer*), des différentes raies du spectre X émis par l'échantillon et de leur intensité relative permet de déterminer la composition chimique locale si l'ensemble des interactions entre les électrons, les rayons X et les atomes sont pris en compte. Ces interactions sont de nos jours bien comprises et corrigées par les méthodes dites ZAF et  $\phi(\rho z)$  lorsque la concentration chimique est constante dans le volume de l'échantillon affecté par la diffusion des électrons et des rayons X [Maurice *et al.*, 1978; Benoit *et al.*, 1989; Reed, 1993]. Des effets spécifiques doivent être pris en compte si l'échantillon est hétérogène dans ce volume (*e.g.*, présence d'une interface). Nous nous intéressons dans cette partie à la description de ces effets, leur quantification et la possibilité de déconvoluer les courbes de concentration dans le cas d'un couple de diffusion binaire, plus particulièrement de type Ni/Cu.

### 3.2.2 Phénomènes physiques mis en jeu : effets sur la mesure

La figure 3.1 représente une vue schématique des différents effets se produisant lors de la mesure par EPMA d'un profil de concentration monodimensionnel (*i.e.*, suivant  $Y$  uniquement). Nous nous limitons ici au cas d'un couple de diffusion composé de deux éléments purs A et B. Le numéro atomique de B est supposé supérieur à celui de A, *i.e.*,  $Z_B > Z_A$ . Dans le cas du couple de diffusion qui nous intéresse, A correspond au nickel et B au cuivre. Le gradient de concentration est représenté par la fraction massique de B,  $W_B(Y)$ . Dans le cas d'une diffusion binaire,  $W_A(Y) = 1 - W_B(Y)$  si aucune porosité n'apparaît au cours de la diffusion (*e.g.*, effet Frenkel [Philibert, 1991], voir la partie 1.2.2). La phase riche en B est située du côté  $Y \leq 0$  telle que  $W_B(Y)$  décroît avec  $Y$ . L'origine du profil de diffusion, O, correspond à la position initiale de l'interface entre A et B avant diffusion (qui devient une interphase au cours de la diffusion). L'interface initiale est supposée parfaitement perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Le faisceau d'électrons primaires (faisceau du MEB, dans notre cas, de tension d'accélération  $E_0$ ) est focalisé à une distance variable,  $Y = d$ , de l'interface initiale.

Un premier effet décrit sur la figure 3.1 est lié à la propagation des électrons dans l'échantillon qui ionisent les atomes de A et de B. Ceux-ci se relaxent en émettant des rayons X caractéristiques (dit primaires) dans un volume quasi-sphérique de rayon  $R_X$  pour des atomes avec un nombre atomique,  $Z$ , supérieur à  $\sim 10$  [Heinrich, 1981].  $2R_X$  représente le diamètre du volume d'interaction qui est une borne supérieure de la résolution spatiale de la mesure par EPMA [Duncumb, 1960; Goldstein *et al.*, 1981; Reed, 1993]. La mesure correspond à une moyenne sur ce volume d'interaction et conduit à l'*effet de moyenne*. Lors de la mesure du coefficient de diffusion, cet effet doit être pris en compte si la profondeur de diffusion (*i.e.*,  $\sqrt{2Dt}$  avec  $D$  le coefficient de diffusion moyen et  $t$  le temps de diffusion [Philibert, 1991]) est, en première approximation, inférieure ou égale à ce rayon d'interaction  $R_X$  (voir la partie 3.2.6 et l'annexe A.2). Chaque volume élémentaire, en S, du volume d'interaction émet des rayonnements X caractéristiques (d'intensité



**Figure 3.1** – Schéma général du processus d'émission et de mesure des rayons X dans un échantillon comportant un profil de concentration  $W_B(Y)$  (*i.e.*, fraction massique) au sein d'un couple de diffusion de type A/B (avec  $Z_B > Z_A$ ). La variation de concentration est représentée par le gradient de niveau de gris. Un faisceau d'électrons est focalisé en un point I de la surface de l'échantillon. Ce point est repéré par sa distance  $d$  à l'origine O du profil de concentration (*i.e.*,  $Y = 0$ ) qui correspond à l'interface initiale (*i.e.*, avant diffusion) entre les éléments A et B du couple de diffusion. La propagation des électrons dans l'échantillon produit une distribution spatiale d'émission des rayons X représentée par la fonction  $\mathcal{F}(x,y,z)$ . Chaque point S de cette distribution émet des rayons X primaires de A et de B. Ceux-ci émergent à la surface de l'échantillon au point N' avec un angle  $\theta$  pour atteindre le spectromètre. Ce dernier est orienté d'un angle  $\delta$  par rapport au gradient de concentration chimique. Il permet de mesurer l'intensité  $I_A$  et  $I_B$  de chacun des rayonnements. Le rayonnement de B est, entre autres, absorbé en M par les atomes A de l'échantillon. Ceci peut engendrer une excitation (dite secondaire) de ces atomes (puisque  $Z_B > Z_A$ ). Le rayonnement de fluorescence ainsi généré émerge de l'échantillon en N et son intensité  $I_A^f$  est mesurée par le spectromètre.

$I_A$  et  $I_B$  respectivement pour les atomes de A et de B) et continus (correspondant au ralentissement des électrons [Maurice *et al.*, 1978; Benoit *et al.*, 1989; Reed, 1993]) dans toutes les directions de l'espace. Une fraction de ceux-ci se propage vers la surface pour émerger, avec un angle  $\theta$ , au point N' et rejoindre le spectromètre. Il est important de noter que le faisceau de rayons X n'est (pratiquement) pas dévié à la surface de l'échantillon (*i.e.*, indice de réfraction de l'ordre de 1, [Reed, 1993]). Ces rayonnements sont absorbés exponentiellement par le gradient de composition chimique tout au long de leur cheminement vers la surface de l'échantillon. Ce mécanisme est à la base d'une correction d'absorption spécifique qui est contrôlée par la *géométrie de détection* (angle d'émergence  $\theta$  et d'orientation  $\delta$  du spectromètre par rapport au gradient de composition) et la position  $d$  du

faisceau d'électrons par rapport au gradient de concentration (voir la partie 3.2.4).

Un autre effet important dû à cette absorption est la *fluorescence* (partie 3.2.5). Celle-ci a pour origine l'excitation d'un atome par un photon X (d'énergie suffisante) suivi d'une relaxation par émission d'un photon X caractéristique (dit secondaire). Dans notre cas une partie du rayonnement X continu est capable de faire fluorescer à la fois les atomes de A et de B (on parle de fluorescence due au continuum). Par contre, seuls les rayons X caractéristiques de B sont capables d'exciter les atomes de A, au point M par exemple, car  $Z_B > Z_A$  (on parle alors de fluorescence caractéristique). L'intensité de ces rayonnements X parasites (mesurée par le spectromètre après avoir été absorbée dans l'échantillon entre M et N) ainsi créés sera notée  $I_A^f$  et  $I_B^f$  respectivement pour les atomes de A et de B excités par un photon X. Le volume affecté par cet effet est bien plus important que celui du rayonnement X primaire. Cet effet peut devenir prédominant à grande distance [Goldstein *et al.*, 1981] tout particulièrement pour la fluorescence caractéristique. Les méthodes de correction classique sont capables de traiter cet effet lorsque le volume affecté est homogène mais pas s'il comprend différentes phases ou interfaces. Différents auteurs [Reed *et al.*, 1963; Maurice *et al.*, 1966; Henoc *et al.*, 1969; Bastin *et al.*, 1983] ont traité ce cas lorsque le volume affecté par la diffusion des électrons ne traversent pas ces interfaces. Des développements numériques récents [Llovet *et al.*, 2000; Valovirta *et al.*, 2001] ont considéré le cas général de la fluorescence à travers les interphases lorsque le faisceau d'électron traverse celles-ci.

Ce sous-chapitre se focalise sur ces trois effets, *i.e.*, l'effet d'absorption spécifique (partie 3.2.4, [Arnould *et al.*, 2003]), de fluorescence (partie 3.2.5, [Arnould *et al.*, 2002a]) et de moyenne (partie 3.2.6 et annexe A.2, [Arnould *et al.*, 2003]), dans le cas d'un gradient de composition chimique monodimensionnel au sein d'un couple de diffusion de type Ni/Cu. Ce couple (*i.e.*, sa préparation) est supposé avoir une interface initiale parfaitement perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La présence d'un défaut d'orientation de cette interface entraîne l'apparition d'un effet géométrique sur les profils mesurés dont un traitement simplifié est donné dans l'annexe A.1. Nous nous limitons à traiter ces effets dans le cas de la mesure des raies  $K_\alpha$  uniquement du spectre X [Maurice *et al.*, 1978; Benoit *et al.*, 1989; Reed, 1993] pour aboutir à une méthode générale de déconvolution du profil de diffusion (partie 3.2.6).

La mesure repose généralement sur la détermination de l'intensité relative, notée  $k$ , qui correspond au rapport entre l'intensité du rayonnement X en  $Y = d$  de l'une des espèces chimiques dans l'échantillon et l'intensité obtenue dans les mêmes conditions pour un échantillon pur de cette même espèce [Castaing, 1951; Maurice *et al.*, 1978; Benoit *et al.*, 1989; Reed, 1993]. Soit pour B, par exemple,

$$k_B(d) = \frac{I_B(d)}{I_{(B)}}, \quad (3.1)$$

avec, en l'absence de termes de fluorescence,

$$I_{(B)} = \Delta_I \int_{z=0}^{\infty} \int_{x,y=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(x,y,z) \exp\left(-\mu_B^B \rho_B \frac{z}{\sin \theta}\right) dx dy dz, \quad (3.2)$$

et

$$I_B(d) = \Delta_I \int_{z=0}^{\infty} \int_{x,y=-\infty}^{\infty} \underbrace{W_B(y+d)\mathcal{F}(x,y,z)}_{\text{effet de moyenne}} \exp \left[ \overbrace{- \int_{l=0}^{z/\sin\theta} (\mu_B^{AB} \rho_{AB}) (Y(l)) dl}_{\text{effet d'absorption spécifique}} \right] dx dy dz. \quad (3.3)$$

avec

$$Y(l) = y + d + l \cos \theta \cos \delta. \quad (3.4)$$

$\Delta_I$  est un coefficient contenant tous les termes “constants” comme, par exemple, l’efficacité du spectromètre et son angle solide, des paramètres atomiques de l’espèce chimique (*e.g.*, le rendement de fluorescence ou la probabilité de transitions de Coster-Kronig) ou encore l’intensité du faisceau d’électron et le temps d’acquisition [Maurice *et al.*, 1978; Benoit *et al.*, 1989; Reed, 1993].  $\mu_B^{AB}(Y)$  est le coefficient d’absorption massique du rayonnement de B dans l’alliage A/B de fraction massique  $W_B(Y)$ . Ce coefficient peut être obtenu par une loi des mélanges [Maurice *et al.*, 1978; Goldstein *et al.*, 1981; Reed, 1993]

$$\mu_B^{AB}(Y) = W_B(Y)\mu_B^B + (1 - W_B(Y))\mu_B^A. \quad (3.5)$$

$\rho_{AB}(Y)$  est la densité relative du matériau pour une fraction massique  $W_B(Y)$  obtenu par une loi des mélanges inverse

$$\rho_{AB}(Y)^{-1} = W_B(Y)\rho_B^{-1} + (1 - W_B(Y))\rho_A^{-1}. \quad (3.6)$$

L’équation (3.3) traduit à la fois l’effet de moyenne, *via* le produit de convolution sur  $y$  entre  $W_B$  et  $\mathcal{F}$ , et l’absorption spécifique dans un matériau à gradient de concentration (*via* les équations (3.4) à (3.6)).  $\mathcal{F}(x,y,z)$  est une distribution spatiale du rayonnement X caractéristique correspondant au rapport entre l’intensité émise par le volume élémentaire centré en  $S(x,y,z)$  (figure 3.1) au sein de l’échantillon et celle produite par le même volume isolé. Cette distribution dépend du numéro atomique, de la masse atomique et de l’énergie critique d’ionisation du matériau et donc *a priori* de la concentration chimique locale. Néanmoins, nous négligeons cette dépendance dans le cas présent puisque les deux espèces du couple de diffusion, A et B, sont très proches suivant les périodes de la classification périodique de Mendeleïev (*i.e.*, numéro atomique très proche). Cette fonction de distribution spatiale est axisymétrique, suivant la profondeur  $z$  dans le repère local  $(I,x,y,z)$ , pour un matériau pur. Puisque seule une diffusion binaire suivant  $Y$  est considérée ici, toutes les fonctions intervenant dans l’équation (3.3) ne dépendent que des variables spatiales  $y$  et  $z$ . Ainsi l’intégration suivant  $x$  ne concerne que  $\mathcal{F}$ . Une fonction d’émission X bidimensionnelle  $F$  peut être définie comme suit

$$F(y,z) = \int_{x=-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(x,y,z) dx. \quad (3.7)$$

Par conséquent, les équations (3.2) et (3.3) peuvent s’écrire

$$I_{(B)} = \Delta_I \int_{z=0}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} F(y,z) \exp \left( -\mu_B^B \rho_B \frac{z}{\sin \theta} \right) dy dz, \quad (3.8)$$

et

$$I_B(d) = \Delta_I \int_{z=0}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} W_B(y+d) F(y,z) \exp \left[ - \int_{l=0}^{z/\sin\theta} (\mu_B^{\text{AB}} \rho_{\text{AB}}) (Y(l)) dl \right] dy dz. \quad (3.9)$$

La distribution en profondeur issue de cette fonction d'émission caractéristique bidimensionnelle (ou surfacique) est utilisée depuis longtemps [Castaing, 1951]. Il est nécessaire dans le cas présent de l'associer à une distribution latérale qui a été beaucoup moins étudiée par le passé.

### 3.2.3 Distribution(s) latérale(s) du rayonnement X

Une simulation par méthode de Monte Carlo [Joy, 1995]<sup>1</sup> de la distribution surfacique de l'émission X dans le cas du cuivre pur est présentée sur la figure 3.2. Les distributions latérale, suivant  $y$ , et en profondeur, suivant  $z$ , sont proches d'une distribution gaussienne pour les matériaux considérés ici [Reed, 1993], ce qui permet d'écrire

$$F(y,z) \approx \psi(y) \phi^*(z), \quad (3.10)$$

avec  $\psi(y)$  la distribution latérale du rayonnement X, qui traduit la propagation radiale des électrons, et  $\phi^*(z)$  la distribution en profondeur. Normer  $\psi$  tel que

$$\int_{y=-\infty}^{\infty} \psi(y) dy = 1, \quad (3.11)$$

revient à ce que seul  $\phi^*(z)$  contient le nombre moyen d'ionisation par électron, *i.e.*,  $\phi^*(z)$  est confondu avec la distribution en profondeur  $\phi(z)$  bien connue [Reed, 1993]. Cette dernière est définie comme égale au rapport entre l'intensité du rayonnement X émise par une couche d'épaisseur  $dz$  à la profondeur  $z$  dans l'échantillon (figure 3.2) et celle émise par la même couche isolée [Castaing, 1951], soit encore

$$\phi(z) = \int_{y=-\infty}^{\infty} F(y,z) dy = \int_{y=-\infty}^{\infty} \psi(y) \phi^*(z) dy = \phi^*(z) \int_{y=-\infty}^{\infty} \psi(y) dy = \phi^*(z), \quad (3.12)$$

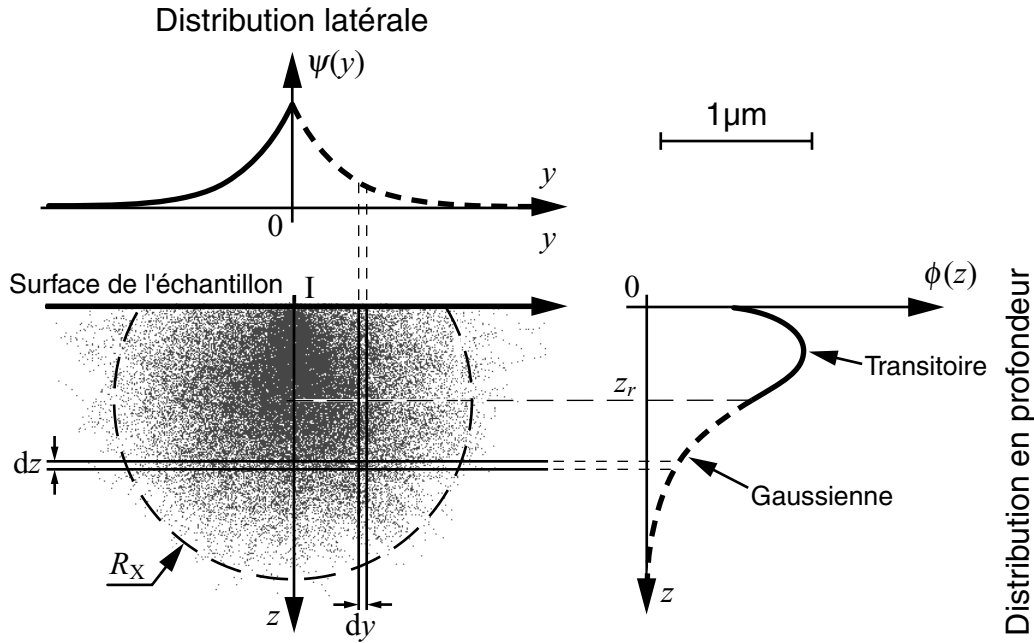
d'après l'équation (3.11). Le modèle utilisé pour décrire  $\phi(z)$  est celui proposé par Packwood *et al.* [1981] et Brown *et al.* [1982]

$$\phi(z) = \underbrace{\gamma \exp(-(\alpha\rho z)^2)}_{\text{gaussienne}} \left[ 1 - \overbrace{\frac{\gamma - \phi(0)}{\gamma} \exp(-\beta\rho z)}^{\text{fonction transitoire}} \right]. \quad (3.13)$$

La partie gaussienne traduit la marche aléatoire suivant  $z$  des électrons produisant des rayons X avec  $\gamma$  son amplitude. Celle-ci est proportionnelle au rapport entre le nombre d'ionisations engendré dans une couche élémentaire à la surface et celui obtenu pour

1. Sites internet – [web.utk.edu/~srcutk/htm/simulati.htm](http://web.utk.edu/~srcutk/htm/simulati.htm)  
[www.minmet.mcgill.ca/people/gauvin/montecarlo/software/winxray/winxray.html](http://www.minmet.mcgill.ca/people/gauvin/montecarlo/software/winxray/winxray.html)





**Figure 3.2** – Distribution surfacique de l'émission de rayons X dans le cas du cuivre pur obtenue par simulation Monte Carlo [Joy, 1995] pour un diamètre du faisceau d'électrons de 10nm et une tension d'accélération  $E_0 = 25\text{keV}$ . Définition des distributions latérale,  $\psi(y)$ , et en profondeur,  $\phi(z)$ , par intégration de la distribution bidimensionnelle suivant une fine couche d'épaisseur  $dy$  et  $dz$  respectivement. La distribution  $\phi(z)$  contient *généralement* une partie transitoire puis une partie gaussienne délimitées par la profondeur  $z_r$ . Celle-ci correspond à la profondeur à partir de laquelle la partie transitoire dans l'équation (3.13) devient négligeable. Pour les matériaux avec un numéro atomique supérieur à 10 et un diamètre négligeable du faisceau d'électrons par rapport à  $R_X$ , l'allure de  $\psi(y)$  est supposée proche de la partie de  $\phi(z)$  comprise entre  $z_r$  et l'infini. Ceci est représenté sur le graphique par les courbes en pointillés identiques pour  $\psi(y)$  et  $\phi(z)$ .

une couche isolée.  $\alpha$  caractérise la profondeur maximale d'ionisation qui est limitée par la diffusion et le ralentissement des électrons. La fonction transitoire décrit l'évolution du trajet des électrons pénétrant l'échantillon d'un faisceau collimaté vers une diffusion isotrope à partir de la profondeur. Elle dépend de la combinaison des paramètres  $\phi(0)$  (*i.e.*, l'ionisation de surface) et  $\beta$ . La profondeur  $z_r$  est d'autant plus grande que l'échantillon a un faible facteur de rétrodiffusion des électrons. Pour plus de détails sur la signification de ces différents paramètres on se reportera par exemple à Benoit *et al.* [1989]. Ce modèle donne de bons résultats pour les matériaux comme le cuivre et le nickel en utilisant les paramètres modifiés proposés dans [Bastin *et al.*, 1986; Riveros *et al.*, 1993].  $z_r$  correspond à la profondeur où la fonction transitoire dans  $\phi(z)$  devient négligeable devant 1, *i.e.*,

$$z_r = -\frac{1}{\beta\rho} \ln \left( \xi \frac{\gamma}{\gamma - \phi(0)} \right), \quad (3.14)$$

avec  $\xi$  le pourcentage résiduel de cette fonction. La distribution latérale peut être définie de façon similaire à  $\phi(z)$ , *i.e.*,  $\psi(y)$  est égal au rapport entre l'intensité émise par une fine couche d'épaisseur  $dy$  à la position  $y$  au sein du matériau et celle émise par la même

couche isolée (figure 3.2). Celle-ci est de plus normée suivant l'équation (3.11). Cette distribution a été peu étudiée dans le passé. Néanmoins, une observation des simulations Monte Carlo de la diffusion des électrons dans l'échantillon (équation (3.13) et figure 3.2), et en particulier la diffusion isotrope des électrons à la profondeur  $z_r$ , nous conduit à supposer que la distribution latérale de  $y = 0$  à l'infini est proche de celle en profondeur de  $z = z_r$  à l'infini (illustré par les courbes en pointillés dans la représentation de  $\psi$  et de  $\phi$  dans la figure 3.2). Ainsi,  $\psi(y)$  est égal à la partie gaussienne de  $\phi(z)$  avec un décalage d'origine égal à  $z_r$ , soit

$$\psi(y) = \underbrace{\frac{\alpha\rho}{\sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\alpha\rho z_r)}}_{\text{pré-facteur de normalisation}} \exp [-(\alpha\rho(|y| + z_r))^2]. \quad (3.15)$$

pré-facteur de normalisation

Le coefficient pré-exponentiel est dû à la nécessité de normer de la fonction suivant l'équation (3.11) et la valeur absolue sur  $y$  permet d'obtenir la symétrie de la distribution par rapport à  $y = 0$ . L'intensité de rayons X de B mesurée par le spectromètre n'est affectée que par la fluorescence continue qui est négligeable (voir la partie 3.2.5). La distribution  $\psi$  peut être obtenue expérimentalement à partir de l'évolution de l'intensité du rayonnement X de B lors de la traversée d'une interface parfaite entre deux matériaux proches (*e.g.*, couple de diffusion Ni(A)/Cu(B)). Si la position du spectromètre  $\delta$  est telle que toutes les radiations de B mesurées ont été absorbées dans B uniquement (voir la partie 3.2.4), *i.e.*,  $|\delta| \geq \pi/2$ , l'équation (3.3) s'écrit

$$I_B(d) = \Delta_I \int_{z=0}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{-d} \psi(y) \phi(z) \exp\left(-\mu_B^B \rho_B \frac{z}{\sin\theta}\right) dy dz. \quad (3.16)$$

Si la mesure de référence,  $I_{(B)}$ , est réalisée dans les mêmes conditions que  $I_B(d)$ , l'intégration par rapport à  $z$  et le coefficient  $\Delta_I$  du numérateur et du dénominateur dans l'expression de l'intensité relative  $k$  se simplifient. L'équation (3.1) devient

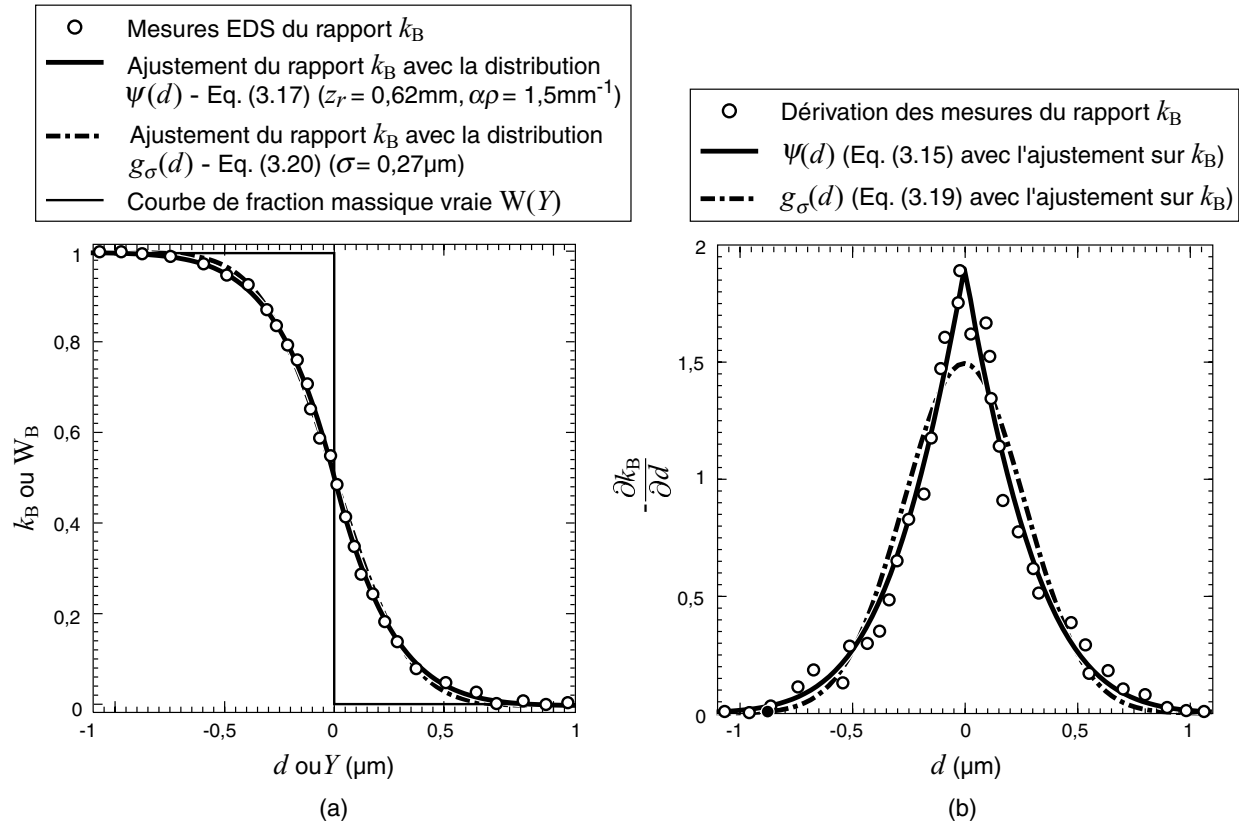
$$k_B(d) = \frac{\int_{y=-\infty}^{-d} \psi(y) dy}{\int_{y=-\infty}^{\infty} \psi(y) dy} = \int_{y=-\infty}^{-d} \psi(y) dy, \quad (3.17)$$

puisque le dénominateur est égal à 1 (équation (3.11)). La dérivation de l'équation (3.17) par rapport à  $d$  permet alors d'écrire une relation entre  $\psi$  et la mesure de  $k_B(d)$

$$\psi(d) = -\frac{\partial k_B}{\partial d}(d). \quad (3.18)$$

Un exemple de l'utilisation de cette dernière équation avec une mesure effectuée sur un couple Ni(A)/Cu(B) électrodéposé, avant l'apparition d'une diffusion, est reportée sur la figure 3.3. L'ajustement des courbes obtenues à l'aide des équations (3.15) et (3.17) sur les mesures EDS de l'intensité relative  $k$  obtenues en traversant l'interface permet de déterminer des paramètres inconnus de la distribution latérale  $\alpha\rho$  et  $z_r$  (figure 3.3a). La distribution latérale résultante est vérifiée sur la figure 3.3b en la traçant avec la dérivée de la courbe mesurée suivant l'équation (3.18). Les paramètres (et l'allure) de la distribution obtenus permettent de valider l'expression de la distribution latérale. La valeur de  $\alpha\rho$  trouvée pour  $\psi(y)$  est, de plus, très proche de celle obtenue avec les formules analytiques pour  $\phi(z)$  [Bastin *et al.*, 1986; Riveros *et al.*, 1993] dans les mêmes conditions

d'analyse. De plus, une valeur de  $\xi$  de l'ordre de 0,5% semble donner une valeur de  $z_r$  (équation (3.14)) cohérente avec la distribution bidimensionnelle obtenue par simulation Monte Carlo (figure 3.2). Enfin, cette distribution concorde bien avec d'autres simulations [Joy, 1995] et avec l'allure des distributions latérales obtenues sur d'autres matériaux, [Bishop, 1965]<sup>2</sup> et [Barkshire *et al.*, 2000], avec les mêmes hypothèses (*e.g.*,  $Z > 10$  et raie  $K_\alpha$  du spectre X).



**Figure 3.3** – a) Variation de  $k_B$  en fonction de  $d$  pour différentes distributions latérales ajustées sur des mesures EDS obtenues en traversant l'interface "parfaite" d'un couple Ni(A)/Cu(B) électrodéposé. Seule une partie des points de mesures est représentée pour la clarté de la figure (nombre total : 44). b) Distributions latérales du rayonnement X correspondantes obtenues à l'aide de l'équation (3.18). La dérivée des mesures de  $k_B$  est obtenue en considérant la pente moyenne sur 5 points de mesure consécutifs ( $E_0 \approx 25\text{keV}$ ,  $\delta \approx 8\pi/9$ ,  $\theta \approx 29^\circ$ ).

La distribution  $\psi(y)$  peut être correctement approchée par des fonctions plus classiques et plus faciles à manipuler mathématiquement suivant l'effet que l'on veut évaluer. L'expression la plus répandue repose sur une expression gaussienne centrée [Wittry, 1958; Reed, 1966]

$$g_\sigma(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.19)$$

2. Intégration numérique dans [Reed, 1966]

avec  $\sigma$  l'écart type de la distribution. L'expression de l'intensité relative  $k$  correspondante s'écrit simplement

$$k_B(d) = \int_{y=-\infty}^{-d} g_\sigma(y) dy = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{d}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right]. \quad (3.20)$$

$\sigma$  est obtenu en ajustant la courbe obtenue avec l'équation (3.20) sur les points de mesure à la traversée d'une interface parfaite entre deux matériaux purs très proches comme cela a déjà été appliqué pour les paramètres de  $\psi$ . Un exemple est donné sur la figure 3.3a (*i.e.*,  $\sigma = 0,27\mu\text{m}$  pour des matériaux de type nickel ou cuivre avec  $E_0 = 25\text{keV}$ ). La distribution latérale  $g_\sigma(y)$  qui en découle a été tracée sur la figure 3.3b. Cette figure permet de constater que les deux distributions  $\psi$  et  $g_\sigma$  sont proches l'une de l'autre. Ceci est d'autant plus vrai pour l'intensité relative  $k_B$  (figure 3.3a). Cette distribution simplifiée permet de représenter correctement la distribution réelle avec une expression plus facile à manipuler mathématiquement et elle a l'avantage de ne dépendre que d'un paramètre. C'est la raison pour laquelle nous l'utilisons dans les parties suivantes de cette étude.

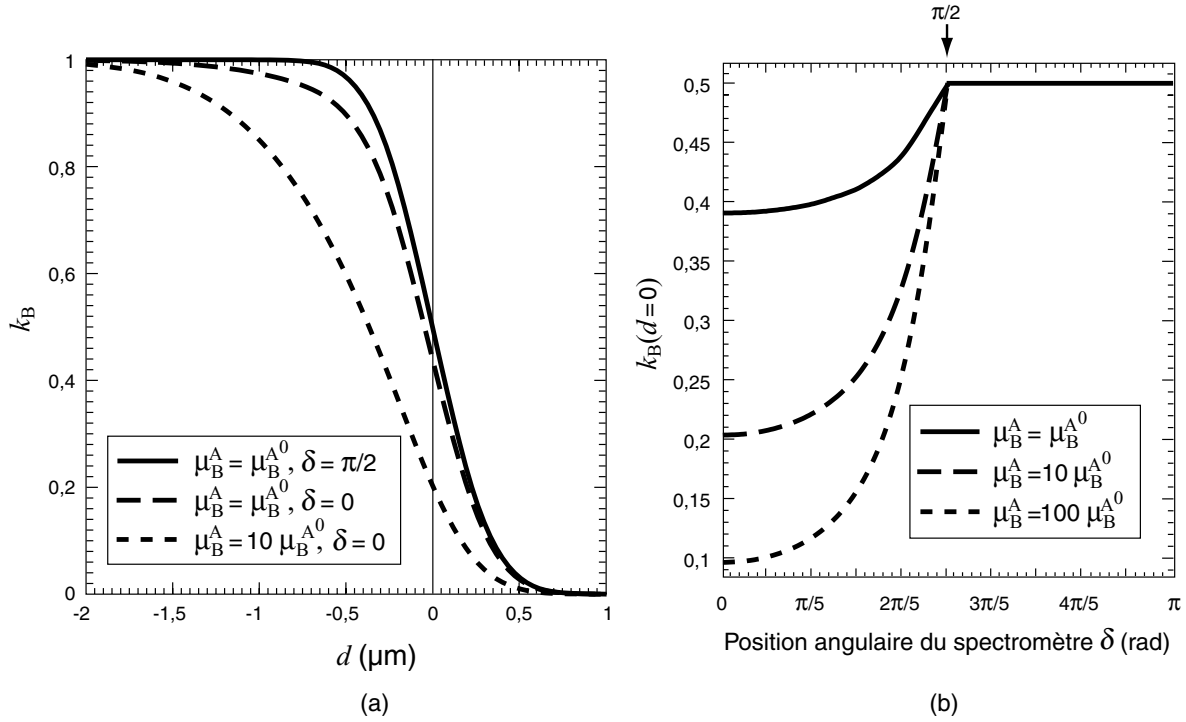
En conclusion, il est important de noter que la taille du faisceau d'électrons n'a jamais été prise en considération alors qu'elle peut être importante dans le cas de la distribution latérale contrairement au cas de la distribution en profondeur. Ceci est d'autant plus vrai que la mesure est effectuée par microsonde WDS. Dans ce cas, la taille du faisceau d'électrons peut être du même ordre de grandeur que  $R_X$  suivant les conditions d'analyse. Néanmoins, dans notre cas les mesures sont effectuées pour des matériaux relativement lourds à l'aide d'une sonde EDS dans un MEB classique. Dans ce cas les intensités du courant sont faibles (*i.e.*, de l'ordre de 0,1 à 1nA) et les tensions d'accélération élevées (*i.e.*, de l'ordre de 15 à 30keV afin d'exciter les couches électroniques K des atomes de l'échantillon). La taille du faisceau d'électron est alors petite par rapport à  $R_X$  [Russ, 1971] et peut être négligée dans l'expression de la(des) distribution(s) latérale(s).

La distribution latérale ayant été définie, nous pouvons maintenant traiter les effets d'absorption et de fluorescence avant de proposer une méthode de déconvolution (principalement de l'effet de moyenne) des profils de diffusion mesurés par EPMA.

### 3.2.4 Absorption spécifique dans un gradient de propriétés

La présence d'un gradient de concentration dans la région affectée par les radiations X induit un effet d'absorption spécifique. Il est lié à la position angulaire du spectromètre par rapport au gradient de concentration,  $\delta$  (figure 3.1). Cet angle joue un rôle important dans le terme d'absorption de l'équation (3.3) et peut conduire à des effets d'asymétrie dans le profil de concentration apparent  $k$  proches de ceux qui sont décrits dans l'annexe A.1.2. Il est intéressant d'étudier l'expression de l'intensité relative  $k_B$  avec  $\delta$  pour une interface parfaite entre les deux espèces A et B (*i.e.*, sans diffusion). Cette intensité relative  $k$  est en effet exempte de terme de fluorescence caractéristique et la fluorescence due au fond continu est souvent négligeable pour la raie K du cuivre avec une tension d'accélération variant de 15 à 25keV (voir la partie suivante). En utilisant les distributions latérale et en profondeur, l'équation (3.3) peut s'écrire

$$I_B(d) = \Delta_I \int_{z=0}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{-d} \psi(y)\phi(z) \exp[-\mathcal{A}(z,\delta)] dy dz, \quad (3.21)$$



**Figure 3.4** – a) Effet de la position angulaire du spectromètre,  $\delta$ , et du coefficient d'absorption massique,  $\mu_B^A$ , sur le rapport  $k_B(d)$  mesuré dans le cas d'une interface parfaite (équation (3.21)). b) Évolution de  $k_B(d=0)$  (*i.e.*, faisceau d'électrons primaires focalisé sur l'interface) avec l'angle  $\delta$  pour différents coefficients d'absorption massique  $\mu_B^A$  (équation (3.21)). Tous les autres paramètres correspondent au couple Ni(A)/Cu(B) avec  $E_0 = 25\text{keV}$ ,  $\theta = 29^\circ$  et  $\mu_B^{A0} = \mu_{\text{Cu}}^{\text{Ni}}$ .

avec

$$\mathcal{A}(z, \delta) = \begin{cases} \mu_B^B \rho_B \frac{z}{\sin \theta} & \text{si } \begin{cases} |\delta| \geq \pi/2, \\ |\delta| < \pi/2, z \leq -\frac{(y+d) \tan \theta}{\cos \delta}, \end{cases} \\ (\mu_B^A \rho_A - \mu_B^B \rho_B) \frac{y+d}{\cos \theta \cos \delta} + \mu_B^A \rho_A \frac{z}{\sin \theta} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.22)$$

La figure 3.4a montre l'effet simulé de la position du spectromètre et du coefficient d'absorption massique  $\mu_B^A$  sur la courbe de concentration apparente (*i.e.*, l'évolution du rapport  $k_B$  avec  $d$ ). Cette courbe est fortement dépendante de  $\delta$  même pour de faibles coefficients d'absorption comme celui du couple Ni(A)/Cu(B). Ceci introduit une dissymétrie dans le profil de concentration apparente qui peut conduire à une interprétation erronée du coefficient d'interdiffusion (voir l'annexe A.1.2 et en particulier la figure A.4). Cet effet est aussi lié à la valeur du coefficient d'absorption  $\mu_B^A$  (en considérant les radiations de B). L'effet combiné de  $\delta$  et de ce coefficient est mis en évidence sur la figure 3.4b qui représente l'évolution de l'intensité relative  $k_B$  en  $d = 0$  en fonction de  $\delta$  pour différentes valeurs de  $\mu_B^A$ . Cette courbe permet de montrer la forte dépendance des mesures avec ces deux paramètres sauf lorsque  $|\delta|$  est supérieur ou égal à  $\pi/2$ , *i.e.*, lorsque le spectromètre est positionné “du côté” de B. Le rayonnement de B mesuré ne subit alors aucune absorption dans A. En conclusion, la meilleure position du spectromètre lorsque les radiations de

A et de B sont mesurées simultanément est  $\delta = \pi/2$  car l'effet que nous venons de décrire n'est pas simple à prendre en compte dans le cas général (*e.g.*, temps de calcul plus long). Autrement dit, le spectromètre doit être parallèle et centré sur l'interface initiale avant diffusion. C'est pourquoi  $\delta$  est proche de  $\pi/2$  dans les mesures du coefficient de diffusion effectuées dans la partie 3.3 afin de minimiser cet effet et de faciliter la déconvolution du profil de diffusion (*cf.* paragraphe 3.2.6).

### 3.2.5 Fluorescence

Le rayonnement de B a été principalement utilisé pour étudier différents effets de la mesure ou la distribution spatiale de l'émission X dans les parties précédentes car celui-ci n'est affecté que par la fluorescence due au fond continu du spectre X. Cette fluorescence est, de plus, souvent négligeable pour les raies K des matériaux de type cuivre avec une tension d'accélération variant de 15 à 25keV. Néanmoins, il peut être intéressant (pour la déconvolution abordée dans la partie 3.2.6 par exemple) d'étudier le processus de fluorescence caractéristique qui a lieu pour le rayonnement X de A.

#### 3.2.5.1 Développements théoriques

L'effet de la fluorescence pour un matériau homogène est habituellement corrigé par une formule démontrée dans [Reed, 1965] qui permet de calculer l'intensité du rayonnement de fluorescence caractéristique de A. Néanmoins, cette formule ne permet pas de calculer ce rayonnement si des régions non homogènes en atomes de A et de B sont présentes dans le volume irradié par les rayons X émis par les atomes de l'espèce de plus grand numéro atomique (*i.e.*, B). Ceci revient dans le cas de la diffusion binaire d'un couple A/B à détecter un rayonnement issu de A alors que la zone affectée par l'émission X (primaire) ne contient que des atomes de B. Nous nous limiterons ici à la fluorescence caractéristique (la plus importante dans notre cas) mais il ne faudra jamais perdre de vue que le fond continu du spectre X peut aussi créer un rayonnement fluorescent à la fois pour A et pour B. Des travaux relativement anciens ont étudié le problème de la fluorescence aux limites de phases [Reed *et al.*, 1963; Maurice *et al.*, 1966; Henoc *et al.*, 1969] et une procédure de correction a été proposée [Bastin *et al.*, 1983] pour deux alliages de A et de B séparés par une interface parfaite. Néanmoins, ces études ne traitent pas le cas où le volume d'émission X (primaire) traverse l'interface séparant les deux phases. Nous nous plaçons toujours dans le cas de deux matériaux, A et B, avec des numéros atomiques suffisamment proches pour négliger l'effet de la concentration sur la distribution spatiale de l'émission X (voir la partie 3.2.3).

On ne considère que les radiations  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  de B. Celles-ci sont susceptibles d'ioniser la couche électronique K des atomes de A. Le retour au repos des atomes de A conduit, entre autres, à la production de photons X  $K_\alpha$  et  $K_\beta$ . Le gradient de concentration de l'échantillon étant monodimensionnel (figure 3.1), la distribution spatiale de l'émission X se réduit à une fonction bidimensionnelle (partie 3.2.3). Celle-ci suffit aussi à l'étude de la fluorescence de par l'invariance du problème par translation suivant  $x$ . Nous considérons un élément  $dydz$  de cette distribution comme une source ponctuelle en S (figure 3.1) émettant une partie,  $dI_B^e$ , de l'émission primaire de radiations de B dans un angle solide  $\sin \varphi_2 d\varphi_1 d\varphi_2/4\pi$ . Soit M le point de coordonnées sphériques locales  $(S, r, \varphi_1, \varphi_2)$ . Ce point est repéré dans le profil de concentration par sa coordonnée  $Y = d + y + r \sin \varphi_1 \sin \varphi_2$ .

La radiation élémentaire de B est absorbée exponentiellement tout au long du trajet de S à M dans un matériau à gradient de propriété. L'intensité B effective en M s'écrit

$$dI_B(M) = (p_{K_\beta}) dI_B^e(S) \frac{\sin \varphi_2 d\varphi_1 d\varphi_2}{4\pi} \exp\left(-\int_{l=0}^r (\mu_B^{AB} \rho_{AB})(d+y+l \sin \varphi_1 \sin \varphi_2) dl\right), \quad (3.23)$$

avec  $p_{K_\beta}$  la probabilité relative de transition de la raie  $K_\beta$  si l'on considère l'ionisation de la couche électronique K de A par des photons  $K_\beta$  de B [Maurice *et al.*, 1978; Heinrich *et al.*, 1979; Reed, 1993] (le seul cas possible pour le couple Ni(A)/Cu(B)). Deux calculs doivent être effectués dans le cas d'un matériau B capable d'exciter A à la fois avec ses photons  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  (*e.g.*, couple Ni(A)/Zn(B)). Au point M, les atomes de A et de B absorbent  $dI_B(M)(\mu_B^{AB} \rho_{AB})(Y)dr$  dont une fraction  $W_A(Y) \mu_B^A / \mu_B^{AB}(Y)$  pour les atomes de A. Cette dernière est partiellement "transformée" en radiation fluorescente K de A

$$dI_A^f(M) = \omega_A \left(\frac{r_K - 1}{r_K}\right)_A dI_B(M) W_A(Y) \frac{\mu_B^A}{\mu_B^{AB}(Y)} (\mu_B^{AB} \rho_{AB})(Y) dr, \quad (3.24)$$

avec  $\omega_A$  le rendement de fluorescence et  $r_{K(A)}$  le saut d'absorption pour A de la couche électronique excitée (*i.e.*, K) [Reed, 1965; Maurice *et al.*, 1978]. Enfin, cette radiation est absorbée dans l'échantillon avant d'émerger de l'échantillon en N avec un angle  $\theta$  par rapport à la surface et  $\delta$  par rapport au gradient de concentration (figure 3.1). L'intensité émergente est

$$dI_A^f(N) = dI_A^f(M) \exp\left(-\int_{l=0}^{(z+r \cos \varphi_2)/\sin \theta} (\mu_A^{AB} \rho_{AB})(Y + l \cos \theta \cos \delta) dl\right). \quad (3.25)$$

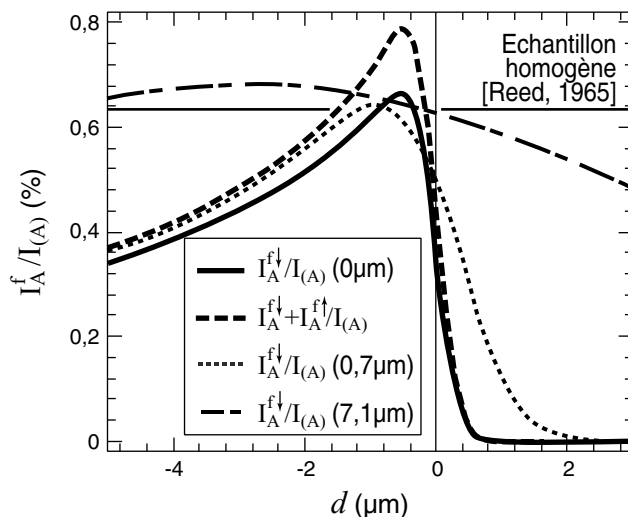
L'intensité élémentaire de fluorescence émergeant dans la direction du spectromètre et ayant pour origine la source ponctuelle S est obtenue en intégrant l'équation précédente pour  $r$  variant de 0 à l'infini,  $\varphi_1$  de  $-\pi$  à  $\pi$  et  $\varphi_2$  de 0 à  $\pi$  si  $r$  est inférieur à  $z$  et de 0 à  $\cos^{-1}(-z/r)$  sinon. Pour un rayon donné  $r > z$ ,  $\varphi_2$  est limité par la surface. L'intégration sur  $\varphi_1$  peut être réduite de moitié du fait de la symétrie du problème par rapport à  $(y, z)$ . Cette intensité doit être intégrée sur toutes la distribution spatiale de l'émission X caractéristique afin d'obtenir l'intensité totale de fluorescence de A mesurée par le spectromètre soit, en la divisant par l'intensité de référence pour un échantillon de A pur  $I_{(A)}$ , l'intensité relative  $k_A^f$

$$\frac{I_A^f(d)}{I_{(A)}} = 2 \int_{z=0}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\varphi_2=0}^{\cos^{-1}(-\min(1, z/r))} \int_{\varphi_1=-\pi/2}^{\pi/2} \frac{dI_A^f(N)(d, y, z)}{I_{(A)}}. \quad (3.26)$$

La dépendance des coefficients d'absorption massique et de la densité en fonction de la concentration  $W_B(Y)$  est traduite à l'aide des équations (3.5) et (3.6). De même, l'émission X élémentaire au point S s'écrit à l'aide d'une loi des mélanges

$$\frac{dI_B^e(S)}{I_{(A)}} = \frac{\omega_B}{\omega_A} \frac{A_A}{A_B} \left(\frac{U_B - 1}{U_A - 1}\right)^{5/3} \frac{\Delta_I \psi(y) \phi(z)}{I_{(B)}} W_B(y + d) dy dz, \quad (3.27)$$

en utilisant une équation simplifiée [Reed *et al.*, 1963] pour exprimer le rapport  $I_{(B)}/I_{(A)}$  entre les intensités primaires de référence pour des éléments purs dans les mêmes conditions de mesure.  $A_X$  et  $U_X$  correspondent respectivement à la masse atomique et au taux d'excitation de l'élément  $X$ .



**Figure 3.5** – Évolution de l'intensité de fluorescence caractéristique en fonction de la position du faisceau d'électron  $d$  et pour différentes longueurs d'interdiffusion  $\sqrt{2Dt}$  (valeur entre parenthèses) pour un couple Ni(A)/Cu(B) avec les paramètres déterminés dans la partie 3.2.3 pour la distribution latérale de l'émission X primaire ( $E_0 = 25\text{keV}$ ,  $\theta = 40^\circ$  et  $\delta = \pi/2$ ).  $I_A^{f\downarrow}(d)$  correspond à l'équation (3.26) pour  $\varphi_2$  variant de 0 à  $\pi/2$  et  $I_A^{f\uparrow}(d)$  pour  $\varphi_2$  variant de  $\pi/2$  à  $\cos^{-1}(-\min(1, z/r))$ .

Le profil de concentration obtenu à l'aide des équations de la diffusion pour un couple de matériau A/B de coefficient d'interdiffusion constant avec la concentration  $D$  s'écrit à l'instant  $t$  (voir l'annexe A.2, [Philibert, 1991])

$$W_B(Y) = \frac{1}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{Y}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (3.28)$$

avec  $\sqrt{2Dt}$  la longueur d'interdiffusion. La figure 3.5 représente l'évolution de l'intensité du rayonnement de fluorescence caractéristique pour le couple Ni/Cu pour différentes longueurs de diffusion. Les calculs sont effectués avec MATHEMATICA<sup>®</sup>. Les intégrations sont effectuées à l'aide d'un algorithme interne au logiciel qui recherche les meilleurs points d'intégration pour obtenir une erreur inférieure à 1% sur la valeur finale de l'intégrale. Le calcul de l'intensité de fluorescence est divisé en deux termes, *i.e.*,  $I_A^f(d) = I_A^{f\downarrow}(d) + I_A^{f\uparrow}(d)$ .  $I_A^{f\downarrow}(d)$  correspond au calcul de l'équation (3.26) pour  $\varphi_2$  variant de 0 à  $\pi/2$  et  $I_A^{f\uparrow}(d)$  pour  $\varphi_2$  variant de  $\pi/2$  et  $\cos^{-1}(-\min(1, z/r))$ . Ce dernier terme est le plus long à calculer à cause de la dépendance de la borne d'intégration avec d'autres variables d'intégration. Les temps de calcul de  $I_A^{f\downarrow}(d)$  pour 20 positions,  $d$ , varient de 30 minutes pour une interface parfaite (voir la partie suivante) à moins de 10 minutes lorsqu'il existe un gradient de concentration suite à une diffusion. Ces temps de calcul restent raisonnables et cette étude analytique intéressante par rapport aux calculs de fluorescence aux limites de phases effectués à l'aide de méthode de Monte Carlo [Llovet *et al.*, 2000] même si ceux-ci sont plus précis



et permettent de prendre en compte tous les mécanismes (*e.g.*, fluorescence continue et caractéristique, effet de moyenne, etc...). Le cas  $\sqrt{2Dt} \rightarrow \infty$  correspond à un échantillon homogène et le résultat est en accord avec l'expression démontrée par [Reed, 1965]. Le maximum atteint par les différentes courbes est le résultat de la compétition entre l'effet de moyenne qui réduit l'intensité de l'émission de B lorsque  $d$  augmente (équation (3.3)) et la diminution de l'absorption à mesure que la source d'émission X primaire s'approche de la zone riche en atomes de A. Ce maximum s'éloigne de l'interface lorsque la longueur de diffusion augmente car l'effet de moyenne se produit plus tôt (lorsque  $d$  croît de  $-\infty$  à  $+\infty$ ).

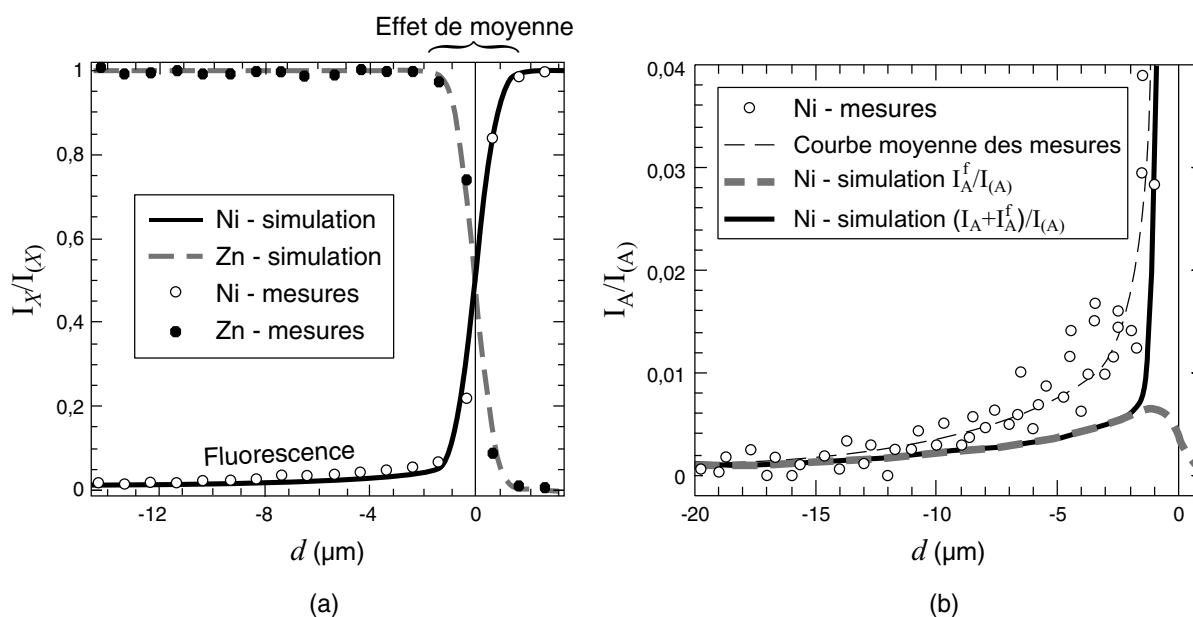
#### 3.2.5.2 Validations dans le cas d'une interface parfaite

Dans le cas d'une interface parfaite (*i.e.*, sans diffusion entre deux éléments purs A et B), l'évolution de la fraction massique peut être décrite par une fonction de Heaviside ( $\sqrt{2Dt} = 0\mu\text{m}$  sur la figure 3.5) en  $Y = 0$ . L'expression classique de la fluorescence à proximité d'une interface [Reed *et al.*, 1963; Maurice *et al.*, 1966; Henoc *et al.*, 1969; Bastin *et al.*, 1983] étendue au cas d'une distribution spatiale bidimensionnelle pour l'émission X primaire (au lieu d'une source ponctuelle) est égale à  $I_A^{\downarrow}(d)/I_{(A)}$ .  $I_A^{\uparrow}(d)/I_{(A)}$  peut être calculé de la même façon en arrangeant l'équation (3.26) pour retrouver une expression similaire à celle déterminée dans [Maurice *et al.*, 1966] mis à part la différence de définition de  $\varphi_2$  (figure 3.1) et l'utilisation d'une distribution spatiale pour l'émission X primaire. L'écriture de ces deux intensités  $I_A^{\downarrow}$  et  $I_A^{\uparrow}$  permet de comparer la contribution de chacune d'elles (figure 3.5 avec  $\sqrt{2Dt} = 0\mu\text{m}$ ). Si le terme  $I_A^{\uparrow}$  est négligeable lorsque le faisceau d'électrons est assez loin de l'interface [Maurice *et al.*, 1966], il devient important lorsque l'intensité de fluorescence atteint son maximum. Ce terme peut représenter jusqu'à 20% de l'intensité de fluorescence totale pour un couple Ni(A)/Cu(B). De plus, l'équation (3.26) contient l'effet de moyenne sur l'émission X primaire de B. Ceci conduit à des différences importantes entre nos résultats et ceux obtenus avec une source primaire ponctuelle [Reed *et al.*, 1963; Maurice *et al.*, 1966; Henoc *et al.*, 1969; Bastin *et al.*, 1983] lorsque  $d$  est proche de 0.

Des mesures sur microsonde WDS de l'évolution de l'intensité des raies  $K_{\alpha 1}$  à la traversée de l'interface (parfaite) d'un couple Ni(A)/Zn(B) ont été effectuées. La fluorescence caractéristique est importante car  $Z_{\text{Zn}} - Z_{\text{Ni}} = 2$  et les raies  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du zinc sont capables d'exciter le nickel [Reed, 1993]. Ce couple Ni(A)/Zn(B) a été obtenu en plaquant à l'aide d'une vis deux morceaux de zinc et de nickel qui avaient été préalablement polis avec précaution afin d'assurer la planéité de l'interface. L'ensemble est ensuite poli de façon à obtenir une surface lisse et perpendiculaire à l'interface (voir l'annexe A.1.2). La mesure utilise un spectromètre incliné qui permet de mesurer correctement les rayons X de fluorescence qui sont émis loin du point de focalisation du faisceau d'électrons. Celui-ci est également moins sensible aux imperfections de surface. Ces mesures sont comparées sur la figure 3.6a avec les profils prédits avec l'équation (3.26) dans le cas d'une interface parfaite et avec la distribution latérale approchée  $g_{\sigma}(y)$  à la place de  $\psi(y)$  (partie 3.2.3). Les prévisions reproduisent correctement les mesures et valident l'étude de la fluorescence effectuée dans cette partie. Les valeurs légèrement inférieures des simulations par rapport aux mesures sont certainement dues au fait que la fluorescence produite par le fond continu du spectre X n'est pas calculée. Néanmoins cette différence est négligeable.

Le déplacement minimum de la platine porte-échantillon de la microsonde étant de

$1\mu\text{m}$ , l'effet de moyenne n'est pas bien défini sur la figure 3.6. L'ajustement de l'équation (3.20) sur le profil du rapport  $k$  du zinc permet néanmoins d'obtenir un ordre de grandeur de l'écart type de la distribution  $g_\sigma$  (*i.e.*,  $\sigma = 0,6\mu\text{m}$ ). L'effet de moyenne est plus important dans ce cas car la densité de courant du faisceau d'électrons est beaucoup plus importante dans une microsonde que dans un MEB (*i.e.*, environ 50 fois). La taille du faisceau d'électrons n'est alors plus négligeable par rapport à  $R_X$ . Ainsi la valeur deux fois plus grande de l'écart type (par rapport à la valeur obtenue pour un  $E_0$  plus grand sur la figure 3.3b pour l'EDS) est due à l'effet cumulé de la taille du faisceau d'électrons et de leur propagation dans l'échantillon. Des simulations sur le couple Co(A)/Cu(B) (fluorescence des raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du Cu sur le Co) ont été effectuées et comparées aux résultats obtenus par d'autres auteurs [Bastin *et al.*, 1983] pour des valeurs de  $d$  telles que l'effet de moyenne est négligeable.



**Figure 3.6** – a) Intensités relatives  $k_X$  expérimentales mesurées par WDS (M. Spirckel – CTA Arcueil) et prédites  $I_B/I_{(B)}$  et  $(I_A + I_A^f)/I_{(A)}$  (fluorescence des raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du Zn sur le Ni) en fonction de la distance à l'interface  $d$  d'un couple Ni(A)/Zn(B) avec la distribution latérale  $g_\sigma$ . ( $\sigma = 0,6\mu\text{m}$ ,  $E_0 = 19,7\text{keV}$ ,  $\theta = 40^\circ$  et  $\delta = 7\pi/12$ ). b) Intensités relatives  $k_A$  expérimentales mesurées par WDS (M. Spirckel – CTA Arcueil) et prédites  $(I_A + I_A^f)/I_{(A)}$  en fonction de la distance à l'interface  $d$  d'un couple Ni(A)/Cu(B) (fluorescence des raies  $K_\beta$  du Cu sur le Ni) électrodéposé (soufflet) avec la distribution latérale  $g_\sigma$  ( $\sigma = 0,55\mu\text{m}$ ,  $E_0 = 19,7\text{keV}$ ,  $\theta = 40^\circ$  et  $\delta = 7\pi/12$ ). Comparaison entre la contribution de la fluorescence et celle de l'effet de moyenne. La différence entre les simulations et les mesures est due à la non prise en compte de la fluorescence continue dans le calcul.

Enfin, des mesures ont été effectuées sur le couple Ni(A)/Cu(B) des soufflets. Elles sont comparées aux résultats obtenus par calcul sur la figure 3.6b. Dans ce cas, la fluorescence caractéristique n'est due qu'à la raie  $K_\beta$  du cuivre (puisque  $Z_{\text{Cu}} - Z_{\text{Ni}} = 1$  [Reed, 1993]). Ce graphique permet aussi de voir la contribution relative de la fluorescence par rapport au signal total. Celle-ci est importante pour de grandes valeurs de  $d$  (voir aussi la figure 3.6a). La différence entre les mesures et les simulations montre que l'intensité de fluorescence due

au fond continu n'est plus négligeable par rapport à celle due aux raies caractéristiques (l'intensité de la raie  $K_\beta$  représente environ 13,5% de celle des raies  $K_\alpha$  pour le cuivre et moins de 15% en général [Heinrich *et al.*, 1979]). Cette fluorescence continue peut être calculée de façon raisonnable avec l'approximation de source ponctuelle si nécessaire [Reed *et al.*, 1963; Henoc *et al.*, 1969; Reed, 1993; Trincavelli *et al.*, 1998] ou avec une distribution bidimensionnelle pour la fluorescence [August *et al.*, 1991; Pfeiffer *et al.*, 1996]. Enfin, l'intensité de fluorescence globale est, dans le cas du couple Ni/Cu, du même ordre de grandeur que le bruit de mesure ou que l'intensité du fond continu lors d'une mesure par EDS (le signal de fluorescence atteint au maximum 2% du signal total, figure 3.6b).

La partie suivante présente une méthode de déconvolution des effets de moyenne et d'absorption qui permet d'obtenir le profil de fraction massique réel d'une espèce à partir de la mesure de l'évolution des rapports  $k$  de chaque espèce avec  $d$ . Cette méthode ne tiendra pas compte des radiations de fluorescence qui peuvent être négligées (y compris celles issues des raies caractéristiques) dans le cas du couple Ni/Cu mesuré avec une sonde EDS "classique". Elles peuvent être écartées dans tous les cas en n'utilisant que la mesure des rayons X issus de B pour déterminer les profils de fractions massiques de A et de B. Ceci est possible dans le cas d'un couple de diffusion binaire car la fraction massique de A se déduit directement de celle de B (*i.e.*,  $W_A = 1 - W_B$  en l'absence de porosité [Philibert, 1991]).

## 3.2.6 Déconvolution régularisée des profils de diffusion

### 3.2.6.1 Effet de moyenne et résultats approchés

L'objectif des mesures par EPMA (EDS) effectuées est l'obtention du coefficient d'interdiffusion *vrai*, en particulier pour le couple Ni/Cu, à partir du profil de fraction massique *vrai*  $W_X(Y)$  (avec  $X$  l'espèce chimique considérée, soit A ou B). Cette fraction massique doit être extraite, à l'aide d'une technique de déconvolution adaptée, de la mesure  $m_X(d)$  de l'intensité relative  $k$  (équation (3.1)) réelle pour l'élément  $X$  au point  $d$ , soit  $\bar{k}_X(W_X(Y),d)$ , avec

$$m_X(d) = \bar{k}_X(W_X(Y),d) + n(d), \quad (3.29)$$

avec  $n(d)$  le bruit de mesure qui peut provenir de l'erreur intrinsèque du détecteur, de la présence de rugosité à la surface de l'échantillon ou de l'instabilité de la densité de courant du faisceau d'électrons primaires. Dans cette partie, l'échantillon à analyser est supposé être bien préparé et bien positionné par rapport au spectromètre (*i.e.*,  $\delta$  proche de  $\pi/2$  et interface initiale de diffusion perpendiculaire à la surface, voir la partie 3.2.4 et l'annexe A.1).

L'effet de moyenne est celui qui affecte principalement la mesure. Il peut être qualitativement estimé en négligeant les termes d'absorption et de fluorescence dans le cas d'un coefficient de diffusion indépendant de la concentration. Il est possible de déterminer une relation simple entre le coefficient d'interdiffusion *apparent*,  $D^*$ , obtenu à partir avec la courbe de mesure brute,  $m(d)$ , et le coefficient *vrai*,  $D$ . L'utilisation de la distribution latérale approchée  $g_\sigma$  (équation (3.19)) pour l'émission X permet de démontrer que (voir l'annexe A.2, [Lo *et al.*, 1975; Ganguly *et al.*, 1988; Arnould *et al.*, 2000])

$$D^* = D + \frac{\sigma^2}{2t}. \quad (3.30)$$

avec  $\sigma$  l'écart type de la distribution latérale et  $t$  le temps de diffusion. Cette équation illustre l'effet de moyenne sur la mesure du coefficient d'interdiffusion. Cela conduit à *surestimer* le coefficient d'interdiffusion réel tout particulièrement lorsque la longueur de diffusion,  $\sqrt{2Dt}$ , est inférieure ou égale à  $\sigma$ . L'équation (3.30) pourrait être utilisée afin d'obtenir les coefficients d'interdiffusion réels mais ceux-ci sont généralement dépendants de la concentration [Philibert, 1991]. De plus, les effets d'absorption et de fluorescence ne peuvent pas être négligés en général. Une technique de déconvolution plus élaborée doit être utilisée.

### 3.2.6.2 Procédures de déconvolution

La mesure ne permet d'obtenir que des valeurs discrètes de l'équation (3.29) pour  $N$  pas de déplacement  $d$

$$m_X^i = \bar{k}_X^i + n_i, \quad (3.31)$$

avec  $m_X^i$  la mesure par EPMA au point  $d_i$ . Soit  $\underline{m}_X$  le vecteur formé de ces mesures.  $\bar{k}_X^i$  est l'intensité relative  $k$  réelle et  $n_i$  le bruit de mesure au point  $d_i$ . Le bruit de mesure est supposé suivre une distribution gaussienne de valeur moyenne nulle (*i.e.*, pas d'erreur systématique au cours de la mesure) et d'écart type  $\sigma_n$  identique pour tous les points de mesure. L'ensemble des mesures effectuées avec la sonde EDS permet d'estimer une valeur d'environ 0,01 pour cet écart type. Il est important de noter que l'hypothèse faite sur la distribution du bruit a des conséquences importantes sur la qualité de la déconvolution. Celle-ci est très sensible à  $n_i$  dont il est possible d'améliorer la description soit en effectuant un nombre important de mesures, soit en l'ajoutant à la liste des paramètres inconnus de la déconvolution [Demoment, 1989; Demoment *et al.*, 2001].

La fraction massique inconnue  $W_X(Y)$  est supposée être constante entre deux points de mesure (voir la figure A.5 dans l'annexe A.3.1 dans le cas de la distribution latérale  $g_\sigma$ , partie 3.2.3) et de valeur  $W_X^i$  au point  $d_i$ . L'ensemble des valeurs mesurées est regroupé dans le vecteur  $\underline{W}_X$ . Cette hypothèse de courbe constante par morceaux nous conduit à écrire le rapport  $k$  calculé au point  $d_i$  pour l'espèce  $X$ , soit  $k_X^i$ , à partir de la fraction massique inconnue

$$k_X^i = \sum_{j=1}^N H_X^{ij}(\underline{W}_X) W_X^j, \quad (3.32)$$

avec  $\underline{H}_X$  la matrice de transfert pour la mesure du rayonnement  $X$ . Elle est constituée de valeurs discrètes des effets de moyenne, d'absorption et, le cas échéant, de fluorescence. Cette matrice n'est pas nécessairement carrée, *i.e.*, le nombre de points de discrétisation de la courbe de fraction massique peut être différent du nombre de points de mesure. Cela pourrait être considéré comme impossible (ou n'ayant pas de solution unique) dans le cas où le nombre de discrétisation est plus grand que le nombre de points de mesure (trivial dans le cas inverse) puisque le nombre d'inconnues est supérieur au nombre de données. Cela est néanmoins possible si la fonction de déconvolution utilisée contient des informations supplémentaires sur la solution.

### 3. Vieillessement par interdiffusion

---

L'idée de base de la déconvolution est de minimiser l'erreur usuelle au sens des moindres carrés,  $\varepsilon$ , entre les valeurs calculées et mesurées

$$\varepsilon^2 = \sum_{X=A,B} (\underline{\mathbf{m}}_X - \underline{\mathbf{k}}_X)^t \cdot \underline{\underline{\mathbf{C}}}^{-1} \cdot (\underline{\mathbf{m}}_X - \underline{\mathbf{k}}_X) = \sum_{i=1}^N \sum_{X=A,B} \frac{(\mathbf{m}_X^i - \mathbf{k}_X^i)^2}{\sigma_n^2}, \quad (3.33)$$

avec  $\underline{\underline{\mathbf{C}}}$  la matrice de covariance de la distribution du bruit de mesure. Elle est prise égale à  $\sigma_n^2 \underline{\underline{\mathbf{I}}}$  suivant l'hypothèse sur la distribution uniforme du bruit émise ci-dessus, avec  $\underline{\underline{\mathbf{I}}}$  la matrice identité et  $\cdot^t$  représente la transposition des matrices. Seules les radiations de A sont majoritairement affectées par la fluorescence (partie 3.2.5). Le calcul du rayonnement de fluorescence nécessite des calculs longs dans le cas d'un couple de diffusion et la matrice de transfert  $\underline{\underline{\mathbf{H}}}_A$  est difficile à déterminer. La déconvolution se limitera donc, dans le cas général, à l'utilisation de la mesure des radiations de B uniquement. Néanmoins, il est important de noter que celle-ci est plus précise si les radiations de A sont prises en compte car ces radiations apportent des données supplémentaires sans ajouter d'inconnues puisque  $W_A = 1 - W_B$  et  $k_A \neq 1 - k_B$ . Sinon, l'équation (3.33) se réduit à

$$\varepsilon^2(\underline{\mathbf{m}}_B, \underline{\mathbf{W}}_B) = \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{m}_B^i - \mathbf{k}_B^i)^2}{\sigma_n^2}. \quad (3.34)$$

La matrice de transfert pour les radiations de B,  $\underline{\underline{\mathbf{H}}}_B$  (déterminée dans l'annexe A.3.1), sert à calculer  $\underline{\mathbf{k}}_B$  à l'aide de l'équation (3.32). Le calcul des radiations de A (caractéristiques et de fluorescence, partie 3.2.5) peut être utilisé dans ce cas pour vérifier la qualité de la solution trouvée par déconvolution.

La solution approchée,  $\hat{\underline{\mathbf{W}}}_B$ , du profil de fraction massique réel, obtenue à partir de  $\underline{\mathbf{m}}_B$  en minimisant la fonction (3.34), s'écrit, dans le cas général d'une matrice de transfert non carrée

$$\hat{\underline{\mathbf{W}}}_B = \left( \underline{\underline{\mathbf{H}}}_B^t \cdot \underline{\underline{\mathbf{H}}}_B \right)^{-1} \cdot \underline{\underline{\mathbf{H}}}_B^t \cdot \underline{\mathbf{m}}_B, \quad (3.35)$$

si l'effet de  $\underline{\mathbf{W}}_B$  sur  $\underline{\underline{\mathbf{H}}}_B$  est négligé au cours de la minimisation. Malheureusement, ce type de solution est généralement très éloigné de la courbe recherchée et surtout physiquement incorrecte (*i.e.*, solution souvent très oscillante avec des valeurs supérieures à 1 ou inférieures à 0). Le problème est en fait à la fois mal posé et mal conditionné lorsqu'il est écrit sous cette forme [Demoment, 1989; Demoment *et al.*, 2001]. Il est possible de le régulariser en ajoutant des contraintes sur la solution. Cela peut se traduire par la minimisation d'une fonction du type [Demoment, 1989; Demoment *et al.*, 2001]

$$\mathcal{T}_\lambda(\hat{\underline{\mathbf{W}}}_B) = \varepsilon^2(\underline{\mathbf{m}}_B, \hat{\underline{\mathbf{W}}}_B) + \lambda \mathcal{R}(\hat{\underline{\mathbf{W}}}_B, \underline{\mathbf{W}}_B^\infty), \quad (3.36)$$

avec  $\mathcal{R}$  une fonction de régularisation basée sur la connaissance *a priori* de la solution réelle.  $\lambda$  est le paramètre de régularisation (*i.e.*, multiplicateur de Lagrange) qui doit être déterminé et  $\underline{\mathbf{W}}_B^\infty(Y)$  est un profil de concentration de référence. Celui-ci est discrétisé aux points de mesure  $d_i$  et ses valeurs regroupées dans le vecteur  $\underline{\mathbf{W}}_B^\infty$ . Ce profil peut être, par exemple, le profil de concentration obtenu avec le coefficient de diffusion constant estimé directement sur les points de mesure et corrigé suivant l'équation (3.30). Les points de mesure eux-mêmes peuvent servir de profil de référence. Les fonctions de régularisation les plus basiques sont quadratiques. Le choix le plus approprié dans notre cas, à la vue

d'une courbe de concentration typique pour un couple Ni/Cu qui est très régulière, est de minimiser la rugosité de la solution *via* ses dérivées secondes [Cullum, 1979; Fortier *et al.*, 1993]. Nous utiliserons ainsi la fonction de régularisation quadratique dite  $L_2$  [Idier, 1999; Demoment *et al.*, 2001]

$$\mathcal{R}(\hat{\underline{W}}_B, \underline{W}_B^\infty) = \sum_{i=1}^N \left( \left. \frac{\partial^2 \hat{W}_B}{\partial Y^2} \right|_i - \left. \frac{\partial^2 W_B^\infty}{\partial Y^2} \right|_i \right)^2, \quad (3.37)$$

$$= \left( \hat{\underline{W}}_B - \underline{W}_B^\infty \right) \cdot \underline{\underline{D}}_2^t \cdot \underline{\underline{D}}_2 \cdot \left( \hat{\underline{W}}_B - \underline{W}_B^\infty \right), \quad (3.38)$$

avec  $\underline{\underline{D}}_2$  la matrice de l'opérateur de dérivation seconde par différences finies (tenant compte de la variabilité du pas de discrétisation  $\Delta_i$  et des conditions aux limites de symétrie, voir l'annexe A.3.1). Si la dépendance de  $\underline{\underline{H}}$  avec  $\underline{W}$  est négligée au cours de la minimisation, le profil de fraction massique reconstruit s'écrit

$$\hat{\underline{W}}_B(\lambda) = \left( \underline{\underline{H}}_B^t \cdot \underline{\underline{H}}_B + \lambda \underline{\underline{D}}_2^t \cdot \underline{\underline{D}}_2 \right)^{-1} \cdot \left( \underline{\underline{H}}_B^t \cdot \underline{\underline{m}}_B + \lambda \underline{\underline{D}}_2^t \cdot \underline{\underline{D}}_2 \cdot \underline{W}_B^\infty \right). \quad (3.39)$$

La matrice  $\underline{\underline{D}}_2$  peut être remplacée par une matrice de différentiation à un autre degré ou par une combinaison de ces différentes matrices [Cullum, 1979; Fortier *et al.*, 1993]. Cette dernière équation montre l'effet de  $\underline{\underline{D}}_2$  sur le processus de déconvolution. Elle apporte non seulement une connaissance *a priori* de la solution (terme de droite dans l'équation (3.39)) mais elle permet aussi de compenser la valeur trop proche de 0 de certaines valeurs propres de  $\underline{\underline{H}}$  (terme de gauche dans l'équation (3.39)). Ceci permet de corriger le mauvais conditionnement des matrices qui entraîne des imprécisions lors de leur inversion numérique.

Plusieurs simulations montrent que, dans notre cas, le profil de concentration de référence nul (*i.e.*,  $\underline{W}_B^\infty = \underline{0}$ ) semble être la meilleure solution. Une des difficultés majeures de la déconvolution est de déterminer la valeur de  $\lambda$  qui permet d'obtenir une solution approchée  $\hat{\underline{W}}_B(\lambda)$  la plus proche du profil vrai  $\underline{W}_B$ . La courbe de  $\mathcal{R}(\hat{\underline{W}}_B(\lambda))$  en fonction de  $\varepsilon^2(\underline{\underline{m}}_B, \hat{\underline{W}}_B(\lambda))$ , lorsque le minimum de la fonctionnelle  $\mathcal{T}_\lambda$  est atteint pour différentes valeurs de  $\lambda$ , a une allure de L. La valeur optimale de  $\lambda$  est atteinte à l'angle du L [Hansen, 1992; Gulliksson *et al.*, 1999]. Les deux branches de cette courbe en L correspondent l'une à  $\lambda \rightarrow 0$  (l'équation (3.36) se réduit alors au problème mal posé de l'équation (3.34)) et l'autre au cas  $\lambda \rightarrow \infty$ . Le premier cas conduit à une courbe de concentration dont le rapport  $k$  simulé est le plus proche des points de mesure  $m$  et le dernier à une courbe de concentration qui minimise au mieux la fonction de régularisation. Une méthode plus pratique pour trouver  $\lambda$  est l'utilisation de la méthode dite de Validation Croisée (*i.e.*, *Generalized Cross Validation*, GCV, [Thompson *et al.*, 1991; Fortier *et al.*, 1993; Demoment *et al.*, 2001]). Celle-ci permet de trouver la valeur de  $\lambda$  qui minimise l'erreur entre la mesure  $\underline{\underline{m}}_B$  et toutes les mesures reconstruites,  $\underline{\underline{m}}_B^l$ , à partir de l'estimation de la courbe de fraction massique,  $\hat{\underline{W}}_B^l(\lambda)$ , en retirant le  $l^{\text{ème}}$  point de mesure  $\underline{\underline{m}}_B^l$  des données. Ceci revient à déterminer la valeur de  $\lambda$  minimisant [Fortier *et al.*, 1993; Demoment *et al.*, 2001]

$$V(\lambda) = \frac{N \left( \left( \underline{\underline{I}} - \underline{\underline{J}}_B(\lambda) \right) \cdot \underline{\underline{m}}_B \right)^t \cdot \left( \left( \underline{\underline{I}} - \underline{\underline{J}}_B(\lambda) \right) \cdot \underline{\underline{m}}_B \right)}{\text{tr}^2 \left( \underline{\underline{I}} - \underline{\underline{J}}_B(\lambda) \right)}, \quad (3.40)$$

avec

$$\underline{J}_B(\lambda) = \underline{H}_B \cdot \left( \underline{H}_B^t \cdot \underline{H}_B + \lambda \underline{D}_2^t \cdot \underline{D}_2 \right)^{-1} \cdot \underline{H}_B^t. \quad (3.41)$$

Cette méthode de déconvolution, *i.e.*, en minimisant la fonctionnelle définie par l'équation (3.36) avec la fonction de régularisation  $L_2$  (équation (3.37)) et la valeur optimale de  $\lambda$  trouvée avec la méthode GCV, est appelée "déconvolution  $L_2$ ". Elle permet d'obtenir de bons résultats dans les cas classiques, *i.e.*, lorsque l'effet de moyenne n'est pas trop important (voir la figure 3.7). Cette déconvolution ne permet pas de s'affranchir des oscillations non physiques de la solution dans les cas plus extrêmes. Une amélioration peut être obtenue en autorisant quelques discontinuités en  $l$  points de la courbe déconvoluée [Idier, 1999; Demoment *et al.*, 2001]. Pour ces points,  $\lambda$  est, par exemple, réduit d'un facteur prédéterminé ou mis à 0. Néanmoins, la position de ces discontinuités et leur nombre sont des inconnues supplémentaires qui ne sont pas évidentes à gérer. Un effet similaire (mais moins important) peut être obtenu en utilisant une fonction de régularisation non quadratique appelée  $L_{20}$  [Idier, 1999]

$$\mathcal{R}(\hat{W}_B, s) = \sum_{i=1}^N \Phi \left( \left. \frac{\partial^2 \hat{W}_B}{\partial Y^2} \right|_i, s \right), \quad (3.42)$$

avec

$$\Phi(u, s) = \frac{s^2 u^2}{s^2 + u^2}, \quad (3.43)$$

et  $s$  qui représente un seuil pour les dérivées secondes : le comportement de la fonctionnelle de régularisation est quadratique lorsque  $|u| \leq s$  (elle est même identique à  $L_2$ ), et elle tend vers une asymptote constante lorsque  $|u| > s$ . Ce comportement asymptotique permet d'autoriser, jusqu'à un certain point, quelques discontinuités importantes mais réelles dans le profil de diffusion reconstruit. La fonctionnelle globale à minimiser correspondante sera désigné par "déconvolution  $L_{20}$ " dans la partie suivante. La valeur du paramètre de régularisation  $\lambda$  est plus difficile à déterminer dans ce cas. Or on constate expérimentalement que la plupart des termes de l'équation (3.42) sont tels que  $\Phi(u, s) \sim u^2$ , *i.e.*, il existe peu de discontinuités dans les profils étudiés. En conséquence,  $\lambda$  peut être obtenu avec la méthode GCV (équation (3.40)) pour la majorité des points. Un paramètre de régularisation unique égal à celui obtenu par GCV avec  $\underline{H}_B(\hat{W}_B = \underline{m}_B)$  est alors utilisé. Le seuil  $s$  doit aussi être choisi ou introduit comme nouvelle inconnue du problème de déconvolution. Il correspond à un seuil pour les dérivées secondes qui doivent rendre compte de discontinuités importantes. Il est ainsi lié au rapport entre la longueur d'interdiffusion moyenne,  $\sqrt{2\langle D \rangle t}$ , et l'écart type de la distribution latérale de l'émission  $X$ ,  $\sigma$ , si celle-ci est modélisée par  $g_\sigma$  (voir la partie 3.2.3). Il n'y a pas de discontinuités à l'échelle de la mesure si  $\sqrt{2\langle D \rangle t}/\sigma \rightarrow \infty$  et  $s \rightarrow \infty$ . Inversement un seuil  $s$  non infini lié au pas de discrétisation  $\Delta_i$  (voir l'annexe A.3.1) est nécessaire lorsque  $\sqrt{2\langle D \rangle t}/\sigma \ll 1$ . La discrétisation d'une courbe de fraction massique en l'absence de diffusion conduit à des dérivées secondes au maximum égales à  $1/\min_i(\Delta_i)$ .  $s$  peut donc s'écrire sous la forme

$$s = \left( 1 + \frac{\sqrt{2\langle D \rangle t}}{\sigma} \right)^a \frac{b}{\min_i(\Delta_i)}. \quad (3.44)$$

L'exposant  $a$  et le coefficient  $b$  doivent être déterminés expérimentalement ou avec une étude plus approfondie.  $a = 2$  et  $b = 1$  sont, par exemple, des valeurs qui donnent des résultats acceptables. Le terme de gauche, entre parenthèses, dans l'équation (3.44) peut être avantageusement approchée en le remplaçant par  $\sqrt{2D^*t}/\sigma$  avec  $D^*$  le coefficient d'interdiffusion (constant) apparent obtenu en ajustant la courbe de fraction massique correspondante (équation (3.28)) sur la mesure brute.

Remarquons enfin que d'autres fonctionnelles de régularisation existent dont l'une des plus répandues est basée sur le Principe du Maximum d'Entropie [Gull *et al.*, 1999]. Ce principe est bien adapté dans le cas de signaux comportant des diracs (comme les étoiles sur une carte du ciel la nuit) et peut donner d'excellents résultats dans le cas de la déconvolution des mesures de profils de concentration en profondeur pour des échantillons multi-couches [Smith *et al.*, 1995; Richter *et al.*, 1998; Lesch *et al.*, 2000; Richter *et al.*, 2001].

### 3.2.6.3 Implantations, validations et résultats

La déconvolution  $L_2$  (basée sur l'équation (3.39)) est implantée à l'aide de programmes standards d'inversion de matrice et de recherche de minimum [Press *et al.*, 1992]<sup>3</sup>. Comme  $\underline{\underline{H}}_B$  dépend de  $\underline{W}_B$ , la minimisation est effectuée en plusieurs itérations. La matrice de transfert est constante au cours d'une itération et elle est recalculée au début de chaque pas avec la courbe de fraction massique approchée déterminée au pas précédent. Elle est initialisée à la première itération avec  $\underline{m}_B$ . Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le profil de concentration massique converge (*i.e.*, l'erreur au sens des moindres carrés entre le profil déterminé au pas précédent et le nouveau profil inférieure ou égale à un seuil prédéterminé). La déconvolution  $L_{20}$  (basée sur les équations (3.36) et (3.42)) repose sur une fonctionnelle non convexe dont la minimisation nécessite l'utilisation d'algorithmes spécifiques comme, par exemple, la méthode du recuit simulé [Goffe *et al.*, 1994]. Un programme modifié de recuit simulé extrait du logiciel MAXED [Reginatto *et al.*, 1998]<sup>4</sup> a été implanté. Cette méthode de minimisation permet théoriquement de trouver le minimum absolu. Il présente l'intérêt supplémentaire de pouvoir faire dépendre  $\underline{\underline{H}}_B$  de la courbe de fraction massique en continu. Dans ce cas,  $\varepsilon(\underline{m}_B, \hat{\underline{W}}_B)$  n'est plus convexe et ce type d'algorithme est d'autant plus nécessaire. Malheureusement, ce type de méthode contient des paramètres de contrôle qui doivent être ajustés. Les paramètres de contrôle optimaux (voir le tableau A.1) ne sont pas faciles à déterminer et nécessitent de nombreux essais sur un cas de référence [Goffe *et al.*, 1994]. Le choix de ces paramètres doit être effectué avec précaution car la déconvolution peut être incomplète (et donc fautive) si ceux-ci sont mal adaptés. Cela rend la méthode de déconvolution difficile d'utilisation car les paramètres du recuit simulés (et tout spécialement  $T_0$  et  $r_T$ , voir le tableau A.1 et [Goffe *et al.*, 1994; Reginatto *et al.*, 1998]) doivent être au mieux vérifiés pour chaque problème à traiter. Pour les problèmes traités ici, les valeurs du tableau A.1 ont conduit à des résultats acceptables. Il est important de noter que, lors de l'utilisation du recuit simulé, la fraction massique au point  $d_i$ ,  $\hat{W}_B^i$ , est seulement recherché dans l'intervalle  $[0,1]$ . Ceci réduit le nombre de solutions possibles et peut conduire à une amélioration "artificielle" de la déconvolution.

Les deux méthodes de déconvolution et leur implantation ont été, dans un premier

---

3. Site internet – [www.library.cornell.edu/nr/bookfpdf.html](http://www.library.cornell.edu/nr/bookfpdf.html)

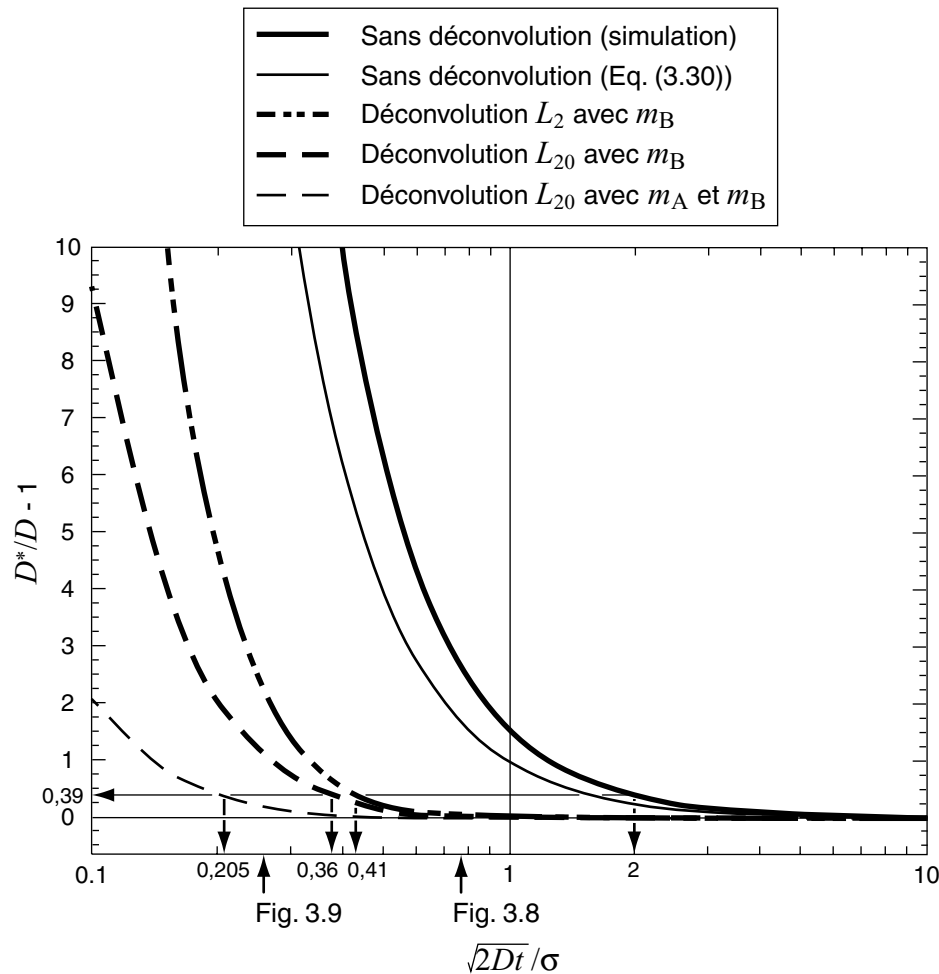
4. Sites internet – [www.eml.doe.gov/publications/reports/eml.doe.gov/Outgoing/MAXED2000/](http://www.eml.doe.gov/publications/reports/eml.doe.gov/Outgoing/MAXED2000/)



temps, validées sur des cas simples en n'utilisant que la mesure des radiations de B. Des courbes de diffusion à coefficient d'interdiffusion,  $D$ , constant (équation (3.28)) ont été simulées. Elles ont été utilisées comme profil de fraction massique vrai pour calculer  $N$  points de mesures brutes  $m_B$  à l'aide des équations (3.31) et (3.32) avec les paramètres du couple Ni(A)/Cu(B) ( $\delta = \pi/2$  et  $\theta = 40^\circ$ ), la distribution spatiale de l'émission X pour ces matériaux à  $E_0 = 25\text{keV}$  (voir la partie 3.2.3) et un bruit blanc d'écart type  $\sigma_n = 0,01$ . Les profils de mesure obtenus sont déconvolués à l'aide des deux méthodes. Un profil de diffusion à coefficient constant,  $D^*$ , est ajusté au sens des moindres carrés (méthode dite de Grube [Philibert, 1991]) sur le profil déconvolué. L'erreur entre  $D^*$  et  $D$ ,  $D^*/D - 1$ , en fonction d'un paramètre rendant compte de l'effet de moyenne,  $\sqrt{2Dt}/\sigma$ , est reportée sur la figure 3.7.

L'erreur faite sur le coefficient de diffusion en l'absence de déconvolution est estimée à l'aide des deux premières courbes. La première a été obtenue en calculant le coefficient de diffusion apparent directement sur la courbe de mesure simulée (comprenant tous les effets décrits dans les parties précédentes) et donc sans déconvolution. La seconde est le tracé direct de l'erreur donnée par l'équation (3.30) et qui ne tient compte que de l'effet de moyenne (annexe A.2). La principale différence entre ses deux courbes d'erreur en l'absence de déconvolution est due à l'effet d'absorption (puisque celui-ci peut amplifier l'effet de moyenne, voir la partie 3.2.4) qui n'est pas négligeable malgré l'utilisation des paramètres du couple Ni(A)/Cu(B). Ceci justifie l'élaboration des techniques de déconvolution plus générales. L'erreur résiduelle suite à l'utilisation de l'une des techniques de déconvolution en n'utilisant que les mesures des radiations de B,  $m_B$ , est ensuite représentée. La déconvolution  $L_{20}$  donne logiquement de meilleurs résultats puisqu'elle permet de retrouver quelques discontinuités (à l'échelle de la résolution spatiale de la mesure) dans le profil de concentration. Néanmoins, l'amélioration n'est pas vraiment importante vu les temps de calcul beaucoup plus élevés. Dans le cas spécifique du couple de diffusion Ni(A)/Cu(B) analysé avec une sonde EDS classique dans un MEB, les radiations de fluorescence de A sont du même ordre de grandeur que le bruit de mesure (voir la partie 3.2.5). L'intensité relative  $k_A$  peut donc être estimée sans tenir compte du rayonnement de fluorescence et obtenue de la même façon que celle de B. Les mesures des radiations de A,  $m_A$ , peuvent dans ce cas être utilisées pour la déconvolution en remplaçant l'erreur au sens des moindres carrés réduite entre l'intensité relative mesurée et calculée utilisée dans l'équation (3.36) par son expression complète (équation (3.33)). Ceci conduit à la dernière courbe d'erreur de la figure 3.7 pour la déconvolution  $L_{20}$ . La valeur des paramètres de régularisation  $\lambda$  et du seuil de rugosité  $s$  est déterminée de la même façon que lorsque la mesure des radiations de B seule est utilisée (*i.e.*,  $\underline{H}_A$  est ajouté dans l'équation (3.40) et  $\underline{m}_A$  dans (3.44)). Une amélioration importante est constatée pour les faibles valeurs de  $\sqrt{2Dt}/\sigma$  dans ce cas. Il est important de noter que le pas de discrétisation (pas de mesure) est très important dans les cas extrêmes car il doit être suffisamment petit afin de détailler correctement la courbe de fraction massique réelle. Si ce n'est pas le cas, la qualité de la déconvolution peut être considérablement dégradée puisque des pas de mesure trop grands (*e.g.*, limités par la résolution spatiale du pilotage du faisceau d'électrons) ne pourront jamais permettre de reconstruire une courbe de concentration avec une petite longueur de diffusion.

L'amélioration de la résolution (spatiale) des mesures de concentration par EPMA corrigées par déconvolution peut être estimée en analysant les courbes d'erreur de la



**Figure 3.7** – Erreur entre le coefficient d’interdiffusion réel,  $D$ , et le coefficient brut (*i.e.*, sans déconvolution) ou, suivant le cas, déconvolué,  $D^*$ , à l’aide de différentes techniques de déconvolution en fonction du rapport entre la longueur de diffusion,  $\sqrt{2Dt}$ , et l’écart type,  $\sigma$ , de la distribution latérale  $g_\sigma$  de l’émission du rayonnement X. Ce rapport permet de mesurer l’effet de moyenne. Toutes les courbes, sauf la seconde, sont obtenues en simulant des mesures brutes ( $\sigma_n = 0,01$ ) avec les équations (3.31) et (3.32) pour une courbe de fraction massique à coefficient constant  $D$  (équation (3.28)). Le coefficient d’interdiffusion apparent,  $D^*$ , est obtenu en ajustant une courbe de diffusion à coefficient constant directement sur la mesure (*i.e.*, sans déconvolution) ou sur la courbe de fraction massique déconvolué. Diverses techniques de déconvolution ont été utilisées soit avec la mesure des radiations de B uniquement soit avec les mesures de A et de B lorsque les radiations de fluorescence pour A peuvent être négligées (paramètres matériaux du couple Ni(A)/Cu(B) avec  $E_0 = 25\text{keV}$ ,  $\delta = \pi/2$ ,  $\theta = 40^\circ$ ). Le paramètre de régularisation  $\lambda$  est obtenu avec la méthode GCV (équation (3.40)) et le seuil pour les dérivées secondes  $s$  avec l’équation (3.44). Les flèches descendantes indiquent les résolutions obtenues sans déconvolution et avec les déconvolutions  $L_2$  et  $L_{20}$ .

figure 3.7 dans le cas des courbes simplifiées utilisées pour tracer ce graphe. La résolution est définie comme la distance minimale nécessaire entre deux objets telle que l’on puisse les distinguer. Dans le cas de l’analyse quantitative par EPMA, une valeur égale à  $2\sigma$  est habituellement prise [Reed, 1966]. Le point, sur la figure 3.7, tel que  $\sqrt{2Dt}/\sigma = 2$

(soit une résolution d'environ  $0,53\mu\text{m}$  pour des matériaux de type nickel ou cuivre avec  $E_0 = 25\text{keV}$ , voir la partie 3.2.3) correspond à une erreur  $D^*/D - 1$  d'environ 0,39 en l'absence de déconvolution. Ceci est indiqué par la flèche descendante la plus à droite sur le graphique. La flèche du milieu à droite correspond à la déconvolution  $L_2$  et celle de gauche à la déconvolution  $L_{20}$  pour la même erreur sur le coefficient de diffusion. La technique de déconvolution  $L_2$  permet d'améliorer la résolution spatiale de la mesure par EPMA d'environ un facteur 4,9 (soit  $0,11\mu\text{m}$  pour du nickel ou du cuivre avec  $E_0 = 25\text{keV}$ ) et 5,6 avec la fonction  $L_{20}$  (soit  $95\text{nm}$  pour du nickel ou du cuivre avec  $E_0 = 25\text{keV}$ ). Une amélioration importante jusqu'à un facteur de 9,75 (soit une résolution spatiale de  $54\text{nm}$  pour du nickel ou du cuivre avec  $E_0 = 25\text{keV}$ ) peut être obtenue en utilisant la mesure des radiations de A et la fonction  $L_{20}$  (flèche descendante la plus à gauche dans la figure 3.7). Ceci permet de montrer combien il serait important d'être capable de calculer rapidement les radiations de fluorescence dans le cas général.

L'algorithme de déconvolution, utilisant les radiations de B uniquement, est ensuite appliqué à un cas réel de diffusion Ni(A)/Cu(B), *i.e.*, avec un coefficient d'interdiffusion dépendant de la concentration, avec  $\sqrt{2\langle D \rangle}t/\sigma \simeq 0,75$ . L'évolution du coefficient d'interdiffusion avec la concentration à  $550^\circ\text{C}$  a été obtenue sur un couple de Ni/Cu électrodéposé ayant diffusé pendant 24 heures (voir la partie 3.3.1.1). Dans ce cas l'effet de moyenne est négligeable par rapport à la longueur de diffusion et le profil de fraction massique vraie est directement obtenu avec une procédure de correction ZAF ou  $\phi(\rho z)$  [Reed, 1993]. Cette courbe permet de calculer le coefficient d'interdiffusion à  $550^\circ\text{C}$  pour ce couple et son évolution avec la concentration à l'aide de la méthode de Boltzmann-Matano [Philibert, 1991]. L'évolution du coefficient d'interdiffusion avec la fraction massique de l'une des espèces diffusantes,  $D(W_X)$  avec  $X=\text{Ni(A)}$  ou  $\text{Cu(B)}$ , s'écrit

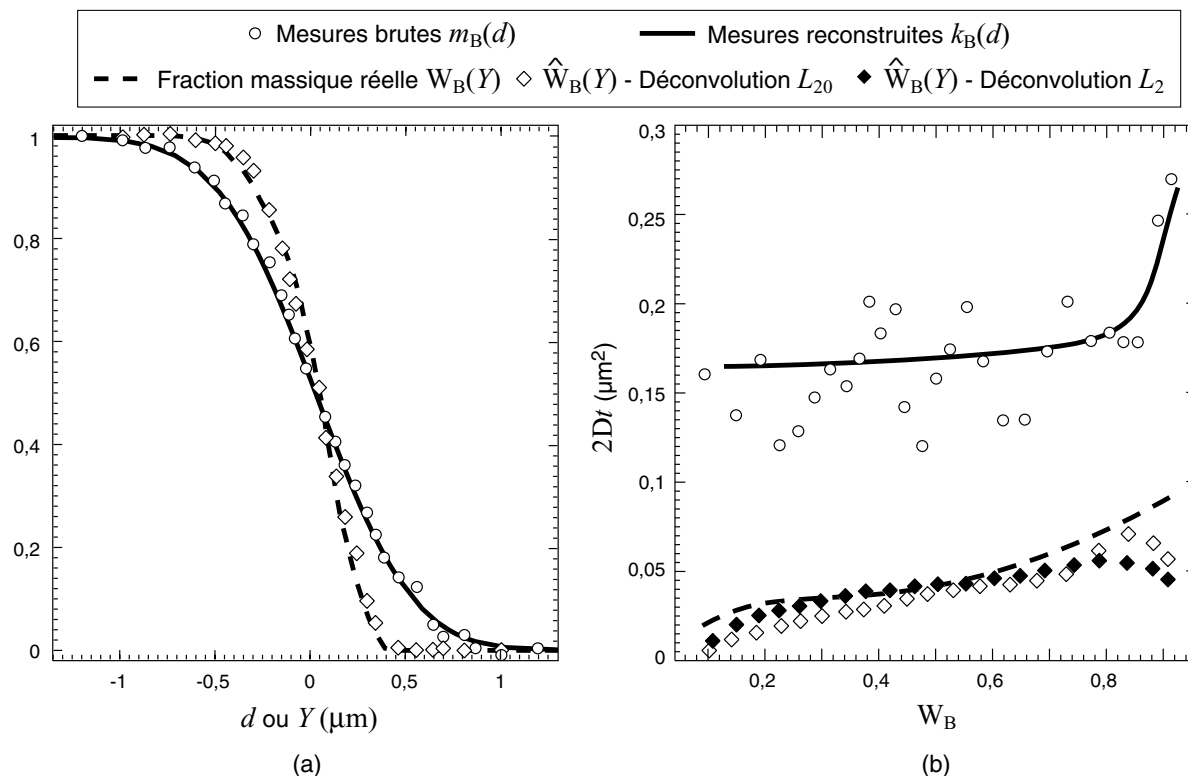
$$D(W_X) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_0^{W_X} Y' dW_X}{(dW_X/dY)_{W_X}}, \quad (3.45)$$

avec  $Y'$  la coordonnée spatiale dans le repère de Matano, *i.e.*,  $Y' = Y - Y_M$  avec  $Y_M$  la position de l'interface de Matano (plan correspondant à la conservation de la masse) définie dans notre cas par

$$\int_0^1 (Y - Y_M) dW = 0. \quad (3.46)$$

Il est important de noter que cette méthode est mal adaptée pour les extrémités de la courbe de diffusion (imprécision sur l'évaluation de la dérivée ou de l'intégrale dans l'équation (3.45) liée à la résolution de la mesure). La méthode de Hall [Philibert, 1991] peut alors être utilisée pour déterminer  $D$  aux concentrations extrêmes (*i.e.*,  $W_X < 10\%$  ou  $W_X > 90\%$ ).

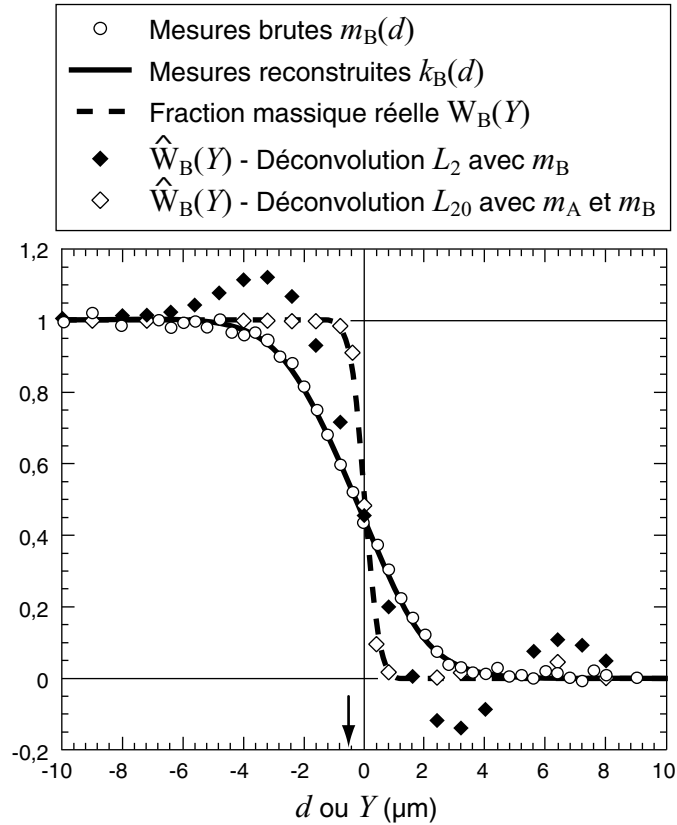
Une courbe de fraction massique (réelle) est alors simulée en résolvant les équations de diffusion [Philibert, 1991] pour une température de  $550^\circ\text{C}$  et 10 minutes de diffusion. Cette courbe de concentration est ensuite utilisée pour simuler  $N$  points de mesures  $m_B$  avec les équations (3.31) et (3.32) pour un couple Ni(A)/Cu(B) et la distribution spatiale de l'émission X modélisée avec  $g_\sigma(y)$  pour  $E_0 = 25\text{keV}$  (voir la partie 3.2.3),  $\delta = \pi/2$ ,  $\theta = 29^\circ$  et  $\sigma_n = 0,01$ . Ces mesures sont déconvoluées et le résultat est présenté sur la figure 3.8a. Les deux méthodes de déconvolution donnent des résultats identiques mais



**Figure 3.8** – Déconvolution régularisée de mesures simulées des radiations de B (équations (3.31) et (3.32)) pour une courbe de diffusion Ni(A)/Cu(B) électrodéposé avec un coefficient dépendant de la concentration (partie 3.3.1.1) à  $550^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes ( $\sqrt{2\langle D \rangle}t/\sigma \simeq 0,75$ ): a) Courbes de fraction massique réelle et pour les deux méthodes de déconvolutions n'utilisant que la mesure des radiations de B. Ces deux techniques (équations (3.37) et (3.42)) donnent des résultats équivalents (seul celui de la déconvolution  $L_{20}$  est représenté). La mesure reconstruite correspond à l'intensité relative  $k$  (équation (3.32)) calculée avec le profil de fraction massique déconvolué. Seule une partie des points est représentée pour la clarté de la figure (nombre total : 40). b) Évolution du coefficient d'interdiffusion avec la concentration en cuivre (B) obtenue par la méthode de Boltzmann-Matano (équation (3.45)). La dérivée du profil de concentration a été prise égale à la pente moyenne sur 6 points consécutifs. Les deux fonctionnelles de déconvolution donnent une évolution similaire et acceptable du coefficient de diffusion. L'erreur entre ces prévisions et la courbe réelle est inférieure à la dispersion due au bruit de mesure qui entraîne la dispersion constatée sur le coefficient de diffusion apparent ( $\sigma_n = 0,01$ ,  $E_0 = 25\text{keV}$ ,  $\delta = \pi/2$ ,  $\theta = 29^\circ$ ,  $\lambda = \lambda_{\text{GCV}} \approx 24$ ,  $s = s_{\text{opt}} \approx 49$  de l'équation (3.44)).

avec un temps de calcul très différent (*e.g.*, plus de 100 fois plus long pour la déconvolution  $L_{20}$  suivant les paramètres du recuit simulé, table A.1). Cette courbe permet de valider l'utilisation de la mesure des radiations de B uniquement dans le cas où l'effet de moyenne est tel que la résolution de la méthode de déconvolution n'est pas atteinte (voir la figure 3.7). L'évolution du coefficient de diffusion,  $D$ , avec la concentration qui résulte de ces courbes déconvoluées peut être obtenue en appliquant à nouveau la méthode de Boltzmann-Matano (équation (3.45)) pour les valeurs moyennes de la concentration [Philibert, 1991]. Le résultat est comparé au coefficient de diffusion réel dans la figure 3.8b.

Les deux fonctions de déconvolution permettent d'obtenir des coefficients similaires et de valeurs acceptables par rapport aux valeurs réelles. Ceci est d'autant plus vrai que l'erreur entre ces coefficients obtenus sur les courbes déconvoluées et le vrai coefficient est inférieure à l'erreur induite par le bruit de mesure (dispersion des points du coefficient de diffusion apparent).



**Figure 3.9** – Déconvolution régularisée d'une courbe de mesure simulée (équations (3.31) et (3.32)) à partir d'une courbe de fraction massique pour une diffusion à coefficient constant (équation (3.28)) avec  $\sqrt{2Dt}/\sigma = 0,24$ . Comparaison entre la déconvolution  $L_2$  n'utilisant que la mesure des radiations de B (équation (3.37)) et  $L_{20}$  utilisant à la fois les radiations de A et de B (équations (3.33) et (3.42)). Les mesures reconstruites correspondent à l'intensité relative  $k$  obtenue avec la courbe de fraction massique déconvoluée avec la fonctionnelle  $L_{20}$  (équation (3.32)). Le flèche descendante indique la position de l'interface de Matano (équation (3.46), [Philibert, 1991]) déterminée sur la courbe de mesure alors que sa position réelle est en  $Y = 0$  ( $\sigma_n = 0,01$ ,  $E_0 = 25\text{keV}$ ,  $\delta = \pi/2$ ,  $\theta = 29^\circ$ , les paramètres correspondent au couple Ni(A)/Cu(B) sauf  $\mu_B^A = 15 \mu_{Cu}^{Ni}$  pour accentuer l'effet d'absorption,  $\lambda = \lambda_{GCv} \approx 47$ ,  $s = s_{opt} \approx 0,2$  obtenu avec l'équation (3.44)). Seules une partie des points (nombre total : 45) et les courbes correspondant à B sont représentées pour la clarté de la figure.

La figure 3.9 illustre l'apport de l'utilisation des mesures des radiations de A en plus de celle de B pour la déconvolution. Les mesures brutes sont calculées en utilisant les paramètres du couple Ni(A)/Cu(B) avec les équations (3.31) et (3.32) et une courbe de concentration pour une diffusion à coefficient constant (équation (3.28)) telle que  $\sqrt{2Dt}/\sigma = 0,24$ . L'effet de l'absorption a été amplifié dans ce cas (*i.e.*,  $\mu_B^A = 15\mu_{Cu}^{Ni}$ )

afin d'augmenter la difficulté de la déconvolution. Les limitations de la déconvolution  $L_2$  (n'utilisant que les mesures  $m_B$ ) sont clairement mises en évidence dans cette figure car la courbe déconvoluée oscille avec des valeurs non physiques (*i.e.*, en dehors de l'intervalle  $[0,1]$ ). Augmenter la valeur de  $\lambda$  dans ce cas, afin de donner plus de poids à la fonction de régularisation sur la dérivée, ne permet pas d'améliorer la déconvolution car le résultat est alors trop doux. L'amélioration du résultat est clairement visible si la déconvolution  $L_{20}$  est utilisée avec  $m_A$  et  $m_B$ .

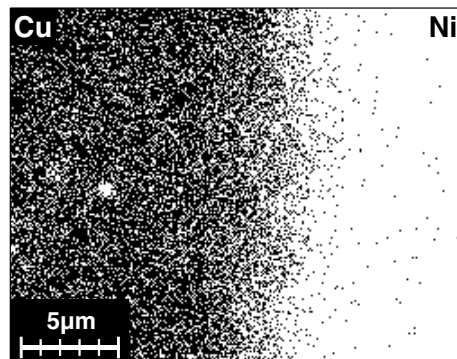
Enfin, l'objectif des mesures par EPMA étant dans notre cas l'étude de l'interdiffusion, il est important de noter que toutes les courbes de fraction massique déconvoluées permettent de retrouver une position correcte de l'interface de Matano (équation (3.46)). La position de cette interface, qui est importante pour l'analyse de la diffusion [Philibert, 1991], est décalée par les effets de moyenne et d'absorption. La figure 3.9 en est un exemple. La position de l'interface de Matano déterminée sur la courbe de mesure brute est indiquée par la flèche descendante. La position réelle étant  $Y = 0$ . La technique de mesure EDS associée à la déconvolution permet d'obtenir la résolution recherchée dans notre cas pour l'étude de la diffusion sur des soufflets. Elle est appliquée dans la partie suivante à la détermination des paramètres de diffusion.

## 3.3 Étude de la diffusion du couple Ni/Cu électrodéposé

### 3.3.1 Coefficients globaux d'(inter)diffusion

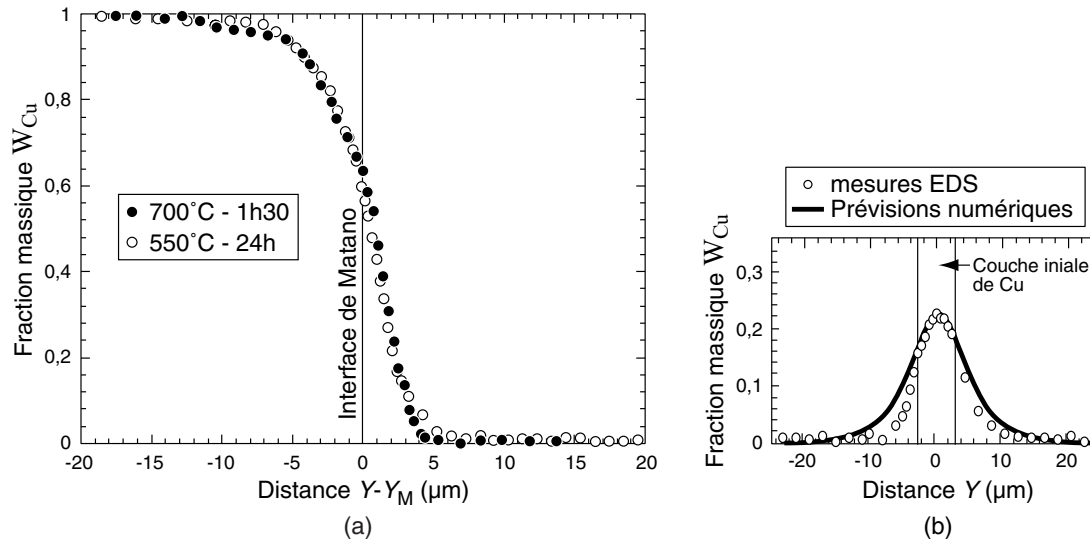
#### 3.3.1.1 Détermination sur échantillons (semi)infinis pour des températures élevées

Des mesures ont, tout d'abord, été effectuées sur des échantillons spécifiques de géométrie plus adaptée que les soufflets pour la mesure de coefficients de diffusion et de leur dépendance avec la concentration. Un tonneau de cuivre a été utilisé comme support pour l'électrodéposition successive d'une couche de cuivre puis de nickel d'environ  $30\mu\text{m}$  d'épaisseur chacune [Arnould, 1999]. Celle-ci est suffisante pour appliquer les méthodes



**Figure 3.10** – Cartographie EDS du cuivre dans la zone d'interdiffusion pour l'essai sur l'échantillon semi-infini à  $700^\circ\text{C}/1\text{h}30$ . Mise en évidence de l'homogénéité du profil à l'échelle du micron suivant la direction perpendiculaire au gradient de concentration.

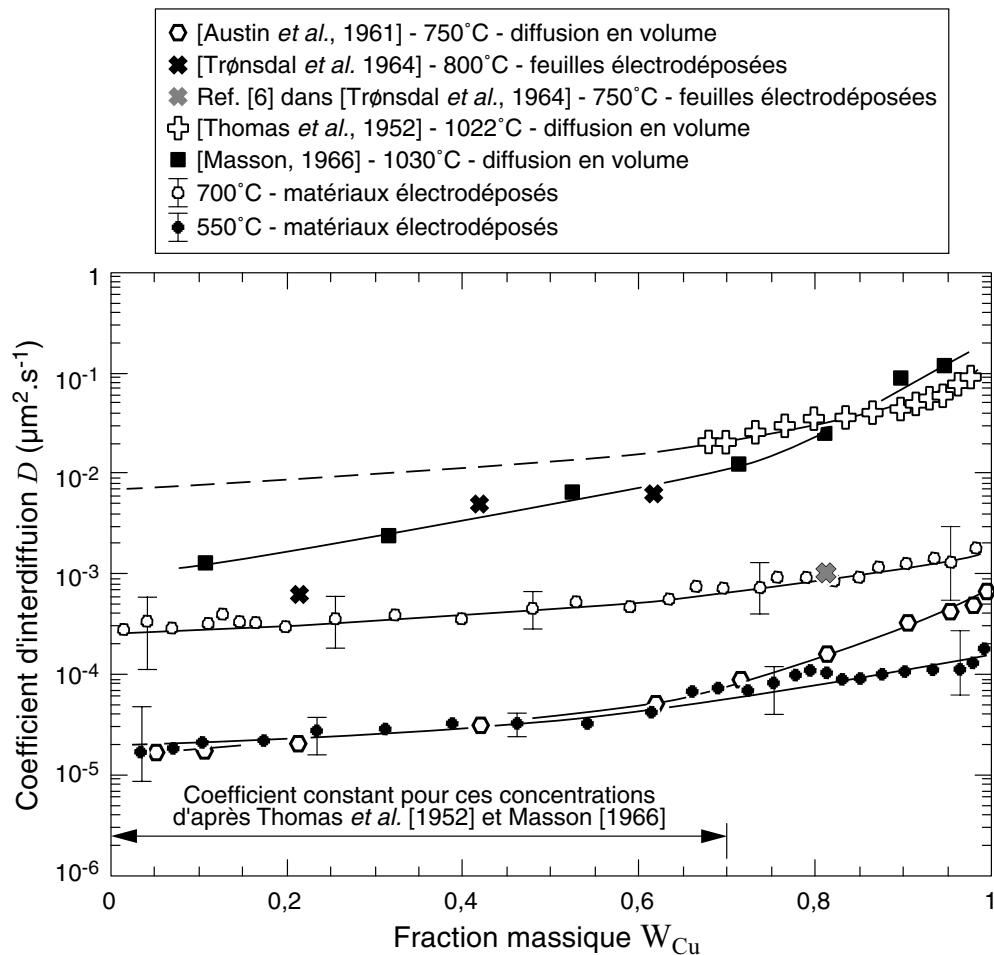
classiques de détermination des coefficients de diffusion avec des longueurs de diffusion importantes (*i.e.*, pas d'effet de bord, [Philibert, 1991]). Malheureusement les conditions opératoires d'électrodéposition de ces couches sont *a priori* différentes de celles des soufflets et aucune étude de la microstructure n'a été effectuée. Nous verrons que les résultats obtenus avec ces échantillons semblent néanmoins en accord avec ceux obtenus sur les soufflets.



**Figure 3.11** – a) Courbes de diffusion moyennes mesurées par EDS sur échantillons semi-infinis électrodéposés pour différentes températures et temps de diffusion tels que les longueurs de diffusion  $\sqrt{2\langle D \rangle t}$  soient proches. Les courbes sont tracées dans le repère de Matano avec un décalage d'origine  $Y_M$  (équation (3.46)). b) Validation des coefficients de diffusion déterminés sur les échantillons semi-infinis à l'aide d'un soufflet (figure 1.16) vieilli thermiquement avec un palier de 780°C pendant 10 minutes. Mesures EDS :  $E_0 = 25\text{keV}$ ,  $\theta = 29^\circ$  et  $\delta \approx \pi/2$ .

Les profils de diffusion ont été obtenus pour des essais à 700°C/1h30 et 550°C/24h (vitesse de montée et de descente en température de 5°C/min). Dans ce cas, les longueurs de diffusion sont supérieures à 5μm et la mesure par EDS ne nécessite pas de déconvolution spécifique (*i.e.*,  $\sqrt{2\langle D \rangle t}/\sigma > 20$  sur la figure 3.7). Il est important de noter que, avec ou sans déconvolution, la mesure EDS est toujours le résultat d'une moyenne dans la direction perpendiculaire au gradient de concentration sur une surface d'environ 1μm<sup>2</sup> pour les conditions d'analyse utilisées ici. Ceci correspond à un profil moyen satisfaisant (vis-à-vis de la diffusion qui s'effectue à la fois en volume et aux joints de grains) lorsque la taille des grains reste de l'ordre de 100nm mais elle n'est pas suffisante si une croissance de grains a lieu au cours de la diffusion. Une cartographie EDS de la zone d'interdiffusion (figure 3.10) pour l'essai à 700°C permet de montrer que l'échelle des variations des profils de diffusion dans la direction parallèle à l'interface initiale reste néanmoins inférieure à 5μm (*i.e.*, le déplacement des joints de grains tend à homogénéiser les profils de concentration, voir la partie 3.3.2). La démarche consiste à effectuer la moyenne de 5 profils mesurés décalés suivant la direction parallèle à l'interface initiale. Le résultat est donné sur la figure 3.11a pour les deux températures de diffusion. Les deux profils de diffusion sont très proches car leur longueur de diffusion moyenne est quasiment identique comme le montre la valeur de leur coefficient d'interdiffusion. En première approximation, l'évolution de ces

coefficients avec la concentration a été obtenue avec la méthode de Boltzmann-Matano (équation (3.45), voir les remarques dans la partie 3.3.2). Les résultats sont reportés sur la figure 3.12 avec ceux d'autres auteurs pour des études de diffusion en volume et pour des matériaux à grains fins (électrodéposés). Ces auteurs ont utilisé un traitement similaire des courbes de diffusion pour obtenir  $D$ . L'allure des courbes est cohérente avec les résultats classiques, *i.e.*, le coefficient de diffusion augmente avec la concentration en cuivre. Ceci est *généralement* le cas, *i.e.*, le coefficient d'interdiffusion augmente avec la concentration de l'espèce chimique qui a la température de fusion la plus basse [Masson, 1966; Ugaste, 2001]. Cependant, ce résultat doit être tempéré par des observations inverses pour des coefficients d'interdiffusion aux joints de grains [Rabkin, 1996]. Néanmoins, les coefficients d'interdiffusion obtenus sont supérieurs aux coefficients de diffusion en volume et inférieurs à ceux aux joints de grains. Le mécanisme de diffusion majeur est celui aux joints de grains et l'effet du mouvement de ceux-ci doit être pris en compte comme nous le verrons dans la partie 3.3.2.



**Figure 3.12** – Évolution du coefficient moyen d'interdiffusion avec la fraction massique de nickel pour le couple Ni/Cu. La dispersion sur la valeur du coefficient (représentée par les barres d'erreur) est due à la précision de la mesure EDS et à la microstructure. Les lignes continues représentent la tendance moyenne des différents résultats et les coefficients obtenus sur le profil moyen de diffusion pour des mesures à différentes positions suivant l'interface initiale.

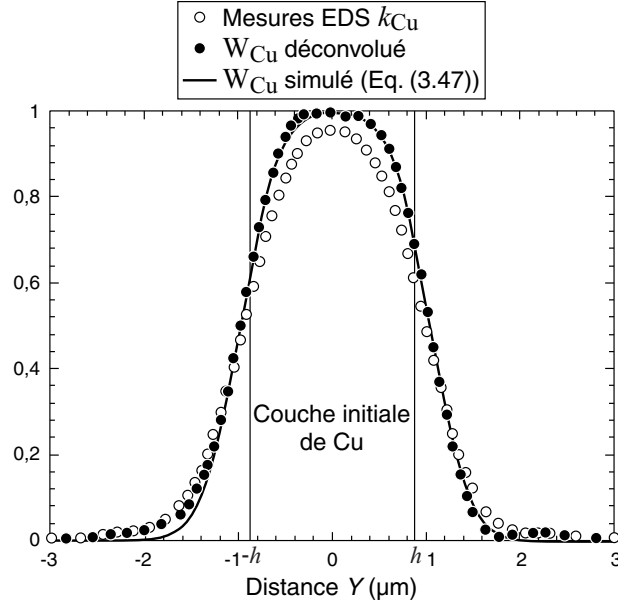


Il est important de noter que le temps de diffusion a été corrigé pour l'essai à 700°C afin de prendre en compte les durées de montée et de descente en température qui ne sont pas négligeables (*i.e.*, temps de diffusion effectif de 1h50 au lieu de 1h30) contrairement à l'essai à 550°C. Enfin, ces échantillons de diffusion ont été équipés de fils de tungstène de 5 $\mu$ m de diamètre, servant de marqueurs de Kirkendall, afin de déterminer les coefficients de diffusion intrinsèques  $D'_X$  (*i.e.*,  $D'_{Cu}$  le coefficient de diffusion du cuivre dans le nickel et inversement pour  $D'_{Ni}$ ) à l'aide des équations de Darken [Reed-Hill *et al.*, 1964; Philibert, 1991]. La qualité moyenne des résultats nous a permis de vérifier  $D'_{Cu} > D'_{Ni}$  dans un rapport de l'ordre de 1,1 pour une fraction massique de 95% de Cu et la température de 700°C [Arnould, 1999]. Ceci est à rapprocher du résultat de  $D'_{Cu}/D'_{Ni}(950^\circ\text{C}) = 1,3$  pour  $W_{Cu} = 0,9$  [Thomas *et al.*, 1952].

Les coefficients ainsi déterminés sont utilisés pour simuler la diffusion sur un soufflet ayant subi un traitement thermique complexe (montée à 650°C à 1°C/min, palier à 650°C de 30min, montée à 780°C à 1°C/min, palier à 780°C de 10min puis descente à l'ambiante à environ 4°C/min). La comparaison entre une moyenne de mesures EDS et la simulation effectuée à l'aide du module de simulation de transfert thermique d'un code éléments finis (équivalence entre les équations régissant la diffusion thermique et celles de la diffusion atomique) est donnée sur la figure 3.11b. La bonne correspondance entre les simulations avec les coefficients déterminés dans cette partie et la mesure sur le soufflet, malgré la non-prise en compte spécifique de la croissance de grains dans l'étude de la diffusion (voir la partie 3.3.2 et la figure 1.16) permet de supposer que la microstructure des dépôts des échantillons spécifiques est proche de celle des soufflets (au moins du point de vue de la diffusion). Ainsi les résultats obtenus ici sont valables pour l'étude du vieillissement par diffusion des soufflets aux températures élevées. Des données à des températures plus proches de l'ambiante sont nécessaires pour l'étude du vieillissement par diffusion des soufflets. Dans ce cas la cristallisation est plus faible et les mécanismes de diffusion davantage affectés par la microstructure initiale. Les temps de diffusion, même s'ils peuvent être plus longs, ne permettent pas d'obtenir dans ce cas des profils à longueur de diffusion importante. C'est pourquoi la partie suivante se focalise sur des mesures EDS avec déconvolution sur des soufflets vieillis thermiquement à température faible ou vieillis à l'ambiante pour des temps comparables à la durée de vie du mécanisme qui contient le soufflet.

#### 3.3.1.2 Détermination à basse température sur des soufflets

Des mesures EDS (5 par composants) ont été effectuées sur un soufflet vieilli à température ambiante et sur des soufflets vieillis thermiquement (sous vide) : 250°C/15min (vitesse de montée en température  $\sim 3,8^\circ\text{C}/\text{min}$  et descente  $>15^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 350°C/3h (vitesse de montée en température  $\sim 5,5^\circ\text{C}/\text{min}$  et descente  $>15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) et 780°C/10min (*cf.* figure 3.11b). Un exemple de la moyenne des mesures du cuivre,  $k_{Cu}$ , dans le cas du traitement thermique 250°C/15min est donnée sur la figure 3.13. Il est nécessaire de déconvoluer les mesures dans tous les cas (*i.e.*,  $\sqrt{2\langle D \rangle t}/\sigma < 1$ ) sauf pour le soufflet ayant subi un traitement thermique de 780°C/10min (*i.e.*,  $\sqrt{2\langle D \rangle t}/\sigma \sim 3$ ). Nous utilisons la technique de déconvolution  $L_{20}$  développée et validée dans le paragraphe 3.2.6. Le résultat de cette déconvolution dans le cas du traitement thermique 250°C/15min est donné sur la figure 3.13 avec la fraction massique de cuivre déconvoluée  $W_{Cu}$ .

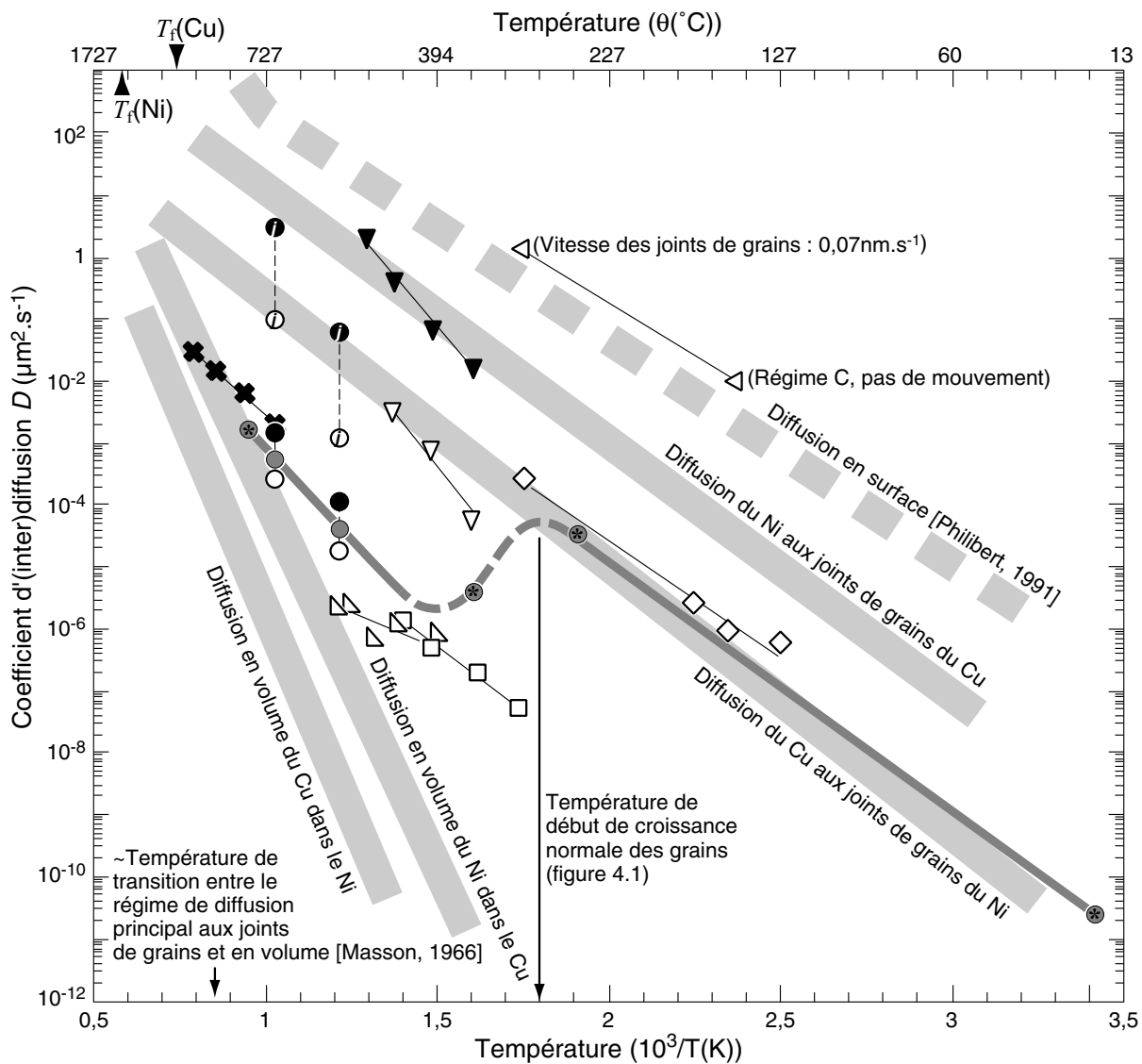


**Figure 3.13** – Mesures par EDS du profil de diffusion pour un soufflet ayant subi un traitement thermique de  $250^{\circ}\text{C}$  pendant 15 minutes (montée  $3,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et descente  $> 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). La moyenne de 5 mesures du cuivre,  $k_{\text{Cu}}$ , est déconvoluée à l’aide de la technique développée au chapitre 3.2.6 pour obtenir le profil de fraction massique  $W_{\text{Cu}}$ . Un coefficient d’interdiffusion moyen est obtenu en ajustant l’équation (3.47) sur cette courbe de fraction massique. Mesures EDS :  $E_0 = 25\text{keV}$ ,  $\theta = 29^{\circ}$  et  $\delta \approx \pi/2$ .

Cette figure permet de montrer que la configuration des soufflets ne permet pas d’appliquer la méthode de Boltzmann-Matano, *i.e.*, la condition d’échantillon infini sans effet de bord sur le profil [Philibert, 1991] de diffusion n’est pas ici vérifiée (épaisseur finie de la couche de cuivre). Nous nous limiterons donc à estimer un coefficient d’interdiffusion moyen. Or le profil de concentration solution des équations de diffusion dans le cas d’un tri-couche avec un coefficient d’interdiffusion constant,  $D$ , s’écrit [Philibert, 1991]

$$W_{\text{Cu}}(Y) = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{h - Y}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{h + Y}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (3.47)$$

avec  $h$  la demi-épaisseur de la couche initiale de cuivre (*cf.* figure 1.1b) et  $t$  le temps de diffusion. Cette équation est ajustée sur le profil de concentration déconvolué vis-à-vis de  $D$  et de  $h$ . La valeur de  $h$  ainsi déterminée est comparée à la valeur réelle mesurée sur des micrographies MEB de soufflets en l’absence de diffusion. Ceci permet de valider en partie la déconvolution. Une dernière correction est effectuée, dans le cas des soufflets vieillis thermiquement, sur le temps de diffusion effectif [Philibert, 1991] pour tenir compte, en particulier, des temps de montée en température. Les coefficients d’interdiffusion moyens ainsi obtenus sont reportés sur la figure 3.14 et sont commentés dans le paragraphe suivant. Ce paragraphe effectue, de plus, une étude critique de la méthode de détermination des coefficients de diffusion utilisée précédemment et leur signification.



Estimation globale	△ [Hasaka <i>et al.</i> , 1993] : Cu dans Ni polycristallin, rubans obtenus par <i>melt-spinning</i> ( $\langle \phi_{Ni} \rangle > 10 \mu\text{m}$ , grains colonnaires)	✱ [Trønsdal <i>et al.</i> , 1964] : interdiffusion de feuilles électrodéposées, Cu ~ 60,6%, régime B <sub>2</sub> ' observé, $30 \mu\text{m} < \phi_{Ni} < 50 \mu\text{m}$ après recuit	Estimation par la méthode de Boltzmann-Matano dans le cas présent (figure 3.12)
			● Cu → 100% ◐ Ni ~ 50% ○ Ni → 100% ⊗ valeur moyenne (soufflets, figure 3.13)
Estimation aux joints de grains	[Johnson <i>et al.</i> , 1986] : fines feuilles de Cu/Ni obtenues par déposition en phase vapeur, $\langle \phi_{Ni} \rangle = 24 \text{nm}$ , $\langle \phi_{Cu} \rangle = 200 \text{nm}$ , ▼ Ni dans Cu ▽ Cu dans Ni	[Kolobov <i>et al.</i> , 1996] avec correction du mouvement des joints de grains ▲ Cu dans Ni sub-microcristalin (polycristallin, $\langle \phi_{Ni} \rangle = 300 \text{nm}$ )	Estimation aux joints de grains dans le cas présent (figure 3.16)
	◇ [Grabovetskaya <i>et al.</i> , 1997] : Cu dans Ni à grains ultrafins, $\langle \phi_{Ni} \rangle > 0,2 \mu\text{m}$ , avec correction du mouvement des joints de grains	□ [Benhenda, 1987] : Ni électrodéposé sur du Cu massif, études aux joints de grains du Ni, grains colonnaires ( $\langle \phi_{Ni} \rangle = 30 \text{nm}$ ) regroupées en colonies	● Cu → 100% ○ Ni → 100%

**Figure 3.14** – Diagramme d'Arrhenius de l'évolution des coefficients d'(inter)diffusion avec la température pour des couples Ni/Cu de type sub-microcristallins obtenus de différentes façons. Toutes les compositions sont données en fraction massique,  $T_f$  représente la température de fusion. L'estimation globale des coefficients de diffusion correspond à une interprétation brute (avec des méthodes de type Boltzmann-Matano) des courbes de diffusion sans corrections du mouvement des joints de grains. L'estimation aux joints de grains correspond à des analyses plus fine des courbes de diffusion avec correction du mouvement des joints de grains si nécessaire (en supposant une épaisseur de joints,  $e$ , de 0,5nm [Mishin *et al.*, 1997] et un coefficient de ségrégation,  $c_s$ , proche de 1 [Tökei, 1997; Prokofjev, 2001] quelle que soit la température). Les traits gris clairs donnent l'évolution des coefficients de diffusion en volume [Thomas *et al.*, 1952; Yukawa *et al.*, 1955; Mackliet, 1958; Ikushima, 1959; Austin *et al.*, 1961; Masson, 1966; Hasaka *et al.*, 1993; Almazouzi *et al.*, 1996; Kolobov *et al.*, 1996] et aux joints de grains [Yukawa *et al.*, 1955; Austin *et al.*, 1961; Kolobov *et al.*, 1996; Rabkin, 1996] pour des couples Ni/Cu massifs.

### 3.3.2 Analyse critique des résultats

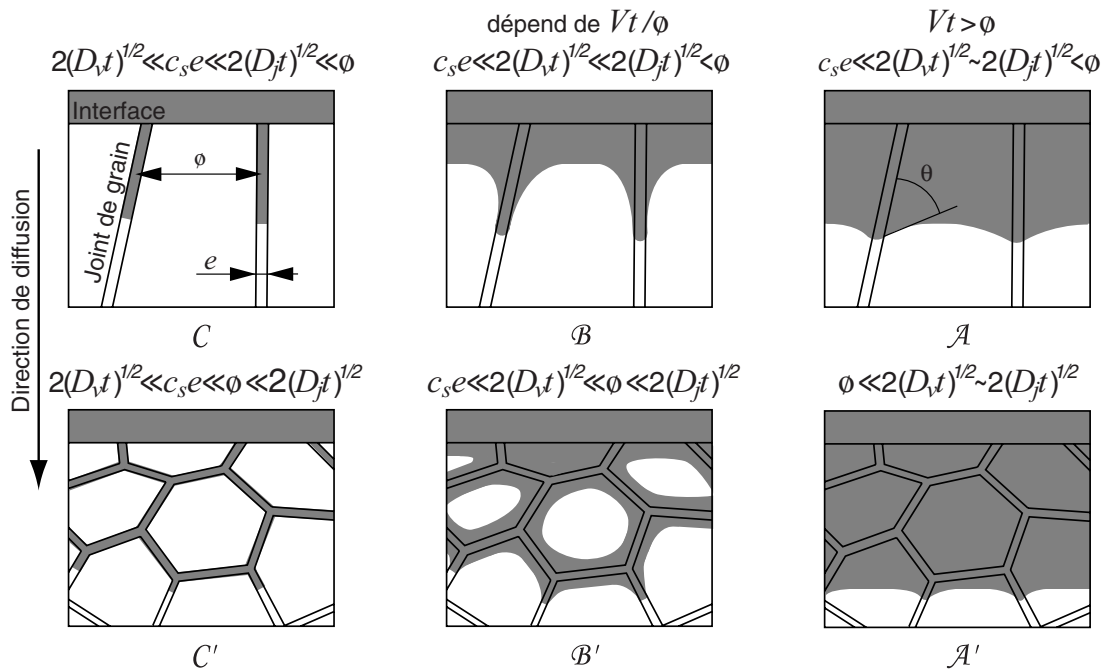
#### 3.3.2.1 Comparaisons avec la littérature

La figure 3.14 représente un diagramme d'Arrhenius (*i.e.*, logarithme du coefficient d'(inter)diffusion  $D$  en fonction de l'inverse de la température absolue  $1/T$ ) comportant un bilan de résultats obtenus ici et par d'autres auteurs pour divers types de matériaux sub-microcristallins. Cette figure résume les différents régimes de diffusion dans le cas de matériaux massifs (traits gris clairs, détaillés dans [Arnould *et al.*, 2002b]). La diffusion aux joints de grains (ou toute partie du polycristal faisant office de court-circuits de diffusion comme les sous-joints de grains et les dislocations, [Philibert, 1991]) est le mode prédominant pour une large gamme de températures, dont celles qui nous intéressent. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion en surface est donné à titre indicatif. Ce mode de diffusion pourrait être important dans le cas des matériaux électrodéposés comportant des colonies de grains (figure 1.4) et une porosité assez importante (*cf.* paragraphe 1.1.3.1). L'épaisseur et la structure des joints de colonies et la présence de porosité peuvent être telles que des mécanismes de type diffusion en surface peuvent avoir lieu [Bokstein *et al.*, 1995]. Ceci pourrait expliquer les valeurs plus élevées des coefficients de diffusion et l'énergie d'activation plus faible de ceux-ci fréquemment observées dans le cas des matériaux nanocristallins [Kolobov *et al.*, 1996, 2001]. Les résultats de la partie 3.3.1 sont reportés sur la figure 3.14. Les coefficients de diffusion pour les concentrations extrêmes (*i.e.*,  $W_{\text{Ni}} \rightarrow 100\%$  et  $W_{\text{Cu}} \rightarrow 100\%$ ) obtenus avec la méthode de Boltzmann-Matano (équation (3.45)) pour la gamme de température 400°C–900°C sont en accord avec d'autres études sur des couples nickel/cuivre électrodéposés ou à grains fins [Trønsdal *et al.*, 1964; Benhenda, 1987; Hasaka *et al.*, 1993] avec un traitement similaire des courbes de diffusion (*i.e.*, pas de correction du mouvement des joints de grains et détermination d'un coefficient d'interdiffusion moyen apparent avec la méthode de Boltzmann-Matano ou équivalente). La détermination du coefficient d'interdiffusion moyen effectuée sur les soufflets vieilliss thermiquement permet de montrer que celui-ci est en accord avec les coefficients de diffusion du cuivre aux joints de grains du nickel aux basses températures. Une transition "brutale" du coefficient d'interdiffusion moyen apparaît dans le diagramme d'Arrhenius pour des températures de l'ordre de 300 à 400°C. Cette transition est en accord avec l'apparition de la croissance normale des grains du nickel électrodéposé à partir d'environ 280°C (*cf.* chapitre 4 et la figure 4.1). Cette croissance s'accompagne de mouvements de joints de grains. Ceux-ci entraînent une sous-estimation du coefficient d'interdiffusion (voir le paragraphe suivant). Les coefficients de diffusion ne sont pas modifiés dans la phase de croissance anormale des grains (*i.e.*, pour des températures inférieures à 280°C, *cf.* figure 4.1) car celle-ci ne semble pas induire de mouvements des joints de grains (voir le paragraphe 4.4). Vu les températures d'essais et d'utilisation des soufflets, la diffusion aux joints de grains est probablement le mécanisme principal et une étude spécifique doit alors être effectuée.

#### 3.3.2.2 Diffusion aux joints de grains et couplage avec la cristallisation

La diffusion aux joints de grains (ou dans tout court-circuit de diffusion [Philibert, 1991; Klinger *et al.*, 1999]) est classée suivant trois grands classes de régime de diffusion  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$  et  $\mathcal{C}$  [Harrison, 1961] lorsque l'on considère quelques joints (quasi)perpendiculaires à l'interface de diffusion. Ces régimes sont présentés dans la partie supérieure de la fi-

gure 3.15. Ils dépendent de la valeur des coefficients de Le Claire  $\beta' = c_s e D_j / 2D_v \sqrt{D_v t}$  (inversement proportionnel à l'angle  $\theta$ , avec  $c_s e$  l'épaisseur du joint en présence de ségrégation de coefficient  $c_s$ ) et de  $\alpha' = c_s e / 2\sqrt{D_v t}$  soit de la longueur de diffusion en volume,  $\sqrt{2D_v t}$ , de la profondeur de pénétration dans le joint,  $\sqrt{2D_j t}$  et de l'épaisseur du court-circuit,  $c_s e$ . Le régime de diffusion évolue donc au cours du temps de diffusion. Il est nécessaire au bout d'un certain temps de tenir compte de la taille des grains  $\phi$  (ou de la distance entre dislocations), *i.e.*, la classification doit être généralisée au cas du polycristal (bas de la figure 3.15, [Mishin *et al.*, 1995]) et à la possibilité de mouvement (avec une vitesse  $V$ ) des court-circuits de diffusion [Cahn *et al.*, 1979; Mishin *et al.*, 1992]. Dans ce dernier cas la classification dépend d'un nouveau paramètre cinétique  $\gamma' = Vt/\sqrt{D_v t}$ .



**Figure 3.15** – Définition des régimes de diffusion aux joints de grains en fonction du temps et du rapport entre le coefficient de diffusion en volume,  $D_v$ , celui aux joints de grains,  $D_j$ , de la taille des grains,  $\phi$ , et de leur épaisseur,  $c_s e$ . Comparaison entre la nomenclature pour la diffusion dans un joint de grains (haut) et celle pour les polycristaux (bas). D'après Mishin *et al.* [1992, 1995].

La diffusion dans un joint de grains est classiquement décrite par les équations de Fisher [Philibert, 1991; Mishin *et al.*, 1997]. La solution de ces équations donne la concentration moyenne suivant la direction parallèle à l'interface,  $\bar{W}_X$ . Cette solution dépend du régime de diffusion et permet de déterminer  $D_j$  ou  $c_s e D_j$  suivant le cas. L'obtention "directe" de coefficients de diffusion (moyens) aux joints de grains pour les soufflets vieillis à la température ambiante (figure 3.14), malgré l'utilisation d'une technique de détermination de type diffusion en volume, peut être expliquée par le régime de diffusion probable dans ce cas, *i.e.*, régime  $C'$  (voir la figure 3.15). La courbe de diffusion moyenne est décrite, dans ce cas pour un coefficient constant [Philibert, 1991; Mishin *et al.*, 1997], par une équation comparable à de la diffusion en volume (équation (3.28))

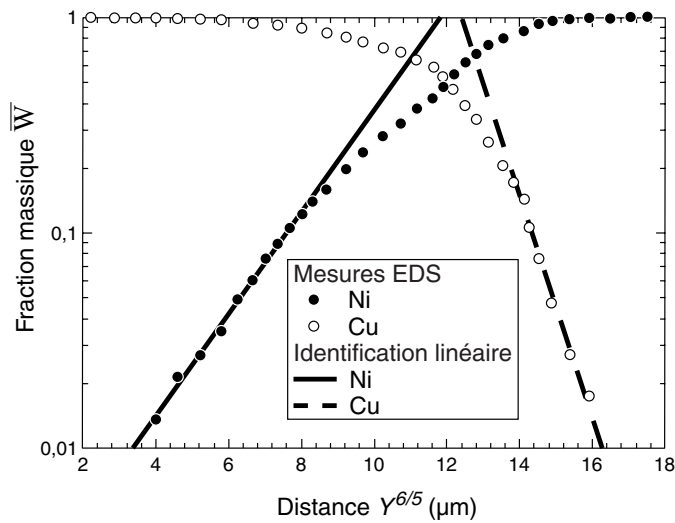
$$\overline{W}_X \propto 1 \pm \operatorname{erf} \left( \frac{Y}{2\sqrt{D_j t}} \right), \quad (3.48)$$

avec  $D_j$  le coefficient de diffusion aux joints de grains. Le cas d'un coefficient de diffusion dépendant de la concentration a été étudié [Austin *et al.*, 1961; Rabkin, 1996]. Il conduit à déterminer  $D_j(W_X)$  avec une méthode similaire à celle de Boltzmann-Matano dans le cas d'une solution diluée avec un coefficient constant.

Le régime de diffusion  $\mathcal{A}/\mathcal{A}'$  est le plus probable dans le cas des coefficients obtenus à haute température (croissance de grains bien au-delà de la taille des grains initiaux, *i.e.*,  $Vt > \phi$ , et rapport  $D_v/D_j$  tendant vers 1). Dans ce cas, le profil de diffusion moyen  $\overline{W}_X(Y)$  est également similaire à la solution pour de la diffusion en volume avec un coefficient de diffusion effectif (en l'absence de mouvements des joints) tel que (loi de Hart [Philibert, 1991; Belova *et al.*, 2001])

$$D_{\text{eff}} = f D_j + (1 - f) D_v, \quad (3.49)$$

avec  $f$  la fraction volumique de joints qui participent à la diffusion, soit  $f = q c_s e / \phi$  dans le cas d'un polycristal [Mishin *et al.*, 1997].  $q$  est un facteur de forme des grains qui est proche de 3 pour un polycristal isotrope [Philibert, 1991] et égal à 1 dans le cas du régime  $\mathcal{A}$ . Ceci valide l'utilisation d'une méthode de Boltzmann-Matano (équation (3.45)) pour déterminer le coefficient d'interdiffusion qui est égal à  $D_{\text{eff}}$  dans ce cas.



**Figure 3.16** – Estimation des coefficients de diffusion aux joints de grains à l'extrémité des profils de concentration. Diffusion à  $550^\circ\text{C}/24\text{h}$  sur échantillon spécifique (figure 3.11a). Identification linéaire (équation (3.50)) dans le diagramme ( $Y^{6/5}$ ,  $\ln \overline{W}_X$ ).

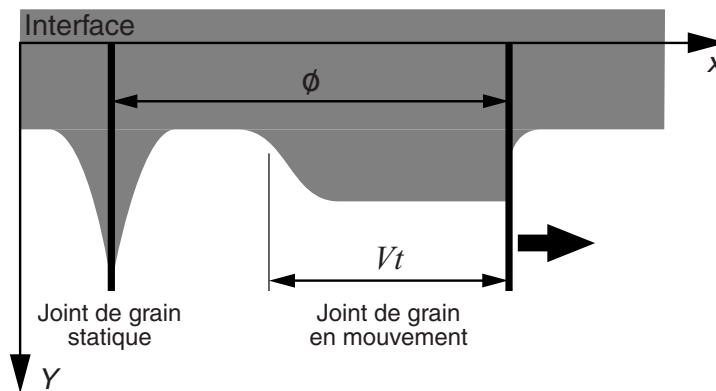
De plus, en traçant les courbes de diffusion dans le repère ( $Y^{6/5}$ ,  $\ln \overline{W}_X$ ) sur la figure 3.16, on constate que l'extrémité des courbes de diffusion (*i.e.*, pour  $\overline{W}_X \rightarrow 0$ ) est proche d'une droite. Ceci prouve que, pour les faibles concentrations, le régime de diffusion intergranulaire est prédominant et de type  $\mathcal{B}$ . Le coefficient de diffusion aux joints de grains peut ainsi être déduit de la pente des droites par une analyse dite de Le Claire [Rabkin, 1996; Mishin *et al.*, 1997]

**Tableau 3.1** – Ordre de grandeur des coefficients de diffusion aux joints de grains  $D_j$  (en  $\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) estimé à l'aide de la pente aux extrémités des courbes d'interdiffusion (figure 3.16) et de l'équation (3.50) avec les coefficients de diffusion en volume de la littérature (figure 3.14).

$D_j (\mu\text{m}^2.\text{s}^{-1})$	550°C	700°C
Ni→0	0,066	2,94
Cu→0	0,0012	0,089

$$c_s e D_j = 1,322 \sqrt{\frac{D_v}{t}} \left| \frac{\partial \ln \bar{W}_X}{\partial Y^{6/5}} \right|^{-5/3}. \quad (3.50)$$

Les résultats obtenus avec cette équation pour les courbes de diffusion de la figure 3.16 pour les échantillons spécifiques ont été reportés sur la figure 3.14 (points indicés *b*) et dans le tableau 3.1. Il est important de noter que le coefficient de diffusion en volume,  $D_v$ , intervenant dans l'équation (3.50) a été pris égal aux valeurs données dans la littérature pour  $W_{\text{Cu}} \rightarrow 1$  ou 0 suivant le cas traité. Les résultats sont très satisfaisants malgré le fait qu'ils soient obtenus sur un polycristal (et non un réseau de joints parallèles) dont l'angle moyen de désorientation aux joints est inconnu [Mishin *et al.*, 1997; Tökei, 1997]. Les conditions initiales et aux limites pour la concentration sont, de plus, mal définies. La loi de Hart (équation (3.49)) peut être utilisée pour valider ces résultats du point de vue de l'ordre de grandeur de la valeur de  $f$ , et donc de  $\phi$ , en supposant que  $c_s \approx 1$  [Tökei, 1997; Prokofjev, 2001] et  $e = 0,5\text{nm}$  [Mishin *et al.*, 1997].  $D_{\text{eff}}$  est pris égal à la valeur du coefficient d'interdiffusion pour  $W_X \rightarrow 0$ . Une valeur de  $\phi$  de l'ordre du micromètre est ainsi obtenue pour l'essai à 550°C et de l'ordre de  $10\mu\text{m}$  pour 700°C, ce qui semble *a priori* acceptable. Les coefficients de diffusion obtenus sont globalement plus faibles que les résultats de la littérature (figure 3.14). Ceci peut être dû à la non prise en compte de la croissance des grains au cours de la diffusion pour des températures supérieures à 300°C (*cf.* la transition pour les coefficients de diffusion dans le diagramme 3.14 et le chapitre 4).



**Figure 3.17** – Comparaison entre la diffusion dans un joint de grain statique en régime  $\mathcal{B}$  et dans le cas où le joint de grain se déplace à la vitesse  $V$  dans la direction perpendiculaire au gradient de concentration. D'après [Mishin *et al.*, 1992].

Dans le cas de la diffusion dans un joint de grain se déplaçant le long de l'interface à la vitesse constante  $V$  (figure 3.17), la longueur de pénétration (en régime permanent, *i.e.*,

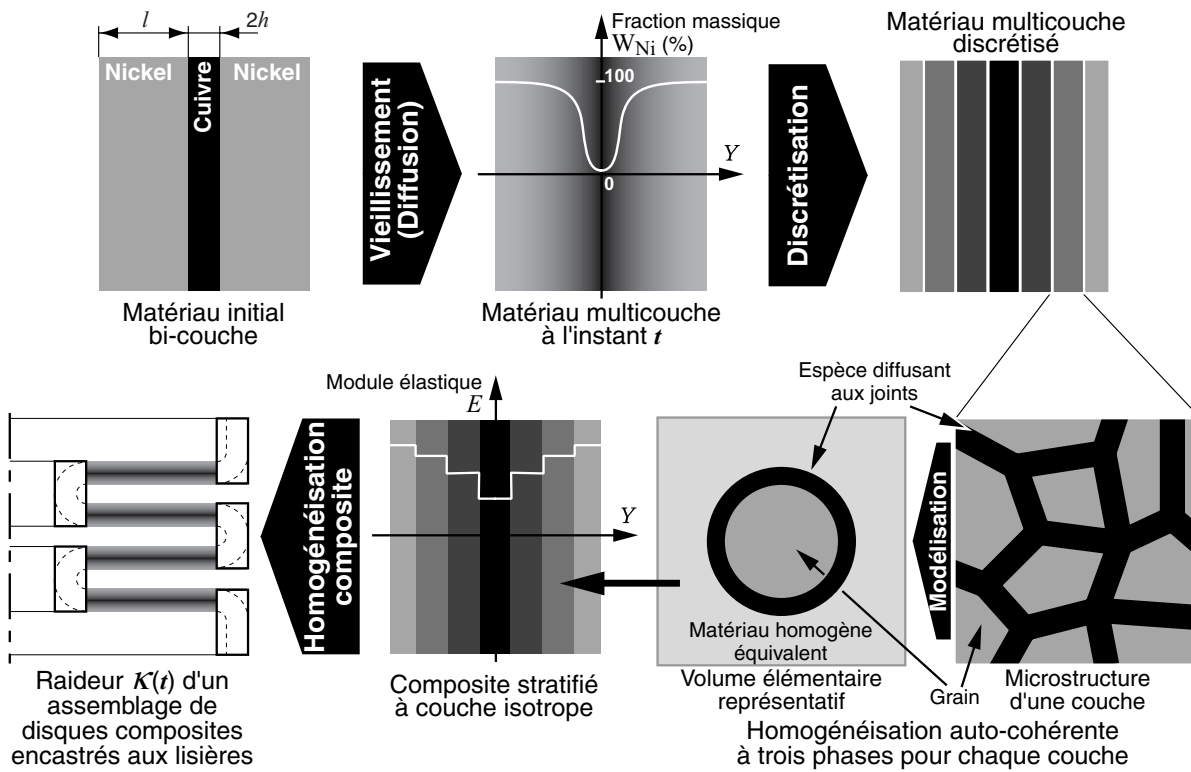
$\gamma' > 6$ ) est inférieure à celle obtenue en statique et  $c_s e D_j$  est sous-estimé d'un facteur  $\gamma'/2$ . Le cas plus général d'un polycristal a été abordé [Güthoff *et al.*, 1993] en prenant en compte une fraction  $f$  de grains se déplaçant à la vitesse  $V$  mais uniquement dans le cas où  $Vt$  et  $2\sqrt{D_v t}$  restent inférieurs à la taille de grain  $\phi$ . L'effet de la croissance de grains a été pris en compte pour les coefficients de diffusion aux joints de grains déterminés par Kolobov *et al.* [1996] et Grabovetskaya *et al.* [1997] (voir la figure 3.14). Le coefficient correctif  $\gamma'/2$  a été directement appliqué dans notre cas pour corriger les coefficients de diffusion aux joints de grains déterminés ci-dessus avec les échantillons semi-infinis afin de retrouver les valeurs moyennes de la littérature (figure 3.14). Une valeur moyenne de  $V = 0,1\text{nm.s}^{-1}$  est ainsi déterminée à  $550^\circ\text{C}$  et de  $0,4\text{nm.s}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$ . Cet ordre de grandeur est cohérent avec la valeur de  $0,07\text{nm.s}^{-1}$  déterminée à  $300^\circ\text{C}$  [Kolobov *et al.*, 1996] et de  $0,19\text{nm.s}^{-1}$  à  $550^\circ\text{C}$  [Grabovetskaya *et al.*, 1997] sur le même type de matériau. Remarquons enfin que l'on obtient une valeur de  $Vt$  de quelques micromètres pour les deux essais de diffusion. Ceci est en accord avec la valeur déterminée précédemment avec la loi de Hart (et avec les tailles de grains observées au cours de la cristallisation dans le chapitre 4) mais il serait nécessaire d'effectuer une vérification expérimentale car nous avons utilisé ici des équations qui ne sont pas validées dans le cas général de joints de grains interférants.

En conclusion, l'ensemble des coefficients de diffusion déterminés dans la partie 3.3.1, même s'ils rendent compte parfois d'autres phénomènes que la diffusion, peuvent être utilisés pour simuler des courbes de concentrations approchées mais réalistes. De plus, vu les résultats obtenus dans cette partie et la microstructure des matériaux du soufflet (partie 1.1.3.1), nous pouvons supposer que le scénario d'enchaînement des régimes de diffusion au cours du temps  $\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{B}' \rightarrow \mathcal{A}'$  [Mishin *et al.*, 1995] s'applique dans notre cas. Ceci permet d'évaluer l'ordre de grandeur de l'évolution locale des modules d'élasticité du matériau à l'aide d'un schéma d'homogénéisation adapté et donc de la raideur des soufflets avec le temps.

## 3.4 Conclusions : évolution de la raideur au cours du temps

L'évolution de la raideur du soufflet, sous l'effet de l'interdiffusion du couple nickel/cuivre peut finalement être évaluée en appliquant le principe décrit par le schéma de la figure 3.18 dans le cas où le matériau reste élastique et lorsque la taille de grains évolue peu au cours du temps. Le vieillissement par diffusion est simulé avec les coefficients d'interdiffusion déterminés dans la partie 3.3.1. Ils permettent de déterminer la courbe de concentration chimique pour une configuration des couches de nickel et de cuivre (*i.e.*,  $h$  et  $l$  donnés, voir la figure 3.18), un temps et une température de vieillissement donnés en résolvant numériquement les équations de la diffusion [Philibert, 1991] sans oublier les conditions de bord libre en  $Y = \pm(h + l)$  (figure 3.18). Cette courbe est alors discrétisée en un ensemble de couches à concentration chimique constante perpendiculaires à la direction de diffusion  $Y$ . L'épaisseur de chaque couche est limitée par la taille de grains. En effet l'homogénéisation auto-cohérente suppose un milieu homogène équivalent infini soit environ la taille d'une dizaine de volumes élémentaires représentatifs. Or un motif élémentaire représentatif correspond à un grain dont la taille moyenne est de  $58\text{nm}$  en





**Figure 3.18** – Schéma global d’homogénéisation du comportement élastique du soufflet en fonction du temps pour le vieillissement par diffusion : le profil de diffusion est simulé en fonction du temps pour le vieillissement par diffusion : le profil de diffusion est simulé à différents instants avec les coefficients déterminés dans la partie 3.3.1. Sa discrétisation permet de calculer le comportement élastique effectif par homogénéisation auto-cohérente à trois phases de couches élémentaires perpendiculaires à l’axe de diffusion. La raideur finale d’une lame du soufflet est finalement obtenue à l’aide d’un homogénéisation de type composite stratifié à couches isotropes en supposant les rayons de raccordement du soufflet rigides.

l’absence de cristallisation (voir la partie 1.1.3.1), soit une taille minimale des couches de l’ordre de  $0,5\mu\text{m}$ . Le comportement élastique de chacune de ces couches est obtenu par une homogénéisation adaptée. Or, comme nous l’avons vu dans la partie précédente, le mécanisme principal de diffusion est intergranulaire (voir la figure 3.14, [Philibert, 1991]) avec un régime de type  $\mathcal{B}'/\mathcal{C}'$  (figure 3.15) vu la taille des grains (voir le schéma d’une couche dans la figure 3.18). Dans les couches de nickel, les grains de nickel se retrouvent donc d’abord entourés de cuivre à leurs joints et inversement dans la couche de cuivre. L’espèce diffusant aux joints de grains pénètre en effet dans ceux-ci avec une cinétique plus lente (diffusion en volume). Le comportement de chaque couche peut être approché à l’aide d’un schéma d’homogénéisation auto-cohérent à trois phases (Programme N. Schmitt – LMT Cachan, [Christensen *et al.*, 1979, 1986; Schmitt *et al.*, 2002]). Le module de compressibilité effectif,  $K_{\text{eff}}$ , est ainsi obtenu

$$K_{\text{eff}} = K_{\text{gb}} + \frac{f_v(K_v - K_{\text{gb}})}{1 + (1 - f_v)(K_v - K_{\text{gb}})/(K_{\text{gb}} + 4/3\mu_{\text{gb}})}, \quad (3.51)$$

avec  $K_{\text{gb}}$  et  $\mu_{\text{gb}}$  respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement de l’espèce diffusant aux joints de grains,  $K_v$  et  $\mu_v$  ceux de l’espèce composant le grain soit en fonction de la fraction massique

$$f_v = \frac{W_v}{(1 - \rho_v/\rho_{gb})W_v + \rho_v/\rho_{gb}}, \quad (3.52)$$

avec  $W_v$  la fraction massique de l'espèce composant le grain pour la couche considérée,  $\rho_{gb}$  et  $\rho_v$  sont respectivement la masse volumique de l'espèce diffusant aux joints de grain et de celle qui compose le grain. Le module de cisaillement effectif,  $\mu_{\text{eff}}$ , est la racine positive de l'équation implicite [Christensen *et al.*, 1979, 1986]

$$C_1 \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_{gb}} \right)^2 + C_2 \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_{gb}} \right) + C_3 = 0, \quad (3.53)$$

avec les coefficients  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  qui dépendent de  $f_v$ ,  $\mu_{gb}$ ,  $\mu_v$ ,  $\nu_{gb}$  et  $\nu_v$  ( $\nu$  représente le coefficient de Poisson de l'espèce considérée). Les expressions de ces coefficients sont données dans l'annexe B. Le module d'élasticité et le coefficient de Poisson effectifs sont déterminés à partir des modules de compressibilité et de cisaillement effectifs

$$\begin{cases} E_{\text{eff}} = \frac{9K_{\text{eff}} \mu_{\text{eff}}}{3K_{\text{eff}} + \mu_{\text{eff}}}, \\ \nu_{\text{eff}} = \frac{3K_{\text{eff}} - 2\mu_{\text{eff}}}{2(3K_{\text{eff}} + \mu_{\text{eff}})}. \end{cases} \quad (3.54)$$

Il est intéressant de noter que les équations (3.51) et (3.53) donnent deux bornes (dont les bornes de l'assemblage de sphères composites de Hashin [1962] pour la première équation) suivant l'espèce qui diffuse majoritairement aux joints de grains. Ces deux bornes correspondent "exactement" dans notre cas aux couches contenant initialement soit du nickel soit du cuivre (voir les schémas au-dessus de la courbe de la figure 3.20a). Il est important de noter que, dans notre cas,  $\nu_{\text{eff}} = \nu_{\text{Ni}} \approx \nu_{\text{Cu}}$ . Une technique d'homogénéisation similaire peut être utilisée pour déterminer les coefficients de dilatation et de conductivité thermique effectifs [Schmitt *et al.*, 2002]. Un exemple de calcul est donné sur la figure 3.20a. La courbe de diffusion simulée discrétisée permet d'obtenir l'évolution du module d'Young suivant l'axe de diffusion  $Y$ . Cette évolution est représentée sous la forme d'une courbe continue ici mais elle est en réalité composée d'un ensemble de marches à module constant dont la largeur est conditionnée par la taille minimale des couches. Il existe de plus une (faible) discontinuité au niveau de l'interface initiale entre la couche de nickel et de cuivre du fait de l'utilisation des deux bornes de l'homogénéisation pour chacune des couches.

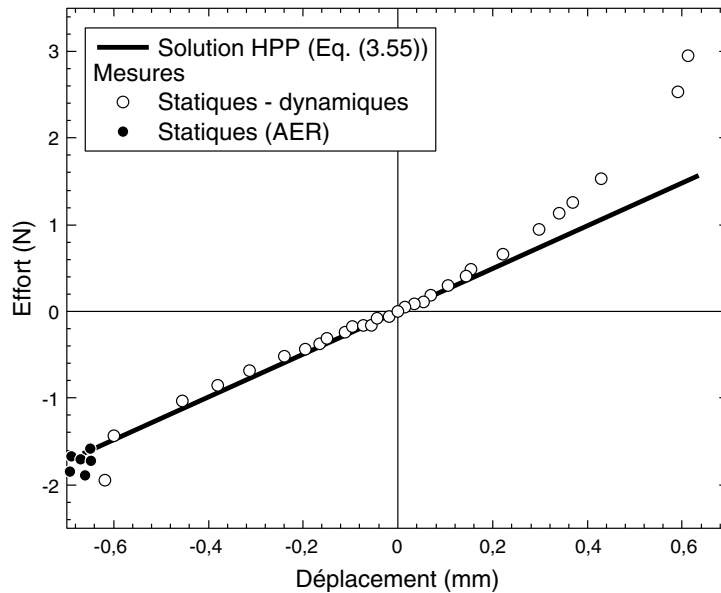
La raideur globale du soufflet est finalement estimée dans le cadre des petites perturbations. Celle-ci provient principalement de la déformation des disques le composant tout particulièrement pour les faibles déplacements (raideur du soufflet pour des déplacements proches de 0 sur la figure 1.12b). Ces disques sont principalement sollicités en flexion pour de petits déplacements. Les rayons de raccordement (parties toriques du soufflet) composent des ensembles beaucoup plus raides mais dont la rigidité est difficile à évaluer analytiquement. Or les sections droites de ces tores sont principalement sollicitées en flexion (calcul par éléments finis). Ainsi le soufflet est schématisé par un ensemble de disques équivalents en composite stratifié à couches isotropes dont les lisières intérieures et extérieures sont encadrées (dernier schéma de la figure 3.18). La raideur  $\mathcal{K}$  d'un disque avec ces conditions aux limites s'écrit, en petites perturbations, dans le cas de la théorie classique des stratifiés (champ de déplacement de degré 1 et hypothèse de contraintes planes [Timoshenko, 1978])

$$\kappa = \frac{2\pi \langle E \rangle (h+l)^3}{3(1-\nu^2)R_e^2} \left[ \frac{\varrho^2 - 1}{16\varrho^2} - \frac{\ln^2 \varrho}{4(\varrho^2 - 1)} \right]^{-1}, \quad (3.55)$$

avec  $\varrho = R_e'/R_i' > 1$ ,  $R_e'$  le rayon extérieur du disque et  $R_i'$  son rayon intérieur.  $h$  et  $l$  sont respectivement l'épaisseur initiale des couches de nickel et la demi-épaisseur de la couche de cuivre (figure 3.18).  $\langle E \rangle$  est le module élastique effectif en flexion du composite stratifié pour des couches à coefficient de Poisson identique [Berthelot, 1996]

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2(h+l)^3} \sum_{i=1}^N E_{i-1} (Y_i^3 - Y_{i-1}^3), \quad (3.56)$$

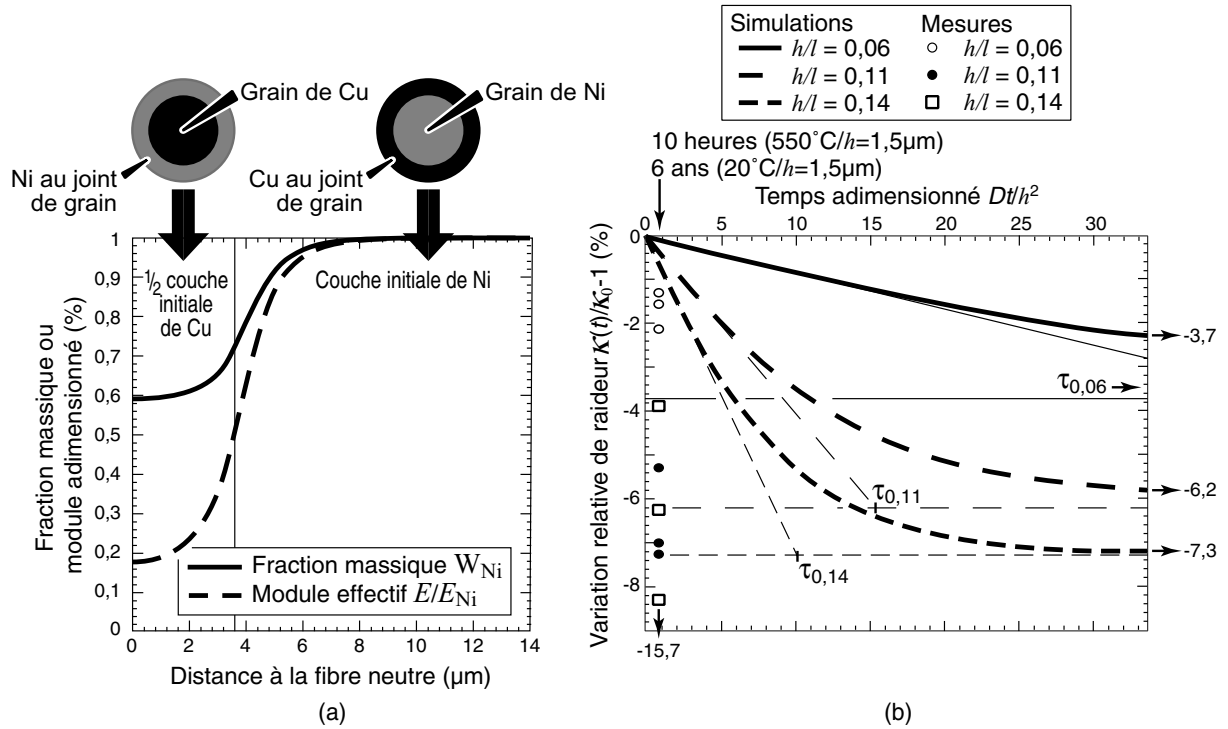
avec  $E_i$  le module d'Young effectif de la couche  $i$  obtenu à l'aide de l'homogénéisation autocohérente.  $Y_{i-1}$  et  $Y_i$  sont respectivement les coordonnées suivant l'axe de diffusion de la première et de la deuxième face de la couche  $i$ .



**Figure 3.19** – Modélisation des soufflets en un ensemble de disques équivalent en composite stratifié dans le cas de l'hypothèse des petites perturbations (*i.e.*, HPP) avec l'équation (3.55) (pour un disque). Ajustement des rayons extérieur  $R_e'$  et intérieur  $R_i'$  des disques sur les mesures effectuées aux faibles déplacements sur le soufflet à 3 ondes utilisé pour les essais de fatigue (*cf.* figure 1.12a et paragraphe 2.2.3).

Les rayons intérieur  $R_i'$  et extérieur  $R_e'$  de ces disques sont ajustées sur les mesures effectuées sur les soufflets aux faibles déplacements (figure 3.19) afin de tenir compte de la rigidité non-infinie des rayons de raccordement. Les rayons ainsi déterminés sont égaux aux rayons extrêmes des soufflets, *i.e.*,  $R_e' \approx R_e + r_e$  et  $R_i' \approx R_i - r_i$  (*cf.* figure 1.12). La figure 3.19 montre un bon accord entre cette modélisation en petites perturbations et le comportement en compression des soufflets en particulier avec les points de contrôle effectués par l'industriel (*i.e.*, AER). Ceci permet de valider l'utilisation de la modélisation simplifiée pour évaluer l'évolution de la perte de raideur des soufflets en fonction du temps (par diffusion) et la comparer à des mesures effectuées, par l'industriel, sur des soufflets

vieillis à température ambiante. De plus, il est important de noter que l'effet de la diffusion sur le comportement élastique en flexion est beaucoup plus important que sur celui en traction. Ainsi, l'estimation de la variation *relative* de la raideur des soufflets effectuée en petites perturbations devrait être valable pour de plus grands déplacements aussi bien pour des essais de compression que de traction. Ceci pourrait être vérifié à l'aide d'un calcul thermomécanique par éléments finis en grands déplacements, la thermique étant en réalité utilisée pour simuler la diffusion atomique en intégrant une dépendance des modules d'élasticité avec la température (*i.e.*, la concentration).



**Figure 3.20** – a) Première étape d'homogénéisation. La courbe de fraction massique, par exemple du nickel  $W_{\text{Ni}}$ , est discrétisée en un ensemble de couches à concentration constante (épaisseur des couches :  $0,5\mu\text{m}$ ). Le comportement élastique effectif de chaque couche est obtenu à l'aide des équations (3.51) et (3.53). b) Évolution relative de la raideur des soufflets en fonction du temps ( $\mathcal{K}_0$  représente la raideur du soufflet sans diffusion) : simulations (hypothèse de calcul élastique en petites perturbations, Eqs. (3.55) et (3.56)) et mesures sur des composants vieillis à température ambiante pendant six ans (L. Sénéchal – AER, [Duval *et al.*, 2001]). Effet du rapport  $h/l$  sur la cinétique de vieillissement  $\tau_{h/l}$  et la perte de raideur à l'infini.

La figure 3.20b montre la variation relative de la raideur de soufflets modélisés par l'assemblage de disques en fonction d'un temps adimensionné et du rapport entre la demi-épaisseur de la couche de cuivre,  $h$ , et l'épaisseur des couches de nickel,  $l$  (figure 1.1b). Ce rapport (égal au rapport des modules effectifs en flexion, équation (3.56), pour une géométrie fixée) dépend en effet de l'âge du soufflet (*e.g.*, évolution de la précision dans la technique d'électrodéposition) et surtout de ses dimensions. Il a un effet primordial sur le vieillissement par diffusion car  $h/l$  représente la fraction volumique totale de cuivre (*i.e.*, plus  $h/l$  est grand et plus l'effet du vieillissement est important et plus la cinétique de

vieillissement est rapide. Ceci est mis en évidence sur la figure 3.20b par la différence de temps caractéristiques  $\tau_{h/l}$  (égale à l'intersection entre la tangente à l'origine des courbes et leur valeur à l'infini) entre les différentes configurations. Sur ce graphe sont également reportés des essais sur des soufflets de diverses dimensions qui ont été testés après six ans de vieillissement "statique" à température ambiante (variation de raideur obtenu avec un point de contrôle en compression, *cf.* figure 3.19, [Duval *et al.*, 2001]). Les essais rendent également comptes d'une perte de raideur au cours du temps qui dépend des épaisseurs relatives des couches de nickel et de cuivre. Néanmoins, la différence importante entre les pertes de raideur simulées et ces essais montre que l'effet de la diffusion sur le comportement élastique des soufflets seul ne suffit pas à expliquer les observations expérimentales. Un second mécanisme de vieillissement (*e.g.*, la cristallisation) doit au moins être considéré.

# Vieillessement par cristallisation

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction : stabilité thermique des dépôts de nickel . . . . .</b>	<b>114</b>
<b>4.2</b>	<b>Évolution du comportement élastique : effet de la texture . . . . .</b>	<b>118</b>
4.2.1	Homogénéisation élastique autocohérente . . . . .	119
4.2.2	Évolution de la texture du nickel dans le cas du soufflet . . . . .	121
<b>4.3</b>	<b>Évolution du comportement élastoplastique . . . . .</b>	<b>123</b>
4.3.1	Introduction : les essais d'indentation . . . . .	123
4.3.2	Démarche expérimentale . . . . .	124
4.3.3	Méthode de dépouillement . . . . .	127
<b>4.4</b>	<b>Conclusion : évolution de la raideur au cours du temps? . . . . .</b>	<b>137</b>

---

## 4.1 Introduction : stabilité thermique des dépôts de nickel

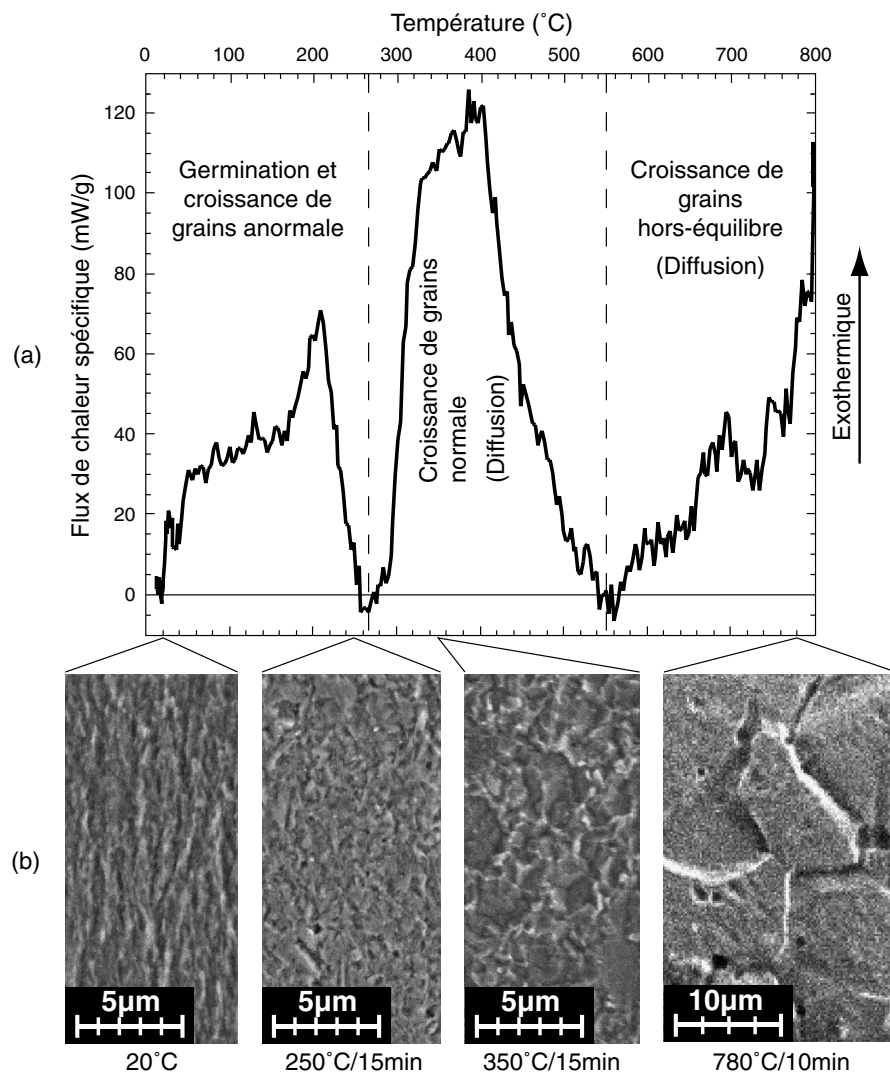
Les matériaux dits nanocristallins ont une faible stabilité thermique, *e.g.*, une croissance de grains peut avoir lieu pour des températures basses. La microstructure du cuivre électrodéposé peut être instable même à température ambiante [Paik *et al.*, 2003]. La stabilité thermique et les évolutions microstructurales qui en découlent sont fortement liées au mode d'obtention du matériau, *e.g.*, à la taille des grains (valeur moyenne et distribution), à la texture, à l'état de contraintes résiduelles, à la densité de dislocations, à la présence d'impuretés ou encore de porosités [Humphreys *et al.*, 1996; Natter *et al.*, 1997; Thuvander *et al.*, 2001; Klemm *et al.*, 2002; Zhilyaev *et al.*, 2002]. Ceci conduit à des différences notables entre les matériaux nanocristallins obtenus par fortes déformations plastiques, par électrodéposition [Natter *et al.*, 1997] et même entre les dépôts électrolytiques obtenus dans différentes conditions [Klement *et al.*, 1995; Natter *et al.*, 1997; Thuvander *et al.*, 2001]. Les températures minimales de cristallisation constatées dans la littérature sont donc relativement variables et l'enchaînement des différents modes d'évolution microstructurale multiples. Les températures des différents domaines de croissance de grains [Thuvander *et al.*, 2001] et les mécanismes d'évolution microstructurales associés [Wang *et al.*, 1997a; Natter *et al.*, 1997] restent actuellement sujet à controverse pour les matériaux nanocristallins. Les matériaux électrodéposés contiennent peu de dislocations (*cf.* paragraphe 1.1.3.1). "L'instabilité" thermique est, dans ce cas, principalement due à la fraction volumique importante d'interfaces, *i.e.*, de joints de grains, qui conduit à un excédant important d'énergie stockée. Les joints de grains représentent environ 5% du volume total du matériaux dans notre cas (*i.e.*, épaisseur de joint de grains  $e \approx 0,5\text{nm}$  et taille de grains moyenne  $\varnothing \approx 58\text{nm}$ ). Cette fraction volumique de joints de grains peut atteindre jusqu'à plus de 40% du matériau pour des tailles de grains inférieures à 10nm [Wang *et al.*, 1997a]. Les contraintes résiduelles, sources d'énergie stockée, peuvent également avoir un rôle important, suivant leur ordre de grandeur (faible dans notre cas, paragraphe 1.1.3.2), sur la recristallisation [Humphreys *et al.*, 1996].

L'énergie stockée dans le matériau peut être évaluée par calorimétrie [Humphreys *et al.*, 1996] différentielle à balayage en température (*i.e.*, *Differential Scanning Calorimetry*, *DSC*). La technique utilisée ici (*i.e.*, *Heat-Flux DSC*) repose sur la mesure de la différence de température entre un échantillon du matériau étudié et un échantillon de référence (inerte) au cours d'un échauffement ou d'un refroidissement effectué sous vide à vitesse de température constante<sup>1</sup>. Cette différence provient de la chaleur émise ou absorbée par l'échantillon étudié au cours, par exemple, d'une transformation de phase. Ceci permet *en principe* d'évaluer les températures, l'enthalpie et la cinétique des transformations thermiques (ainsi que la capacité calorifique) du matériau étudié. L'échantillon de référence dans tous les essais effectués est un creuset en alumine vide. Un léger flux continu d'argon est généré afin de minimiser, entre autres, les problèmes d'oxydation. Le calorimètre est étalonné en température et en énergie en utilisant d'une part la température et d'autre part la chaleur latente (ou enthalpie) de fusion de matériaux purs de référence (*i.e.*, l'indium, l'étain, le plomb, le zinc et l'aluminium) avec une vitesse de montée en température comprise entre 5 et 10°C/min. Cet étalonnage permet d'obtenir une bonne

---

1. Site internet – [emil.informatik.uni-rostock.de/englisch/projekte/Physik2000/ExperimentII/p2000](http://emil.informatik.uni-rostock.de/englisch/projekte/Physik2000/ExperimentII/p2000)

exactitude en température (inférieure à  $0,1^{\circ}\text{C}$  sur la gamme de température 100 à  $700^{\circ}\text{C}$ ) et une incertitude de l'ordre de  $\pm 6\%$  en énergie.



**Figure 4.1** – Stabilité thermique du tri-couche Ni/Cu/Ni électrodéposé. a) Mesure DSC du flux de chaleur (exothermique) spécifique émis par un échantillon de 10,65mg extrait d'un soufflet pour une vitesse de montée en température d'environ  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous atmosphère d'argon. Mise en évidence de trois zones de température attribuées à une croissance de grains anormale suivie d'une croissance normale et hors équilibre du nickel. L'interdiffusion du couple Ni/Cu a lieu simultanément. b) Micrographies MEB d'une couche de nickel après attaque chimique d'une section droite d'un soufflet recuit sous vide à différentes températures :  $250^{\circ}\text{C}/15\text{min}$  (vitesse de montée en température  $\sim 3,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et descente  $> 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ),  $350^{\circ}\text{C}/15\text{min}$  (vitesse de montée en température  $\sim 5,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et descente  $> 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) et  $780^{\circ}\text{C}/10\text{min}$  (voir le paragraphe 3.3.1.1). Mise en évidence des différentes croissances de grains.

L'essai consiste en trois cycles thermiques identiques successifs sur le même échantillon disposé dans un creuset en alumine. Le premier est effectué sur le matériau vierge et permet de mettre en évidence les différentes transformations. Un second cycle permet d'obtenir la "ligne de référence" du matériau étudié au sein de l'appareil (*i.e.*, en l'absence

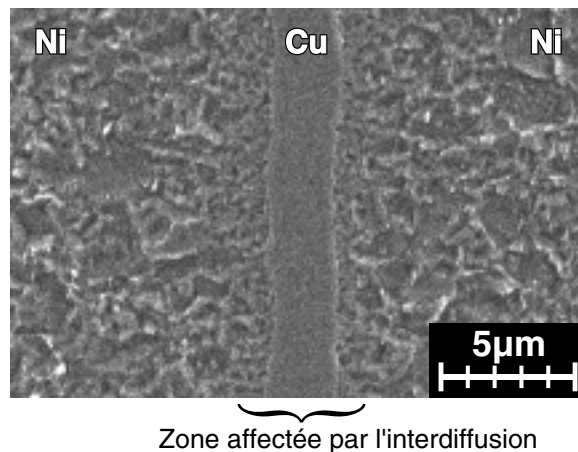


des transformations de phases irréversibles). Un dernier cycle permet de vérifier cette “ligne de référence”, *i.e.*, de s’assurer que le matériau est complètement transformé et stabilisé suite au premier cycle. La courbe finale d’évolution du flux de chaleur en fonction de la température correspond aux résultats du premier cycle moins cette ligne de référence.

L’évolution du flux de chaleur émis par un échantillon de 10,65mg prélevé dans un soufflet (*i.e.*, tri-couche Ni/Cu/Ni) est donnée en fonction de la température sur la figure 4.1a. L’essai a été effectué avec une vitesse de montée en température de l’ordre de 4°C/min. Il permet de mettre en évidence l’existence de trois transformations exothermiques irréversibles. La transformation réversible associée à la perte des propriétés ferromagnétiques du nickel pour des températures supérieures à celle de Curie (*i.e.*, de 358°C) n’est pas visible sur la courbe de la figure 4.1a car elle est à la fois présente lors du premier essai et sur la ligne de base (*e.g.*, [Wang *et al.*, 1997a]). L’allure de la courbe de la figure 4.1a est proche de celle obtenue par Klement *et al.* [1995]. La figure 4.1b regroupe un ensemble de micrographies MEB obtenues après attaque chimique de la section droite de soufflets ayant subi différents traitements thermiques (donnés sur la figure). La microstructure globale du matériau évolue peu au cours de la première transformation. Le changement est plus marqué au cours de la seconde transformation : des grains de diamètre micrométrique sont clairement visibles. Enfin, pour les températures très élevées, une croissance de grains importante est constatée. Cet ensemble de micrographies est comparable à ce que l’on observe dans les zones affectées thermiquement par la soudure des soufflets sur les supports en acier (*cf.* figure 1.3).

La première transformation (pic exothermique étendu) est généralement attribuée à la germination et à la croissance anormale des grains principalement de nickel. La seconde transformation (pic exothermique plus étroit) correspond à une croissance normale des grains au cours de laquelle les contraintes résiduelles sont généralement relaxées [Klemm *et al.*, 2002]. La dernière évolution exothermique peut correspondre à une croissance de grains hors équilibre [Klement *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 1997a; Natter *et al.*, 1997; Iordache *et al.*, 1999; Thuvander *et al.*, 2001]. L’interdiffusion du couple Ni/Cu intervient probablement au cours des deux dernières transformations (*cf.* figure 3.14). On constate habituellement dans la littérature [Klement *et al.*, 1995] un enchaînement des croissances de grains anormale et normale; ce qui n’est pas observé ici. Cette différence est peut être due à la vitesse de montée en température plus lente dans notre cas et à la présence d’un recuit de stabilisation en fin de procédé d’élaboration des soufflets (*cf.* paragraphe 1.1.2). La croissance anormale des grains pourrait être complète avant le début de la croissance normale. Il est important de noter que la croissance anormale semble activée dès le début de l’élévation de température. D’autres études sur du nickel électrodéposé donnent plutôt des températures de début de transformation (détectable) vers 80°C mais pour des tailles de grains plus petites (et donc *a priori* moins stables) et des vitesses de montée en température plus importantes [Klement *et al.*, 1995; Natter *et al.*, 1997; Iordache *et al.*, 1999]. En effet, plus la vitesse de montée est lente et plus la transformation a lieu tôt [Wang *et al.*, 1997a]. Ces températures de début de transformations sont assez subjectives, surtout dans le cadre d’une étude de vieillissement sur plusieurs années, car elles sont associées au temps d’observation (*cf.* la dépendance de la température de début de transformation avec la vitesse de montée en température [Wang *et al.*, 1997a] et les cinétiques de croissance de grains en fonction du temps [Humphreys *et al.*, 1996; Natter *et al.*, 1997; Thuvander *et al.*, 2001]). L’intégration des différents pics de transformation

par rapport au temps permet normalement d'estimer l'enthalpie de transformation  $\Delta H$  (entre 7 et 17J/g pour la croissance de grains de nickel électrodéposé de diamètre moyen compris entre 10 et 35nm [Klement *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 1997a; Zhilyaev *et al.*, 2002]) mais il n'est pas raisonnable d'effectuer ce calcul dans notre cas. Les incertitudes de mesures ne sont pas forcément négligeables : le flux de chaleur est faible du fait de la masse de l'échantillon qui entraîne, de plus, un contact insuffisant avec le creuset.



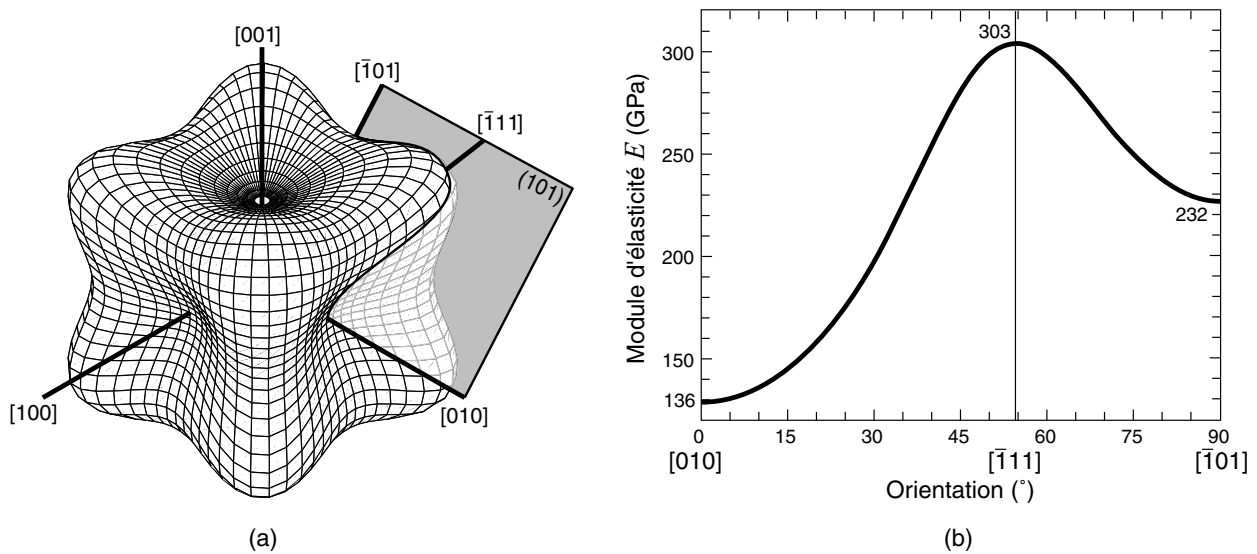
**Figure 4.2** – Micrographie MEB, après attaque chimique, de la zone centrale d'une section droite d'un soufflet ayant subi un traitement thermique de 350°C/15min (montée en température  $\sim 5,5^\circ\text{C}/\text{min}$  et descente  $> 15^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Mise en évidence du couplage croissance de grains/diffusion par la plus faible croissance de grains du nickel dans les zones proches du cuivre.

La courbe de la figure 4.1a permet néanmoins de montrer, d'un point de vue qualitatif, que le nickel électrodéposé reste instable par rapport à la croissance de grains malgré l'utilisation d'un recuit de stabilisation en fin de processus de fabrication. Elle permet aussi de déterminer une température moyenne de croissance normale de grains qui s'accompagne d'un mouvement des joints de grains important. Cette température (*i.e.*,  $\sim 360^\circ\text{C}$ ) est en accord avec le diagramme d'Arrhenius pour les coefficient d'interdiffusion (figure 3.14). Elle correspond en effet à la température à partir de laquelle ces coefficients diminuent du fait du couplage cristallisation/diffusion (*cf.* figures 1.16 et 3.17). Une micrographie MEB de la zone centrale d'une section droite du soufflet ayant subi le traitement thermique de 350°C/15min (figure 4.1b) est donnée sur la figure 4.2. Un couplage entre la cristallisation et la diffusion y est apparent puisque la croissance des grains est plus faible dans les zones proches de la couche de cuivre. Ceci permet de confirmer la corrélation entre le comportement atypique du coefficient de diffusion avec la température à partir de 300°C environ (figure 3.14) et la croissance normale de grain (figure 4.1a).

Nous nous focalisons plus particulièrement, dans les paragraphes suivants, sur la mise en place des démarches expérimentale et théorique nécessaires à l'évaluation de l'effet de l'évolution de la taille de grains et de la texture sur le comportement élasto-plastique du nickel. Les conséquences sur la raideur du soufflet au cours du temps sont ensuite abordées en supposant un mode de cristallisation par croissance de grains compatible avec le vieillissement à température ambiante et des cinétiques issues de la littérature.

## 4.2 Évolution du comportement élastique : effet de la texture

L'effet de la texture sur le comportement élastique macroscopique des couches de nickel électrodéposé est lié à l'anisotropie élastique du monocristal de nickel. Le tenseur d'ordre 4 des modules d'élasticité  $\underline{\underline{C}}_{\text{mono}}$  du monocristal de nickel est de symétrie cubique dans le repère cristallin. Il peut être entièrement décrit en notation de Voigt [François *et al.*, 1995] par ses trois composantes  $C_{11} = 248\text{GPa}$ ,  $C_{12} = 144\text{GPa}$  et  $C_{44} = 124\text{GPa}$  [Hodgman, 1955]. L'écart à l'isotropie élastique est caractérisé par le rapport  $2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$  [François *et al.*, 1995] qui vaut environ 2,38 dans le cas du nickel. La figure 4.3a donne une représentation spatiale du module d'élasticité (*i.e.*, d'Young) du monocristal de nickel dans le repère lié aux directions  $\langle 100 \rangle$  du cristal. Une coupe dans le plan (101) est donnée dans la figure 4.3b. Elle permet de montrer l'anisotropie élastique du monocristal. Le module d'élasticité est le plus faible dans la direction  $\langle 100 \rangle$ , *i.e.*,  $E_{\langle 100 \rangle} = 136\text{GPa}$ , et le plus grand dans la direction  $\langle 111 \rangle$ , *i.e.*,  $E_{\langle 111 \rangle} = 303\text{GPa}$ . La direction  $\langle 110 \rangle$  a un module intermédiaire avec  $E_{\langle 110 \rangle} = 232\text{GPa}$ .



**Figure 4.3** – Anisotropie élastique du monocristal de nickel pur. a) Représentation spatiale du module d'Young. Schématisation du plan (101). b) Coupe du module d'Young  $E$  dans le plan (101) représentée sur la figure (a).

Dans le cas des dépôts électrolytiques de nickel, les textures sont de type fibres parallèles à la direction du dépôt (DN, *cf.* paragraphe 1.1.3.1). Ceci doit conduire à un comportement élastique isotrope transverse des dépôts (axe d'isotropie parallèle à DN). Cette texture de fibre évolue au cours du temps suite à la croissance de grains [Humphreys *et al.*, 1996; Czerwinski *et al.*, 1999; Hemker *et al.*, 2001; Buchheit *et al.*, 2002] et peut éventuellement conduire à une modification de la réponse élastique du dépôt et donc de la raideur du soufflet.

### 4.2.1 Homogénéisation élastique autocohérente

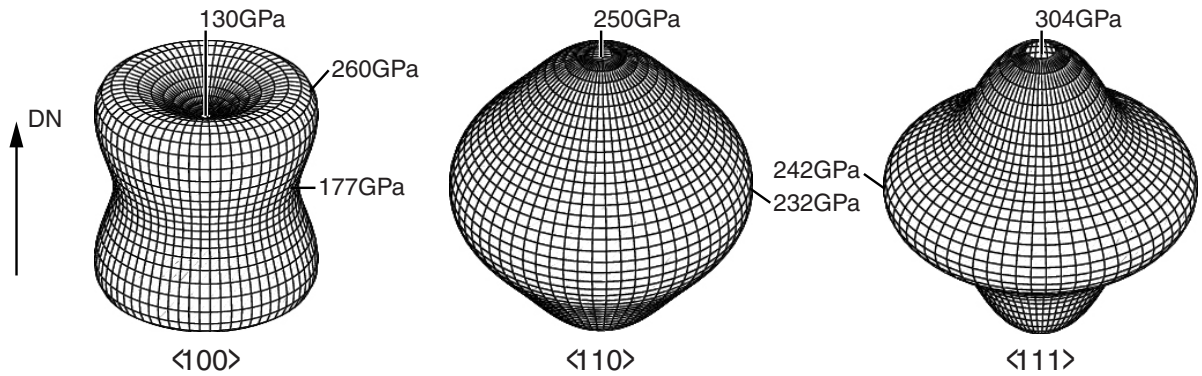
Le comportement élastique macroscopique du dépôt peut être obtenu à l'aide d'une homogénéisation de type auto-cohérente qui est bien adaptée à la modélisation des matériaux polycristallins [Daniel *et al.*, 2002; Daniel, 2003]. Elle consiste, dans notre cas, à considérer chaque orientation cristalline (issue de la figure de pôles caractérisant la texture) comme une hétérogénéité élastique I (de tenseur élastique égal à celui du monocristal de nickel) au sein du milieu homogène équivalent recherché. Le tenseur d'élasticité effectif d'ordre 4,  $\underline{\underline{C}}_{\text{eff}}$ , du polycristal est solution de l'équation implicite

$$\underline{\underline{C}}_{\text{eff}} = \left\langle \underline{\underline{C}}_{\text{I}} : \left( \underline{\underline{C}}_{\text{I}} + \underline{\underline{C}}^* \right)^{-1} : \left( \underline{\underline{C}}_{\text{eff}} + \underline{\underline{C}}^* \right) \right\rangle_{\text{I}}, \quad (4.1)$$

avec  $\langle \cdot \rangle_{\text{I}}$  la moyenne sur l'ensemble des orientations cristallines du dépôt et ':' le produit doublement contracté.  $\underline{\underline{C}}^*$  est le tenseur d'influence de Hill défini par

$$\underline{\underline{C}}^* = \underline{\underline{C}}_{\text{eff}} : \left( \underline{\underline{S}}_{\text{E}}^{-1} - \underline{\underline{I}} \right), \quad (4.2)$$

avec  $\underline{\underline{S}}_{\text{E}}$  le tenseur d'Eshelby qui dépend des modules élastiques du tenseur effectif  $\underline{\underline{C}}_{\text{eff}}$  et de la forme de l'inclusion. Le tenseur effectif est supposé orthotrope dans le cas général et l'inclusion sphérique. Le tenseur d'Eshelby se calcule alors à partir d'une intégration numérique de l'expression analytique de l'opérateur de Green [François *et al.*, 1995; Daniel, 2003]. L'équation (4.1) est résolue de façon itérative à l'aide du programme développé par Daniel [2003] à partir de la fonction d'orientation (FDO) du dépôt électrolytique de nickel (mesures EBSD).



**Figure 4.4** – Effet des textures de fibre  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  parallèles à la direction du dépôt (*i.e.*, DN) sur l'anisotropie élastique des dépôts électrolytiques de nickel. Les différentes surfaces représentent l'évolution du module d'élasticité du dépôt par rapport à la direction du dépôt DN. Le comportement est isotrope transverse dans tous les cas.

La figure 4.4 illustre l'évolution spatiale du module élastique effectif obtenu par ce calcul pour les trois types de texture de fibre les plus couramment rencontrées pour les dépôts de nickel, *i.e.*,  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ . Le tableau 4.1 donne le module d'Young et le coefficient de Poisson dans le plan des dépôts électrolytiques (*i.e.*, perpendiculaire à DN)

pour les différentes textures de fibre<sup>2</sup>. Le tableau 4.1 contient, de plus, l'écart à l'isotropie des différents tenseurs d'élasticité effectifs. Elle met en évidence l'effet considérable de la texture sur le comportement élastique des couches de nickel. La texture de fibre  $\langle 110 \rangle$  est celle qui est la plus proche d'un comportement élastique isotrope.

**Tableau 4.1** – Comportement élastique effectif dans le plan du dépôt électrolytique (de normale DN), module d'Young  $E_{\text{eff}}^{\text{DN}}$  et coefficient de Poisson  $\nu_{\text{eff}}^{\text{DN}}$ , et écart à l'isotropie du tenseur d'élasticité effectif en fonction de la texture de fibre.

texture	$E_{\text{eff}}^{\text{DN}}$ (GPa)	$\nu_{\text{eff}}^{\text{DN}}$	$[2C_{44}/(C_{11} - C_{12})]_{\text{eff}}$
$\langle 100 \rangle$	177	0,15	1,62
isotrope	221	0,3	1
$\langle 110 \rangle$	233	0,32	0,85
$\langle 111 \rangle$	242	0,38	0,75

Il est possible de calculer le module d'Young et le coefficient de Poisson du nickel isotrope à partir d'une fonction d'orientation simulée [Daniel, 2003]. Le résultat est reporté dans le tableau 4.1. Le module d'Young est légèrement plus grand que celui classiquement mesuré au cours d'un essai de traction sur du nickel massif, *i.e.*,  $E \approx 207\text{GPa}$  et  $\nu \approx 0,31$  [ASM, 1961]. Différents auteurs [Hemker *et al.*, 2001; Buchheit *et al.*, 2002; Cho *et al.*, 2003; Fritz *et al.*, 2003] mesurent un module d'Young variant de 150 à 180GPa dans le plan d'un dépôt ayant une texture de fibre  $\langle 100 \rangle$  parallèle à DN. Le calcul par homogénéisation auto-cohérente est en très bon accord avec ces mesures. Les dépôts sont, pour cette texture, très peu poreux du fait de la croissance dite libre du dépôt [Lin *et al.*, 2001]. Le module d'élasticité effectif est ainsi peu affecté [Zhou *et al.*, 2003] et proche du calcul auto-cohérent. Dans le cas de la texture de fibre  $\langle 110 \rangle$ , la comparaison entre la valeur théorique et les valeurs expérimentales est plus difficile du fait de la présence d'une porosité généralement importante et variable. La porosité provient principalement de l'absorption d'hydrogène associée au mode de croissance dit inhibé [Lin *et al.*, 2001; Fritz *et al.*, 2001]. Robert [1997] mesure une valeur du module d'Young dans le plan du dépôt d'environ 175GPa si le substrat utilisé pour l'électrolyse est en cuivre et de 199GPa si le substrat est en silicium. Ce dernier permet en effet d'obtenir des dépôts moins poreux d'après l'auteur. Basrou *et al.* [2000] mesurent une valeur d'environ 175GPa. Buchheit *et al.* [2002] mesurent une valeur de 163GPa pour cette texture obtenue avec un bain de Watts qui conduit souvent à des dépôts très poreux. Enfin, Fritz *et al.* [2003] obtiennent une valeur de 200GPa avec un courant pulsé qui permet normalement d'obtenir des dépôts plus denses. Il n'est malheureusement pas possible de corriger ces résultats (*e.g.*, à l'aide de l'équation (1.3)) de l'effet de la porosité du fait de l'absence de cette donnée pour les auteurs cités. On constate néanmoins que la valeur du module d'Young mesurée tend vers celle qui est calculée pour les dépôts supposés plus denses. Il n'est pas possible de valider le calcul des coefficients de Poisson ou la valeur du module d'élasticité pour la texture de fibre  $\langle 111 \rangle$  du fait de l'absence de donnée dans la littérature. L'utilisation de l'homogénéisation auto-cohérente pour estimer le comportement élastique des dépôts de nickel électrolytiques semble néanmoins valide. Elle reproduit correctement les valeurs du module d'Young et du coefficient de Poisson du nickel isotrope et les valeurs du module

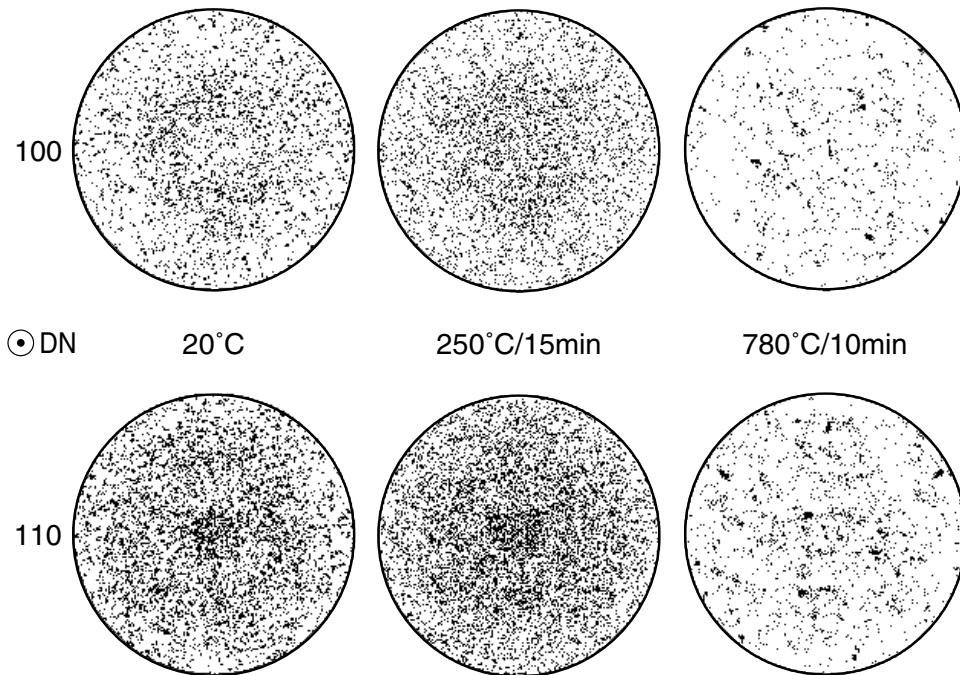
---

2. Le comportement élastique dans ce plan est en effet celui qui entre principalement en jeu dans les différents essais de traction effectués dans la littérature et dans le comportement mécanique du soufflet.

d'Young dans le cas d'une texture de fibre  $\langle 100 \rangle$  et *a priori*  $\langle 110 \rangle$ . Elle est appliquée au cas des soufflets dans le paragraphe suivant.

#### 4.2.2 Évolution de la texture du nickel dans le cas du soufflet

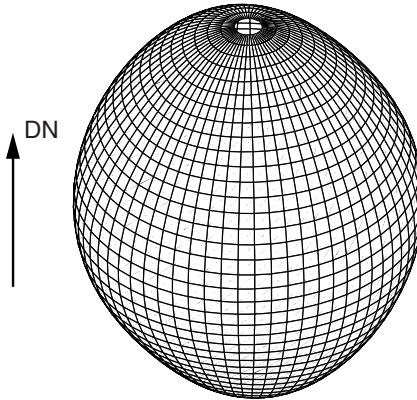
L'évolution de la texture dans le cas des dépôts de nickel du soufflet pour différents traitements thermiques a été évaluée à l'aide d'une analyse EBSD (*cf.* paragraphe 1.1.3.1 et figure 1.7). La mesure est effectuée en surface après un polissage électrolytique sur une zone d'environ  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . Les figures de pôles discrètes  $\langle 100 \rangle$  et  $\langle 110 \rangle$  pour différents traitements thermiques sont données sur la figure 4.5.



**Figure 4.5** – Figures de pôles discrètes en surface de différents soufflets après 2 traitements thermiques, *cf.* figure 4.1b (Analyses EBSD – UTC Compiègne). Texture initiale (20°C, *cf.* figure 1.6) de type fibre  $\langle 110 \rangle$  modérée (*i.e.*, proche de l'isotropie) parallèle à la direction du dépôt. Évolution très faible vers l'isotropie de la texture après croissance de grains anormale (250°C/15min). Texture isotrope après croissance de grains hors équilibre (780°C/10min).

A l'état initial (20°C), la texture est de type fibre  $\langle 110 \rangle$  modérée et parallèle à la direction du dépôt (*cf.* paragraphe 1.1.3.1). Celle-ci évolue peu après la phase de croissance anormale (250°C/15min) malgré un début d'évolution microstructurale globale (*cf.* figure 4.1b et le paragraphe 4.4). On distingue une tendance à une meilleure distribution des directions cristallographiques (texture légèrement plus isotrope). Enfin, la forte croissance de grains (780°C/10min, *cf.* figure 4.1b) entraîne une série d'amas de points de mesures EBSD correspondant à des grains. La zone d'étude EBSD n'est pas assez importante par rapport à la taille des grains pour être statistiquement représentative. Elle semble néanmoins isotrope. Une mesure DRX serait nécessaire pour compléter cette observation. Le fait que le dépôt évolue vers une texture isotrope avec la croissance de grains est en accord avec les observations de Buchheit *et al.* [2002]. Pour des textures initiales

plus marquées de type  $\langle 100 \rangle$ , d'autres auteurs ont montré que la texture de fibre initiale tend à se transformer préférentiellement en un autre type de texture de fibre [Humphreys *et al.*, 1996] avec la cristallisation, *e.g.*,  $\langle 211 \rangle$  [Czerwinski *et al.*, 1999], du fait, entre autres, de l'anisotropie de surface du monocristal et de la croissance préférentielle des joints de grains d'énergie plus faible [Paik *et al.*, 2003]. Les vitesses de montée/descente en température utilisées au cours des traitements thermiques peuvent également influencer la texture finale [Kim *et al.*, 1999].



**Figure 4.6** – Vue spatiale du module d'élasticité du nickel électrodéposé à l'état initial. La forme quasi-sphérique démontre un comportement élastique isotrope en accord avec les mesures photothermiques (figure 1.9).

Une FDO obtenue sur le matériau initial (et riche d'environ 5000 orientations) conduit, par homogénéisation auto-cohérente, à un comportement élastique quasi-isotrope (figure 4.6) de module d'Young  $224 \pm 4 \text{ GPa}$  et de coefficient de Poisson  $0,31 \pm 0,01$ . L'isotropie élastique est en accord avec les mesures photothermiques (figure 1.9). Elle est due à la texture de fibre  $\langle 110 \rangle$  qui conduit à un comportement proche de l'isotropie (figure 4.4). Cette texture est, de plus, peu marquée (*cf.* figure 4.4). Les mesures de comportement élastique effectuées dans le paragraphe 1.1.3.2 conduisent au même ordre de grandeur du coefficient de Poisson mais à un module d'élasticité de seulement  $158 \text{ GPa}$ . Cet adoucissement est principalement dû à la présence de porosité [Fougere *et al.*, 1995; Erb *et al.*, 1997] et partiellement à la taille de grains nanométrique [Wang *et al.*, 1997b; Zhou *et al.*, 2003] associée éventuellement à des joints de grains plus épais à l'état initial [Kebinski *et al.*, 1999; Kumar *et al.*, 2003] et aux joints des colonies [Bokstein *et al.*, 1995]. La texture évoluant peu au cours de la croissance de grains, le comportement élastique du dépôt de nickel ne peut évoluer que suite à une modification de la porosité [Čížek *et al.*, 2002; van Petegem *et al.*, 2003], à l'augmentation de la taille des grains ou un affinement de leurs joints. Il est donc nécessaire de quantifier l'évolution de ces paramètres et d'affiner, en particulier, la modélisation de l'effet de la porosité sur le module d'élasticité. Notons enfin que la texture a un effet sur le comportement plastique. Elle conditionne en effet l'orientation des plans de glissement des dislocations. Une évolution de la texture au cours de la croissance des grains peut partiellement modifier le comportement plastique au cours du temps des dépôts de nickel<sup>3</sup>.

---

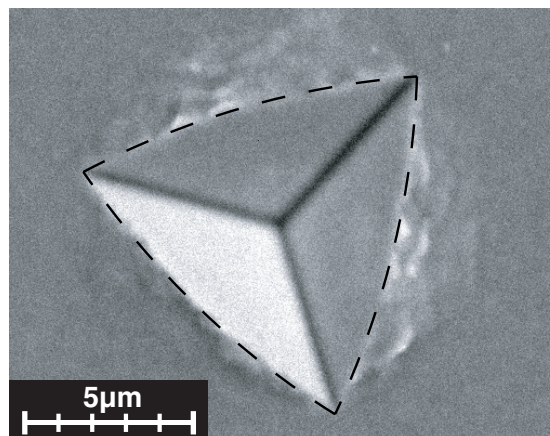
3. La modification principale est due à l'évolution de la taille des grains (*i.e.*, loi de Hall-Petch, équation (1.4)).

Le paragraphe suivant va s'attacher à mesurer l'évolution du comportement élastoplastique du nickel sur différents soufflets vieillis thermiquement. Elle permettra, entre autres, de vérifier si le module élastique évolue suite à la croissance de grains, *i.e.*, si la porosité (principalement) est modifiée.

## 4.3 Évolution du comportement élastoplastique

### 4.3.1 Introduction : les essais d'indentation

La croissance des grains a un effet important sur le comportement plastique des matériaux (*e.g.*, équation (1.4)). La connaissance de la modification du comportement élastoplastique des couches de nickel du soufflet avec la croissance des grains est primordiale pour la détermination de l'évolution de la raideur des soufflets suite au vieillissement par cristallisation. Or des éprouvettes de traction comme celle utilisée dans le paragraphe 1.1.3.2 n'étaient pas disponibles aisément. De plus, il est envisagé, dans le futur, d'étudier des soufflets vieillis à température ambiante pendant plusieurs dizaines d'années pour effectuer une validation des modèles proposés dans cette étude. Une méthode de détermination du comportement élasto-plastique adaptée à l'échelle des dépôts de nickel sur des soufflets doit donc être utilisée. L'essai de micro/nano-indentation, bien adapté pour les couches minces, permet d'obtenir des informations sur le comportement plastique local du matériau même si celui-ci est très hétérogène et tridimensionnel [Larsson *et al.*, 1996]. L'essai "classique" d'indentation (ou de dureté) consiste à exploiter l'empreinte résiduelle laissée sur la surface du matériau par un outil (*i.e.*, indenteur), supposé plus rigide que le matériau à tester, suite à l'application d'une charge  $F_{\max}$  [Tabor, 1951; Kaszynski, 1999].



**Figure 4.7** – Micrographie MEB de l'empreinte résiduelle d'indentation en surface d'une couche de nickel électrodéposé d'un soufflet à l'état initial. L'essai est effectué après un polissage fin de la surface. L'indenteur est de type Berkovich (pyramide à base triangulaire) avec un effort maximal de 0,2N. La formation de bourrelets de matière autour de l'empreinte est significative d'un effet de *pile-up* (figure 4.10) représentatif du comportement plutôt ductile du matériau [Larsson *et al.*, 1996; Marx *et al.*, 1997]. La courbe en pointillés représente la surface de l'empreinte résiduelle.



La figure 4.7 montre un exemple d’empreinte résiduelle (*i.e.*, après retrait de l’indenteur de type Berkovich) obtenue en surface d’une couche de nickel électrodéposé d’un soufflet. La dureté  $H$  est généralement définie comme le rapport entre la charge maximale appliquée  $F_{\max}$  et la surface projetée  $A_r$  de l’empreinte résiduelle

$$H = \frac{F_{\max}}{A_r}. \quad (4.3)$$

Elle est donnée sans dimension, sous-entendu en daN/mm<sup>2</sup>. Cette dureté, dans le cas d’un indenteur Vickers (*i.e.*, pyramide à base carrée), est souvent reliée à une contrainte équivalente uniaxiale d’écoulement plastique  $\sigma_{\varepsilon_0}$  associée à une déformation plastique  $\varepsilon_0$  [Tabor, 1951]

$$H_V = k\sigma_{\varepsilon_0}, \quad (4.4)$$

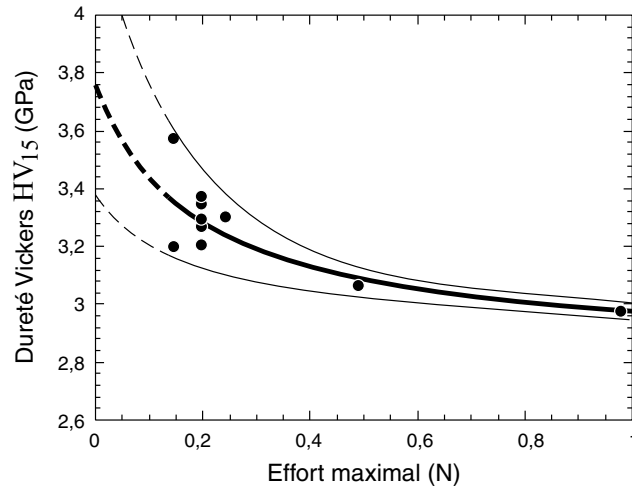
avec  $k$  un coefficient de proportionnalité. Une valeur de  $k \approx 3$  est habituellement prise. Ce coefficient est censé correspondre à la contrainte d’écoulement plastique pour une déformation comprise entre 8 et 10% [Tabor, 1951; Kaszynski, 1999]. Cette déformation est souvent confondue avec la limite élastique du matériau ce qui, à la vue du comportement plastique des dépôts de nickel (*cf.* figure 1.10b), est loin d’être justifié dans notre cas. L’utilisation de ce coefficient de proportionnalité  $k$  ainsi que la déformation  $\varepsilon_0$  est valable pour des matériaux ayant un comportement plastique parfait. Ces paramètres varient fortement dans le cas général en fonction, par exemple, du coefficient d’écrouissage et de la limite élastique du matériau [Billardon *et al.*, 1987; Kaszynski, 1999; Cheng *et al.*, 2000] voir de la force appliquée, du temps de maintien de celle-ci, de la température, etc...

Il découle des essais de dureté un manque de fiabilité et de précision pour la détermination du comportement plastique du matériau. L’essai de (nano)indentation instrumentée [Soro, 1997] semble en revanche mieux adapté. Il repose sur l’enregistrement en continu de l’effort  $F$  et du déplacement  $h$  de l’indenteur au cours de son enfoncement dans le matériau à tester. Cet essai permet d’obtenir, en plus d’une dureté [Li *et al.*, 2002; Malzbender, 2003], le module d’élasticité biaxé  $E_b$  (ou une moyenne de ce module pour un matériau anisotrope [Vlassak *et al.*, 1994; Delobelle *et al.*, 2002]) du matériau si celui-ci est sensiblement homogène dans la zone affectée élastiquement par l’essai [Giannakopoulos *et al.*, 1999]. Dans notre cas, ce module moyen biaxé est normalement égal au module en traction simple puisque les couches de nickel sont élastiquement isotropes (*cf.* figure 4.6) et elles le demeurent au cours de la croissance de grains (*cf.* figure 4.5). Il est aussi possible d’obtenir des informations sur le comportement plastique local *unidimensionnel* du matériau *via* une méthode d’identification inverse, pour une modélisation du comportement élasto-plastique donnée, à partir de l’allure de la courbe à la charge (*cf.* paragraphe 4.3.3).

### 4.3.2 Démarche expérimentale

Les échantillons de matériau à tester sont prélevés dans les parties planes des soufflets. Ils sont déposés sur une masse métallique qui permet de diminuer les effets de flexion au cours de l’essai d’indentation (*cf.* paragraphe 4.3.3.2). L’ensemble est ensuite enrobé afin de polir la surface qui sera indentée. Ceci permet d’une part de minimiser les effets parasites dus, par exemple, à la présence de rugosité [Bobji *et al.*, 1999], et d’autre part d’assurer le parallélisme entre la face de référence de l’échantillon et la face d’essai. Un

polissage final à l'OPS permet de réduire les contraintes résiduelles dues aux phases de polissage précédentes et qui sont susceptibles d'affecter la mesure [Suresh *et al.*, 1998; Kaszynski, 1999; Carlsson *et al.*, 2001a,b].



**Figure 4.8** – Estimation grossière de l'effet(s) d'échelle sur la dureté Vickers (avec 15s de temps de maintien de la charge) au cours d'un essai d'indentation sur le nickel électrodéposé à l'état initial. La dispersion (schématisée par les traits fins) et la valeur moyenne (trait fort) de la dureté mesurée augmentent lorsque l'effort maximal diminue, *i.e.*, que les dimensions de la zone affectée par l'essai diminuent.

L'effort maximal d'indentation doit être compatible avec le matériau étudié. Il doit à la fois minimiser les effets d'échelle et l'épaisseur faible de la couche doit être prise en compte. Les effets d'échelle correspondent à une augmentation de la valeur moyenne de la dureté mesurée lorsque la charge appliquée diminue [Delobelle *et al.*, 2002]. Il est mis en évidence sur la figure 4.8. L'explication de son origine est assez diverse dans la littérature entre les mécanismes liés à une longueur interne du matériau [Nix *et al.*, 1998; Elmustafa *et al.*, 2003; Shrotriya *et al.*, 2003; Weaver *et al.*, 2003; Zhao *et al.*, 2003] et ceux associés à des défauts géométriques de l'appareil de mesure [Gouldstone *et al.*, 2000; Xue *et al.*, 2002], au contact indenteur/matériau ou à l'état de surface de ce dernier [Zhang *et al.*, 2004]. L'utilisation de charges trop faibles conduit aussi à une augmentation de la dispersion sur la valeur mesurée de la dureté (figure 4.8). Ceci est due à l'hétérogénéité du matériau à l'échelle de l'empreinte, *e.g.*, taille des grains ou des colonies. Ces deux effets sont d'autant plus grands que la charge appliquée est faible. Il est donc préférable de prendre une charge maximale la plus grande possible et de multiplier le nombre d'essais afin de s'affranchir de ces problèmes. La zone dans laquelle se produit un écoulement plastique au cours de l'essai d'indentation doit, par ailleurs, rester plus petite que l'épaisseur de la couche de nickel testée afin d'obtenir une réponse mécanique (au moins en plasticité) la plus intrinsèque possible à la couche testée. Ceci constitue une borne maximale pour l'effort d'indentation. Une règle générale, dite de Bückle, suppose que la profondeur de pénétration doit rester inférieure au dixième de l'épaisseur de la couche. Cette règle empirique peut néanmoins être mise en défaut ou inversement être trop restrictive suivant les cas [Cai *et al.*, 1995; Panich *et al.*, 2003]. Une estimation plus précise peut être effectuée en utilisant le rayon,  $r_p$ , de la zone affectée plastiquement par l'essai qui s'écrit [Giannakopoulos *et al.*, 1999]

$$r_p \approx \sqrt{0,3 \frac{F_{\max}}{\sigma_y}}. \quad (4.5)$$

Cette équation conduit à une charge maximale de 0,8N pour un rayon plastique de 20 $\mu$ m et de 0,2N pour un rayon plastique de 10 $\mu$ m avec la limite élastique initiale du nickel électrodéposé de 600MPa (*cf.* paragraphe 1.1.3.2). Or le polissage initial des échantillons diminue l'épaisseur de la couche testée qui est initialement comprise entre 10 et 50 $\mu$ m suivant les soufflets. Finalement, une charge maximale de 0,2N est retenue par la suite. Elle permet d'assurer que la zone affectée plastiquement ne concerne qu'une seule couche du matériau pour les soufflets les plus fins (*i.e.*, épaisseur des couches de nickel,  $l$ , de l'ordre de 10 $\mu$ m pour ceux testés en fatigue, *cf.* figure 1.12) et donc pour les soufflets testés dans ce paragraphe (*cf.* figure 1.1). Cette charge correspond, de plus, au début de l'effet d'échelle (*i.e.*,  $r_p$  du même ordre de grandeur que le diamètre des colonies, *cf.* figure 1.4 et supérieur à la taille des grains après une recristallisation anormale, *cf.* figure 4.1b). La dispersion est compensée par un nombre suffisant d'essais par matériau testé (*i.e.*, moyenne sur au moins 5 essais). La charge maximale retenue est enfin bien adaptée à la machine de nanoindentation<sup>4</sup> par rapport à sa résolution (1 $\mu$ N en effort et 0,03nm en déplacement) et à sa charge maximale (*i.e.*, 0,3N). On notera, de plus, que l'équation (4.5) fournit également la demi-distance minimale à respecter entre deux empreintes d'indentation successives.

Les essais de (nano)indentation instrumentés sont généralement effectués avec des cycles de charge/décharge complexes. Cette technique permet de minimiser les effets de viscosité et de plasticité au cours de la décharge [Robert, 1997] qui sont susceptibles de perturber la détermination du comportement élastique du matériau. Ils contiennent en particulier un maintien de l'effort maximal à la fin de la (première) charge qui permet habituellement de diminuer les effets de viscosité lors de la décharge [Tang *et al.*, 2003]. Or, au cours d'essais de maintien dans le cas du nickel électrodéposé des soufflets à l'état initial, l'enfoncement de l'indenteur n'augmente que légèrement pour se stabiliser (avec un temps caractéristique d'environ 2,5s) à une augmentation finale d'environ 16,5nm pour  $F_{\max} = 0,2$ N (soit moins de 1,5% de l'enfoncement total, figure 4.9). Cette augmentation peut être à la fois due au fluage du matériau et à la dérive thermique qui entraîne une contraction/dilatation du matériau testé [Fisher-Cripps, 2000]. Le dispositif d'indentation étant disposé dans une enceinte close, qui permet de minimiser les dérives thermiques, l'augmentation de l'enfoncement de l'indenteur peut être principalement imputée au fluage du matériau. Ceci tend à montrer que le nickel électrodéposé n'est pas, dans notre cas, plus sujet au fluage à température ambiante que le nickel massif contrairement à ce qui peut être constaté par ailleurs (*cf.* figure 1.15). Ceci est confirmé par l'absence de différences notables constatée entre des essais effectués avec des vitesses de montée/descente en effort différentes (*i.e.*, 0,2N/min et 0,4N/min [Cheng *et al.*, 2000; Schwaiger *et al.*, 2003]) sans maintien de la charge maximale. Nous n'avons, de plus, pas constaté de différences entre les résultats obtenus avec une séquence de chargement simple (*i.e.*, charge immédiatement suivie d'une décharge complète) et ceux obtenus suite à un maintien de la charge maximale pendant quelques secondes avant décharge. C'est la raison pour laquelle tous les essais sont effectués avec une séquence de chargement simple pour une vitesse  $|\dot{F}| = 0,2$ N/min.

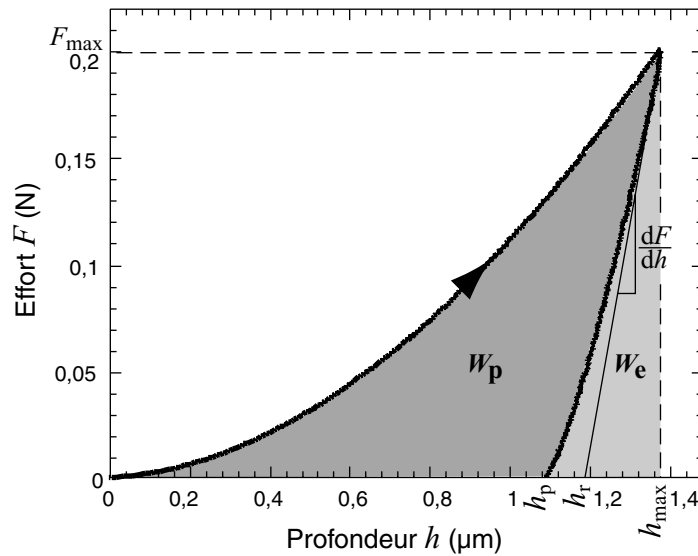
---

4. Site internet – [www.nanoindentation.cornell.edu](http://www.nanoindentation.cornell.edu)

Le paragraphe suivant présente une méthode de dépouillement des courbes d'indentation ainsi mesurées. La pertinence des résultats obtenus sur le module d'élasticité valide le choix de cette démarche expérimentale simple qui permet d'éviter le recours à des cycles complexes.

### 4.3.3 Méthode de dépouillement

De nombreuses méthodes de dépouillement sont proposées dans la littérature pour estimer le module d'élasticité (biaxé dans le cas général, égal au module d'Young dans le cas isotrope) et la dureté directement à partir de la courbe d'indentation (figure 4.9) sans mesurer la taille de l'empreinte résiduelle [Fisher-Cripps, 2000].



**Figure 4.9** – Courbe de réponse typique pour le nickel électrodéposé (prélevé dans l'éprouvette du paragraphe 1.1.3.2 avant l'essai de traction) donnant l'effort d'indentation  $F$  en fonction de la profondeur de pénétration  $h$  (vitesse de montée/descente en effort  $|\dot{F}| = 0,2\text{N/min}$ ). Définition de la profondeur maximale d'indentation  $h_{\max}$ , de la profondeur d'empreinte résiduelle  $h_r$  et de la profondeur plastique à la fin de l'essai  $h_p$  (cf. figure 4.10). La pente initiale à la décharge (élastique)  $dF/dh$  permet d'évaluer une valeur moyenne du module d'élasticité biaxé  $E_b$  du matériau. L'évolution de la courbe de décharge élastique est principalement due à une évolution de la surface de contact indenteur/matériau (cf. figure 4.10). L'aire sous la courbe de décharge,  $W_e$ , correspond au travail élastique et celle inscrite entre la courbe de charge et de décharge,  $W_p$ , correspond au travail plastique au cours de l'essai. Le rapport de ces aires est caractéristique du comportement plastique du matériau. Essais M.C. Sainte-Catherine et L. Quiniou – CTA Arcueil.

La plus utilisée est celle de Oliver *et al.* [1992]. La pente initiale à la décharge,  $dF/dh|_{h_{\max}}$ , permet d'obtenir le module d'élasticité apparent du contact  $E^*$  [Hertz, 1896]

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu^2}{\langle E_b \rangle} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (4.6)$$

avec  $\langle E_b \rangle$  le module d'élasticité moyen biaxé du matériau testé, égal au module d'élasticité  $E$  en traction simple dans notre cas (matériau élastique isotrope).  $E_i$  correspond au

module d'élasticité de l'indenteur et  $\nu$  et  $\nu_i$  respectivement au coefficient de Poisson du matériau et de l'indenteur. L'indenteur est classiquement réalisé dans un diamant pour sa grande dureté avec  $E_i = 1141\text{GPa}$  et  $\nu_i = 0,07$ . Sneddon [1965] démontre que, dans le cas d'un indenteur de révolution (*e.g.*, conique ou sphérique), et pour un comportement purement élastique

$$E^* = \frac{1}{c_i \sqrt{A_{\max}}} \left. \frac{dF}{dh} \right|_{h_{\max}}, \quad (4.7)$$

avec  $c_i = \sqrt{\pi}/2$  un coefficient lié à la géométrie de l'indenteur. Pharr *et al.* [1992] ont démontré par la suite que cette équation s'appliquait au cas de l'indenteur pyramidal et en particulier de type Berkovich avec  $c_i = 1,237$  (valeur ajustée par Dao *et al.* [2001]). Une première difficulté réside dans l'estimation précise de la pente à la décharge malgré, entre autres, le bruit de mesure. L'ajustement d'une loi puissance [Oliver *et al.*, 1992]

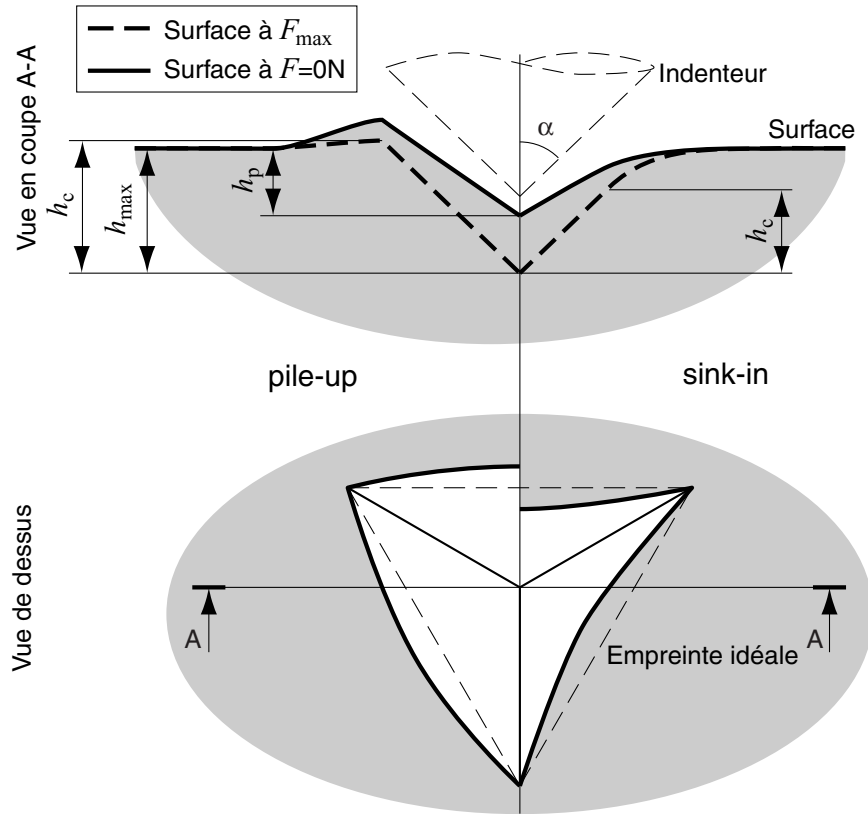
$$F = \beta(h - h_p)^m, \quad (4.8)$$

sur la courbe de décharge par rapport au coefficient  $\beta$  et à la puissance  $m$  ( $\approx 1,5$  dans notre cas) avec un critère des moindres carrés donne de bons résultats dans le cas présent.  $m$  est essentiellement représentatif de la variation temporelle de la surface de contact indenteur/matériau  $\dot{A}$  au cours de la décharge [Oliver *et al.*, 1992; Marx *et al.*, 1997]. Il existe d'autres méthodes comme l'ajustement d'une droite sur les premiers points de la courbe ou encore des méthodes énergétiques [Leroy *et al.*, 2000]. Le problème le plus difficile réside dans l'estimation précise de l'aire de contact (projetée) entre l'indenteur et le matériau au début de la décharge,  $A_{\max}$ . L'objectif des méthodes actuelles est d'éviter la mesure (difficile) de cette aire par des moyens optiques. Elle peut être également évaluée à partir de l'équation donnant l'aire projetée en fonction de la profondeur d'indentation,  $A(h)$ , suivant la géométrie de l'indenteur. Soit, pour un indenteur de type Berkovich parfait [Soro, 1997],

$$A(h) = 3\sqrt{3}(\tan^2 \alpha) h^2, \quad (4.9)$$

avec  $\alpha$  le demi-angle au sommet de la pyramide (*cf.* figure 4.10). Dans notre cas, celui-ci vaut  $\alpha = 65,13_{-0,13}^{+0,07}$  soit  $A(h) = 24,2h^2$ . Il est fréquent de trouver des termes additionnels dans la littérature qui permettent de tenir compte des différentes imperfections géométriques de l'indenteur [Tunvisut *et al.*, 2002; Bucaille *et al.*, 2003b].

Toute la difficulté est alors reportée sur l'estimation de la hauteur de contact à partir de la seule courbe d'indentation sachant que, suivant le comportement plastique du matériau, il peut y avoir des remontées de matière le long de l'indenteur (*i.e.*, bourrelet dit *pile-up* caractéristique d'un matériau ductile) ou au contraire un enfoncement global de la zone entourant l'indenteur (*i.e.*, *sink-in*, *cf.* figure 4.10 [Larsson *et al.*, 1996; Marx *et al.*, 1997]). On remarquera, sur la micrographie de la figure 4.7, que le comportement plastique du nickel électrodéposé conduit à la formation d'un bourrelet. Or la profondeur d'indentation  $h$  (figure 4.9) correspond au déplacement de la pointe de l'indenteur par rapport à la surface initiale du matériau (*cf.*  $h_{\max}$  et  $h_p$  sur la figure 4.10). L'aire réelle de contact est, par contre, conditionnée par la présence d'un bourrelet ou d'un enfoncement qui augmente la valeur de la profondeur de contact  $h_c$  dans le premier cas et la diminue dans le second. Ainsi l'aire de contact réelle (bas de la figure 4.10) est respectivement sous-estimée ou sur-estimée par rapport à l'empreinte idéale. Oliver *et al.* [1992] proposent de prendre comme profondeur de contact



**Figure 4.10** – Schéma de la section du matériau suite à l'application de l'indenteur (de demi-angle au sommet  $\alpha$ ). L'empreinte sous charge ( $F_{\max}$ ) permet de définir la hauteur de contact  $h_c$  entre l'indenteur et la surface du matériau suivant son comportement plastique, *i.e.*, formation d'un bourrelet de matière (*pile-up*) ou d'un enfoncement (*sink-in*). Cette configuration permet aussi de visualiser la hauteur  $h_{\max}$  mesurée par l'appareil (figure 4.9) qui correspond à la distance entre la surface initiale du matériau et la pointe de l'indenteur à  $F_{\max}$  et  $h_p$  la profondeur finale de l'empreinte par rapport à la surface pour  $F = 0$ . La vue de dessus de l'empreinte résiduelle permet de comparer sa géométrie par rapport à l'empreinte idéale dans le cas de la formation d'un bourrelet ou d'un enfoncement de la matière.

$$h_c = h_{\max} - \epsilon(h_{\max} - h_r), \quad (4.10)$$

avec  $\epsilon$  un coefficient dépendant de la géométrie de l'indenteur ( $\epsilon = 2(\pi - 2)/\pi \approx 0,73$  pour un cône, mesuré à 0,75 pour une pointe Berkovich [Oliver *et al.*, 1992]) et  $h_r$  la profondeur correspondant à l'aire résiduelle  $A_r$  après décharge.  $h_r$  peut être estimée à l'aide de l'équation (4.9) si  $A_r$  est mesurée par ailleurs. Cette profondeur correspond normalement à l'intersection de la tangente à l'origine de la décharge (de pente  $dF/dh|_{h_{\max}}$ ) avec l'axe des abscisses sur la figure 4.9, soit

$$h_r = h_{\max} - F_{\max} / \left. \frac{dF}{dh} \right|_{h_{\max}}. \quad (4.11)$$

Cette profondeur correspond en effet à celle à laquelle l'indenteur “perdrait” le contact avec le matériau s'il n'y avait qu'un retour élastique global de la surface indentée sans modification de la forme de l'empreinte (*cf.* vue en coupe de la figure 4.10).  $A_{\max}$  est calculée à partir de l'équation (4.9) avec  $h = h_c$  et permet de calculer  $E^*$  à l'aide de l'équation (4.7)

ainsi que la dureté sous charge,  $F_{\max}/A_{\max}$  (dureté Martens [Li *et al.*, 2002; Malzbender, 2003]), et la dureté usuelle  $F_{\max}/A(h_r)$ . De plus en plus d'auteurs proposent des modèles principalement "numériques" d'identification inverse permettant théoriquement d'obtenir plus d'informations sur le comportement plastique du matériau en plus de sa dureté. Nous nous attachons dans le paragraphe suivant à décrire succinctement la méthode qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants.

#### 4.3.3.1 Choix d'un modèle d'identification inverse

Il existe de nombreuses propositions de modèles pour l'identification inverse de propriétés plastiques du matériau (*e.g.*, [Giannakopoulos *et al.*, 1999; Venkatesh *et al.*, 2000; Dao *et al.*, 2001; Zeng *et al.*, 2001; Bucaille *et al.*, 2003a,b]). Ils reposent généralement sur des calculs par éléments finis du problème d'indentation "simplifié", *i.e.*, l'indenteur pyramidal est remplacé par son équivalent axysymétrique (cône). Le demi-angle au sommet du cône,  $\alpha$ , est tel que l'évolution de l'aire de contact en fonction de la profondeur  $A(h)$  soit la même que celle de la pyramide (soit  $\alpha \approx 70,3^\circ$  pour l'indenteur Bekovich). Le comportement plastique est lui aussi simplifié. Le matériau est supposé isotrope élastiquement et plastiquement avec l'utilisation assez systématique d'une loi d'écrouissage en puissance, *i.e.*, pour  $\sigma > \sigma_y$

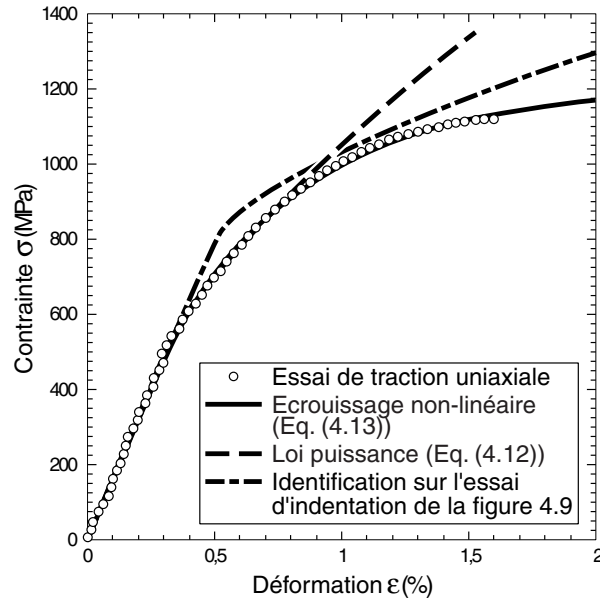
$$\sigma = K \varepsilon^n, \quad (4.12)$$

avec  $n$  la puissance représentative de l'écrouissage du matériau. Par continuité entre les parties élastique et plastique on a :  $K = \sigma_y^{1-n} E^n$ . Le critère de plasticité utilisé est celui de von Mises.

L'objectif des calculs par éléments finis est d'identifier une série de fonctions universelles issues d'une analyse dimensionnelle [Barenblatt, 1987] de l'essai d'indentation [Cheng *et al.*, 1998b, 1999b, 2000; Tunvisut *et al.*, 2001]. Ces fonctions permettent par la suite d'identifier  $E$  (pour une valeur de  $\nu$  donnée),  $n$  et  $\sigma_{\varepsilon_0}$ , la contrainte d'écoulement plastique pour une déformation  $\varepsilon_0$  (équation (4.12)), à partir de paramètres extraits de la courbe d'indentation. On remarquera que la contrainte  $\sigma_{\varepsilon_0}$  est comparable à celle de l'équation (4.4). Le frottement au contact entre l'indenteur et le matériau est généralement négligé. La figure 4.11 permet de comparer les résultats expérimentaux de traction (*uniaxiale*, *cf.* paragraphe 1.1.3.2) et de nanoindentation d'une part et deux modèles d'écrouissage dans le cas du nickel électrodéposé à l'état initial. Le premier modèle est la loi puissance de l'équation (4.12) qui est malheureusement mal adapté au matériau étudié. Le second modèle est une loi d'écrouissage isotrope non-linéaire qui s'écrit, pour  $\sigma > \sigma_y$ , dans le cas d'un essai de traction uniaxiale [Marquis, 1979]

$$\sigma = \sigma_y + (Q - \sigma_y) [1 - \exp(-b p)]. \quad (4.13)$$

$Q$  correspond à la valeur maximale (asymptotique) de la contrainte,  $b$  à l'inverse d'une déformation caractéristique et  $p$  à la déformation plastique cumulée. Le résultat est de meilleure qualité avec cette modélisation (figure 4.11). Il faudrait alors reprendre les analyses développées par les différents auteurs cités dans ce paragraphe pour identifier le comportement du matériau avec une loi de comportement de l'équation (4.13).



**Figure 4.11** – Comparaison de différents modèles de plasticité ajustés sur la courbe de traction du nickel électrodéposé à l'état initial. Le modèle le mieux adapté correspond à un écrouissage isotrope non-linéaire (Marquis [1979], équation (4.13) avec  $\sigma_y = 515\text{MPa}$ ,  $Q = 1205\text{MPa}$  et  $b = 180$ ). Le modèle d'écrouissage en loi puissance utilisé pour l'identification inverse en indentation est mal adapté lorsqu'il est directement ajusté sur la courbe de traction (équation (4.12) avec  $n = 0,6$  et  $\sigma_y = 571\text{MPa}$ ). Il donne des résultats qualitativement assez proches de la courbe réelle après identification inverse de ses paramètres ( $n = 0,33$  et  $\sigma_y = 831\text{MPa}$ ) avec une courbe d'indentation (figure 4.9). Le module d'Young est de l'ordre de  $158\text{MPa}$  dans tous les cas.

Les simplifications utilisées pour simuler l'essai d'indentation reflètent bien toute l'étendue du problème. Or ces simulations permettent d'obtenir les équations nécessaires à l'identification inverse de la courbe de traction à l'aide d'un essai d'indentation. Le comportement du matériau ainsi obtenu est donc très approché, en particulier pour la partie plastique. Ceci est d'autant plus vrai que des analyses de sensibilité montrent que l'erreur commise sur les paramètres du matériau peut être importante [Venkatesh *et al.*, 2000]. L'allure de la courbe d'indentation est, de plus, très sensible à la valeur du demi-angle au sommet de l'indenteur [Dao *et al.*, 2001]. On peut se demander, à juste titre, quelle est la portée de l'assimilation d'une géométrie pyramidale à un cône. Enfin, certaines études [Cheng *et al.*, 1999a; Venkatesh *et al.*, 2000] montrent que l'unicité de la solution est loin d'être prouvée. Ceci est lié en partie aux problèmes de sensibilité évoqués plus haut. Une voie d'étude prometteuse repose sur l'utilisation d'essais réalisés à l'aide d'indenteurs d'angles au sommet variables [Bucaille *et al.*, 2003a,b]. Cette technique n'est malheureusement pas disponible (pour le moment) au sein d'un même appareil de nanoindentation. L'ensemble de ces remarques nous conduit à utiliser les méthodes inverses proposées avec beaucoup de retenue. Nous avons choisi d'utiliser celle qui nous donnait la courbe de traction la plus proche de celle mesurée sur du nickel à l'état initial (figure 4.11). Une adaptation de la méthode de Dao *et al.* [2001] a été retenue. La surface de contact à la décharge est, dans notre cas, estimée à partir de micrographies MEB des empreintes résiduelles (*cf.* figure 4.7). Dans le cas d'un comportement plastique condui-



sant à la formation d'un bourrelet, l'aire projetée résiduelle,  $A_r$ , est très proche de l'aire de contact sous-charge,  $A_{\max}$  [Marx *et al.*, 1997; Li *et al.*, 2002].  $A_r$  est, de plus, facilement mesurable grâce au contraste créé sur la micrographie MEB par le bourrelet. L'aire est obtenue en interpolant trois arcs de cercle sur l'extrémité de ces bourrelets (*cf.* courbe en pointillés sur la figure 4.7) à l'aide d'un programme développé sous MATLAB<sup>®</sup>. La suite de la démarche consiste à ajuster l'équation (4.8) sur la courbe de décharge afin d'obtenir  $dF/dh|_{h_{\max}}$  et ainsi  $E^*$  avec l'équation (4.7) puis  $E$  avec l'équation (4.6) en supposant  $\nu = 0,31$ . Le comportement plastique est ensuite évalué à partir de la connaissance du rapport  $h_p/h_{\max}$  (directement lu sur la courbe d'indentation, figure 4.9), qui est liée au rapport du travail élastique  $W_e$  sur le travail total  $W_e + W_p$  au cours de l'essai (fonction adimensionnelle  $\Pi_5$  dans [Dao *et al.*, 2001] et dans l'annexe C), et du coefficient  $C$  de la courbe de charge qui correspond au coefficient de la loi de Kick pour un indenteur conique

$$F = Ch^2. \quad (4.14)$$

$C$  est normalement obtenu en ajustant cette fonction sur la courbe de charge. Ce coefficient et le module d'élasticité apparent  $E^*$  permettent d'obtenir la limite d'écoulement plastique à 3,3% de déformation qui est solution de l'équation [Dao *et al.*, 2001]

$$C = \sigma_{0,033} \Pi_1 \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}} \right), \quad (4.15)$$

avec  $\Pi_1$  une fonction adimensionnelle donnée dans l'annexe C. Le coefficient d'écoulement  $n$  est solution de l'équation [Dao *et al.*, 2001]

$$\frac{h_p}{h_{\max}} = \Pi_3 \left( \frac{\sigma_{0,033}}{E^*}, n \right), \quad (4.16)$$

avec  $\Pi_3$  une fonction adimensionnelle donnée dans l'annexe C. La limite élastique est enfin obtenue en résolvant la relation (4.12) pour  $\varepsilon = 3,3\%$ , soit

$$\sigma_{0,033} = \sigma_y \left( 1 + 0,033 \frac{E}{\sigma_y} \right)^n. \quad (4.17)$$

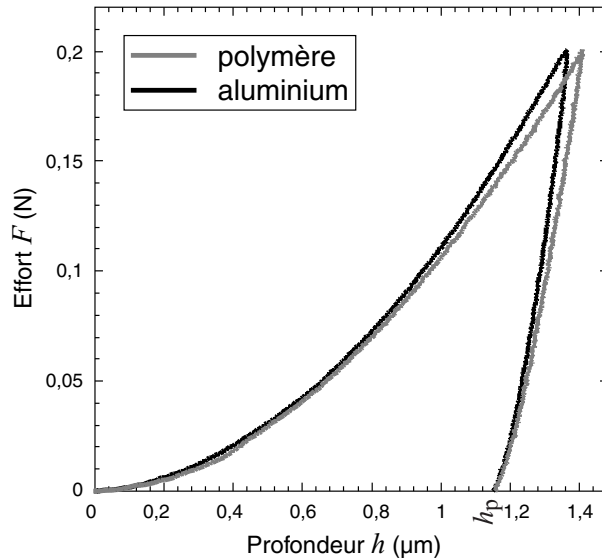
La courbe de traction identifiée suite à l'application de cette démarche sur la courbe de nanoindentation de la figure 4.9 est reportée sur la figure 4.11. Cette courbe est très satisfaisante pour la partie élastique ( $E \approx 153\text{GPa}$  au lieu de  $158\text{GPa}$  mesuré en traction). La qualité du résultat pour la partie plastique est plus discutable mais classique avec le type de modèle d'écrouissage utilisé [Tunvisut *et al.*, 2002; Bucaille *et al.*, 2003b].

#### 4.3.3.2 Correction des effets de substrat

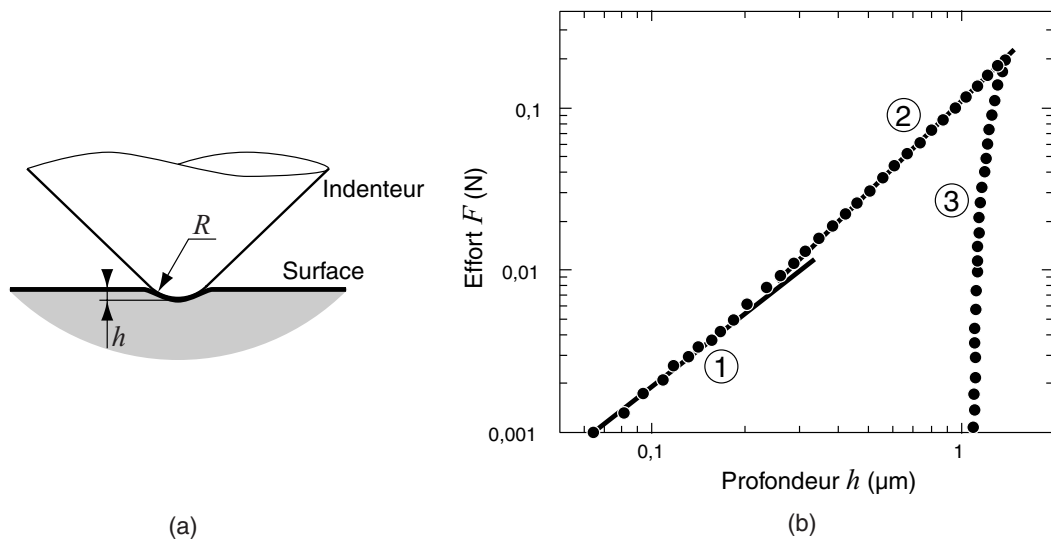
Dans le cas des échantillons prélevés dans des soufflets, les dimensions faibles nécessitent un enrobage préalable dans une résine (*i.e.*, polymère durcissant à température ambiante) avant polissage. Une masse métallique importante avait été ajoutée à l'arrière de ces échantillons avant enrobage afin d'assurer une rigidité à l'ensemble. Ceci est nécessaire à la bonne mesure du module d'élasticité par nanoindentation. Un problème de rigidité est néanmoins mis en évidence.

La figure 4.12 illustre l'effet du substrat sur l'allure des courbes d'indentation dans le cas du nickel issu de l'éprouvette de traction. Un échantillon avait été collé sur un substrat

sous forme d'une plaque d'aluminium épaisse et un autre avait été préparé de la même façon que les prélèvements effectués dans les soufflets (enrobage polymère). L'équivalence des hauteurs  $h_p$  dans les deux cas et l'existence d'un décalage de  $h_{max}$  montrent clairement l'existence d'une raideur en série (assez faible) dans le cas de l'enrobage en polymère par rapport au support en aluminium [Fisher-Cripps, 2003].



**Figure 4.12** – Mise en évidence de l'effet de substrat (plaque d'aluminium épaisse et enrobage avec un polymère) sur les courbes d'indentation du nickel électrodéposé à l'état initial.



**Figure 4.13** – Effet du rayon de la pointe,  $R$ , de l'indenteur sur la courbe d'indentation. a) Schéma de l'indentation sphérique aux faibles charges. b) Courbe de réponse (échelles logarithmiques). Mise en évidence des différentes phases d'indentation : ① indentation sphérique  $\sim$  élastique ( $F \propto h^{3/2}$ ), ② indentation pyramidale (élasto)plastique ( $F \propto h^2$ ) et ③ décharge  $\sim$  élastique.

La profondeur d'indentation vraie,  $h_v$ , se déduit de la profondeur mesurée,  $h$ , par

$$h_v = h - \frac{F}{k_s}, \quad (4.18)$$

avec  $k_s$  la raideur en série à déterminer. Or l'extrémité de l'indenteur n'est pas parfaite. Elle est, en réalité, formée d'une sphère de rayon  $R$  (figure 4.13a), de l'ordre de 100nm pour l'indenteur utilisé. Le début de l'indentation est donc similaire à celui qui est classiquement constaté en indentation sphérique [Cheng *et al.*, 1998a; Fisher-Cripps, 2000]. Cet effet est aussi classé parmi les effets d'échelle en nanoindentation [Xue *et al.*, 2002]. L'effort restant faible, il est également possible de supposer que la plasticité qui se développe au sein du matériau reste confinée et qu'elle n'a pas (ou peu) d'effet sur la courbe d'indentation. Ainsi, la théorie du contact (élastique) de Hertz [1896], dans le cas d'une sphère sur un plan, donne

$$F = \frac{4}{3}E^* \sqrt{R} h_v^{3/2}. \quad (4.19)$$

Cette équation se vérifie bien en traçant la courbe d'indentation en échelles logarithmiques. Sur la figure 4.13b, la pente passe effectivement d'un coefficient 3/2 (indentation sphérique, équation (4.19)) à un coefficient 2 (indentation conique ou pyramidale, équation (4.14)). L'ajustement de l'équation (4.19) sur les premiers points de la courbe de charge en indentation permet de déterminer une valeur du module d'élasticité apparent,  $E^*$ . On détermine alors la raideur en série  $k_s$  telle que le module réduit  $E^*$  déterminé à partir de la pente à la décharge (équation (4.7)) dans le diagramme  $(h_v, F)$  soit égal à celui déterminé par l'indentation sphérique en début de courbe de charge dans ce même diagramme. Des raideurs de l'ordre de quelques  $N/\mu\text{m}$  sont ainsi déterminées sur l'ensemble des essais. Cet ordre de grandeur de la raideur est en bon accord avec les dimensions de l'échantillon enrobé et l'ordre de grandeur du module d'élasticité des résines d'enrobage (*i.e.*,  $E \approx 3\text{GPa}$  pour une résine époxyde). Cette correction permet de corriger la courbe obtenue sur le substrat en polymère. Les paramètres nécessaires à l'identification inverse sont alors déterminés sur la courbe d'effort en fonction de la profondeur corrigée  $h_v$ . En particulier le paramètre  $C$  est obtenu en ajustant la fonction

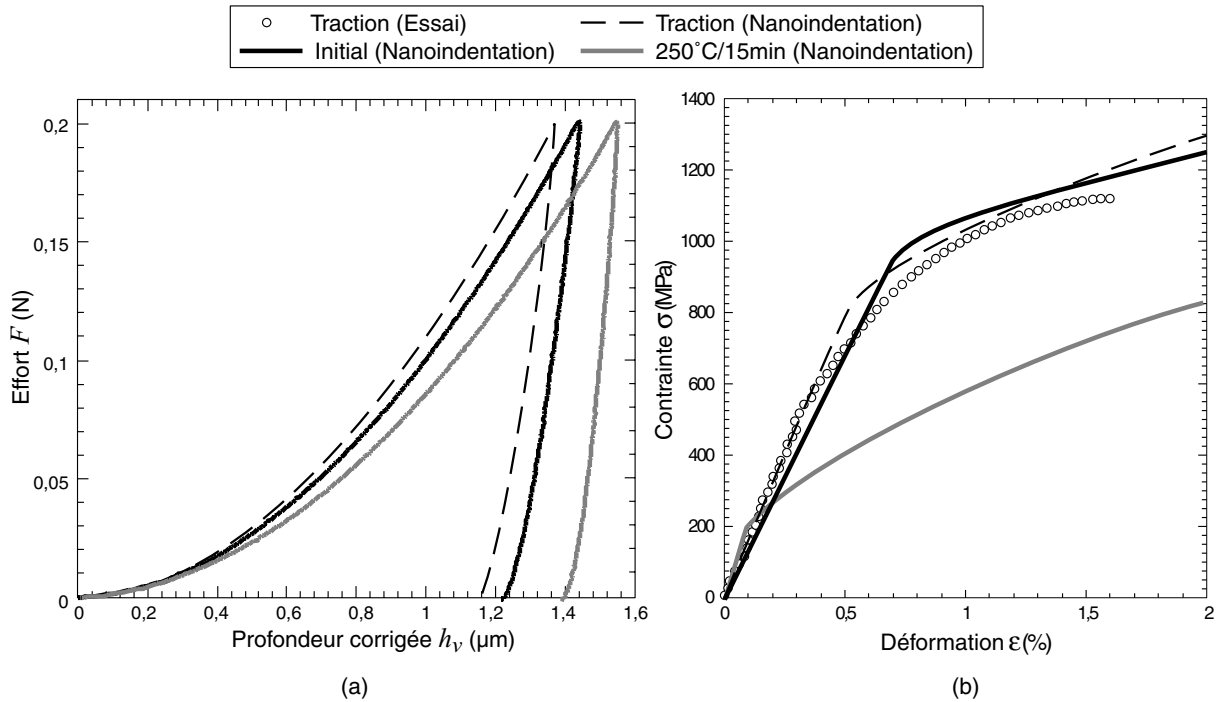
$$F = Ch_v^2 + F_0, \quad (4.20)$$

sur la deuxième partie de la courbe de charge. L'offset en effort  $F_0$  permet de tenir compte de la première phase d'indentation sphérique. Il est d'ailleurs utilisé quel que soit le substrat.

#### 4.3.3.3 Effet de la cristallisation sur le comportement élasto-plastique

La méthode de correction décrite dans le paragraphe précédent est associée à la méthode d'identification pour extraire le comportement élasto-plastique des courbes d'indentation (moyennes sur 5 essais) obtenues sur des échantillons prélevés dans un soufflet à l'état initial (produit récemment) et dans un soufflet ayant subi un traitement thermique ( $250^\circ\text{C}/15\text{min}$ ), tel que la croissance anormale des grains soit *a priori* terminée (*cf.* figure 4.1). Les courbes d'indentation moyennes sont reportées sur la figure 4.14. Celle obtenue sur le soufflet à l'état initial est comparée à la courbe obtenue sur l'échantillon prélevé sur l'éprouvette de traction (figure 4.9). La profondeur maximale d'indentation

(*i.e.*, dureté) représente l'essentiel de la différence entre ses courbes. Ce résultat s'explique probablement par les évolutions du bain d'électrodéposition au cours de la succession des dépôts électrolytiques [Duval *et al.*, 2001]. Les courbes de traction (moyenne) extraites de ces essais d'indentation sont données sur la figure 4.14 et les paramètres (ainsi que leur dispersion) associés sont listés dans le tableau 4.2.



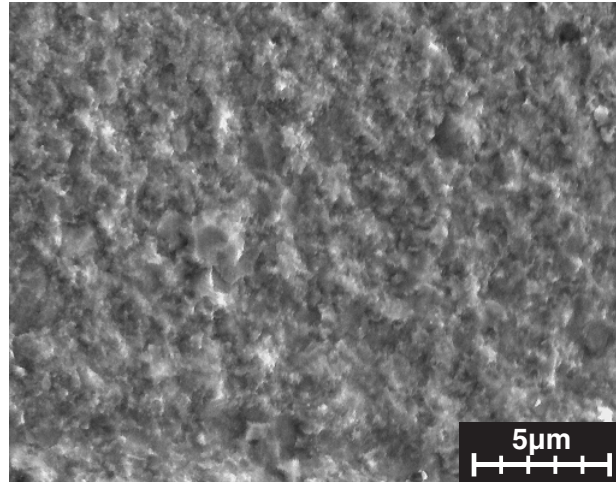
**Figure 4.14** – Évolution du comportement élasto-plastique avec la croissance des grains. a) Courbes de nanoindentation corrigées (moyenne sur 5 mesures) pour le nickel électrodéposé de l'essai de traction (paragraphe 1.1.3.2), extrait d'un soufflet à l'état initial et après un traitement thermique de 250°C pendant 15 minutes. b) Courbes de traction (moyennes) correspondantes identifiées à partir des courbes de nanoindentation. La différence de comportement élastoplastique entre l'éprouvette de traction et le soufflet à l'état initial est supposée provenir des fluctuations dans la composition du bain d'électrodéposition.

**Tableau 4.2** – Paramètres issus de l'identification inverse sur les courbes de nanoindentation (figure 4.14a) correspondant aux courbes de traction  $\sigma$  de la figure 4.14b.

	Traction	Initial	250°C/15min
$E$ (GPa)	$153 \pm 10$	$135 \pm 9$	$220 \pm 9$
$\sigma_{0,033}$ (MPa)	$1590 \pm 54$	$1493 \pm 65$	$1008 \pm 30$
$n$	$0,33 \pm 0,11$	$0,23 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,1$
$\sigma_y$ (MPa)	$831 \pm 315$	$983 \pm 139$	$124 \pm 126$

La différence entre la courbe issue de l'éprouvette de traction et celle issue du soufflet à l'état initial est moins marquée (à part pour le module d'élasticité, *cf.* tableau 4.2). Ces deux courbes sont en accord avec la courbe de traction réelle. Le comportement du soufflet ayant subi le traitement thermique est très différent : une chute importante de la limite élastique et une augmentation du module d'Young sont constatées (*cf.* tableau 4.2).

Le module d'élasticité est maintenant comparable au module théorique calculé à l'aide de l'approche auto-cohérente du paragraphe 4.2.2, soit 224GPa. Puisque le module théorique correspond à un matériau vierge, *i.e.*, sans porosité et sans effet de la taille de grains sur l'élasticité, et que la croissance anormale des grains liée au traitement thermique induit peu d'évolution de la texture, il semble que celle-ci conduise à une forte diminution de la porosité du matériau. Ceci n'est pas totalement en accord avec les résultats de Čížek *et al.* [2002] et van Petegem *et al.* [2003]. Ces auteurs montrent certes une évolution de la distribution de la taille des pores mais sans réelle diminution de leur fraction volumique.



**Figure 4.15** – Micrographie MEB de la surface d'un soufflet ayant subi un traitement thermique à 250°C/15min après polissage électrolytique et attaque chimique. La croissance anormale (*cf.* figure 4.1) entraîne une disparition des colonies (*cf.* figure 1.4). La taille de grains finale micrométrique observée est en accord avec la dimension des domaines cristallographiques mis en évidence à l'état initial par mesures EBSD (*cf.* figure 1.7).

D'autre part, on observe une dispersion très importante de la limite élastique. Ce résultat est à corréliser à la forte dispersion observée du coefficient d'écroissage  $n$  ( $\sigma_y$  est déduit de  $\sigma_{0,033}$  et de  $n$  à l'aide de l'équation (4.17)). Cette dispersion peut être due à l'effet d'échelle (figure 4.8) associé à la sensibilité de l'identification inverse. Néanmoins, la valeur (moyenne) de la limite élastique dans ce cas doit être assez proche de la réalité. D'autres auteurs [Wang *et al.*, 1997b; Hemker *et al.*, 2001; Buchheit *et al.*, 2002] trouvent en effet des courbes de traction du nickel, après recuit à différentes températures, dont l'allure est très proche de celle donnée par la loi en puissance postulée ici pour l'identification inverse. Le comportement élasto-plastique tend, de plus, vers celui du nickel pur massif (*i.e.*, (élastique) plastique parfait [Yin *et al.*, 2001]) qui est bien décrit par ce type de loi. L'ordre de grandeur de la valeur moyenne de la limite élastique (*i.e.*, 124MPa) déterminée par indentation doit être proche de la limite élastique réelle. Celle-ci correspond à une taille de grains,  $\phi$ , de l'ordre de 4µm d'après la loi de Hall-Petch avec les coefficients pour le nickel pur peu écroui (paragraphe 1.1.3.2, équation (1.4)). Une micrographie, obtenue sur le soufflet ayant subi le traitement thermique de 250°C/15min, montre que les colonies ne sont plus apparentes après la croissance anormale des grains (figure 4.15). On observe des grains de taille moyenne de l'ordre du micromètre, en accord avec la cartographie EBSD de la figure 1.7. Cette taille de grains moyenne conduit, de plus, à une limite

élastique théorique de l'ordre de 190MPa (équation (1.4)) très proche de celle mesurée par nanoindentation. Ceci permet de valider le mécanisme sous-jacent de la croissance de grains anormale dans le cas des matériaux électrodéposés contenant des colonies de grains (figure 1.4) faiblement désorientés (figure 1.7) et qui est supposé par Klement *et al.* [1995] et Wang *et al.* [1997a]. En effet la taille de grains, à la fin de la croissance anormale, très proche de la taille des colonies de grains observés à l'état initial (plus précisément de la cartographie EBSD, figure 1.7) plaide en faveur du mécanisme de croissance reposant sur la coalescence des grains au sein d'une même colonie. Ceci conduit, au final, à la formation de plus gros grains dont les contours seraient ceux des colonies initiales. L'évolution très faible de la texture à la fin de la croissance anormale (figure 4.5) est aussi en accord avec cette hypothèse.

## 4.4 Conclusion : évolution de la raideur au cours du temps?

Le mode de croissance anormale de grains est celui qui va être prédominant dans le cas du vieillissement des soufflets par cristallisation (figure 4.1a). Celui-ci correspond classiquement à une croissance rapide et discontinue de quelques grains [Humphreys *et al.*, 1996]. La micrographie MET (figure 1.5a) du nickel électrodéposé après le recuit de stabilisation illustre cette croissance. Elle met en évidence une structure bimodale avec quelques gros grains (*i.e.*,  $\phi \sim 200\text{nm}$ ) au sein d'une matrice de plus petit grains (*i.e.*,  $\phi \sim 50\text{nm}$ ). La croissance anormale est habituellement associée à l'effet de la présence d'impuretés aux joints de grains, à un effet de texture ou à des effets de surface pour les films minces [Humphreys *et al.*, 1996]. Tous ces facteurs sont présents dans le cas des dépôts électrolytiques. Les essais effectués ici tendent à confirmer le mécanisme de croissance par coalescence des grains faiblement désorientés au sein des colonies [Klement *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 1997a] puisque la taille de grains finale est proche de celle des colonies initiales (figure 1.4) et que la texture évolue peu (figure 4.5). Cette croissance est équivalente à celle de sous-grains au cours de la restauration dans un matériau déformé [Humphreys *et al.*, 1996]. Deux mécanismes de coalescence sont supposés : la migration des joints de grains de faibles désorientations par montée de dislocations coins ou par diffusion de lacunes et la rotation des sous-joints par diffusion aux joints. Ce dernier mécanisme est néanmoins sujet à caution par l'absence de preuves expérimentales ou théoriques [Humphreys *et al.*, 1996]. La cinétique de croissance est de toute façon équivalente dans les deux cas et conduit à [Humphreys *et al.*, 1996; Natter *et al.*, 1997; Li *et al.*, 2003]

$$\phi^n(t) = \phi_0^n + K(T)t, \quad (4.21)$$

avec  $\phi_0$  la taille de grains moyenne initiale,  $\phi(t)$  celle à l'instant  $t$ , et  $K(T)$  un coefficient cinétique dépendant de la température.  $n$  est un coefficient constant en général égal à 2. Ceci correspond à un mécanisme contrôlé par la diffusion (*i.e.*,  $\phi \propto \sqrt{t}$ ) en accord avec l'énergie d'activation de cette croissance anormale. Cette énergie est généralement égale à celle de l'autodiffusion aux joints de grains [Wang *et al.*, 1997a; Iordache *et al.*, 1999; Thuvander *et al.*, 2001; Zhilyaev *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2003] soit  $Q_b \approx 108\text{kJ/mol}$  pour le nickel (*cf.* figure 3.14). La dépendance de  $K$  avec la température  $T$  peut être décrite à l'aide d'une loi d'Arrhenius

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{Q_b}{rT}\right), \quad (4.22)$$

avec  $r$  la constante des gaz parfaits et  $K_0$  un coefficient (lié à la fréquence des sauts atomiques [Philibert, 1991]) à déterminer. Ce dernier peut être obtenu à partir des résultats sur le soufflet ayant subi un traitement thermique de 250°C pendant 15 minutes (vitesse de montée en température  $\sim 3,8^\circ\text{C}/\text{min}$  et descente  $>15^\circ\text{C}/\text{min}$ ). La taille de grains moyenne initiale,  $\phi_0$ , est d'environ 58nm et la taille de grains moyenne finale,  $\phi_f$ , a été estimée *via* les essais d'indentation à  $4\mu\text{m}$ . Ainsi une valeur d'environ  $761.10^6 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  est obtenue pour  $K_0$  en intégrant l'équation (4.21) sur le cycle de température et en tenant compte de l'équation (4.22).

Cette analyse très simplifiée de la croissance anormale des grains doit être affinée aussi bien dans le choix des modèles que dans leur ajustement à l'aide d'observations supplémentaires (*e.g.*, DSC ou MET). Elle nous permet néanmoins d'apporter une première réponse sur le vieillissement des soufflets par croissance de grains anormale. L'équation (4.21) peut être utilisée dans un premier temps pour estimer la taille des grains en fonction du temps. Il est important de noter qu'il existe une limite à la croissance anormale lorsque la taille de grains atteint la taille moyenne des colonies. La croissance de grains évolue alors vers une phase normale (*cf.* figure 4.1) avec une nouvelle cinétique que nous ne traitons pas ici. Le comportement élasto-plastique obtenu sur l'échantillon après croissance de grains anormale (traitement thermique 250°C/15min, figure 4.14) est utilisé dans un calcul par éléments finis non-linéaire (à la fois par les grands déplacements et par le comportement du matériau) avec la géométrie d'un soufflet. On peut ainsi déterminer l'évolution de la raideur des soufflets suite à la croissance de grains anormale (complète) et de la comparer à celle mesurée sur des soufflets vieillis à température ambiante (*cf.* figure 3.20b).

Ces calculs ne conduisent pas à des évolutions aussi spectaculaires que celles constatées en réalité. De plus, si la cinétique de diminution de la porosité est supposée identique à celle d'augmentation de la taille des grains, le module d'élasticité augmente avec la taille des grains (diminution supposée de la porosité) et compense la perte de raideur engendrée par les pertes de propriétés plastiques. Les simulations prévoient même plutôt une augmentation de la raideur apparente des soufflets. Elle est, par exemple, de +15% pour la taille de grains finale de  $4\mu\text{m}$  avec les soufflets 3 ondes utilisés pour les essais de fatigue, *i.e.*,  $h/l = 0,14$ . Ce résultat est contraire aux observations de la figure 3.20b. Une perte de raideur similaire à celle observée sur cette figure (*i.e.*,  $\sim -8\%$ ) est obtenue dans le cas où le module d'élasticité reste égal à 158GPa, *i.e.*, en l'absence de diminution de la porosité, mais avec une cinétique *apparemment* beaucoup plus lente (*e.g.*, il faudrait théoriquement 44 ans à température ambiante pour atteindre une taille de grains moyenne de  $0,25\mu\text{m}$  avec la cinétique approchée utilisée ici). Dans l'état actuel des observations, il est difficile de conclure sur l'effet du vieillissement par cristallisation et de savoir si un tel mécanisme a pu dégrader la raideur des soufflets dans des proportions aussi importantes en aussi peu de temps. Des études complémentaires et plus fines des mécanismes de croissance de grains, de l'évolution de la porosité, de leur cinétique et de leurs effets sur le comportement élasto-plastique des dépôts de nickel sont indispensables. Il sera tout particulièrement intéressant de comparer la cinétique de croissance des grains à celle de diminution de la porosité. Cette comparaison est primordiale dans l'évolution de la raideur du soufflet au cours du temps par cristallisation car les deux mécanismes ont des effets

opposés. Une observation minutieuse de ces soufflets serait, de plus, nécessaire. Il est enfin imaginable que les conditions réelles de sollicitations des soufflets soient beaucoup plus sévères que celles supposées.





---

## Conclusions – Perspectives

La séparation des savoirs, la spécialisation en domaine isolé nuit considérablement au développement de la recherche.  
(Jacques Le Goff, *Le Monde de l'Éducation*, Mai 2000)

Cette thèse s'inscrit dans un programme de développement d'une démarche d'étude prédictive du vieillissement par la société A.E.R. Elle repose sur la prévision qualitative et quantitative des transformations physiques irréversibles d'un composant clé, *i.e.*, un soufflet, d'un dispositif de sûreté constitué d'un mécanisme piloté par des variations de pression. Une analyse de fiabilité du dispositif global a permis de dégager deux types de processus de dégradation au niveau de ce soufflet : la perte d'étanchéité et la variation de sa raideur au cours du temps. Ces deux fonctionnalités, qui constituent les indicateurs du vieillissement du composant, ont été reliées, dans un premier temps, à sa microstructure.

Le soufflet est formé d'un tri-couche nickel/cuivre/nickel obtenu par électrodéposition. Ce procédé d'élaboration conduit à l'obtention de matériaux nanocristallins aux comportements thermique, mécanique et chimique particuliers. Ceux-ci, évalués à l'état initial (à l'aide d'observations MEB, MET, EBSD, DRX et d'essais mécaniques et thermiques), servent de référence à l'évaluation du vieillissement. Les dépôts sont poreux, texturés (fibre parallèle à la direction d'électrodéposition) et sont constitués de colonies micrométriques de grains nanométriques très peu désorientés les uns par rapport aux autres. Le comportement thermo-chimique est atypique du fait du rapport surface de joints de grains sur volume élevé. Le comportement élastique est isotrope et *a priori* fortement affecté par la porosité. Le comportement plastique est de type ductile avec des limites élastique et à rupture, en contrainte, très élevées du fait de la taille de grains. En contrepartie, l'allongement à rupture est faible. Cette microstructure et l'environnement du soufflet permettent d'identifier un ensemble de phénomènes physiques primaires candidats au vieillissement. Ils sont regroupés en un ensemble de couplages multi-physiques très nombreux malgré la simplicité du système étudié. Seuls ceux supposés les plus importants ont été abordés au cours de la thèse.

Le premier mode de vieillissement étudié correspond à la perte d'étanchéité du soufflet suite à une fissuration par sollicitations mécaniques de fatigue. Un montage de fatigue spécifique adapté aux caractéristiques des soufflets, au critère de ruine (*i.e.*, perte d'étanchéité) et permettant de tester plusieurs composants à la fois a été développé au sein d'une machine de fatigue résonante standard. Les caractéristiques de ce montage ont été évaluées de diverses façons et sont en accord avec le cahier des charges de l'essai. L'amplitude de sollicitation minimale pour atteindre la limite d'endurance en étanchéité a été évaluée

à l'aide d'une mesure de l'élévation de température du composant suite à la dissipation générée par les mécanismes microscopiques qui mènent à la ruine du matériau. Les divers essais de fatigue ont permis, dans un premier temps, de mesurer une vitesse de propagation des fissures dans le nickel électrodéposé. L'évaluation du facteur d'intensité des contraintes en pointe de fissure à l'aide de calculs par éléments finis montre que la vitesse de propagation reste constante malgré l'augmentation de ce facteur. L'origine exacte de cette propagation atypique reste inconnue pour le moment même si des observations au MEB semblent montrer une corrélation entre celle-ci et la microstructure. Divers mécanismes sont envisagés comme, par exemple, une propagation contrôlée par un mécanisme d'oxydation [Boyce *et al.*, 2003; Rouyer *et al.*, 2003]. La détermination de cette vitesse de propagation a permis de montrer que la tenue à la fatigue des soufflets en étanchéité est principalement conditionnée par un mécanisme d'amorçage des fissures. Un diagramme de Woehler du nickel électrodéposé a été obtenu. Il permet d'identifier un modèle probabiliste d'amorçage des fissures basé sur celui de Weibull et une loi de Stromeyer. Ceci a permis de montrer que la tenue à la fatigue du nickel nanocristallin est similaire à celui du nickel massif. La modélisation nécessite néanmoins des essais complémentaires pour être affinée. La connaissance du spectre des sollicitations mécaniques réelles subies par le soufflet et la modélisation de sa tenue à la fatigue ébauchée dans le cadre de la thèse permettront d'estimer une probabilité de défaillance en fonction du temps par perte d'étanchéité.

Le second mode de vieillissement est lié à la présence du gradient de composition chimique entre les couches de nickel et de cuivre du soufflet. Elle conduit à une diffusion spécifique de par la microstructure nanocristalline des dépôts électrolytiques qu'il a fallu évaluer. Les échelles d'observation nous ont conduit à mettre au point une méthode spécifique de détermination des profils de diffusion par microsonde EDS au sein d'un MEB. Cette technique repose sur la prise en compte des différents mécanismes physiques mis en jeu au cours de la mesure dans le cas de deux matériaux ayant un numéro atomique proche. Elle conduit à mettre en place une méthode de déconvolution qui permet d'améliorer la résolution de l'analyse par sonde EDS d'un facteur 10 dans le meilleur des cas. Cette technique a été appliquée à divers couples de diffusion nickel/cuivre électrodéposés. Elle a permis de montrer que la diffusion intergranulaire est dominante sur un large domaine de température et qu'un couplage fort entre cristallisation et diffusion existe à partir de 300°C environ. Une technique d'homogénéisation auto-cohérente du comportement élastique local en accord avec le régime de diffusion intergranulaire a été choisie. Elle permet d'estimer l'évolution du comportement élastique du matériau à l'échelle des couches électrodéposés suite à l'interdiffusion du couple nickel/cuivre. Une deuxième homogénéisation de type composite stratifié en petites perturbations permet d'obtenir l'évolution de la raideur des soufflets au cours du temps suite au vieillissement par (inter)diffusion. Cette dernière homogénéisation simplifiée devrait être complétée et/ou validée par des calculs diffusion-mécanique par éléments finis en grandes transformations. L'ensemble de cette démarche "simplifiée" permet néanmoins de rendre compte à la fois d'une perte de raideur et de la dépendance de celle-ci avec l'épaisseur relative des couches de nickel et de cuivre. Mais les cinétiques de diffusion déterminées à températures relativement basses et extrapolées à l'ambiante ne permettent pas de rendre compte d'une variation de raideur aussi importante que celle observée en réalité. Un autre mécanisme de vieillissement, avec une cinétique plus rapide et/ou des effets plus importants, semble donc avoir lieu en parallèle à la diffusion.

---

L'autre mécanisme supposé constitue le troisième et dernier mode de vieillissement abordé au cours de la thèse. Il repose sur la croissance de grains des dépôts de nickel. L'occurrence de ce mécanisme a été évaluée à l'aide d'une mesure de la stabilité thermique des dépôts par DSC. Cette mesure, associée à des micrographies MEB, permet de montrer qu'une croissance de grains *a priori* anormale a lieu dès les basses températures. L'effet de cette croissance de grains sur le comportement mécanique se manifeste *via* au moins deux mécanismes. Le premier est dû à l'évolution de la texture du dépôt. Celle-ci conditionne principalement le comportement élastique des dépôts. Celui-ci a été évalué théoriquement à partir de la fonction de distribution des orientations issue de mesures EBSD à l'aide d'une homogénéisation élastique auto-cohérente développée par ailleurs [Daniel *et al.*, 2002; Daniel, 2003]. Ceci permet de montrer que toute évolution constatée du comportement élastique ne peut être due à la texture (d'un point de vue théorique). Le comportement élasto-plastique est mesuré à l'aide d'essais de nanoindentation instrumentés qui sont bien adaptés aux dimensions des dépôts au sein des soufflets. Une démarche expérimentale spécifique a été mise en place en se basant sur des techniques d'identification inverse développées dans la littérature. Une correction des effets de substrat sur la mesure est de plus effectuée. On observe une chute importante des propriétés plastiques et une augmentation du module d'élasticité au cours de la croissance de grains anormale. Le premier effet est dû à l'augmentation de la taille des grains et le second semble être associé à une diminution de la porosité des dépôts. L'ensemble des mesures permet de supposer que le mécanisme de croissance de grains anormale est dû à une coalescence des grains nanométriques au sein des colonies. La cinétique de ce mécanisme est approchée à l'aide de résultats issus de la littérature. Une modélisation du soufflet par éléments finis permet de montrer que l'effet conjugué de l'augmentation du module d'élasticité et de la diminution du comportement plastique conduit à une évolution de la raideur du soufflet contraire à ce qui est observé sur des soufflets vieillis à température ambiante si ces deux mécanismes ont la même cinétique. L'étude de ce mode de vieillissement nécessiterait des études complémentaires pour affiner et améliorer la modélisation des mécanismes et surtout des cinétiques de croissance de grains anormale et de diminution de la porosité et leurs effets sur la raideur des soufflets. Les techniques expérimentales nécessaires à cette étude ont été mises en place au cours de la thèse.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse reflète l'ampleur et la richesse des problèmes liés à toute étude (prédictive ou non) du vieillissement d'un système. Ils démontrent la nécessaire multidisciplinarité de l'approche aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. Il est important de remarquer que cette thèse s'attache essentiellement à l'effet direct des modes de vieillissement sur le comportement du composant et pas sur l'étude de phénomènes physiques inverses qui peuvent modifier, entre autres, les cinétiques de vieillissement. Celles-ci peuvent être ainsi perturbées par les couplages qui n'ont pas été abordés au cours de la thèse comme, par exemple celui qui existe entre le chargement mécanique et la diffusion, *i.e.*, l'effet Gorsky ou le pendant de l'effet Sorret pour les contraintes. Ceci nécessiterait la mise en place d'essais de diffusion sous contrainte dont la conception (difficile) a été ébauchée au cours de la thèse. La validation de la modélisation des cinétiques (extrapolation à l'ambiante de données obtenues à des températures nécessairement plus élevées, en tout cas dans le cadre d'une thèse) des modes de vieillissement abordés ici doit être plus approfondie. D'autres mécanismes de vieillissement sont envisageables. Le fluage semble être un bon candidat d'après la littérature

(tout particulièrement pour les matériaux nanocristallins). Les essais de nanoindentation ont néanmoins montré une faible tendance au fluage du nickel à l'état initial. L'obtention d'informations précises sur les sollicitations effectivement vues par le soufflet au cours de sa vie (*i.e.*, de l'ordre de vingt ans) est primordiale pour la poursuite de l'étude. Cette donnée (difficilement mesurable) permettrait une meilleure validation des modèles. Des analyses microstructurales minutieuses de soufflets ayant été vieillis à température ambiante et/ou ayant été réellement utilisés permettraient de faire le point sur la pertinence des mécanismes de vieillissement abordés ici et sur leur cinétique à température ambiante.

---

# Bibliographie

- Y. Adda et J. Philibert (1966). *La diffusion dans les solides*, volumes 1 et 2. Presses Universitaires de France, Paris, France.
- Y. Akinawa, K. Tanaka, H. Kimura et T. Ishikawa (2002). Fatigue crack propagation behavior in ultrafine-grained steel. Dans A.F. Blom, éditeur, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Fatigue Congress FATIGUE 2002 – Stockholm, Suède*, pages 473–480. EMAS, Cardley Heath, G.B.
- A. Almazouzi, M.P. Macht, V. Naundorf et G. Neumann (1996). Diffusion of iron and nickel in single-crystalline copper. *Physical Review B*, 54(2):857–863.
- O. Arnould (1999). *Identification des modes de vieillissement d'un assemblage en Ni/Cu*. Mémoire de DEA, Université Paris XIII.
- O. Arnould et F. Hild (2000). On the measurement by EDX of diffusion profiles of Ni/Cu assemblies. *Microscopy & Analysis*, 66:13–15 (European edition), 25–27 (Americas edition).
- O. Arnould et F. Hild (2002a). EPMA measurements of diffusion profiles on the submicrometre scale. *Mikrochimica Acta*, 139(1–4):3–10.
- O. Arnould et F. Hild (2002b). Long-term life of Ni/Cu bellows: effect of diffusion on thermomechanical properties. *Defect and Diffusion Forum*, 203–205:61–80.
- O. Arnould et F. Hild (2003). Specific effect and deconvolution in submicrometre EPMA: application to binary diffusion. *X-Ray Spectrometry*, 32(5):345–362.
- ASM (1961). *Metals Handbook – 8<sup>th</sup> edition*, volume 1. Metals Park, Ohio, E.U.A.
- H.J. August et J. Wernisch (1991). Calculation of the depth distribution function for continuous radiation. *Scanning*, 13:207–215.
- A.E. Austin et N.A. Richard (1961). Grain-boundary diffusion. *Journal of Applied Physics*, 32(8):1462–1471.
- M. Aziz (1997). Thermodynamics of diffusion under pressure and stress: Relation to point defect mechanism. *Applied Physics Letters*, 70(21):2810–2812.
- Y. Bade (1983a). Cuivrage. *Les Techniques de l'Ingénieur*, M 1605:1–8.
- Y. Bade (1983b). Nickelage. *Les Techniques de l'Ingénieur*, M 1610:1–14.
- N. Balandina, B. Bokstein, A. Peteline et A. Ostrovsky (1996). Stresses effect on grain boundary diffusion in thin films. Dans D.L. Beke et I.A. Szabó, éditeurs, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Diffusion and Stresses – Balatonfüred, Hongrie*, volume 129–130, pages 151–162. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- S.W. Banovic, K. Barmak et A.R. Marder (1998). Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from sulphamate bath. *Journal of Materials Science*, 33:639–645.

- G.I. Barenblatt (1987). *Dimensional Analysis*. Gordon & Breach Science, E.U.A.
- I. Barkshire, P. Karduck, W.P. Rehbach et S. Richter (2000). High-spatial-resolution low-energy electron beam X-Ray microanalysis. *Mikrochimica Acta*, 132(2-4):113-128.
- S. Basrour et L. Robert (2000). X-ray characterization of residual stresses in electroplated nickel used in LIGA technique. *Materials Science & Engineering*, A288:270-274.
- G.F. Bastin, H.J.M. Heijligers et van Loo F.J.J. (1986). A further improvement in the Gaussian  $\phi(\rho z)$  approach for matrix correction in quantitative electron probe microanalysis. *Scanning*, 8:45-67.
- G.F. Bastin, F.J.J. van Loo, P.J.C. Vosters et J.W.G.A. Vrolijk (1983). A correction procedure for characteristic fluorescence encountered in microprobe analysis near phase boundaries. *Scanning*, 5:172-183.
- C. Bathias et Bailon (1980). *La fatigue des matériaux et des structures*. Maloine, Paris, France.
- D.L. Beke (1996). Why diffusion and stresses? Dans D.L. Beke et I.A. Szabó, éditeurs, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Diffusion and Stresses – Balatonfüred, Hongrie*, volume 129-130, pages 9-30. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- I.V. Belova et G.E. Murch (2001). Analysis of the Hart equation in fine-grained material. Dans Y. Limoge et J.L. Bocquet, éditeurs, *International Conference on Diffusion in Materials DIMAT 2000 – Paris, France*, volume 194-199, pages 1223-1226. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- S. Benhenda (1987). *Étude, par microscopie électronique et par spectrométrie Auger, des revêtements protecteurs du cuivre (Au, Ni, Au/Ni et TiN)*. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille.
- D. Benoit, G. Brault, J.F. Bresse, F. Grillon, Maurice F., J.L. Pouchou et J. Ruste (1989). *Microanalyse par sonde électronique : aspects quantitatifs*. ANRT, Paris, France.
- J.M. Berthelot (1996). *Matériaux composites – Comportement mécanique et analyse des structures*. Masson, Paris, France.
- G. Bertolino, V. Doquet et M. Sauzay (2003). Simulation of stage I fatigue crack growth in a polycrystal through coupled FEM and discrete dislocation dynamics. Dans A. Varvani-Farahani et C.A. Brebbia, éditeurs, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Conference on Fatigue Damage of Materials – Toronto, Canada*, pages 399-408. WITPress, Boston, E.U.A.
- R. Billardon, J. Dufailly et J. Lemaitre (1987). A procedure based on Vicker's microhardness test to measure damage fields. Dans F.H. Wittmann, éditeur, *Transactions fo the 9<sup>th</sup> International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology – Lausanne, Suisse*, pages 367-373. A.A. Balkema, Rotterdam, Hollande.
- H.E. Bishop (1965). A Monte Carlo calculation of the scattering of electrons in copper. *Proceedings of the Physical Society*, 85:855-866.
- M.S. Bobji et S.K. Bsiwas (1999). Deconvolution of hardness from data obtained from nanoindentation of rough surface. *Journal of Materials Research*, 14(6):2259-2268.
- A.R. Boccaccini et Z. Fan (1997). A new approach for the Young's modulus-porosity correlation of ceramic materials. *Ceramics International*, 23:239-245.
- B.S. Bokstein, H.D. Bröse, L.I. Trusov et T.P. Khvostantseva (1995). Diffusion in nanocrystalline nickel. *NanoStructured Materials*, 6:873-876.

- 
- T. Boulanger, A. Chrysochoos, C. Mabru et A. Galtier (2004). Calorimetric analysis of dissipative and thermoelastic effects associated with the fatigue behavior of steels. *International Journal of Fatigue*, 26(4):221–229.
- B.L. Boyce (2003). Fatigue of LIGA nickel. Dans R. Rajeshuni et M.T. Danelle, éditeurs, *Proceedings of SPIE: Reliability, Testing and Characterization of MEMS/MOEMS II*, volume 4980, pages 175–182. SPIE (www.spie.org).
- B.L. Boyce, J.R. Michael et P.G. Kotula (2003). Fatigue of metallic microdevices and the role of fatigue-induced surface oxides. *Acta Materialia*, soumis, 11 pages.
- E.A. Brener et Temkin D.E. (2002). Theory of diffusion induced grain boundary migration: is transport along free surfaces important? *Acta Materialia*, 50:1707–1716.
- J.D. Brown et R.H. Packwood (1982). Quantitative electron probe microanalysis using Gaussian  $\phi(\rho z)$  curves. *X-Ray Spectrometry*, 11(4):187–193.
- J.L. Bucaille, S. Stauss, E. Felder et J. Michler (2003a). Determination of plastic properties of metals by instrumented indentation using different sharp indenters. *Acta Materialia*, 51:1663–1678.
- J.L. Bucaille, S. Stauss, P. Schwaller et J. Michler (2003b). A new technique to determine the elastoplastic properties of thin metallic films using sharp indenters. *Thin Solid Films*, à paraître, 7 pages.
- T.E. Buchheit, D.A. La Van, J.R. Michael, T.R. Christenson et S.D. Leith (2002). Microstructural and mechanical properties investigations of electrodeposited and annealed LIGA nickel structures. *Metallurgical and Materials Transactions*, 33A:539–554.
- J.W. Cahn et R.W. Balluffi (1979). On diffusional mass transport in polycrystals containing stationary or migrating grain boundaries. *Scripta Metallurgica*, 13(6):499–505.
- X. Cai et H. Bangert (1995). Hardness measurements of thin films-determining the critical ratio of depth to thickness using FEM. *Thin Solid Films*, 264:59–71.
- G. Cailletaud, E. Aeby-Gautier, Y. Berthaud, R. Billardon et D. Monceau (2002). *Problèmes multiphysiques: couplages de la mécanique avec métallurgie/thermique/diffusion/électricité – Formation IPSI, Paris, 19 au 22/03/2002*, volumes 1 et 2. IPSI, Paris, France.
- Y. Cao, F. Czerwinski et J.A. Szpunar (1999). Texture development during electrocrystallization of nickel. Dans J.A. Szpunar, éditeur, *Proceedings of the International Conference on Texture of Materials ICOTOM 12 – Montréal, Canada*, pages 1445–1449. NRC-CNRC Research Press, Ottawa, Canada.
- S. Carlsson et P.L. Larsson (2001a). On the determination of residual stresses and strain fields by sharp indentation testing. Part I: theoretical and numerical analysis. *Acta Materialia*, 49:2179–2191.
- S. Carlsson et P.L. Larsson (2001b). On the determination of residual stresses and strain fields by sharp indentation testing. Part II: experimental investigation. *Acta Materialia*, 49:2193–2203.
- R. Castaing (1951). *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique*. Thèse de doctorat, Université de Paris (Publication O.N.E.R.A. n° 55 – 1952).
- K.W. Chae, C.S. Hwang, D.Y. Kim et S.J. Cho (1996). Diffusion induced recrystallisation of TiC. *Acta Materialia*, 44(5):1793–1799.
-



- I. Chantier, V. Bobet, R. Billardon et F. Hild (2000). A probabilistic approach to predict the very high-cycle fatigue behaviour of spheroidal graphite cast iron structures. *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*, 23(2):173–180.
- I. Chantier-De Lima (2000). *Tolérance aux défauts initiaux et effet de surface : dimensionnement à la fatigue de pièces de fonderie*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan.
- Y. Charles (2002). *Identification d'un mode de vieillissement dans un assemblage céramique-métal*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan.
- Y.T. Cheng et C.M. Cheng (1998a). Further analysis of indentation loading curves: effect of tip rounding on mechanical property measurements. *Journal of Materials Research*, 13(4):1059–1064.
- Y.T. Cheng et C.M. Cheng (1998b). Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation. *Applied Physics Letters*, 73(5):614–616.
- Y.T. Cheng et C.M. Cheng (1999a). Can stress-strain relationships be obtained from indentation curves using conical and pyramidal indenters. *Journal of Materials Research*, 14(9):3493–3496.
- Y.T. Cheng et C.M. Cheng (1999b). Scaling relationships in conical indentation of elastic-perfectly plastic solids. *International Journal of Solids and Structures*, 36:1231–1243.
- Y.T. Cheng et C.M. Cheng (2000). What is indentation hardness? *Surface & Coatings Technology*, 133–134:417–424.
- H.S. Cho, K.J. Hemker, K. Lian, J. Goettert et G. Dirras (2003). Measured mechanical properties of LIGA Ni structures. *Sensors and Actuators*, A103:59–63.
- R.M. Christensen et K.H. Lo (1979). Solution for effective shear properties in three phase sphere and cylindrical models. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 27:315–330.
- R.M. Christensen et K.H. Lo (1986). Solution for effective shear properties in three phase sphere and cylindrical models (erratum). *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 34:639.
- J. Čížek, I. Procházka, M. Cieslar, I. Stulíková, F. Chmelík et R.K. Islamgaliev (2002). Positron-lifetime investigation of thermal stability of ultra-fine grained nickel. *Physica Status Solidi*, 191(2):391–408.
- J. Crank (1975). *The mathematics of diffusion – 2<sup>nd</sup> edition*. Clarendon Press, Oxford, G.B.
- B.D. Cullity (1978). *Elements of X-ray diffraction – 2<sup>nd</sup> edition*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, E.U.A.
- J. Cullum (1979). The effective choice of the smoothing norm in regularization. *Mathematics of Computation*, 33(145):149–170.
- F. Czerwinski, A. Zielinska-Lipiec et J.A. Szpunar (1999). Texture transformation in Ni electrodeposits applied for CD-Rom stampers. Dans J.A. Szpunar, éditeur, *Proceedings of the International Conference on Texture of Materials ICOTOM 12 – Montréal, Canada*, pages 1351–1356. NRC-CNRC Research Press, Ottawa, Canada.
- F. Dalla Torre, H. van Swygenhoven et M. Victoria (2002). Nanocrystalline electrodeposited Ni: microstructure and tensile properties. *Acta Materialia*, 50:3957–3970.
- L. Daniel (2003). *Modélisation multi-échelle du comportement magnéto-mécanique des matériaux ferromagnétiques texturés*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan.

- 
- L. Daniel, O. Hubert et R. Billardon (2002). Homogenisation of magneto-elastic behaviour: from the grain to the macro-scale. *Computational and Applied Mathematics*, soumis.
- M. Dao, K.J. Chollacoop, T.A. van Vliet, T.A. Venkatesh et S. Suresh (2001). Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation. *Acta Materialia*, 49:3899–3918.
- I. Daruka, I.A. Szabó, D.L. Beke, C.S. Cserháti, A. Kodentsov et F.J.J. Van Loo (1996). Diffusion-induced bending of thin sheet couples: theory and experiments in Ti–Zr system. *Acta Materialia*, 44(12):4981–4993.
- S.R. De Groot et P. Mazur (1984). *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover Publications, New York, E.U.A.
- P. Delobelle, H. Haddou et X. Feaugas (2002). Mise en évidence par la technique de nano-indentation de différents effets de microstructures dans le nickel mono et polycristallin. Dans *Actes du colloque MATERIAUX 2002*, 5 pages. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard ([www.ademe.fr/recherche/manifestations/materiaux\\_2002/MATERIAUX2002.HTM](http://www.ademe.fr/recherche/manifestations/materiaux_2002/MATERIAUX2002.HTM)).
- G. Demoment (1989). Image reconstruction and restoration: overview of common estimation structures and problems. *IEEE Transactions on Acoustics Speech and Signal Processing*, 37(12):2024–2036.
- G. Demoment, J. Idier, J.F. Giovannelli et A. Mohammad-Djafari (2001). Problèmes inverses en traitement du signal et de l'image. *Les Techniques de l'Ingénieur*, TE 5235:1–25.
- G.E. Dieter (1976). *Mechanical Metallurgy*. Mc Graw-Hill, New York, E.U.A.
- D.J. Dingley et M.N. Nowell (2003). The use of electron backscattered diffraction for the investigation of nano-crystalline materials and the move towards orientation imaging in the TEM. Dans X. Llovet, J.F. Almagro, R. Garcia-Roja et S.I. Molina Rubio, éditeurs, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis EMAS 2003 – Chiclinà de la Frontera, Espagne*, pages 227–239. EMAS ([www.emas.ac.uk](http://www.emas.ac.uk)).
- C. Doudard, S. Calloch, F. Hild, P. Cugy et A. Galtier (2003). A two-scale model taking into account the influence of prestrain for HCF life prediction of a dual-phase steel. Dans S.R. Bodner, D. Rittel et D. Sherman, éditeurs, *Proceedings of the International Conference on the Mechanical Behaviour of Materials ICM 9 – Genève, Suisse*, 6 pages. ICM ([acme.mece.ualberta.ca/icm/](http://acme.mece.ualberta.ca/icm/)).
- J. Dual (2003). Characterization of MEMS materials. Dans S.R. Bodner, D. Rittel et D. Sherman, éditeurs, *Proceedings of the International Conference on the Mechanical Behaviour of Materials ICM 9 – Genève, Suisse*, 10 pages. ICM ([acme.mece.ualberta.ca/icm/](http://acme.mece.ualberta.ca/icm/)).
- P. Duncumb (1960). Improved resolution with the X-Ray scanning microanalyser. Dans A. Engström, V.E. Cosslett et H.H. Pattee, éditeurs, *2<sup>nd</sup> International Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis*, pages 365–371. Elsevier, Amsterdam, Hollande.
- J. Duval, D. Langlois et L. Sénéchal (2001). Communications privées. *AER*.
- F. Ebrahimi et Z. Ahmed (2002). The effect of substrate on the microstructure and tensile properties of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Materials Characterization*, 49(5):373–379.
-

- F. Ebrahimi, G.R. Bourne, M.S. Kelly et T.E. Matthews (1999). Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition. *NanoStructured Materials*, 11(3):343–350.
- F. Ebrahimi, Q. Zhai et D. Kong (1998). Deformation and fracture of electrodeposited copper. *Scripta Materialia*, 39(3):315–321.
- A.A. Elmustafa et D.S. Stone (2003). Nanoindentation and the indentation size effect: kinetics of deformation and strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51:357–381.
- U. Erb (1995). Electrodeposited nanocrystals: synthesis, properties and industrial applications. *NanoStructured Materials*, 6:533–538.
- U. Erb, G. Palumbo, B. Szpunar et K.T. Aust (1997). Electrodeposited vs. consolidated nanocrystals: differences and similarities. *NanoStructured Materials*, 9:261–270.
- A.C. Fisher-Cripps (2000). A review of analysis methods for sub-micron indentation testing. *Vacuum*, 58:569–585.
- A.C. Fisher-Cripps (2003). Analysis of instrumented indentation test data for functionally graded materials. *Surface & Coatings Technology*, 168(2–3):136–141.
- N. Fortier, G. Demoment et Y. Goussard (1993). Comparison of GCV and ML methods of determining parameters in image restoration by regularization. *Journal of Visual Communication and Image Representation*, [Special Issue] 4:157–170.
- G.E. Fougere, L. Riester, M. Ferber, J.R. Weertman et R.W. Siegel (1995). Young's modulus of nanocrystalline Fe measured by nanoindentation. *Materials Science & Engineering*, A204:1–6.
- P. Franciosi, M. Berveiller et A. Zaoui (1980). Latent hardening in copper and aluminium single crystals. *Acta Metallurgica*, 28:273–283.
- D. François, A. Pineau et A. Zaoui (1995). *Comportement mécanique des matériaux*, volumes 1 et 2. Hermès, Paris, France.
- J. Friedel (1964). *Dislocations – 3<sup>d</sup> edition*. Pergamon Press – Elsevier, Oxford, G.B.
- T. Fritz, M. Griepentrog, W. Mokwa et U. Schnakenberg (2003). Determination of Young's modulus of electroplated nickel. *Electrochimica Acta*, 48:3029–3035.
- T. Fritz, W. Mokwa et U. Schnakenberg (2001). Material characterization of electroplated nickel structures for microsystem technology. *Electrochimica Acta*, 47:55–60.
- J. Ganguly, R.N. Bhattacharya et S. Chakraborty (1988). Convolution effect in the determination of compositional profiles and diffusion coefficients by microprobe step scans. *American Mineralogist*, 73:901–909.
- A.E. Giannakopoulos, T.C. Lindley et S. Suresh (1998). Aspects of equivalence between contact mechanics and fracture mechanics: theoretical connections and life-prediction methodology for fretting-fatigue. *Acta Materialia*, 46(9):2955–2968.
- A.E. Giannakopoulos et S. Suresh (1999). Determination of elasto-plastic properties by instrumented sharp indentation. *Scripta Materialia*, 40(10):1191–1198.
- W.L. Goffe, G.D. Ferrier et J. Rogers (1994). Global optimization of statistical functions with simulated annealing. *Journal of Econometrics*, 60:65–99.
- J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori et E. Lifshin (1981). *Electron-Beam-Specimen Interactions*. Plenum Press, New York, E.U.A.

- 
- W.S. Gorsky (1935). Theorie der elastischen Nachwirkung in ungeordneten Mischkristallen (Elastische Nachwirkung Zweiter Art). *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 8:457–471.
- A. Gouldstone, H.J. Koh, K.Y. Zeng, A.E. Giannakopoulos et S. Suresh (2000). Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films. *Acta Materialia*, 48:2277–2295.
- G.P. Grabovetskaya, I.V. Ratochka, Y.R. Kolobov et L.N. Puchkareva (1997). A comparative study of grain-boundary diffusion of copper in ultrafine-grained and coarse-grained nickel. *The Physics of Metals and Metallography*, 83(3):310–313.
- A.L. Greer (1996). Stress effects on the interdiffusion in amorphous multilayers. Dans D.L. Beke et I.A. Szabó, éditeurs, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Diffusion and Stresses – Balatonfüred, Hongrie*, volume 129–130, pages 163–180. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- F. Grillon et J. Philibert (2002). The legacy of Raimond Castaing. *Mikrochimica Acta*, 138(3–4):99–104.
- SF Gull et J. Skilling (1999). *Theory*. The Maximum Entropy Data Consultants ([www.maxent.co.uk/](http://www.maxent.co.uk/)).
- M.E. Gulliksson et P.A. Wedin (1999). Optimization tools for inverse problems using the nonlinear L-curve and A-curve. Dans *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Inverse Problems in Engineering: Theory and Practice – Port Ludlow, E.U.A.*, 6 pages. Site internet – [www.me.ua.edu/3icipe/fin3prog.htm](http://www.me.ua.edu/3icipe/fin3prog.htm).
- F. Güthoff, Y. Mishin et C. Herzig (1993). Self-diffusion along stationary and moving grain boundaries in alpha-Hf. *Zeitschrift für Metallkunde*, 84(8):584–591.
- E.O. Hall (1951). The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results. *Proceedings of the Physical Society of London*, B64:747–753.
- T. Hanlon, Y.N. Kwon et S. Suresh (2003). Grain size effect on the fatigue response of nanocrystalline metals. *Scripta Materialia*, 49:675–680.
- P. Hansen (1992). Analysis of discrete ill-posed problems by means of the L-curve. *SIAM Review*, 34(4):561–580.
- L.G. Harrison (1961). Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to alkali halides. *Transactions of the Faraday Society*, 57:1191–1199.
- M. Hasaka, T. Morimura, Y. Uchiyama, S.I. Kondo, T. Watanabe, K. Hisatsune et T. Furuse (1993). Diffusion of copper, aluminium and boron in nickel. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29:959–962.
- Z. Hashin (1962). The elastic moduli of heterogeneous materials. *ASME Journal of Applied Mechanics*, 29:143–150 (et 765–766).
- K.F.J. Heinrich (1981). *Electron Beam X-Ray Microanalysis*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, E.U.A.
- K.F.J. Heinrich, C.E. Fiori et R.L. Myklebust (1979). Relative transition probabilities for the X-Ray lines from the K level. *Journal of Applied Physics*, 50(9):5589–5591.
- K.J. Hemker et H. Last (2001). Microsample tensile testing of LIGA nickel for MEMS application. *Materials Science & Engineering*, A319–321:882–886.
- J. Henoc, F. Maurice et A. Zemskoff (1969). Phénomènes de fluorescence aux limites de phases. Dans G. Möllenstedt et K.H. Gaukler, éditeurs, *5<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*, pages 187–192. Springer, Berlin, Allemagne.
-

- H. Hertz (1896). On the contact of elastic solids. *Miscellaneous Paper – Macmillan, London, G.B.*, pages 146–162.
- F. Hild (1998). *Endommagement, rupture et changements d'échelle dans les matériaux hétérogènes*. Thèse d'habilitation à diriger des recherches, Université Paris VI.
- F. Hild, R. Billardon et A.S. Béranger (1996). Fatigue failure map of heterogeneous materials. *Mechanics of Materials*, 22:11–21.
- F. Hild, N. Périé et M. Coret (1999). *Mesure de champs de déplacement 2D par intercorrélation d'images : CORRELI<sup>2D</sup>*, rapport interne n°230. LMT Cachan.
- F. Hild, B. Raka, M. Baudequin, S. Roux et F. Cantelaube (2002). Multi-scale displacement field measurements of compressed mineral wool sample by digital image correlation. *Applied Optics – IP*, 41(32):6815–6828.
- C.D. Hodgman (1955). *Handbook of chemistry and physics – 37<sup>th</sup> edition*. Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, E.U.A.
- L. Höglund et J. Ågren (2001). Analysis of the Kirkendall effect, marker migration and pore formation. *Acta Materialia*, 49:1311–1317.
- F.J. Humphreys (1999). Determination of microtexture by EBSD at high spatial resolution in a FEGSEM. Dans J.A. Szpunar, éditeur, *Proceedings of the International Conference on Texture of Materials ICOTOM 12 – Montréal, Canada*, pages 75–79. NRC-CNRC Research Press, Ottawa, Canada.
- F.J. Humphreys et M. Matherly (1996). *Recrystallization and related annealing phenomena*. Pergamon Press – Elsevier, Oxford, G.B.
- J. Idier (1999). Regularization tools and model for image and signal reconstruction. Dans *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on Inverse Problems in Engineering: Theory and Practice – Port Ludlow, E.U.A.*, 7 pages. Site internet – [www.me.ua.edu/3icipe/fin3prog.htm](http://www.me.ua.edu/3icipe/fin3prog.htm).
- A. Ikushima (1959). Diffusion of nickel in single crystals of copper. *Journal of the Physical Society of Japan*, 14:1636.
- M.C. Iordache, S.H. Whang, Z. Jiao et Z.M. Wang (1999). Grain growth kinetics in nanostructured nickel. *NanoStructured Materials*, 11(8):1343–1349.
- S. Ishihara et A.J. Mc Evily (2002). An analysis of the rate of growth of small fatigue cracks. Dans A.F. Blom, éditeur, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Fatigue Congress FATIGUE 2002 – Stockholm, Suède*, pages 1981–1988. EMAS, Cardley Heath, G.B.
- T. Ishikawa, T. Fukui, H. Yajima, H. Kimura, Y. Akinawa et K. Tanaka (2003). Improvement of fatigue properties by ultrafine grained microstructure in steel plate. Dans M.R. Bache, P.A. Blackmore, J. Draper, J.H. Edwards, P. Roberts, et J.R. Yates, éditeurs, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference of the Engineering Integrity Society FATIGUE 2003 – Cambridge, G.B.*, 10 pages. Engineering Integrity Society, Sheffield, G.B.
- D. Jeulin (1998). Probabilistic models of structures. Dans G.N. Frantzisknos, éditeur, *PROBAMAT-21<sup>st</sup> Century: Probability and Materials*, pages 233–257. Kluwer Academic Publishers, Londres, G.B.
- B.C. Johnson, C.L. Bauer et A.G. Jordan (1986). Mechanism of interdiffusion in copper/nickel thin-film couples. *Journal of Applied Physics*, 59(4):1147–1155.
- D.C. Joy (1995). *Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis*. Oxford University Press, New York, E.U.A.

- 
- J. Jumel (2003). *Caractérisation des propriétés thermoélastiques microscopiques de composites carbone/carbone et de barrières thermiques*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan.
- J. Jumel, F. Taillade et Lepoutre F. (2003). Thermo-elastic properties characterization by photothermal microscopy. *The European Physical Journal – Applied Physics*, 23:217–225.
- S. Kaja, H.W. Pickering et W.R. Bitler (1986). Effect of pH on the microstructure of nickel electrodeposits: a TEM study. *Plating and Surface Finishing*, January:58–61.
- P. Kaszynski (1999). *Indentation cyclique et déformation progressive : étude expérimentale et simulation des contacts internes à des implants chirurgicaux*. Thèse de doctorat, École Normale Supérieure de Cachan.
- G.W.C. Kaye et T.H. Laby (1995). *Tables of physical and chemical constants – 16<sup>th</sup> edition*. Longman, Essex, G.B.
- P. Koblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot et H. Gleiter (1999). Structure of grain boundaries in nanocrystalline palladium by molecular dynamics simulation. *Scripta Materialia*, 41(6):631–636.
- R.J. Kendrick (1964). High-speed nickel plating from sulphamate solutions. Dans *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Electrodeposition and Metal Finishing*, volume 42, pages 235–245. International Society of Metal Finishing, Londres, G.B.
- H.S. Kim, Y. Estrin et M.B. Bush (2000). Plastic deformation behaviour of fine-grained materials. *Acta Materialia*, 48:493–504.
- B.K. Kim, H.T. Jeong et J.A. Szpunar (1999). Effect of heating rate on texture changes in nanocrystalline nickel during annealing. Dans J.A. Szpunar, éditeur, *Proceedings of the International Conference on Texture of Materials ICOTOM 12 – Montréal, Canada*, pages 1427–1432. NRC-CNRC Research Press, Ottawa, Canada.
- U. Klement, U. Erb, A.M. El-Sherik et K.T. Aust (1995). Thermal stability of nanocrystalline Ni. *Materials Science & Engineering*, A203:177–186.
- R. Klemm, E. Thiele, C. Holste, J. Eckert et N. Schell (2002). Thermal stability of grain structure and defects in submicrocrystalline and nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia*, 46:685–690.
- L. Klinger et E. Rabkin (1999). Beyond the Fisher model of grain boundary diffusion: effect of structural inhomogeneity in the bulk. *Acta Materialia*, 47(3):725–734.
- P. Klugkist, A.N. Aleshin, W. Lojkowski, L.S. Shvindlerman, W. Gust et E.J. Mittemeijer (2001). Pressure and orientation dependence of Zn diffusion along  $\langle 001 \rangle$  tilt grain boundaries in Al bicrystals. Dans Y. Limoge et J.L. Bocquet, éditeurs, *International Conference on Diffusion in Materials DIMAT 2000 – Paris, France*, volume 194–199, pages 1153–1160. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- C.C. Koch (1999). Bulk behavior of nanostructured materials. Dans R.W. Siegel, E. Hu et M.C. Roco, éditeurs, *Nanostructure Science and Technology – A Worldwide Study*, pages 93–111. National Science and Technology Council ([www.whitehouse.gov/WH/EOP/OSTP/NSTC](http://www.whitehouse.gov/WH/EOP/OSTP/NSTC)).
- C.C. Koch (2003). Ductility in nanostructured and ultra fine-grained materials: recent evidence for optimism. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 18(18):9–20.
-

- Y.R. Kolobov, G.P. Grabovetskaya, M.B. Ivanov, A.P. Zhilyaev et R.Z. Valiev (2001). Grain boundary diffusion characteristics of nanostructured nickel. *Scripta Materialia*, 44:873–878.
- Y.R. Kolobov, G.P. Grabovetskaya, I.V. Ratochka, E.V. Kabanova, E.V. Naidenkin, et T.C. Lowe (1996). Effect of grain-boundary diffusion fluxes of copper on the acceleration of creep in submicrocrystalline nickel. *Annales de Chimie Françaises*, 21:483–491.
- M. Köppers, Y. Mishin et C. Herzig (1994). Fast diffusion of cobalt along stationary and moving grain boundaries in niobium. *Acta Metallurgica et Materialia*, 48(8):2859–2868.
- C.E. Krill et R. Birringer (1998). Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile. *Philosophical Magazine A*, 77(3):621–640.
- K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton et P. Wang (2003). Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel. *Acta Materialia*, 51:387–405.
- F.C. Larché et J.W. Cahn (1978). Thermomechanical equilibrium of multiphase solids under stress. *Acta Metallurgica*, 26:1579–1589.
- F.C. Larché et J.W. Cahn (1985). The interactions of composition and stress in crystalline solids. *Acta Metallurgica*, 33(3):331–357.
- F.C. Larché et P.W. Voorhees (1996). Diffusion and stresses: basic thermodynamics. Dans D.L. Beke et I.A. Szabó, éditeurs, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Diffusion and Stresses – Balatonfüred, Hongrie*, volume 129–130, pages 31–36. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- F.C. Larché et J.W. Cahn (1982). The effect of self-stress on diffusion in solids. *Acta Metallurgica*, 30:1835–1845.
- P.L. Larsson, A.E. Giannakopoulos, E. Söderlund, D.J. Rowcliffe et R. Vestergaard (1996). Analysis of Berkovich indentation. *International Journal of Solids and Structures*, 33(2):221–248.
- L. Lawson, E.Y. Chen et M. Meshii (1999). Near-threshold fatigue: a review. *International Journal of Fatigue*, 21:S15–S34.
- J. Lemaitre et J.L. Chaboche (1996). *Mécanique des matériaux solides - 2<sup>e</sup> édition*. Dunod, Paris, France.
- J. Lemaitre et I. Doghri (1994). Damage90: a post-processor for crack initiation. *Computer Methods in Applied Mechanical Engineering*, 115:197–232.
- J. Lemaitre, J.P. Sermage et R. Desmorat (1999). A two-scale damage concept applied to fatigue. *International Journal of Fracture*, 97:67–81.
- F.H. Leroy et B. Passilly (2000). Une approche énergétique pour l'estimation d'un module d'Young par microindentation. Dans O. Allix, C. Cluzel et J. Lamon, éditeurs, *Proceedings des 12<sup>e</sup> Journées Nationales sur les Composites JNC 12 – Cachan, France*, 10 pages. AMAC ([www.amac-composites.asso.fr](http://www.amac-composites.asso.fr)).
- N. Lesch, A. Aretz, M. Pidun, S. Richter et P. Karduck (2000). Application of sputter-assisted EPMA to depth profile analysis. *Mikrochimica Acta*, 132(2–4):377–382.
- Z. Li, Y.T. Cheng, H.T. Yang et S. Chandrasekar (2002). On two indentation hardness definition. *Surface & Coatings Technology*, 154:124–130.
- H.Q. Li et F. Ebrahimi (2003). An investigation of thermal stability and microhardness of electrodeposited nanocrystalline nickel-21% iron alloys. *Acta Materialia*, 51:3905–3913.

- 
- C.S. Lin, P.C. Hsu, L. Chang et C.H. Chen (2001). Properties and microstructure of nickel electrodeposited from a sulfamate bath containing ammonium ions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31:925–933.
- X. Llovet, E. Valovirta et E. Heikinheimo (2000). Monte Carlo simulation of secondary fluorescence in small particles and at phase boundaries. *Mikrochimica Acta*, 132:205–212.
- C.C. Lo et D.E. Schuele (1975). Beam-diameter correction of X-Ray intensity profile over small diffusion zones. *Journal of Applied Physics*, 46(11):5004–5009.
- L. Lu, S.X. Li et K. Lu (2001). Abnormal strain rate effect on tensile behavior in nanocrystalline copper. *Scripta Materialia*, 45:1163–1169.
- M.P. Luong (1998). Fatigue limit evaluation using an infrared thermographic technique. *Mechanics of Materials*, 28:155–163.
- C.A. Macklitt (1958). Diffusion of iron, cobalt and nickel in single crystals of pure copper. *Physical Review*, 109(6):1964–1970.
- J. Malzbender (2003). Comment on hardness definitions. *Journal of the European Ceramics Society*, 23:1355–1359.
- D. Marquis (1979). *Modélisation et identification de l'écrouissage anisotrope des métaux*. Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université Paris VI.
- D. Marquis (1989). *Phénoménologie et thermodynamique : couplage entre thermoélasticité, plasticité, vieillissement et endommagement*. Thèse d'état, Université Paris VI.
- V. Marx et H. Balke (1997). A critical investigation of the unloading behavior of sharp indentation. *Acta Materialia*, 45(9):3791–3800.
- B. Masson (1966). *Etude comparée de l'influence de l'effet Kirkendall sur la porosité des couples de diffusion Cu–Ni en métaux massifs et sur celles des mélanges de poudres Cu–Ni au cours de leur frittage*. Thèse de doctorat, Université de Paris Sud - Orsay.
- F. Maurice, L. Meny et R. Tixier (1978). *Microranalyse et Microscopie électronique à balayage*. Les Éditions de la Physique, Les Ulis, France.
- F. Maurice, R. Seguin et J. Henoc (1966). Phénomènes de fluorescence dans les couples de diffusion. Dans R. Castaing, P. Deschamps et J. Philibert, éditeurs, *4<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*, pages 357–364. Hermann, Paris, France.
- F.A. Mc Clintock (1968). A criterion for ductile fracture by the growth of holes. *Journal of Applied Mechanics*, 35:363–371.
- S.X. Mc Fadden, A.P. Zhilyaev, R.S. Mishra et A.K. Mukherjee (2000). Observations of low-temperature superplasticity in electrodeposited ultrafine grained nickel. *Materials Letters*, 45:345–349.
- H. Mehrer (1996). The effect of pressure on diffusion. Dans D.L. Beke et I.A. Szabó, éditeurs, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Diffusion and Stresses – Balatonfüred, Hongrie*, volume 129–130, pages 57–74. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- R.A. Mirshams, C.H. Xiao, S.H. Whang et W.M. Yin (2001). R-curve characterization of the fracture toughness of nanocrystalline nickel thin sheets. *Materials science & Engineering*, A315:21–27.
- Y. Mishin et C. Herzig (1995). Diffusion in fine-grained materials: Theoretical aspects and experimental possibilities. *NanoStructured Materials*, 6:859–862.
-



- Y. Mishin, C. Herzig, J. Bernardini et W. Gust (1997). Grain boundary diffusion: Fundamental to recent developments. *International Materials Reviews*, 42(4):155–178.
- Y. Mishin et I.M. Razumovskii (1992). A model for diffusion along a moving grain boundary. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40:839–845.
- I. Mrani, J.-C. Bénet et G. Fras (1995). Transport of water in a biconstituent elastic medium. *Applied Mechanics Reviews*, 48(10):717–721.
- I. Mrani, J.-C. Bénet, G. Fras et Z. Zrikem (1997). Two dimensional simulation of dehydration of a highly deformable gel: moisture content, stress and strain fields. *Drying Technology*, 15(9):2165–2193.
- Y. Murakami (1981). *Stress intensity factors handbook - volumes 1 et 2*. Pergamon Press, Oxford, G.B.
- S. Nakahara (1988). Microscopic mechanism of the hydrogen effect on the ductility of electroless copper. *Acta Metallurgica*, 36(7):1669–1681.
- H. Natter, M. Schmelzer et R. Hempelmann (1997). Nanocrystalline nickel and nickel-copper alloys: Synthesis, characterization and thermal stability. *Journal of Materials Research*, 13(5):1186–1197.
- A.A. Nazarov (2000). Internal stress effect on grain-boundary diffusion in submicrocrystalline metals. *Philosophical Magazine Letters*, 80(4):221–227.
- W.D. Nix et H. Gao (1998). Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46(3):411–425.
- L'Observatoire Français des Techniques Avancées (2003). Vieillessement et Durabilité des Matériaux.
- W.C. Oliver et G.M. Pharr (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6):1564–1583.
- G. Opposits, S. Szabó, D.L. Beke, Z. Guba et I.A. Szabó (1998). Diffusion-induced bending of thin sheet diffusion couples. *Scripta Materialia*, 39(7):977–983.
- C. Oropeza, L. Kun et W. Wanjun (2003). Fracture toughness study on LIGA fabricated microstructures. Dans R. Rajeshuni et M.T. Danelle, éditeurs, *Proceedings of SPIE: Reliability, Testing and Characterization of MEMS/MOEMS II*, volume 4980, pages 183–191. SPIE.
- R.H. Packwood et J.D. Brown (1981). A Gaussian expression to describe  $\phi(\rho z)$  curves for quantitative electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrometry*, 10(3):138–146.
- J.M. Paik, Y.J. Park, M.S. Yoon, J.H. Lee et Y.C. Joo (2003). Anisotropy of grain boundary energies as cause of abnormal grain growth in electrodeposited copper films. *Scripta Materialia*, 48:683–688.
- N. Panich et Y. Sun (2003). Effect of penetration depth on indentation response of soft coatings on hard substrates: a finite element analysis. *Surface & Coatings Technology*.
- L.N. Paritskaya et V.V. Bogdanov (1996). Stress sensitive effect in diffusion zone. Dans D.L. Beke et I.A. Szabó, éditeurs, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Diffusion and Stresses – Balatonfüred, Hongrie*, volume 129–130, pages 79–94. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- Y.B. Park (1999). *Thermodynamic description of recrystallization phenomena*. Korean Committee of Thermodynamics and Phase Equilibria ([www.postech.ac.kr/cal-phad/thermo/news/ybpark.doc](http://www.postech.ac.kr/cal-phad/thermo/news/ybpark.doc)).

- 
- K. Pekala et M. Pekala (1995). Low temperature transport properties of nanocrystalline Cu, Fe, and Ni. *NanoStructured Materials*, 6:819–822.
- N.J. Petch (1953). The cleavage strength of polycrystals. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 174:25–28.
- A. Pfeiffer, C. Schiebl et J. Wernisch (1996). Continuous fluorescence correction in electron probe microanalysis applying an electron scattering model. *X-Ray Spectrometry*, 25:131–137.
- G.M. Pharr, W.C. Oliver et F.R. Brotzen (1992). On the generality of the relationship between contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *Journal of Materials Research*, 7(3):613–617.
- J. Philibert (1991). *Atom movements - diffusion and mass transport in solids*. Les Éditions de la Physique, Les Ulis, France.
- J. Philibert (1999). Influence des contraintes sur les processus de diffusion à l'état solide. Dans *Comptes rendus du Colloque National MECAMAT, Aussois, France*, pages 46–49. MECAMAT ([www.mecamat.asso.fr](http://www.mecamat.asso.fr)).
- P. Poupeau (1986). Diagrammes d'équilibres – alliages binaires. *Les Techniques de l'Ingénieur*, M1 I:70.
- W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling et B.P. Flannery (1992). *Numerical Recipes in Fortran – 2<sup>nd</sup> edition*. Cambridge University Press, Cambridge, G.B.
- S.I. Prokofjev (2001). Effect of diffusant segregation on the misorientation dependences of the characteristics of grain-boundary diffusion: Ni and Au in copper. Dans Y. Limoge et J.L. Bocquet, éditeurs, *International Conference on Diffusion in Materials DIMAT 2000 – Paris, France*, volume 194–199, pages 1141–1146. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- G.F. Quan (1997). Experimental study of hydrogen diffusion behaviors in stress fields. *Corrosion*, 53(2):99–102.
- E. Rabkin (1996). Grain boundary interdiffusion in the case of concentration-dependent grain boundary diffusion coefficient. *Interface Science*, 3:219–226.
- E. Rabkin, L. Klinger, T. Izyumova et V.N. Semenov (2000). Diffusion-induced grain boundary porosity in NiAl. *Scripta Materialia*, 42(11):1031–1037.
- S.J.B. Reed (1965). Characteristic fluorescence corrections in electron-probe microanalysis. *Britanic Journal of Applied Physics*, 16:913–926.
- S.J.B. Reed (1966). Spatial resolution in electron-probe microanalysis. Dans R. Castaing, P. Deschamps et J. Philibert, éditeurs, *4<sup>th</sup> International Conference on X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*, pages 339–349. Hermann, Paris, France.
- S.J.B. Reed (1993). *Electron Microprobe Analysis – 2<sup>nd</sup> edition*. Cambridge University Press, Cambridge, G.B.
- S.J.B. Reed et J.V.P. Long (1963). Electron-probe measurements near phase boundaries. Dans H.H. Pattee, V.E. Cosslett et A. Engström, éditeurs, *3<sup>rd</sup> International Conference on X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*, pages 317–327. Academic Press, New York, E.U.A.
- R.E. Reed-Hill et R. Abbaschian (1964). *Diffusion in substitutional solid solutions*. PWS-Kent Publishing Company, Boston, E.U.A.
- M. Reginatto et P. Goldhagen (1998). *MAXED, A Computer Code For the Deconvolution*
-

- of Multisphere Neutron Spectrometer Data Using the Maximum Entropy Method*. The Environmental Measurements Laboratory – Report 595.
- S. Richter et P. Karduck (2001). Developments in EPMA depth profiling using the dimple grinding techniques. Dans E. Heikinheimo, C.T. Walker et A. Armigliato, éditeurs, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis EMAS 2001 – Tampere, Finlande*, page 367. EMAS ([www.emas.ac.uk](http://www.emas.ac.uk)).
- S. Richter, N. Lesch et P. Karduck (1998). EPMA sputter depth profiling, part I: theory and evaluation. *Mikrochimica Acta*, [Supplement] 15:125–131.
- J. Riveros et G. Castellano (1993). Review of  $\phi(\rho z)$  curves in electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrometry*, 22:3–10.
- L. Robert (1997). *Etude des propriétés mécaniques du nickel utilisé dans la technologie LIGA. Réalisation d'un micropréhenseur*. Thèse de doctorat, Université de Franche Comté.
- E. Rouyer, F. Hild, Z. Andriambololona et J. Lamon (2003). Durabilité des céramiques et des verres. Dans *Vieillessement des matériaux métalliques*, pages 141–185. Observatoire Français des Techniques Avancées.
- J.C. Russ (1971). Energy dispersion X-Ray analysis on the scanning electron microscope. Dans *Symposium on Energy Dispersion X-Ray Analysis: X-Ray and Electron Probe Analysis – Toronto, Canada*, pages 154–179. ASTM, Philadelphie, E.U.A.
- K. Sadananda, R.L. Holtz et A.K. Vasudevan (2002). Non-propagating fatigue cracks. Dans A.F. Blom, éditeur, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Fatigue Congress FATIGUE 2002 – Stockholm, Suède*, pages 1187–1197. EMAS, Cardley Heath, G.B.
- J. Salauze (1950). *Traité de Galvanoplastie*. Dunod, Paris, France.
- P.G. Sanders, J.A. Eastman et J.R. Weertman (1997). Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Materialia*, 45(10):4019–4025.
- C. Sarrazin (1987). *Étude du mixage ionique dans un système à grande limite de solubilité : cas du Ni/Cu*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- J. Schiøtz, F.D. Di Tolla et K.W. Jacobsen (1998). Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature*, 391:561–563.
- J. Schlipf (1973). On the plastic deformation associated with the Kirkendall effect. *Acta Metallurgica*, 21:435–440.
- N. Schmitt, A. Burr, Y. Berthaud et J. Poirier (2002). Micromechanics applied to the thermal shock behavior of refractory ceramics. *Mechanics of Materials*, 34(11):727–745.
- R. Schwaiger, B. Moser, M. Dao, N. Chollacoop et S. Suresh (2003). Some critical experiments on the strain-rate sensitivity of nanocrystalline Ni. *Acta Materialia*, 51(17):5159–5172.
- T.D. Shen, C.C. Koch, T.Y. Tsui et G.M. Pharr (1995). On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni and Cu–Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. *Journal of Materials Research*, 10(11):2892–2896.
- P. Shrotriya, S.M. Allameh, J. Lou, T. Buchheit et W.O. Soboyejo (2003). On the measurement of the plasticity length scale parameter in LIGA nickel foils. *Mechanics of Materials*, 35:233–243.

- 
- A.D. Smigelskas et E.O. Kirkendall (1947). Zinc diffusion in alpha brass. *Transaction of the AIME*, 171:130–142.
- G.C. Smith, D. Park et O. Cochonneau (1995). Maximum entropy reconstruction of compositional depth profiles from electron probe microanalysis data. *Journal of Microscopy*, 178(1):48–55.
- I.N. Sneddon (1965). The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*, 3(1):47–57.
- J.M. Soro (1997). *Etude du vieillissement et de la fragilisation d'aciers inoxydables austenoferritiques. Mise en œuvre de l'essai de microindentation instrumentée*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.
- F. Spaepen (1996). Effect of stress on the driving force for interdiffusion in amorphous Si–Ge multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 156:407–410.
- R.M. Spriggs (1961). Expression for the effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, December:628–629.
- G.B. Stephenson (1986). Plastic strain and stress during interdiffusion. *Scripta Metallurgica*, 20:465–470.
- G.B. Stephenson (1988). Deformation during interdiffusion. *Acta Metallurgica*, 36(10):2663–2683.
- M.L. Sui et K. Lu (1995). Thermal expansion behavior of nanocrystalline Ni–P alloys for different grain sizes. *NanoStructured Materials*, 6:651–654.
- S. Suresh (1991). *Fatigue of materials*. Cambridge University Press, Cambridge, G.B.
- S. Suresh et A.E. Giannakopoulos (1998). A new method for estimating residual stresses by instrumented sharp indentation. *Acta Materialia*, 46(16):5755–5767.
- I.A. Szabó, I. Daruka et D.L. Beke (1996). Non-local effect of stress. Dans D.L. Beke et I.A. Szabó, éditeurs, *Proceedings of the 1<sup>st</sup> International Workshop on Diffusion and Stresses – Balatonfüred, Hongrie*, volume 129–130, pages 127–134. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- I.A. Szabó, G. Opposits et D.L. Beke (2001). Diffusion and stresses in multiphase solids. Dans Y. Limoge et J.L. Bocquet, éditeurs, *International Conference on Diffusion in Materials DIMAT 2000 – Paris, France*, volume 194–199, pages 1431–1436. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- I.A. Szabó, G. Opposits et D.L. Beke (2003). Stress in mutual diffusion. Dans B.S. Bokstein et B.B. Straumal, éditeurs, *International workshop on Diffusion, Segregation and Stresses DSS 2002 – Moscou, Russie*, volume 216–217, pages 13–18. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- D. Tabor (1951). *The hardness of metals*. Oxford University Press, Oxford, G.B.
- B. Tang et A.H.W. Ngan (2003). Characterization of viscoelasticity using nanoindentation. Dans S.R. Bodner, D. Rittel et D. Sherman, éditeurs, *Proceedings of the International Conference on the Mechanical Behaviour of Materials ICM 9 – Genève, Suisse*, 6 pages. ICM ([acme.mece.ualberta.ca/icm/](http://acme.mece.ualberta.ca/icm/)).
- D.E. Thomas et C.E. Birchenall (1952). Concentration dependence of diffusion coefficients in metallic solid solution. *Journal of Metals - Transactions AIME*, 194:867–873.
-

- A.M. Thompson, J.C. Brown, J.W. Kay et D.M. Titterton (1991). A study of methods of choosing the smoothing parameter in image restoration by regularization. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 13(4):326–339.
- (Lord Kelvin) W. Thomson (1853). On the thermo-elastic and thermo-magnetic properties of matter. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 20:261–283.
- (Lord Kelvin) W. Thomson (1878). On the thermo-elastic, thermo-magnetic and pyroelectric properties of matter. *Philosophical Magazine*, 5:4–27.
- M. Thuvander, M. Abraham, A. Cerezo et G.D.W. Smith (2001). Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline nickel and iron-nickel alloys. *Materials Science and Technology*, 17:961–970.
- S.P. Timoshenko (1978). *Résistance des matériaux*, volume 2. Dunod, Paris, France.
- Z. Tökei (1997). *Effet de la composition chimique et de l'ordre atomique sur la diffusion volumique et intergranulaire dans le cuivre et les composés  $Fe_3Al$  et  $FeCo$* . Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille.
- J. Trincavelli, G. Castellano et J.A. Riveros (1998). Model for the Bremsstrahlung spectrum in EPMA. application to standardless quantification. *X-Ray Spectrometry*, 27:81–86.
- G.O. Trønsdal et H. Sørum (1964). Interdiffusion in Cu–Ni, Co–Ni, and Co–Cu. *Physica Status Solidi*, 4:493–498.
- K. Tunvisut, E.P. Busso, N.P. O'Dowd et H.P. Brantner (2002). Determination of the mechanical properties of metallic thin films and substrates from indentation tests. *Philosophical Magazine*, A82:2013–2029.
- K. Tunvisut, N.P. O'Dowd et E.P. Busso (2001). Use of scaling functions to determine mechanical properties of thin coatings from microindentation tests. *International Journal of Solids and Structures*, 38:335–351.
- T. Turi et U. Erb (1995). Thermal expansion and heat capacity of porosity-free nanocrystalline materials. *Materials Science & Engineering*, A204:34–38.
- V. Tvergaard (1990). Material failure by void growth to coalescence. *Advances in Applied Mechanics*, 27:83–151.
- Ü Ugaste (2001). Concentration dependence of diffusion coefficients in binary metal systems: empirical relationships. Dans Y. Limoge et J.L. Bocquet, éditeurs, *International Conference on Diffusion in Materials DIMAT 2000 – Paris, France*, volume 194–199, pages 157–162. *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, Suisse.
- E. Valovirta, S. Erlach, X. Llovet et E. Heikinheimo (2001). EPMA of metal-metal diffusion couples at high temperature. Dans E. Heikinheimo, C.T. Walker et A. Armigliato, éditeurs, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis EMAS 2001 – Tampere, Finlande*, page 382. EMAS ([www.emas.ac.uk](http://www.emas.ac.uk)).
- M.J.H. van Dal, M.C.L.P. Pleumeekers, A.A. Kodentsov et F.J.J. van Loo (2000). Intrinsic diffusion and Kirkendall effect in Ni–Pd and Fe–Pd solid solutions. *Acta Materialia*, 48(2):385–396.
- P. van Houtte et L. De Buyser (1993). The influence of crystallographic texture on diffraction measurements of residual stress. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41(2):323–336.

- 
- S. van Petegem, F. Dalla Torre, D. Segers et H. van Swygenhoven (2003). Free volume in nanostructured Ni. *Scripta Materialia*, 48:17–22.
- H. van Swygenhoven, M. Spaczer et A. Caro (1999). Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: a comparison between Cu and Ni. *Acta Materialia*, 47(10):3117–3126.
- N. Vandewalle (2003). *Physique thermique: Variables thermodynamiques - Entropie - Potentiel chimique*. Site internet – [www.ulg.ac.be/grasp/cours/2cm/thermo.pdf](http://www.ulg.ac.be/grasp/cours/2cm/thermo.pdf).
- T.A. Venkatesh, K.J. van Vliet, A.E. Giannakopoulos et S. Suresh (2000). Determination of elasto-plastic properties by instrumented sharp indentation: guideline for property extraction. *Scripta Materialia*, 42:833–839.
- J.J. Vlassak et W.D. Nix (1994). Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 42(8):1223–1245.
- Y. Wang, M. Chen, F. Zhou et E. Ma (2002). High tensile ductility in a nanostructured metals. *Nature*, 419:912–914.
- N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust et U. Erb (1997a). Isokinetic analysis of nanocrystalline nickel electrodeposits upon annealing. *Acta Materialia*, 45(4):1655–1669.
- N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust et U. Erb (1997b). Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique. *Materials Science & Engineering*, A237:150–158.
- R.B. Waterhouse (1972). *Fretting corrosion*. Pergamon Press, Oxford, G.B.
- M.L. Weaver, M.E. Stevenson et R.C. Bradt (2003). Knoop microhardness anisotropy and the indentation size effect on the (100) of single NiAl. *Materials Science & Engineering*, A345:113–117.
- W. Weibull (1939). A statistical theory of the strength of materials. *The Royal Swedish Institute of Engineering Research*, 151.
- R. Weil (1987). Structure and properties of electrodeposits. *Plating and Surface Finishing*, December:70–75.
- B. Weiss et A. Hadrboletz (2002). Fatigue of micromaterials. Dans A.F. Blom, éditeur, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Fatigue Congress FATIGUE 2002 – Stockholm, Suède*, pages 2233–2244. EMAS, Cardley Heath, G.B.
- M. Winning, G. Gottstein et L.S. Shvindlerman (2001). Stress induced grain boundary motion. *Acta Materialia*, 49:211–219.
- D.B. Wittry (1958). Resolution of electron probe microanalyzers. *Journal of Applied Physics*, 29(11):1543–1548.
- S.D. Wu, Z.G. Wang, C.B. Jiang et G.Y. Li (2002). Recrystallization during cyclic deformation of ultrafine grained copper processed by ECAP. Dans A.F. Blom, éditeur, *Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Fatigue Congress FATIGUE 2002 – Stockholm, Suède*, pages 1569–1576. EMAS, Cardley Heath, G.B.
- Z. Xue, Y. Huang, K.C. Hwang et M. Li (2002). The influence of indenter tip radius on the micro-indentation hardness. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 124:371–379.
- Y. Yamamoto, S. Uemura et M. Kajihara (2001). Observations on diffusion-induced recrystallization in binary Ni/Cu diffusion couples annealed at an intermediate temperature. *Materials Science & Engineering*, A312:176–181.
-

- Y. Yamamoto, S. Uemura, K. Yoshida et M. Kajihara (2002). Kinetic features of diffusion induced recrystallization in the Cu(Ni) system at 873K. *Materials Science & Engineering*, A333:262–269.
- W.M. Yin, S.H. Whang, R. Mirshams et C.H. Xiao (2001). Creep behavior of nanocrystalline nickel at 290 and 373 K. *Materials Science & Engineering*, A301:18–22.
- R.D. Young, C.A. Rose et J.H. Starnes (2000). Nonlinear bulging factors for longitudinal and circumferential cracks in cylindrical shells subjected to combined loads. Dans *Proceedings of the 41<sup>st</sup> AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics and Materials Conference – Atlanta, E.U.A.*, volume 1514, page 15. NASA – American Institute of Aeronautics and Astronautics.
- S. Yukawa et M.J. Sinnott (1955). Grain boundary diffusion of nickel into copper. *Journal of Metals - Transactions AIME*, 203:996–1002.
- K. Zeng et C.H. Chiu (2001). An analysis of load-penetration curves from instrumented indentation. *Acta Materialia*, 49:3539–3551.
- T. Zhai, A.J. Wilkinson et J.W. Martin (2000). A crystallographic mechanism for fatigue crack propagation through grain boundaries. *Acta Materialia*, 48:4917–4927.
- T.Y. Zhang, W.H. Xu et M.H. Zhao (2004). The role of plastic deformation of rough surfaces in the size-dependent hardness. *Acta Materialia*, 52:57–68.
- M. Zhao, W.S. Slaughter, M. Li et S.X. Mao (2003). Material-length-scale-controlled nanoindentation size effects due to strain-gradient plasticity. *Acta Materialia*, 51:4461–4469.
- A.P. Zhilyaev, G.V. Nurislamova, S. Suriñach, M.D. Baró et T.G. Langdon (2002). Calorimetric measurements of grain growth in ultrafine-grained nickel. *Material Physics and Mechanics*, 5:1–10.
- Y. Zhou, U. Erb, K.T. Aust et G. Palumbo (2003). The effect of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P. *Scripta Materialia*, 48:825–830.

# Compléments à l'étude de la mesure des profils de diffusion par sonde EDS

## A.1 Effet géométrique d'une interface non-perpendiculaire

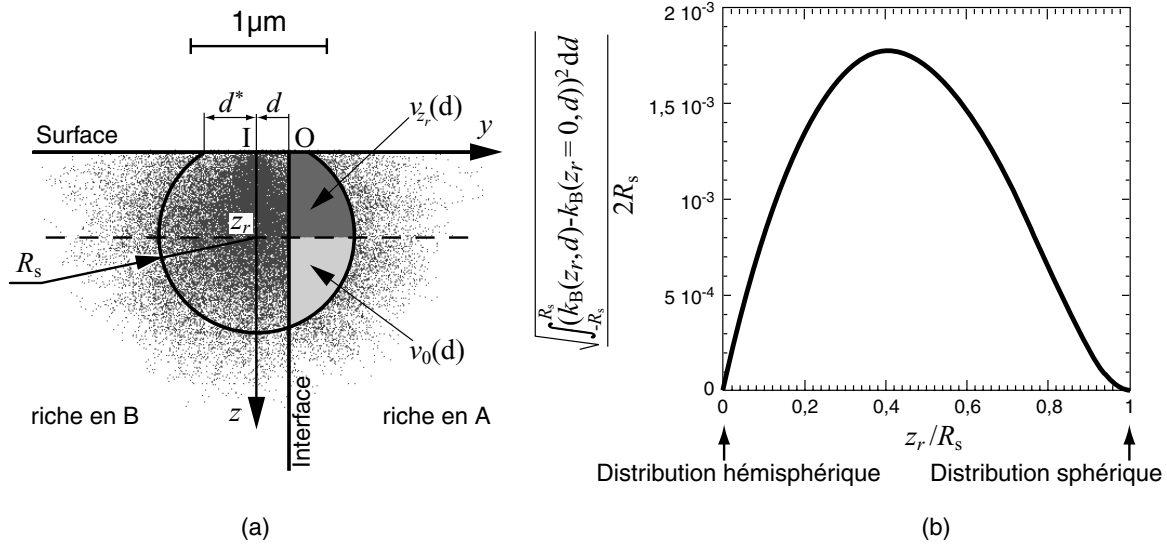
Dans toutes les parties du sous-chapitre 3.2, l'interface initiale du couple de diffusion est supposée perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Nous considérons dans cette partie de l'annexe l'effet purement géométrique qui découle d'une non perpendicularité de l'interface initiale en l'absence de toute diffusion. Une distribution très approchée et simplifiée est nécessaire pour cette étude analytique des effets géométriques.

### A.1.1 Distribution spatiale d'émission X simplifiée

Comme nous l'avons mentionné dans la partie 3.2.3, pour les matériaux concernés par cette étude, la propagation des électrons tend vers une diffusion isotrope à la profondeur  $z_r$ . La distribution tridimensionnelle de l'émission des rayons X peut donc être approchée par une sphère de rayons  $R_s$  centrée en  $z_r$  (figure A.1a). Cette distribution sera exclusivement utilisée dans le cas d'une interface sans diffusion, en négligeant l'effet de l'absorption, du numéro atomique (*i.e.*, dépendance de la distribution avec  $Z$  et donc  $W_B$ ). L'intensité relative  $k_B$  pour une interface perpendiculaire est, dans ces conditions, égale au rapport entre le volume de la sphère qui est dans la phase B et le volume total

$$k_B(d) = \begin{cases} 1 & \text{lorsque } d \leq -R_s, \\ 1 - 2\frac{v_0(d)}{V_{\text{tot}}} & \text{lorsque } -R_s < d \leq -d^*, \\ 1 - \frac{1}{V_{\text{tot}}} [v_{z_r}(d) + v_0(d)] & \text{lorsque } -d^* < d \leq d^*, \\ 2\frac{v_0(-d)}{V_{\text{tot}}} & \text{lorsque } d^* < d \leq R_s, \\ 0 & \text{lorsque } R_s < d, \end{cases} \quad (\text{A.1})$$





**Figure A.1** – a) Comparaison entre la simulation Monte Carlo [Joy, 1995] de la distribution spatiale de l'émission des rayons X pour du cuivre pur ( $E_0 = 25keV$ ) avec l'approximation sphérique (sphère de rayon  $R_s$  centrée en  $z_r$ ). Les surfaces grises correspondent aux différents termes utilisés dans l'équation (A.1). b) Racine carrée adimensionnée de l'erreur quadratique entre l'intensité relative simulée avec une distribution de l'émission des rayons X sphérique centrée en  $z_r$  (équation (A.1)) et celle obtenue avec une distribution hémisphérique (i.e.,  $z_r = 0$ , équation (A.4)) en fonction de la profondeur adimensionnée  $z_r/R_s$ .

avec  $d^* = \sqrt{R_s^2 - z_r^2}$ ,  $V_{\text{tot}} = \pi(2R_s - z_r)(R_s + z_r)^2/3$  le volume total qui est sous la surface et

$$v_{z_r}(d) = \int_0^{z_r} \left[ (R_s^2 - z^2) \cos^{-1} \left( -\frac{d}{\sqrt{R_s^2 - z^2}} \right) + d\sqrt{R_s^2 - z^2 - d^2} \right] dz, \quad (\text{A.2})$$

le volume de la sphère qui est dans la phase A pour une profondeur comprise entre  $z = 0$  et  $z = z_r$  (représentée par la surface gris foncé sur la figure A.1a), alors que

$$v_0(d) = \frac{\pi}{3}(d + R_s)^2 \left( R_s - \frac{d}{2} \right), \quad (\text{A.3})$$

décrit la partie hémisphérique (i.e., pour  $z > z_r$ ) qui est dans la phase A (représentée par la surface gris clair sur la figure A.1a). Cette description simplifiée reste encore difficile à manipuler analytiquement dans le cas d'une interface non perpendiculaire. Or, l'effet de la position du centre de l'hémisphère  $z_r$  sur l'intensité relative  $k$  est négligeable comme le montre la figure A.1b sur laquelle est tracée la racine carrée de l'erreur quadratique entre l'intensité relative  $k$  avec une distribution hémisphérique (correspondant à  $z_r = 0$  dans l'équation (A.1)) et celle correspondant à une distribution semi-sphérique (correspondant à  $0 < z_r \leq R_s$  dans l'équation (A.1)) en fonction de la profondeur adimensionnée  $z_r/R_s$ . L'erreur maximale n'excède pas 0,18%. La distribution sphérique (i.e.,  $z_r = r$ ) est de plus équivalente à la distribution hémisphérique (i.e.,  $z_r = 0$ ) dans le cas d'une interface

parfaitement perpendiculaire. Néanmoins, s'il est plus simple de considérer le cas sphérique pour traiter l'effet d'une interface non perpendiculaire, celui-ci ne permet d'obtenir que des profils de concentration apparente symétriques quelle que soit la désorientation de l'interface. Ceci est en contradiction avec les profils asymétriques observés expérimentalement (partie A.1.2). En conséquence, la distribution hémisphérique est retenue et l'équation (A.1) se réduit à

$$k_B(d) = \begin{cases} 1 & \text{si } d < -R_s, \\ 1 - \frac{3 v_0(d)}{2\pi R_s^3} & \text{si } |d| \leq R_s, \\ 0 & \text{si } R_s < d. \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Le rayon de l'hémisphère,  $R_s$ , peut être obtenu de la même façon que les paramètres des autres distributions latérales, *i.e.*, en ajustant l'intensité relative  $k$  obtenue avec l'équation (A.4) sur les mesures obtenues par EDS en traversant une interface parfaite. Un exemple est donné sur la figure A.2b de la partie suivante. Cette figure montre, de plus, la qualité de l'intensité relative  $k$  prédite par cette distribution malgré sa simplicité et les hypothèses retenues. Une valeur de  $R_s$  de  $0,56\mu\text{m}$  est obtenue dans le cas du cuivre avec  $E_0 = 25\text{keV}$ . Cette valeur est très proche de la résolution (spatiale) effective de la mesure (voir la partie 3.2.6.3). Elle est moins importante que celle de  $R_X$  (qui est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  dans le cas de la figure 3.2) puisque ce rayon représente la totalité du volume affecté par l'émission X alors que  $R_s$  représente une distribution constante donnant un  $k$  équivalent à celui obtenu avec des distributions plus réalistes comme  $\psi$  ou  $g_\sigma$  (partie 3.2.3).

### A.1.2 Effet d'asymétrie

Nous négligeons temporairement tous les effets d'absorption et de fluorescence et la distribution simplifiée hémisphérique seule est utilisée (voir la partie précédente et l'équation (A.4)). Soit  $\zeta$  l'angle (supposé positif) entre l'interface et la normale à la surface de l'échantillon (figure A.2a), l'intensité relative  $k_B$  s'écrit alors

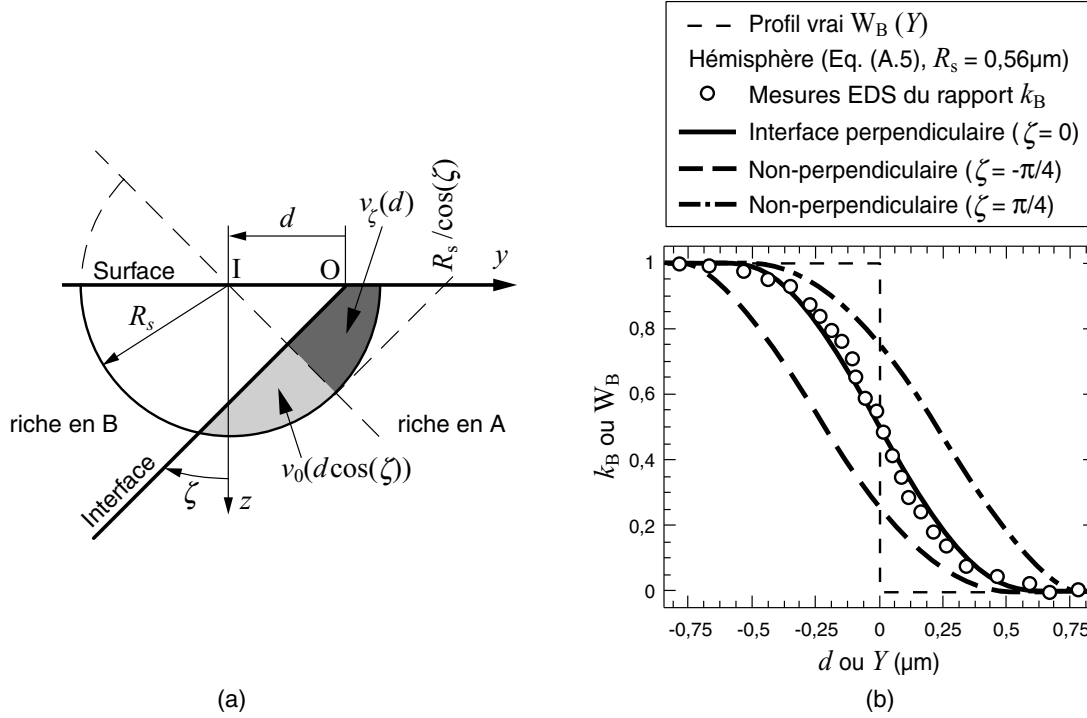
$$k_B(d) = \begin{cases} 1 & \text{pour } d < -R_s/\cos\zeta, \\ 1 - 2\frac{v_0(d\cos\zeta)}{V_{\text{tot}}} & \text{pour } -R_s/\cos\zeta \leq d < -R_s, \\ 1 - \frac{1}{V_{\text{tot}}} [v_0(d\cos\zeta) + v_\zeta(d)] & \text{pour } -R_s \leq d < R_s, \\ 0 & \text{pour } R_s < d, \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

avec  $V_{\text{tot}} = 2\pi R_s^3/3$  le volume total de l'hémisphère, et

$$v_\zeta(d) = \frac{2R_s^3}{3} \int_{\varphi=0}^{\zeta} \left( 1 - \left( \frac{d\cos\zeta}{r\cos\varphi} \right)^2 \right)^{3/2} d\varphi, \quad (\text{A.6})$$

représente le volume tronqué de l'hémisphère qui génère l'effet d'asymétrie (représentée par la surface gris foncé sur la figure A.2a) et  $v_0$  est le même volume que celui décrit dans l'équation (A.3) (représenté par la surface gris clair sur la figure A.2a). Un exemple

d'intensité relative  $k$  prédite par l'équation (A.5) est donné sur la figure A.2b pour deux angles de désorientation. Ces courbes sont comparées à celle obtenue pour une interface perpendiculaire.



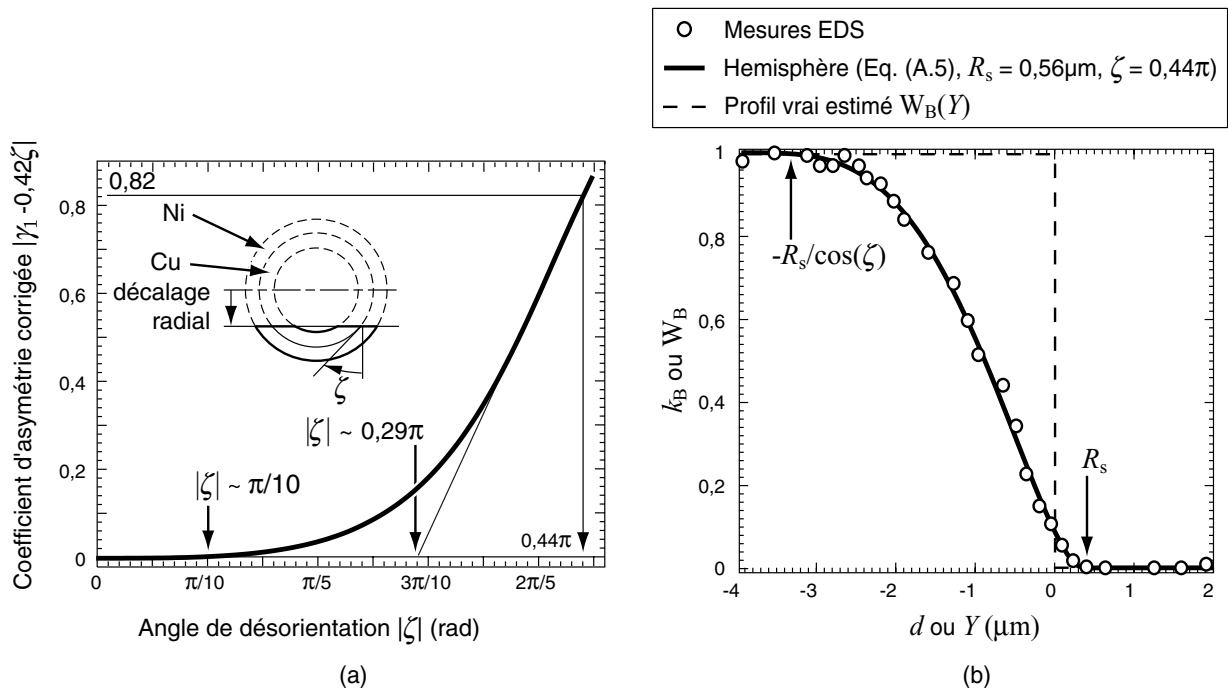
**Figure A.2** – a) Distribution d'émission X simplifiée (figure A.1) lors de la traversée d'une interface non perpendiculaire à la surface de l'échantillon.  $\zeta$  est positif et  $d$  négatif sur cette figure. Les surfaces grisées représentent les différents termes de l'équation (A.5). b) Détermination du rayon  $R_s$  de la distribution d'émission X simplifiée hémisphérique par ajustement de la courbe obtenue avec l'équation (A.4) sur les points mesurés par EDS en traversant l'interface parfaite d'un couple Ni(A)/Cu(B) (voir la figure 3.2,  $E_0 \approx 25 \text{keV}$ ,  $\delta \approx 8\pi/9$ ,  $\theta \approx 29^\circ$ ). Effet d'asymétrie (équation (A.5)) sur la courbe de mesures pour une interface parfaite désorientée d'un angle  $\zeta$ .

Un paramètre intéressant pour étudier ces profils de concentration apparents est leur coefficient d'asymétrie,  $\gamma_1$ , qui rend compte de la dissymétrie de  $k_B(d)$  à cause de l'orientation de l'interface. Ce coefficient peut être obtenu à partir de la dérivée de  $k_B(d)$  par rapport à  $d$

$$\gamma_1 = \int_{-R_s/\cos\zeta}^{R_s} \frac{(d - \bar{d})^3}{\mathcal{V}^{3/2}} \frac{\partial k_B(d)}{\partial d} dd, \quad (\text{A.7})$$

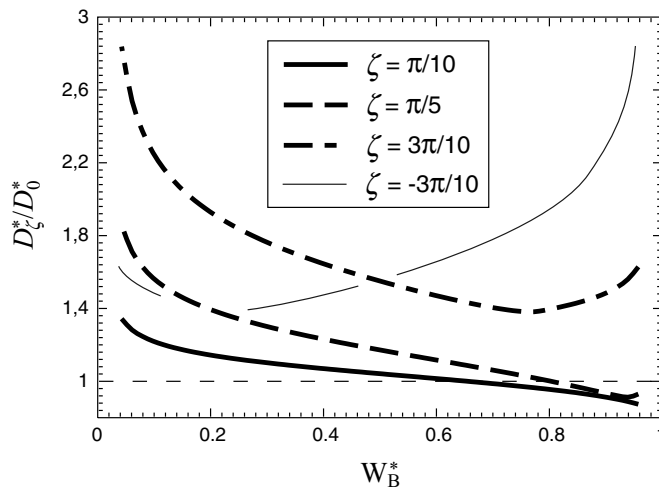
avec  $\bar{d}$  et  $\mathcal{V}$  qui sont respectivement la moyenne et la variance de la distribution  $\partial k_B(d)/\partial d$ . La figure A.3a représente l'évolution de ce coefficient d'asymétrie corrigé,  $\gamma_1 - 0,42\zeta$ , avec le défaut de perpendicularité,  $\zeta$ . Cette figure permet de montrer combien il est difficile de détecter l'asymétrie pour une valeur de  $\zeta$  inférieure ou égale à  $\pi/10$  (soit une asymétrie de 0,13). L'utilisation du coefficient d'asymétrie pour détecter une interface non perpendiculaire a été validée avec le profil de concentration apparent du cuivre mesuré sur la partie tubulaire (voir le schéma dans la figure A.3a) d'un soufflet récent (*i.e.*, sans

diffusion). La découpe radiale suivie de polissages successifs de celui-ci permet d'obtenir différents décalages de la surface par rapport à l'axe du soufflet. A chaque décalage correspond une désorientation de l'interface par rapport à la surface. L'interface reste, de plus, plane à l'échelle du micromètre grâce aux dimensions du soufflet utilisé (*i.e.*, rayon de quelques millimètres). La désorientation (locale) de l'interface est estimée en utilisant la faible profondeur de champ d'un microscope optique (*i.e.*, de l'ordre de  $0,3\mu\text{m}$  pour un objectif utilisé dans l'air avec une ouverture numérique de 0,9 et un grossissement de 100) et le mécanisme micrométrique de focalisation qui permet de mesurer le déplacement vertical du porte échantillon (graduations de  $2\mu\text{m}$ ). L'angle de désorientation est mesuré à l'intérieur du tube et non à l'interface ; ce qui entraîne une erreur négligeable puisque le rapport entre l'épaisseur et le rayon du soufflet est faible (de l'ordre de  $10^{-2}$ ). Une erreur de  $1^\circ$  sur l'orientation de l'interface est ainsi commise mais elle est inférieure à l'erreur induite par la mesure (profondeur de champ de l'optique et précision du déplacement de la platine du microscope) qui est d'environ  $5^\circ$ . Enfin, l'ordre de grandeur de l'angle de désorientation peut être vérifié en comparant le rayon apparent de l'interface avec le rayon réel du soufflet. La mesure par EDS conduit à une mesure moyenne de l'angle de désorientation sur une profondeur de  $1\mu\text{m}$  pour du nickel ou du cuivre avec  $E_0 \sim 25\text{keV}$ .



**Figure A.3** – a) Évolution du coefficient d'asymétrie corrigé  $|\gamma_1 - 0,42\zeta|$  (équation (A.7)) avec l'angle de désorientation  $|\zeta|$ . Schéma de la partie tubulaire des soufflets utilisée (pour une seule interface Ni/Cu) pour déterminer l'angle de désorientation ( $\sim 0,44\pi$ ) à partir de la valeur du coefficient d'asymétrie (0,82). b) Mesures EDS de l'intensité relative  $k_B$  sur le couple en Ni(A)/Cu(B) des soufflets avec une interface non perpendiculaire ( $\zeta \approx 0,4\pi$  mesuré par des moyens optiques). Comparaison avec la courbe simulée par l'équation (A.5) pour  $\zeta \approx 0,44\pi$  obtenu à partir de la valeur du coefficient d'asymétrie. Seule une partie des points de mesure est représentée pour la clarté de la figure (nombre total : 54). ( $E_0 \approx 25\text{keV}$ ,  $\delta = \pi/2$ ,  $\theta \approx 29^\circ$ ).

L'évolution de l'intensité relative  $k_B$  obtenue dans un cas extrême (estimation optique de la désorientation :  $\zeta = 0,4\pi \pm 0,1 \approx 70 \pm 5^\circ$ ) est reportée sur la figure A.3b. La dérivée moyenne sur 3 points de mesure de cette courbe permet de déterminer la valeur de l'asymétrie avec l'équation (A.7) ( $\gamma_1 = 0,244$  pour l'exemple de la figure A.3b). La figure A.3a permet de passer de cette valeur à celle de l'angle de désorientation (soit  $\zeta \approx 0,44\pi \approx 80^\circ$ ) qui est vérifiée en comparant la courbe correspondante (équation (A.5)) avec les points de mesure (figure A.3b). La mesure EDS de l'angle est supérieure de 14% à la mesure optique. Cette différence est acceptable vu la simplicité de la distribution d'émission X utilisée, les hypothèses faites (*e.g.*, interface parfaitement plane ou absorption négligée) et la valeur importante de l'angle de désorientation.



**Figure A.4** – Dépendance du coefficient d'interdiffusion apparent,  $D_\zeta^*$ , avec la concentration due à la désorientation de l'interface en l'absence de diffusion.  $D_0^*$  représente le coefficient de diffusion apparent obtenu avec la courbe de l'intensité relative  $k$  brute lors de la traversée d'une interface parfaite avec la distribution hémisphérique de l'émission X.

Ce défaut de désorientation étant négligé dans toutes les autres parties, il est intéressant d'analyser l'effet de cette asymétrie sur les coefficients d'interdiffusion bruts (*i.e.*, l'intensité relative  $k$  mesurée est confondue avec la fraction massique  $W$ ). La figure A.4 représente l'évolution du rapport entre le coefficient d'interdiffusion *apparent*,  $D_\zeta^*$ , pour une interface désorientée d'un angle  $\zeta$  et celui obtenu pour une interface parfaite perpendiculaire,  $D_0^*$ , en fonction de la concentration apparente  $W_B^*$  qui est égale au rapport  $k_B$ . Ces coefficients d'interdiffusion ont été obtenus en appliquant la méthode de Boltzmann-Matano (équation (3.45), [Philibert, 1991]) à la courbe  $k(d)$  prédite avec l'équation (A.5). Il est important de se rappeler que cette méthode n'est pas très adaptée aux concentrations extrêmes (*i.e.*, quand  $W_B \rightarrow 0$  ou  $W_B \rightarrow 1$ , ce qui correspond ici à  $k_B \rightarrow 0$  ou  $k_B \rightarrow 1$ ). La méthode de Hall est préférable dans ce cas [Philibert, 1991]. L'asymétrie de la courbe de concentration apparente due à la désorientation de l'interface se traduit par un coefficient d'interdiffusion apparent qui évolue avec la concentration apparente. Les tendances sont même similaires à ce qui est généralement obtenu pour un couple de diffusion Ni(A)/Cu(B) (voir la partie 3.3) lorsque  $\zeta$  est négatif. Un comportement inverse est obtenu lorsque  $\zeta$  est positif. Ces tendances sont inversées lorsque  $|\zeta|$  est supérieur à environ  $0,3\pi$ . Dans ce cas l'évolution de l'asymétrie du profil de concentration apparent

avec  $\zeta$  s'inverse (figure A.3a).

Ces effets d'asymétrie liés à la désorientation de l'interface  $\zeta$  ne sont pas facilement maîtrisables lorsqu'aucune diffusion n'a eu lieu. L'apparition de la diffusion rendrait le problème encore plus difficile. En conséquence,  $\zeta$  doit être le plus proche de 0 lors de la mesure des coefficients de diffusion. Cette disposition géométrique est vérifiée avant toutes les mesures effectuées dans le chapitre 3.

## A.2 Analyse simplifiée de l'effet de moyenne

Cette partie a pour but de démontrer la relation simplifiée entre le coefficient d'interdiffusion apparent,  $D^*$ , et le coefficient réel,  $D$ , due à l'effet de moyenne. Cette relation avait déjà été démontrée différemment et avec d'autres hypothèses [Lo *et al.*, 1975; Ganguly *et al.*, 1988]. Nous nous basons ici sur une démonstration reposant sur l'utilisation de la transformée de Fourier. L'avantage de cette méthode est qu'elle est équivalente à celle utilisée pour résoudre les équations de la diffusion avec la transformée de Laplace [Crank, 1975; Philibert, 1991]. L'étude s'effectue dans les conditions géométriques idéales, *i.e.*, l'angle entre le spectromètre et le gradient de concentration,  $\delta$ , est égal à  $\pi/2$  et l'interface entre les deux éléments du couple de diffusion parfaitement perpendiculaire à la surface,  $\zeta = 0$ . Dans le cas d'un coefficient d'interdiffusion,  $D$ , indépendant de la concentration pour un couple de diffusion binaire à une température  $T$  et un temps d'essais  $t$ , le profil de fraction massique pour l'espèce  $X$ ,  $W_X(Y,t)$ , peut s'écrire à l'aide de la transformée de Fourier  $\mathbf{F}$  de l'équation de diffusion (loi de Fick et conservation de la masse [Philibert, 1991])

$$\begin{cases} \frac{\partial W_X}{\partial t} & = D \frac{\partial^2 W_X}{\partial Y^2}, \\ W_X(Y,t=0) & = W_X^0(Y), \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

soit

$$W_X(Y,t) = \mathbf{F}^{-1} [\mathbf{F} (W_X^0(Y)) \exp(-\omega^2 D t)]. \quad (\text{A.9})$$

Si le profil de concentration initial est une fonction de Heaviside en  $Y = 0$  (*i.e.*, couple binaire B/A séparé par une interface parfaite avant toute diffusion), l'équation (A.9) s'écrit

$$W_A(Y,t) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{Y}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (\text{A.10})$$

Le profil de concentration apparent est égal à l'intensité relative  $k$  (*i.e.*,  $k_X(d) = I_X(d)/I_{(X)}$ , voir les équations (3.1), (3.8) et (3.9) de la partie 3.2.2) qui se réduit à l'équation

$$k_X(d) = \frac{\int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=0}^{\infty} W_X(y+d) g_\sigma(y) \phi(z) \exp\left(-\mu_X^{\text{AB}} \rho_{\text{AB}} \frac{z}{\sin \theta}\right) dy dz}{\int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=0}^{\infty} g_\sigma(y) \phi(z) \exp\left(-\mu_X^X \rho_X \frac{z}{\sin \theta}\right) dy dz}, \quad (\text{A.11})$$

si le rayonnement de fluorescence est négligé (voir la partie 3.2.5) et en utilisant la distribution latérale approchée,  $g_\sigma$ , pour l'émission X (voir les équations (3.10) et (3.19) de la

partie 3.2.3). Les intégrations suivant  $y$  et  $z$  peuvent être séparées sous l'hypothèse que  $\mu_X^{\text{AB}} \rho_{\text{AB}} \sim \mu_X^{\text{X}} \rho_X$ , quel que soit  $W_X$  (qui est une hypothèse plus forte que de simplement négliger l'absorption). L'intégration suivant  $z$  du numérateur se simplifie alors avec celle du dénominateur. L'équation (A.11) s'écrit

$$k_X(d) = \frac{\int_{y=-\infty}^{\infty} W_X(y+d) g_\sigma(y) dy}{\int_{y=-\infty}^{\infty} g_\sigma(y) dy} = \int_{y=-\infty}^{\infty} W_X(y+d) g_\sigma(y) dy, \quad (\text{A.12})$$

car l'une des contraintes sur la distribution latérale est  $\int_{y=-\infty}^{\infty} g_\sigma(y) dy = 1$  (équation (3.11) de la partie 3.2.3). Cette dernière équation permet de montrer que  $k_X(d)$  est égal au produit de convolution entre le profil de concentration et la distribution latérale de l'émission X. L'utilisation de la distribution gaussienne,  $g_\sigma$  (équation (3.19) de la partie 3.2.3), et de la transformée de Fourier permet de simplifier cette expression

$$\begin{aligned} k_X(d) &= \int_{y=-\infty}^{\infty} W_X(y+d) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right) dy, \\ &= \int_{Y=-\infty}^{\infty} W_X(Y) \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(Y-d)^2}{2\sigma^2}\right) dY, \\ &= \mathbf{F}^{-1} \left[ \mathbf{F}(W_X(Y)) \exp\left(-\frac{\omega^2 \sigma^2}{2}\right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

La transformée de Fourier de  $W_X(y,t)$  donnée dans l'équation (A.9) permet de réécrire l'équation (A.13) sous la forme

$$\begin{aligned} k_X(d) &= \mathbf{F}^{-1} \left[ \mathbf{F}(W_X^0(Y)) \exp(-\omega^2 D t) \exp\left(-\frac{\omega^2 \sigma^2}{2}\right) \right], \\ &= \mathbf{F}^{-1} \left[ \mathbf{F}(W_X^0(Y)) \exp(-\omega^2 D^* t) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

avec

$$D^* = D + \sigma^2/2t. \quad (\text{A.15})$$

L'équation (A.14) est à comparer avec l'équation (A.9). Elle conduit à une expression similaire à l'équation (A.10) pour le profil d'intensité relative  $k_X(d)$  qui correspond au profil de diffusion *apparent*, *i.e.*, en l'absence de déconvolution, avec un coefficient  $D^*$  indépendant de la concentration

$$k_X(d) = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{d}{2\sqrt{D^* t}} \right) \right]. \quad (\text{A.16})$$

L'équation (A.15) décrit simplement l'effet de moyenne dû à la distribution latérale de l'émission X caractéristique sous les hypothèses de coefficients de diffusion indépendants de la concentration, de distribution latérale gaussienne et de coefficients d'absorption massique tels que  $\mu_X^{\text{AB}} \rho_{\text{AB}} \sim \mu_X^{\text{X}} \rho_X$ . Cette équation permet de plus d'identifier  $\sigma$  lorsqu'il n'y a eu aucune diffusion dans un couple séparé par une interface parfaite avec la mesure de l'intensité relative de B (pas de fluorescence, partie 3.2.5) et  $|\delta| \geq \pi/2$  (partie 3.2.4) comme le décrit l'équation (3.20) de la partie 3.2.3.

## A.3 Analyse numérique de la déconvolution

Cette partie a pour objectif d'apporter des compléments techniques à l'étude de la déconvolution effectuée dans la partie 3.2.6.

### A.3.1 Expression de la matrice de transfert $\mathbf{H}$

La matrice de transfert du second ordre  $\underline{\mathbf{H}}$  utilisée pour calculer l'intensité relative  $k$  à partir du profil de concentration  $W$  est définie par

$$k_X^i = \sum_{j=1}^N H_X^{ij}(\underline{W}_X) W_X^j. \quad (\text{A.17})$$

Elle consiste en des valeurs discrètes de la distribution spatiale de l'émission  $X$  corrigée de l'effet d'absorption. Ce développement est limité au cas  $\delta = \pi/2$  avec la fonction de distribution en profondeur  $\phi(z)$  de Packwood *et al.* [1981] et Brown *et al.* [1982] et la distribution latérale approchée  $g_\sigma(y)$  (voir la partie 3.2.3). L'équation (A.17) s'exprime initialement (équations (3.1), (3.8) et (3.9))

$$\begin{aligned} k_X^i &= k_X(d = y_i) = \frac{I_X(y_i)}{I_{(X)}}, \\ &= \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=0}^{\infty} W_X(y + y_i) \frac{g_\sigma(y) \phi(z) \exp\left(-\mu_X^{\text{AB}} \rho_{\text{AB}} \frac{z}{\sin \theta}\right)}{I'_{(X)}} dy dz, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

avec

$$I'_{(X)} = \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{z=0}^{\infty} g_\sigma(y) \phi(z) \exp\left(-\mu_X^X \rho_X \frac{z}{\sin \theta}\right) dy dz, \quad (\text{A.19})$$

qui correspond à l'intensité mesurée par le spectromètre pour un matériau pur et divisée par le paramètre  $\Delta_I$  (contenant l'angle solide et l'efficacité du détecteur et d'autres facteurs, voir la partie 3.2.2).  $W_X$  est discrétisée en une fonction constante par morceaux, *i.e.*,  $W_X(y) = W_X^i$  pour  $y_i - \Delta_{i-1}/2 \leq y < y_i + \Delta_i/2$  avec  $\Delta_i = y_{i+1} - y_i$ . Ce profil de concentration est de plus supposé constant pour  $-\infty < y < y_1$  et  $y_N < y < +\infty$  (voir la figure A.5). Les intégrations dans les équations précédentes peuvent alors être remplacées par des sous-intégrations sur chaque intervalle  $[y_i - \Delta_{i-1}/2, y_i + \Delta_i/2]$ . Le changement de variable  $\eta = y + y_i$  entraîne

$$k_X^i = \frac{\pi \sigma}{2\sqrt{2} \alpha \rho_X I'_{(X)}} \sum_j W_X^j \underbrace{[\gamma \mathcal{G}(\mu_1^j) - (\gamma - \phi_0) \mathcal{G}(\mu_2^j)]}_{\text{intégration par rapport à } z} \overbrace{\left[\text{erf}\left(\frac{y}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right]_{y_1^{i,j}}^{y_2^{i,j}}}_{\text{intégration par rapport à } \eta}, \quad (\text{A.20})$$

avec  $\mathcal{G}(\xi) = \exp(\xi^2) \text{erf}(\xi)$ , et



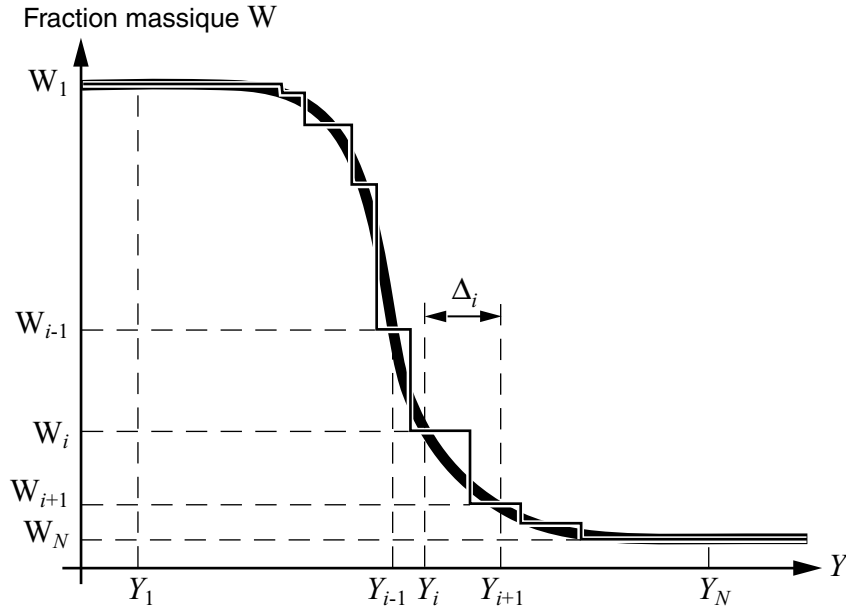


Figure A.5 – Profil de concentration typique et sa discrétisation spatiale.

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^j = \frac{(\mu\rho)_X^j}{2\alpha\rho_X\sin\theta}, \\ \mu_2^j = \frac{\beta\rho_X\sin\theta + (\mu\rho)_X^j}{2\alpha\rho_X\sin\theta}, \\ y_1^{i,j} = y_j - y_i - \frac{\Delta_{j-1}}{2}, \\ y_2^{i,j} = y_j - y_i + \frac{\Delta_j}{2}, \end{array} \right. \quad (\text{A.21})$$

avec (voir les équations (3.5) et (3.6) de la partie 3.2.2)

$$(\mu\rho)_X^j = \left( W_X^j \mu_X^j + (1 - W_X^j) \mu_X^{\bar{j}} \right) \left( W_X^j \rho_X^{-1} + (1 - W_X^j) \rho_X^{-1} \right)^{-1}. \quad (\text{A.22})$$

La sommation dans l'équation (A.20) n'est pas satisfaite pour  $j = 1$  et  $j = N$  car le terme de droite (*i.e.*, intégration par rapport à  $\eta$ ) doit être remplacé par

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{y_1 - y_i + \Delta_1/2}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad \text{lorsque } j = 1, \\ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{y_N - y_i + \Delta_{N-1}/2}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad \text{lorsque } j = N, \end{array} \right. \quad (\text{A.23})$$

puisque  $\Delta_0$  et  $\Delta_N$  sont supposés infinis (figure A.5). Finalement, les composantes de la matrice de transfert s'écrivent

$$H^{ij} = \Xi_j \cdot \begin{cases} \operatorname{erf}\left(\frac{y_2^{i,j}}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{y_1^{i,j}}{\sqrt{2}\sigma}\right) & \text{si } 2 \leq j \leq N-1, \\ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{y_1 - y_i + \Delta_1/2}{\sqrt{2}\sigma}\right) & \text{si } j = 1, \\ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{y_N - y_i + \Delta_{N-1}/2}{\sqrt{2}\sigma}\right) & \text{si } j = N, \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

avec

$$\Xi_j = \frac{\pi\sigma}{2\sqrt{2}\alpha\rho_X\Gamma'_{(X)}} [\gamma\mathcal{G}(\mu_1^j) - (\gamma - \phi_0)\mathcal{G}(\mu_2^j)].$$

### A.3.2 Paramètres de la minimisation par recuit simulé

Les paramètres de minimisation consignés dans le tableau A.1 du recuit simulé ont été optimisés itérativement pour le cas de la figure 3.8.

**Tableau A.1** – Exemple de jeu de paramètres utilisé pour le recuit simulé déterminé à l'aide du problème de déconvolution de la figure 3.8. Voir [Goffe *et al.*, 1994] pour une description des paramètres ainsi qu'une méthode pratique pour trouver les meilleurs valeurs de ceux-ci.

Paramètre	Description	Valeur
$\Delta\varepsilon$	Critère de convergence	$10^{-4}$
$T_0$	Température initiale	10
$r_T$	Facteur d'ajustement de la température	0,85
$N_T$	Nombre d'itération de la boucle $N_S$ avant ajustement de la température	10
$N_S$	Nombre d'itération sur le calcul de la fonction avant ajustement de $V_i$	10
$N_\varepsilon$	Nombre de fois où la fonction est inférieure au critère de convergence avant arrêt	4
$C_i$	Facteur d'ajustement de l'amplitude (contrôle la rapidité d'ajustement de $V_i$ )	2 ( $i = 1, N$ )
$V_i$	Amplitude initiale de recherche pour la fraction massique	0,5 ( $i = 1, N$ )

### A.3.3 Analyse de sensibilité de la déconvolution

Une analyse de sensibilité aux valeurs du paramètre de régularisation  $\lambda$  et du seuil sur les dérivées secondes  $s$  a été effectuée dans le cas traité sur les figures 3.8 et 3.9. Les résultats sont reportés dans les tableaux de A.2. Soit

$$\mathcal{E}^2(\lambda, s) = \sum_{i=1}^N \left( \hat{W}_B^i(\lambda, s) - W_B^i \right)^2, \quad (\text{A.25})$$

l'erreur (absolue) au sens des moindres carrés de déconvolution du profil de fraction massique.  $W_B^i$  est la fraction massique réelle au point  $d_i$  et  $\hat{W}_B^i(\lambda, s)$  celle obtenue par déconvolution pour le couple  $(\lambda, s)$ . Le tableau A.2 contient le rapport entre cette erreur pour tout couple  $(\lambda, s)$  et celle pour les valeurs supposées optimales de ce couple, *i.e.*, valeur du paramètre de régularisation obtenue par la méthode GCV (équations (3.40)) et du seuil de dérivées secondes avec l'équation (3.44). Dans la première partie du tableau A.2, la sensibilité à  $\lambda$  des deux fonctionnelles de déconvolution  $L_2$  et  $L_{20}$  est équivalente et relativement faible dans le cas de la figure 3.8. Cette similitude peut s'expliquer par la faible sensibilité à  $s$  de la déconvolution  $L_{20}$  dans ce cas qui ne comporte pas de discontinuités (voir le comportement asymptotique de  $\mathcal{E}^2$  avec  $s$  pour  $s > s_{\text{opt}}$ , équation (3.44)). La déconvolution n'est pas nécessaire dans ce cas comme on peut le voir par la qualité quasi-identique des différentes déconvolutions sur la figure 3.8a. Les méthodes utilisées pour déterminer  $\lambda$  et  $s$  sont donc dans ce cas, *i.e.*, lorsque le problème à résoudre n'atteint pas la limite de la résolution de la déconvolution, valables puisque les deux méthodes de déconvolution n'y sont pas vraiment sensibles.

**Tableau A.2** – Analyse de sensibilité des méthodes de déconvolution  $L_2$  et  $L_{20}$  au paramètre de régularisation  $\lambda$  et au seuil pour les dérivées secondes  $s$  dans le cas des problèmes des figures 3.8 (lorsque seul  $m_B$  est utilisé) et 3.9 (avec  $m_A$  et  $m_B$ ).  $\lambda_{\text{GCV}}$  représente la valeur obtenue avec la méthode de Validation Croisée (GCV, équation (3.40)) [Fortier *et al.*, 1993; Demoment *et al.*, 2001] et  $s_{\text{opt}} = 2D^*t/(\sigma^2 \min_i \Delta_i)$  (équation (3.44)).  $\mathcal{E}^2(\lambda, s)$  est l'erreur moyenne au sens des moindres carrés entre la courbe de fraction massique réelle et celle obtenue par déconvolution pour tout couple  $(\lambda, s)$  (équation (A.25)) avec  $\mathcal{E}_{\text{ref}}^2 = \mathcal{E}^2(\lambda_{\text{GCV}}, s_{\text{opt}})$ .

Figure 3.8

$\lambda/\lambda_{\text{GCV}}$	1/16	1/8	1/4	1/2	1	2	4	8	16
$\mathcal{E}^2(\lambda, s_{\text{opt}})/\mathcal{E}_{\text{ref}}^2$ $L_{20}$	1.6	1.38	1.2	1.075	1	0.974	1.04	1.16	1.63
$\mathcal{E}^2(\lambda)/\mathcal{E}_{\text{ref}}^2$ $L_2$	1.44	1.24	1.1	1.02	1	1.04	1.13	1.31	1.63
$s/s_{\text{opt}}$	1/16	1/8	1/4	1/2	1	2	4	8	16
$\mathcal{E}^2(\lambda_{\text{GCV}}, s)/\mathcal{E}_{\text{ref}}^2$ $L_{20}$	1.023	1.015	1.011	1.005	1	0.99	0.99	0.99	0.99

Figure 3.9

$\lambda/\lambda_{\text{GCV}}$	1/100	1/8	1/4	1/2	1	2	4	8	100
$\mathcal{E}^2(\lambda, s_{\text{opt}})/\mathcal{E}_{\text{ref}}^2$ $L_{20}$	3.8	0.9	0.92	0.96	1	1.02	1.04	1.05	21.4
$s/s_{\text{opt}}$	1/16	1/8	1/4	1/2	1	2	4	8	16
$\mathcal{E}^2(\lambda_{\text{GCV}}, s)/\mathcal{E}_{\text{ref}}^2$ $L_{20}$	3.6	3.34	1.17	1.16	1	1.46	1.56	1.59	1.6

La sensibilité de la déconvolution  $L_{20}$  (utilisant à la fois  $m_A$  et  $m_B$ ) à  $\lambda$  et  $s$  dans le cas limite de la figure 3.9 est consignée dans la deuxième partie du tableau A.2. Dans ce cas, une dépendance importante à  $s$  est constatée. Les valeurs atteignent rapidement un plateau aussi bien pour  $s > s_{\text{opt}}$  que pour  $s < s_{\text{opt}}$ . Cela pourrait provenir de l'expression de la fonctionnelle de régularisation (équation (3.42)) et du fait que le rapport  $\sqrt{2Dt}/\sigma$  est proche de la résolution de la méthode (figure 3.7). Lorsque  $s$  est trop grand, la courbe déconvoluée est trop douce ou contient, au contraire, trop de discontinuités quand  $s$  est

trop petit. Enfin, la sensibilité au paramètre de régularisation  $\lambda$  n'est pas trop importante mais la valeur obtenue avec la méthode GCV ne semble pas optimale car des valeurs plus faibles permettent d'obtenir des erreurs légèrement plus faibles.



---

## Annexe B

# Coefficients pour l'homogénéisation autocoherente à trois phases

Le coefficient de cisaillement effectif déterminé dans la partie 3.4 repose sur l'équation (3.53) dont l'expression des coefficients s'écrit dans notre cas [Christensen *et al.*, 1979, 1986]

$$\begin{aligned} C_1 = & 8(4 - 5\nu_{\text{gb}}) \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) \eta_1 f_{\text{v}}^{10/3} - 2 \left[ 63\eta_2 \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) + 2\eta_1\eta_3 \right] f_{\text{v}}^{7/3} \\ & + 252 \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) \eta_2 f_{\text{v}}^{5/3} - 50 \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) (7 - 12\nu_{\text{gb}} + 8\nu_{\text{gb}}^2) \eta_2 f_{\text{v}} \\ & + 4(7 - 10\nu_{\text{gb}}) \eta_2 \eta_3, \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

$$\begin{aligned} C_2 = & -4(1 - 5\nu_{\text{gb}}) \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) \eta_1 f_{\text{v}}^{10/3} + 4 \left[ 63\eta_2 \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) + 2\eta_1\eta_3 \right] f_{\text{v}}^{7/3} \\ & - 504 \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) \eta_2 f_{\text{v}}^{5/3} + 150\nu_{\text{gb}} \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) (3 - \nu_{\text{gb}}) \eta_2 f_{\text{v}} \\ & - 3(7 - 15\nu_{\text{gb}}) \eta_2 \eta_3, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$$\begin{aligned} C_3 = & -4(7 - 5\nu_{\text{gb}}) \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) \eta_1 f_{\text{v}}^{10/3} - 2 \left[ 63\eta_2 \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) + 2\eta_1\eta_3 \right] f_{\text{v}}^{7/3} \\ & + 252 \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) \eta_2 f_{\text{v}}^{5/3} + 25 \left( \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} - 1 \right) (\nu_{\text{gb}}^2 - 7) \eta_2 f_{\text{v}} \\ & - (7 + 5\nu_{\text{gb}}) \eta_2 \eta_3, \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

avec

$$\eta_1 = \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} (7 + 5\nu_{\text{v}})(7 - 10\nu_{\text{gb}}) - (7 - 10\nu_{\text{v}})(7 + 5\nu_{\text{gb}}), \quad (\text{B.4})$$

$$\eta_2 = \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} (7 + 5\nu_{\text{v}}) + 4(7 - 10\nu_{\text{v}}), \quad (\text{B.5})$$

$$\eta_3 = \frac{\mu_{\text{v}}}{\mu_{\text{gb}}} (8 - 10\nu_{\text{gb}}) + (7 - 5\nu_{\text{gb}}). \quad (\text{B.6})$$



---

## Annexe C

# Fonctions adimensionnelles pour l'indentification inverse en indentation

L'identification inverse des paramètres du comportement élasto-plastique (*i.e.*,  $E^*$ ,  $\sigma_{0,033}$  et  $n$ ) des dépôts à partir des courbes d'indentation repose sur l'utilisation de fonctions adimensionnelles dont l'expression est, suivant Dao *et al.* [2001],

$$\begin{aligned} \Pi_1 \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}} \right) &= -1,131 \left[ \ln \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}} \right) \right]^3 + 13,635 \left[ \ln \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}} \right) \right]^2 \\ &\quad - 30,594 \left[ \ln \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}} \right) \right] + 29,267, \end{aligned} \quad (\text{C.1})$$

$$\begin{aligned} \Pi_3 \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}}, n \right) &= (0,0101n^2 + 0,0017639n - 0,0040837) \left[ \ln \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}} \right) \right]^3 \\ &\quad + (0,14386n^2 + 0,018153n - 0,088198) \left[ \ln \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}} \right) \right]^2 \\ &\quad + (0,59505n^2 + 0,034074n - 0,65417) \left[ \ln \left( \frac{E^*}{\sigma_{0,033}} \right) \right] \\ &\quad + (0,5818n^2 - 0,088460n - 0,67290), \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

$$\begin{aligned} \Pi_5 \left( \frac{h_p}{h_{\max}} \right) &= 1,61217 \left[ 1,13111 - 1,74756^{-1,49291(h_p/h_{\max})^{2,535334}} \right. \\ &\quad \left. - 0,075187 \left( \frac{h_p}{h_{\max}} \right)^{1,135826} \right], \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

avec  $\Pi_5 = W_p / (W_p + W_e)$ .





## Résumé

L'étude porte sur le vieillissement prédictif de systèmes mécaniques permettant de garantir la fiabilité de ceux-ci pendant leur durée de vie. Elle s'appuie sur un sujet réel : le comportement sur plusieurs dizaines d'années d'un soufflet composé d'un sandwich Ni/Cu/Ni obtenu par électrodéposition. Deux processus de dégradation ont été identifiés pour ce composant : la perte d'étanchéité et la variation de raideur. L'évolution de ces propriétés au cours du temps est analysée à l'aide de couplages multi-physiques entre le comportement thermo-mécanique et la tenue à la fatigue du nickel, l'interdiffusion du couple ni/cu et la croissance de grains anormale du nickel. Ceux-ci sont caractérisés expérimentalement à l'aide de moyens adaptés ou spécialement développés. Des études numériques et analytiques permettent de conclure sur la pertinence des modes de vieillissement.

Mots clés : vieillissement, nickel/cuivre, électrodéposition, couplages multi-physiques, interdiffusion, cristallisation, fatigue.

## Summary

The study deals with ageing modes of mechanical devices. It allows for the characterization of their long-term life reliability. It is based on the behavior during several decades of electrodeposited Ni/Cu/Ni layered bellows. Two degradation processes are identified for these components : namely, airtightness and stiffness variations. Changes of these properties during ageing are analyzed via multi-physics couplings between the thermo-mechanical and fatigue behavior of the nickel layers, the interdiffusion of the ni/cu couple and the nickel abnormal grain growth. They are experimentally characterised using adapted or specially developed techniques. Numerical and analytical studies allow for concluding on the relevance of the identified ageing modes.

Keywords : ageing, nickel/copper, electrodeposits, multi-physics couplings, interdiffusion, cristallization, fatigue.