



HAL
open science

Influence de films fonctionnels sur les propriétés élastiques des substrats associés : application au système Ni/NiO

Matthieu Tatat

► **To cite this version:**

Matthieu Tatat. Influence de films fonctionnels sur les propriétés élastiques des substrats associés : application au système Ni/NiO. Matériaux. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2012. Français. NNT : 2012ESMA0024 . tel-00785259

HAL Id: tel-00785259

<https://theses.hal.science/tel-00785259v1>

Submitted on 5 Feb 2013

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.

THESE

pour l'obtention du Grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale :
Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique.

Secteur de Recherche :
Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces.

Présentée par :

Matthieu TATAT

Influence de films fonctionnels sur les propriétés élastiques des substrats associés : application au système Ni/NiO

Directeur de thèse : Christophe Coupeau
Co-encadrant : Xavier Milhet

Soutenue le 14 décembre 2012

devant la Commission d'Examen

-JURY-

M. O. HUBERT	Professeur, ENS, LMT, Cachan	Président
M. R. SCHALLER	Professeur, EPFL, Lausanne (Suisse)	Rapporteur
M. B. VIGUIER	Professeur, ENSIACET, CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur
M. J.-L. GROSSEAU-POUSSARD	Maître de Conférences, Université de La Rochelle, LaSIE	Examineur
M. C. COUPEAU	Professeur, Université de Poitiers, Institut P'	Examineur
M. X. MILHET	Maître de Conférences, Université de Poitiers, Institut P'	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'Institut P' grâce à une bourse BDI CNRS cofinancée par la région Poitou-Charentes.

Je souhaite tout d'abord adresser mes remerciements à Christophe Coupeau et Xavier Milhet, mes directeurs de thèse, qui m'ont accordé leur confiance. Ils m'ont guidé au cours de ma thèse tout en me laissant une grande autonomie et ainsi permis de développer mon sens critique.

J'adresse de chaleureux remerciements à Pascal Gadaud sans qui cette étude n'aurait pu voir le jour. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la réalisation et l'analyse des mesures de spectroscopie mécanique, mais aussi pour son expérience précieuse, pour les nombreuses discussions enrichissantes et pour sa simplicité et sa sympathie.

Je remercie également vivement Pierre-Olivier Renault qui a largement contribué à cette étude et qui m'a familiarisé avec la DRX. Ses connaissances scientifiques et ses remarques pertinentes ont guidé mes réflexions, tout comme son sens de l'humour...« traincon ONi téfri ».

Je remercie également Olivier Hubert pour sa collaboration, notamment pour la modélisation de nos résultats expérimentaux et de m'avoir conforté et éclairé dans un domaine qui m'était peu familier, le magnétisme.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury qui ont accepté de rapporter ou d'examiner avec intérêt ce travail de thèse.

De nombreuses personnes ont également rendu possible ce travail. Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ces travaux. Mes remerciements vont notamment à Josseline

Balmain qui a effectué l'ensemble des oxydations au cours de ces trois années, Patrick Villechaise pour la réalisation des analyses EBSD et qui m'a fait profiter de son expérience, Christophe Tromas pour les observations MFM et Véronique Pélosin pour les mesures de DRX à chaud.

Je remercie également Brigitte Vigner et Éliane Bonneau du secrétariat pour leur accueil chaleureux et leur gentillesse.

Je tiens aussi à remercier les doctorants pour l'ambiance de travail agréable et les nombreuses activités et soirées organisées par l'ATEM. J'ai une pensée toute particulière pour Florian Riebel qui est parti si subitement. Un grand merci aux résidents du bureau 16 et notamment aux nouveaux, Marion Trombini et Thao Nguyen qui m'ont « supporté » pendant ma rédaction. Je tiens particulièrement à remercier Marion Dasriaux avec qui j'ai partagé les péripéties de la thèse au cours de ces trois années. « Juste un merci... » pour tous ces bons moments.

Je ne peux oublier les deux personnes qui m'ont marqué durant ma thèse : Mohammad Hammoud « Momo » et José Pinto. Un très grand merci à vous deux ainsi qu'à Julien Ghighi pour tous ces moments inoubliables, les délires au labo, les parties de coinche intenses, les soirées mémorables, les « dîners plus que parfaits », les « sorties presque sportives » et j'en passe !

Un petit clin d'œil également à Xavier Landreau ; je te fais visiter Poitiers quand tu veux !

Enfin, je souhaite profondément remercier ma famille, en particulier mes parents qui m'ont soutenu, ont été présents quelles que soient les circonstances et m'ont permis d'aller aussi loin dans les études.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Annie qui a eu la patience de relire mon manuscrit.

Mes derniers mots sont pour la femme qui partage ma vie, Zoé. Merci à toi qui m'a sans cesse soutenu, qui a eu la patience de me supporter lors des épreuves parfois difficiles qu'engendre la thèse et dont l'amour m'a aidé à l'accomplissement de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	15
Chapitre 1 Le système Ni/NiO et sa microstructure	19
1.1. Choix du substrat	19
1.2. Relation conditions d'oxydation/microstructure de la couche d'oxyde	24
1.3. Rôle clé de divers autres paramètres	30
1.3.1. La pureté	30
1.3.2. L'orientation cristallographique	30
1.3.3. L'état de surface du substrat	31
1.3.4. Autres paramètres	31
1.4. Élaboration des composites.....	31
1.4.1. Préparation des éprouvettes	32
1.4.2. Protocole d'oxydation des éprouvettes	32
1.4.3. Mesures des épaisseurs.....	33
1.4.4. Choix des paramètres d'oxydation.....	34
1.4.4.1. Spécifications désirées.....	34
1.4.4.2. Cinétiques d'oxydation	35
1.4.4.3. Microstructure des couches d'oxyde	36
1.4.5. Synthèse des systèmes Ni/NiO retenus pour l'étude.....	40
1.5. Masse volumique et porosité.....	41
1.5.1. Généralités	41
1.5.2. Résultats expérimentaux.....	42
1.6. Contraintes résiduelles macroscopiques induites par l'oxydation	44
1.6.1. Mesures des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X	44
1.6.2. Résultats expérimentaux.....	48
Chapitre 2 Propriétés élastiques du système Ni/NiO	53
2.1. Propriétés élastiques macroscopiques à température ambiante	53
2.1.1. Méthode dynamique résonante	53

2.1.1.1. Formalismes analytiques.....	57
2.1.1.2. Une méthode de mesure sensible aux contraintes résiduelles.....	60
2.1.1.3. Protocole expérimental.....	61
2.1.2. Résultats expérimentaux pour le nickel brut de réception et recuit sous vide	63
2.1.3. Résultats expérimentaux pour les systèmes Ni/NiO.....	65
2.1.3.1. Les substrats nickel après oxydation	65
2.1.3.2. Les composites et les couches d'oxyde de nickel.....	71
2.2. Propriétés élastiques locales de la couche NiO duplex à température ambiante	72
2.2.1. Essais d'indentation instrumentée	72
2.2.2. Résultats expérimentaux.....	74
2.3. Propriétés élastiques en température.....	76
Chapitre 3 Discussion	87
3.1. Rappel sur les propriétés magnéto-élastiques du nickel.....	87
3.1.1. Le ferromagnétisme.....	87
3.1.2. L'effet ΔE	89
3.2. Effet de la température sur le module d'Young du nickel	92
3.3. Influence de l'oxydation sur l'effet ΔE	100
3.4. Effet des contraintes internes sur le couplage magnéto-élastique	102
3.5. Et T_2^*	109
3.6. Et au-dessus de T_c	111
Conclusion générale et perspectives	115
Annexe A Oxydation du nickel de haute pureté	117
Annexe B Masses volumiques et taux de porosité	121
Annexe C Méthode d'Oliver et Pharr	125
Annexe D Amortissement interne	129
Annexe E Évolution de l'effet ΔE avec la température des systèmes Ni/NiO	133
Bibliographie	137

Table des figures

FIG. 1.1. Observation au microscope optique d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception.....	21
FIG. 1.2. (a) Repère de l'échantillon caractérisé par EBSD (b) Triangle standard utilisé.....	21
FIG. 1.3. Cartographies d'orientations dans les direction (a) ND, (b) RD et (c) TD d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception.	22
FIG. 1.4. Figures de pôles d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception.	23
FIG. 1.5. Distribution de taille de grains en fraction d'aire d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception.	24
FIG. 1.6. Cartographie des microstructures des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation, de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [14]. ..	28
FIG. 1.7. Cartographie des morphologies de surface des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation, de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [14].....	29
FIG. 1.8. Procédure d'oxydation.	33
FIG. 1.9. Schéma de la coupe transverse d'un échantillon oxydé.....	34
FIG. 1.10. Épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps et de la température d'oxydation. Modèle selon la loi parabolique (1.2) avec $K_p=1,373 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ à 950°C [47] et $1,826 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ à 1100°C	36
FIG. 1.11. Observation au MEB d'une coupe transverse de la couche duplex élaborée par oxydation d'un substrat de nickel de 2 mm d'épaisseur à 950°C pendant 52h.....	37
FIG. 1.12. Observation au MEB d'une coupe transverse de la couche d'oxyde ($950^\circ\text{C}/52\text{h}$).	37

FIG. 1.13. Observation au MEB d'une coupe transverse de la couche d'oxyde (1100°C/4h40).....	38
FIG. 1.14. Observation au MEB d'une coupe transverse de la couche élaborée à 1200°C pendant 8h (a) structure duplex (b) délaminage (c) fragilisation à l'interface Ni/NiO.....	40
FIG. 1.15. Déplacement d'un pic de diffraction sous l'effet d'une contrainte.	44
FIG. 1.16. (a) Influence d'une contrainte sur l'évolution interréticulaire d_{hkl} en fonction de l'orientation des grains (b) La déformation associée.	45
FIG. 1.17. Exemple du tracé de $\ln(1/\sin\theta)$ en fonction des $\sin^2\Psi$ pour les mesures effectuées sur la famille de plan (420) de la couche NiO du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 4h40.	48
FIG. 2.1. Tête de mesure en flexion libre sur fil (a) vue de côté (b) vue de dessus (c) Tête de mesure en torsion libre vue de côté.	54
FIG. 2.2. Système électrostatique (a) sans la tête de mesure (b) avec la tête de mesure.....	54
FIG. 2.3. Système de mesure.....	55
FIG. 2.4. Schématisation du protocole expérimental pour déterminer les modules d'élasticité d'un matériau massif revêtu des deux côtés.....	56
FIG. 2.5. Relâchement des contraintes résiduelles d'une phase MAX frittée HIP [69].	60
FIG. 2.6. Schéma d'un échantillon oxydé, après avoir retiré les couches d'oxyde sur les tranches (composite à structure sandwich).....	62
FIG. 2.7. Cartographies d'orientations dans la direction ND (a) Ni brut de réception (b) Ni recuit sous vide 700°C/15h.....	63
FIG. 2.8. Distribution de taille de grains du nickel brut de réception et recuit sous vide 700°C/15h.....	64
FIG. 2.9. Figures de pôles (a) du nickel brut de réception et (b)recuit (700°C/15h). 64	
FIG. 2.10. Cartographies d'orientations dans la direction ND (a) Ni oxydé 950°C/12h50 (b) Ni Oxydé 950°C/52h.....	66
FIG. 2.11. Cartographies d'orientations dans la direction ND (a) Ni oxydé 1100°C/1h10 (b) Ni Oxydé 1100°C/4h40.....	67
FIG. 2.12. Distribution de taille de grains du nickel brut de réception et recuit sous vide 700°C/15h, et des substrats Ni oxydé à 950°C pendant 12h50 et 52h et à 1100°C pendant 1h10 et 4h40.....	68

FIG. 2.13. Figures de pôles des substrats Ni oxydés à 950°C pendant (a) 12h50 et (b) 52h et à 1100°C pendant (c) 1h10 et (d) 4h40.....	69
FIG. 2.14. Schéma du polissage progressif dans la couche duplex NiO.....	73
FIG. 2.15. Module d'indentation de NiO en fonction de la profondeur dans la couche d'oxyde à microstructure duplex.....	74
FIG. 2.16. Observations au microscope optique à différentes profondeurs dans la couche d'oxyde duplex (a) couche à grains colonnaires (b) interface oxyde/oxyde (c) couche à grains équiaxes (d) couche à grains équiaxes, à proximité de l'interface oxyde/métal.....	75
FIG. 2.17. Modules d'Young en température du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 52h : module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du nickel (Ni) et de l'oxyde de nickel (NiO). Épaisseur de la couche NiO : 28 µm. .	77
FIG. 2.18. Modules de cisaillement en température du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 52h : module de cisaillement du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du nickel (Ni) et de l'oxyde de nickel (NiO). Épaisseur de la couche NiO : 28 µm.....	78
FIG. 2.19. Modules d'Young en température du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50 : module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du composite revêtu d'un côté (Ni-NiO) et du nickel (Ni). Épaisseur de la couche NiO : 13 µm.....	79
FIG. 2.20. Modules d'Young en température du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 4h40 : module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du composite revêtu d'un côté (Ni-NiO) et du nickel (Ni). Épaisseur de la couche NiO : 29 µm.....	81
FIG. 2.21. Modules d'Young en température du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10 : module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du composite revêtu d'un côté (Ni-NiO) et du nickel (Ni). Épaisseur de la couche NiO : 16 µm.....	81
FIG. 2.22. Module d'Young des couches NiO des systèmes Ni/NiO élaborés sous différentes conditions : x2 pour la configuration NiO-Ni-NiO, x1 pour la configuration Ni-NiO	82
FIG. 2.23. Module d'Young en température du nickel brut de réception, du nickel recuit sous vide à 700°C pendant 15h et du substrat Ni non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50.	83
FIG. 2.24. Modèle de l'évolution du module d'Young du nickel en fonction de la température selon Touati [47] et King [72].....	84

FIG. 2.25. <i>Module d'Young en température du nickel laminé à froid et du nickel après des recuits à différentes températures ($1 \text{ kg.mm}^{-2} = 9,8 \text{ MPa}$) [73].</i>	85
FIG. 3.1. <i>Schématisation des domaines magnétiques.</i>	89
FIG. 3.2. <i>Courbes contrainte-déformation pour un matériau ferromagnétique et pour le même matériau s'il n'était pas ferromagnétique. ε_{el} et ε_m sont respectivement les déformations élastique et magnétostrictive et σ_s la contrainte seuil associée à la déformation magnéto-élastique maximale ε_s [76].</i>	90
FIG. 3.3. <i>Module d'Young en température du substrat nickel non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10.</i>	92
FIG. 3.4. <i>Aimantation à saturation normalisée du nickel en fonction de la température. Les cercles sont les points expérimentaux et la courbe en trait plein est issue d'un modèle [75].</i>	93
FIG. 3.5. <i>Déformation magnétostrictive forcée à saturation en fonction de la température [74].</i>	94
FIG. 3.6. <i>Évolution des constantes d'anisotropie magnétocristalline K_1 et K_2 du nickel avec la température [79].</i>	95
FIG. 3.7. <i>Module d'Young mesuré E en température du substrat nickel non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10, ainsi que le module d'Young E_0 obtenu par extrapolation que le nickel aurait s'il n'était pas ferromagnétique.</i>	97
FIG. 3.8. <i>Écart de module relatif (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le substrat nickel non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10.</i>	98
FIG. 3.9. <i>Amortissement interne en température du substrat nickel non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10.</i>	99
FIG. 3.10. <i>Écarts de module relatifs (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10 : du composite NiO-Ni-NiO, du composite Ni-NiO et du substrat Ni. Épaisseur de la couche NiO : 16 μm.</i>	101
FIG. 3.11. <i>Amortissements internes en température du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10 : du composite NiO-Ni-NiO, du composite Ni-NiO et du substrat Ni. Épaisseur de la couche NiO : 16 μm.</i>	101
FIG. 3.12. <i>Repère pour le calcul des contraintes thermiques.</i>	102
FIG. 3.13. <i>Schématisation de la distribution des contraintes internes à température ambiante dans le système Ni/NiO (950°C/12h50) pour le substrat confiné entre deux couches (NiO-Ni-NiO) et après avoir retiré une des deux couches (Ni-NiO).</i>	103

- FIG. 3.14. *Écart de module relatif (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le nickel recuit sous vide à 700°C pendant 15h et le substrat Ni non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50.*..... 108
- FIG. 3.15. *Amortissements internes en température du nickel recuit sous vide à 700°C pendant 15h, du substrat Ni non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50 et du nickel brut de réception.* 108
- FIG. 3.16. *Modules d'Young en température d'un échantillon d'oxyde de nickel massif avant et après recuit à 600°C pendant 15h.*..... 110
- FIG. 3.17. *Amortissement interne d'un échantillon d'oxyde de nickel massif avant et après recuit à 600°C pendant 15h.* 110
- FIG. 3.18. *Schématisation de l'effet des contraintes résiduelles sur les fréquences du substrat, du revêtement NiO et du composite : avec E_r et E_s les modules d'Young respectivement du revêtement et du substrat dans l'état de référence non-contraint ; σ_{Rr} et σ_{Rs} les contraintes respectivement dans le revêtement et le substrat ; E_{r1} et E_{r2} les modules apparents (états contraints) des revêtements respectivement dans les configurations NiO-Ni-NiO et Ni-NiO.*..... 112

Table des tableaux

TAB. 1.1. <i>Caractéristiques du nickel, du protoxyde de nickel et du sesquioxyde de nickel [12].</i>	20
TAB. 1.2. <i>Composition chimique des impuretés pour le nickel en ppm massique (données fournisseur).</i>	20
TAB. 1.3. <i>Tableau récapitulatif des échantillons oxydés choisis pour l'étude.</i>	41
TAB. 1.4. <i>Masses volumiques à température ambiante du nickel brut de réception et du nickel après oxydation à 950°C pendant 52h.</i>	42
TAB. 1.5. <i>Masses volumiques apparentes à température ambiante et taux de porosité total utilisés pour l'étude.</i>	43
TAB. 1.6. <i>Coefficients d'élasticité du système Ni/NiO utilisés pour la détermination des contraintes résiduelles expérimentales.</i>	47
TAB. 1.7. <i>Valeurs des contraintes résiduelles expérimentales et des contraintes thermiques théoriques pour les différents systèmes Ni/NiO à température ambiante.</i>	49
TAB. 1.8. <i>Valeurs des contraintes résiduelles expérimentales et des contraintes thermiques théoriques pour les différents systèmes Ni/NiO à température ambiante.</i>	52
TAB. 2.1. <i>Module d'Young E des systèmes Ni/NiO (les incertitudes de mesures sont indiquées entre parenthèses).</i>	65
TAB. 2.2. <i>Nombre de grains contenu dans les cartographies d'orientation, taille de grain moyen, indice de texture et module d'Young du nickel brut de réception et recuit et des substrats Ni des systèmes Ni/NiO.</i>	70
TAB. 3.1. <i>Contraintes résiduelles expérimentales dans les couches NiO avant (NiO-Ni-NiO) et après (Ni-NiO) avoir retiré une des deux couches NiO.</i>	103
TAB. 3.2. <i>Valeurs maximales de $\Delta E/E_0$ pour NiO-Ni-NiO, Ni-NiO et Ni (la température correspondante est indiquée entre parenthèses) et des contraintes internes dans le substrat pour NiO-Ni-NiO de chaque système Ni/NiO.</i>	106

TAB. 3.3. Valeurs du module de NiO à 500°C (GPa) en fonction du type de configuration et de l'épaisseur du revêtement.....	111
--	-----

Introduction générale

Les revêtements sont utilisés dans de nombreux domaines d'application pour leurs propriétés fonctionnelles et protectrices, qu'elles soient chimiques, biologiques ou physiques. Plus particulièrement, ces revêtements permettent de préserver les matériaux métalliques utilisés dans des environnements agressifs en les protégeant de l'oxydation, des températures extrêmes, de l'abrasion ou de la corrosion. Ce dernier cas de protection des matériaux métalliques contre la corrosion représente une large part de l'activité des industries des traitements de surfaces et concerne des domaines très hétéroclites, tels que le biomédical, l'industrie automobile, l'industrie aéronautique ou l'énergie nucléaire. Ces revêtements sont élaborés sous la forme de couches minces (nanométriques) ou couches épaisses (micrométriques) par divers procédés, tels que l'électrodéposition, l'anodisation électrochimique, la projection plasma, le dépôt en phase vapeur ou le procédé sol-gel.

Pour les alliages métalliques destinés à des applications à haute température, cette protection est généralement assurée par la croissance d'une couche d'oxyde qui se forme à la surface du matériau pendant sa mise en service. Par exemple, les superalliages à base nickel utilisés dans les parties chaudes des turbines aéronautiques sont revêtus d'un alumino-formeur compatible, tels les aluminures de nickel modifiés par du platine. L'oxydation en service de cette couche va permettre la formation lente d'une couche d'alumine stable, dense et adhérente et ainsi ralentir la corrosion issue des agressions environnementales à haute température. Des barrière thermiques (généralement sous forme d'oxydes) peuvent être associées à ces couches, afin d'accéder à des températures de fonctionnement plus élevées, i.e. au voisinage des températures de fusion des alliages, améliorant ainsi le rendement thermodynamique, tout en diminuant les émissions polluantes de ces turbomachines. La barrière thermique, relativement épaisse protège ainsi de la température élevée des gaz de combustion, alors que la couche d'alumine protectrice, formée par diffusion de l'oxygène au travers de la barrière thermique poreuse, ralentit la corrosion à haute température.

Ces revêtements constituent un système qui peut évoluer et s'endommager lors de sollicitations thermomécaniques. En effet, les différences entre les coefficients de dilation thermique des substrats et des revêtements, les transformations de phases ou encore les mécanismes d'inter-diffusion, génèrent des contraintes résiduelles qui sont particulièrement élevées pour de telles couches d'oxydes denses. Pour les barrières thermiques, l'endommagement se traduit alors par un écaillage de la couche d'alumine qui va non seulement mettre à nu le substrat, mais également endommager la barrière thermique et ainsi altérer la double protection du système. Au-delà de leur apport en termes de propriétés fonctionnelles, il convient ainsi que ces revêtements de type oxydes possèdent d'une part une grande stabilité mécanique et d'autre part n'aboutissent pas à une dégradation de la tenue mécanique de l'ensemble ainsi constitué. De nombreuses études ont cependant mis en évidence de tels effets négatifs. On peut citer entre autres les résultats suivants. Pour du nickel pur, il n'y a pas d'effet particulier de l'environnement sur la tenue mécanique en traction [1]. En revanche, il y a un effet sur le comportement en fluage ; selon les conditions de sollicitations (température et contrainte imposée), l'effet de l'oxydation peut augmenter ou réduire fortement la tenue au fluage des éprouvettes par rapport à celles testées sous vide [2]. De même, des observations ont montré qu'une pré-oxydation entraîne une forte diminution de la tenue en fluage du nickel et des alliages base nickel par rapport aux mêmes matériaux traités préalablement dans les mêmes conditions thermiques, mais sous vide ou sous argon [3]. Des essais de traction, réalisés sur ces mêmes matériaux à température ambiante et en température sous argon, ont mis en évidence une fragilisation importante lorsqu'une pré-oxydation est effectuée (diminution de la résistance à la rupture et de l'allongement à la rupture) [1, 4]. D'autres études ont également révélé une diminution de la tenue en fatigue des superalliages ou alliages à base nickel [5-7], des aciers inoxydables [8, 9] ou encore des alliages d'aluminium [10, 11] lorsqu'ils sont associés à des couches d'oxyde.

Ces études témoignent très succinctement de l'effet significatif des couches d'oxydes sur la tenue mécanique du substrat, i.e. sur la dégradation irréversible du matériau engendrée par de l'endommagement et pouvant conduire à sa rupture. Il paraît intéressant de cibler l'étude plus en amont et de se demander comment ces revêtements modifient les propriétés physiques des substrats associés, lorsque l'intégrité du composite est encore préservée.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence des revêtements sur les propriétés élastiques du substrat associé. Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur les effets de l'oxydation sur les modules d'élasticité du substrat. Le nickel a été choisi pour cette étude puisque c'est d'une part, un composant majeur des superalliages utilisés dans les parties chaudes des turbomachines et d'autre part, un matériau modèle d'oxydation. Cela permet dans

un premier temps de s'affranchir de la complexité réelle des superalliages utilisés dans l'aéronautique, tant d'un point de vue de la structure que de la composition. Par ailleurs, l'oxyde de nickel est un matériau bien étudié, même si nous verrons que certaines propriétés physiques ne sont pas toujours clairement établies lorsqu'il se trouve sous la forme d'un revêtement. Par exemple, les données concernant les propriétés élastiques de l'oxyde de nickel sous la forme d'un revêtement sont peu nombreuses et bien que la littérature fournisse des valeurs issues du matériau massif, non-représentatives des propriétés du revêtement, celles-ci sont particulièrement dispersées.

Le premier chapitre consiste en l'élaboration et la caractérisation microstructurale des systèmes Ni/NiO. Une synthèse bibliographique concernant l'oxydation du nickel en rapport avec la microstructure des couches d'oxyde de nickel nous a permis d'arrêter notre choix sur des conditions d'oxydation permettant de satisfaire les spécifications des systèmes Ni/NiO désirées. La microstructure des différents systèmes Ni/NiO élaborés est examinée et, en particulier, les contraintes résiduelles engendré par l'oxydation à haute température sont déterminées.

La caractérisation des propriétés élastiques des systèmes Ni/NiO fait l'objet du second chapitre. Ce travail, essentiellement mené par spectroscopie mécanique, à été réalisé à température ambiante dans un premier temps puis en température dans un deuxième temps.

Enfin les résultats sont discutés dans le dernier chapitre.

Chapitre 1

Le système Ni/NiO et sa microstructure

1.1. Choix du substrat

Afin de réduire la complexité de l'étude, nous avons choisi d'opter pour un matériau non-allié, du nickel pur polycristallin. Par ailleurs, l'oxydation du nickel est bien documentée dans la littérature et les couches d'oxyde de nickel ont fait l'objet de nombreuses études. L'intérêt du nickel (structure cfc) est que son oxydation à haute température sous air sec forme une seule phase cristallographique d'oxyde thermodynamiquement stable dans le système Ni-O, le protoxyde de nickel NiO, appelé également bunsénite à l'état naturel et de structure type NaCl. Il est à noter que des états d'oxydation du nickel plus élevés et appartenant au système Ni-O peuvent être rencontrés, tel que NiO₂, Ni₂O₃, Ni₃O₄. Ces oxydes sont a priori très instables et peu documentés dans la littérature, notamment pour l'oxydation du nickel à haute température sous air sec. Néanmoins, certaines données existent concernant le sesquioxyde de nickel Ni₂O₃ [12]. Quelques caractéristiques du nickel et du protoxyde de nickel sont présentées dans le TAB. 1.1 ; nous y avons mentionné celles du sesquioxyde de nickel à titre indicatif. Bien qu'il semble y avoir plusieurs valeurs répertoriées pour la masse volumique absolue (i.e. sans porosité) du protoxyde de nickel, la valeur de 6,67 g.cm⁻³ est très souvent mesurée (proche de la masse volumique théorique calculé de 6,81 g.cm⁻³). Elle sera considérée comme la valeur de référence dans notre étude.

	Nickel	Protoxyde de nickel (NiO)	Sesquioxyde de nickel (Ni ₂ O ₃)
Paramètre de maille (Å)	3,520	4,176	–
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	58,69	74,69	165,39
Masse volumique absolue à 25°C (g.cm ⁻³)	8,90	6,60 – 7,45	4,84
Point de Fusion (°C)	1455	1955 -2090	Décomposition en NiO et O ₂ à partir de 600°C

TAB. 1.1. *Caractéristiques du nickel, du protoxyde de nickel et du sesquioxyde de nickel [12].*

Le nickel pur à 99 %_m que nous avons choisi se trouve sous la forme de feuillets de 2 mm d'épaisseur, mis en forme par laminage froid et détensionnés par un recuit. La température de recuit est située entre 705°C et 870°C pour une durée d'environ 5 à 10 minutes. Nous n'avons pas d'informations concernant le taux de laminage¹. Une analyse typique de la composition chimique du nickel établie par le fournisseur est présentée dans le TAB. 1.2.

	Fe	Cu	Mn	Mg	Si	Ti	C	S	Co
ppm	<4000	<2500	<3500	<2000	<1500	<1000	<1500	<100	Traces

TAB. 1.2. *Composition chimique des impuretés pour le nickel en ppm massique (données fournisseur).*

La FIG. 1.1 représente une micrographie d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception. La microstructure est révélée après un polissage jusqu'au micron, suivi d'une attaque chimique dans un bain d'acide nitrique à 69 %_m à 25°C pendant 30 secondes. Les grains ont une forme plutôt équiaxe et de nombreuses macles y sont présentes.

¹ Malgré nos demandes répétées, le fournisseur a souligné le caractère confidentiel de ces informations très classiques. Estimons-nous privilégiés qu'il nous ait renseigné sur le recuit.

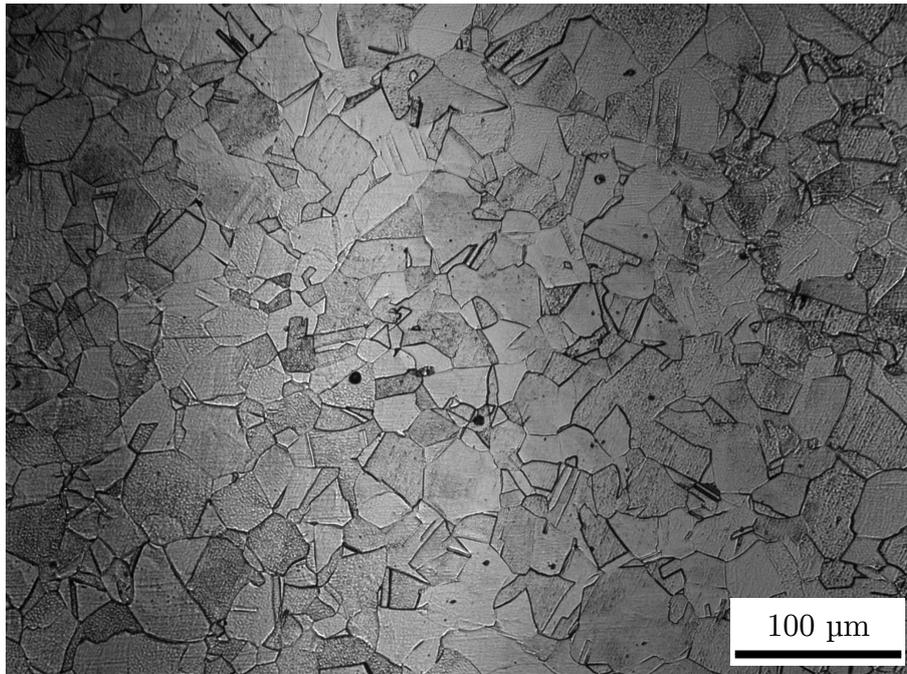


FIG. 1.1. *Observation au microscope optique d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception.*

Nous avons caractérisé l'échantillon par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), afin de déterminer l'orientation cristallographique des grains et mettre en évidence une éventuelle texture. Plus de 90000 grains ont été analysés. Le repère orthogonal de l'échantillon a été fixé arbitrairement et est défini sur la FIG. 1.2, ainsi que le code couleur utilisé pour les cartographies d'orientations. La direction ND correspond à la direction normale au plat du feuillard de nickel.

Les cartographies d'orientations présentées en FIG. 1.3 montrent que la couleur verte, correspondant à la famille de plan $\{110\}$, est davantage présente dans la direction ND.

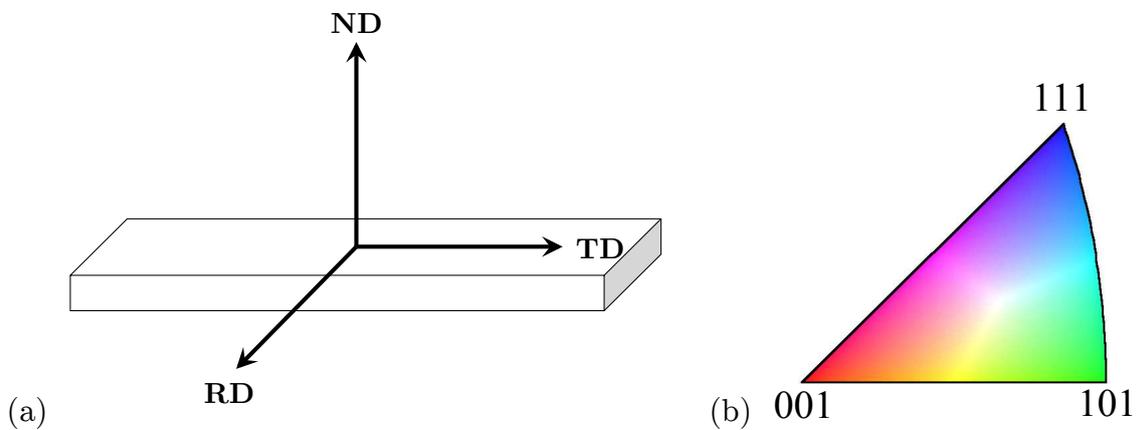


FIG. 1.2. (a) *Repère de l'échantillon caractérisé par EBSD* (b) *Triangle standard utilisé.*

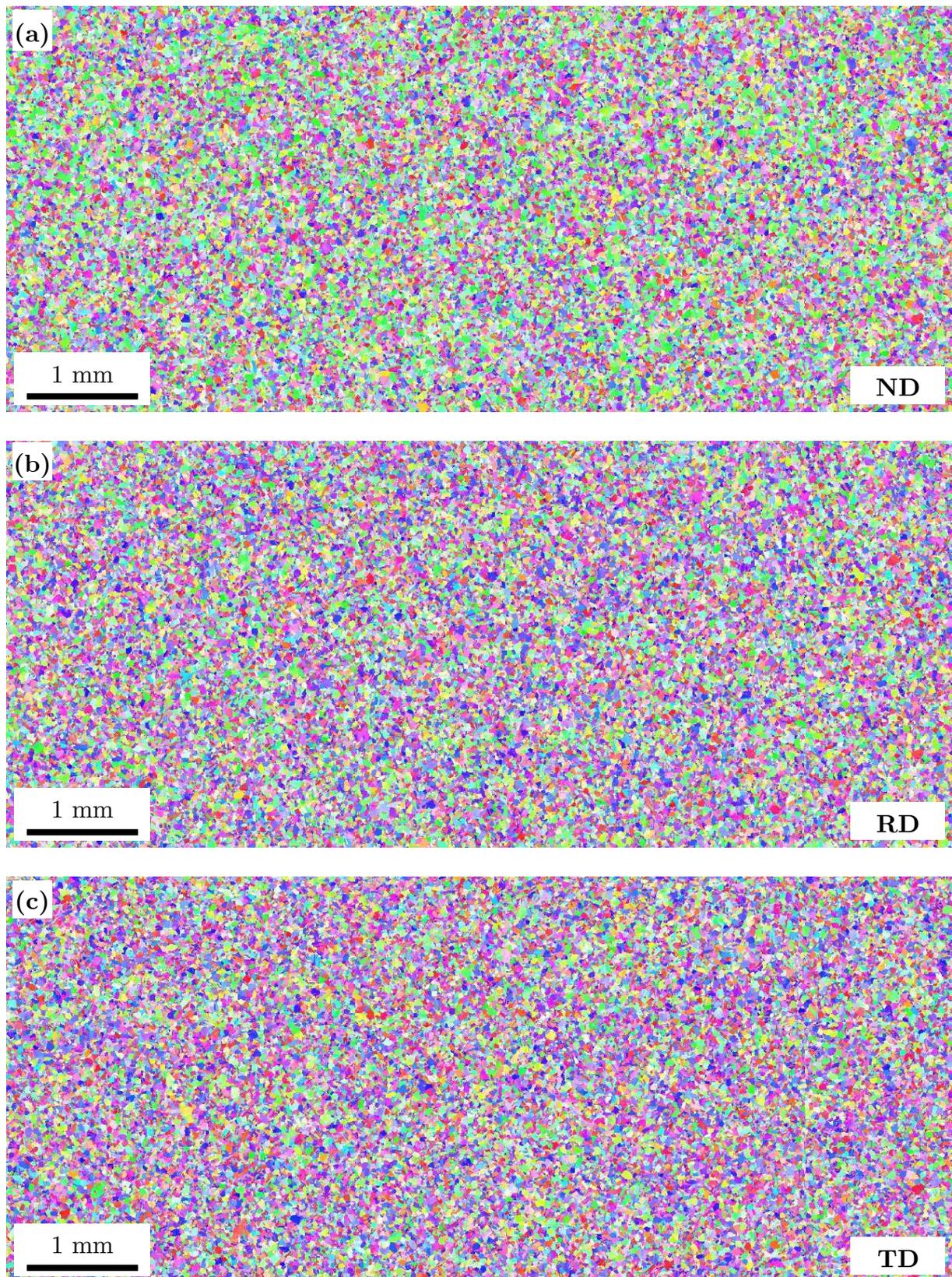


FIG. 1.3. Cartographies d'orientations dans les direction (a) ND, (b) RD et (c) TD d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception.

Les figures de pôles (FIG. 1.4) confirment une texture cristallographique $\{110\}$ dans la direction ND et $\{100\}$ dans la direction TD. Toutefois, l'indice de texture n'est que de 1,5 (un indice de texture de 1 correspond à un matériau non texturé, i.e. isotrope). Par conséquent, à l'état brut de réception, les feuillets de nickel sont peu texturés.

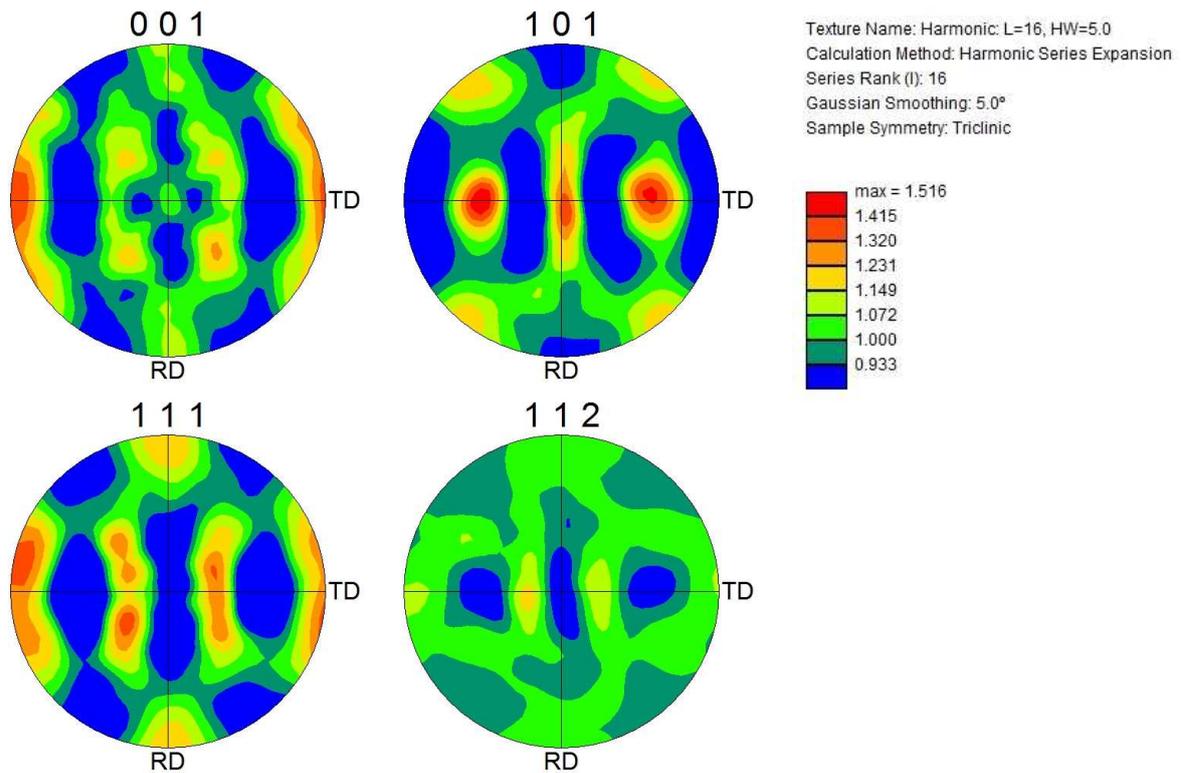


FIG. 1.4. Figures de pôles d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception.

Par ailleurs, la caractérisation par EBSD présentée en FIG. 1.3 permet de déterminer aisément la distribution de taille de grains par analyse d'image. Une distribution de taille (en fraction d'aire) relativement étroite a ainsi été mise en évidence (FIG. 1.5). La taille des grains est homogène, le diamètre moyen des grains étant de 32 μm .

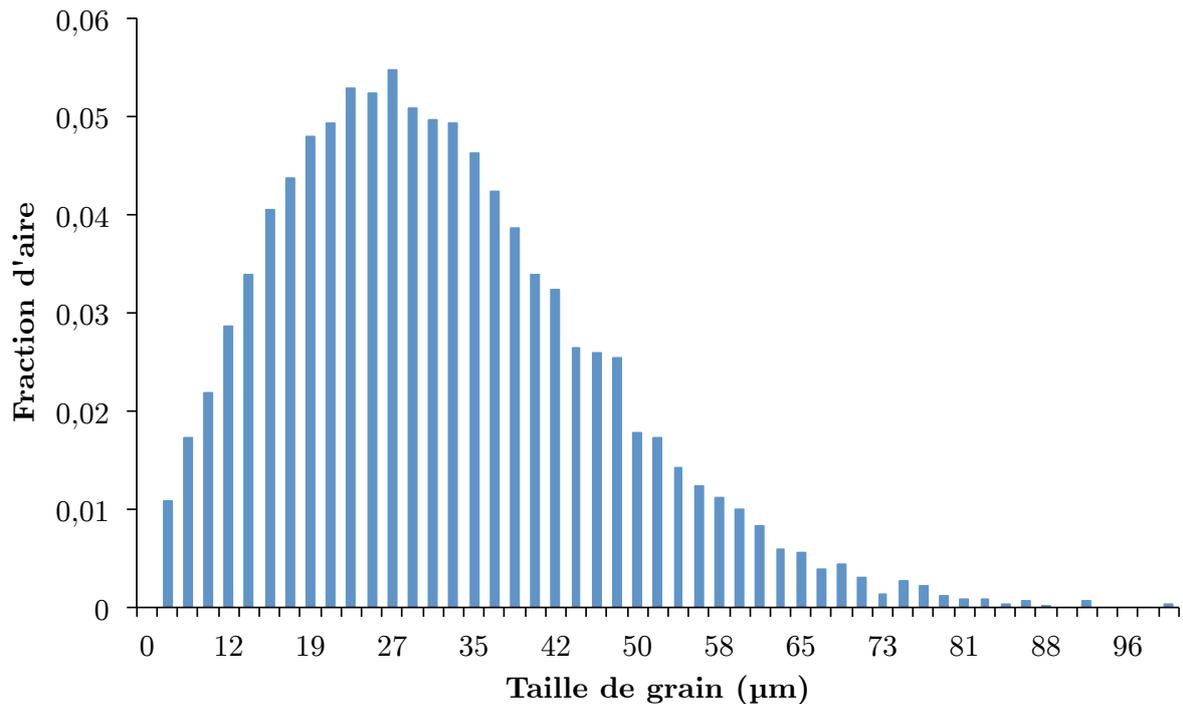
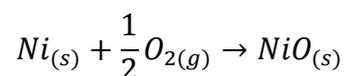


FIG. 1.5. *Distribution de taille de grains en fraction d'aire d'un échantillon de nickel à l'état brut de réception.*

1.2. Relation conditions d'oxydation/microstructure de la couche d'oxyde

La corrosion dite « sèche », phénomène thermiquement activé, résulte de la dégradation des métaux par un gaz ou un mélange gazeux. Dans le cadre de cette étude, on parlera plutôt d'oxydation à haute température puisque l'oxydation du nickel pur dans un air sec (oxygène et azote) donne lieu à des couches d'oxyde adhérentes au substrat de nickel et donc auto-protectrices.

L'oxydation à haute température du métal Ni par le dioxygène O_2 peut être très simplement décrite par la réaction globale suivante :



Cette réaction est thermodynamiquement possible (variation d'enthalpie libre négative) pour des conditions de température et de pression partielle de dioxygène peu restrictives (diagramme d'Ellingham [13]). Notamment, sous air sec à pression atmosphérique, i.e. $P(O_2) \approx 0,2 \text{ atm}$, cette réaction peut se produire à n'importe quelle température jusqu'à la température de fusion du nickel.

La formation des couches d'oxyde est un phénomène qui se déroule en quatre étapes :

Adsorption chimique → *Germination* → *Croissance latérale* → *Croissance verticale*

Lorsque la couche formée par croissance latérale est adhérente et compacte, elle constitue une pellicule superficielle séparant le métal de l'oxyde. La croissance verticale de l'oxyde ne pourra avoir lieu que si au moins une des deux espèces (le métal ou/et l'oxygène) rencontre l'autre. Cette croissance va donc mettre en jeu des phénomènes de diffusion au travers de la couche d'oxyde et au niveau des interfaces. Ces phénomènes peuvent être décrits en décomposant la réaction en réactions élémentaires (sorption, demi-réaction externe, demi-réaction interne).

Ainsi, lorsque la réaction de formation de l'oxyde est thermodynamiquement possible, la croissance et la cinétique de croissance d'une couche d'oxyde seront fonction des phénomènes de diffusion, des défauts ponctuels majoritaires et des réactions aux interfaces. Il convient de préciser que la diffusion des espèces ioniques dans l'oxyde se fait essentiellement sous forme lacunaire ou interstitielle. Par conséquent, l'oxyde est non-stœchiométrique, ce qui lui confère un caractère de conducteur ionique. Il est généralement admis que les défauts majoritaires dans l'oxyde sont des lacunes cationiques ; NiO est donc un semi-conducteur de type p qui peut s'écrire Ni_{1-y}O avec y l'écart à la stœchiométrie. NiO est de couleur verte lorsqu'il est stœchiométrique et de couleur noire lorsqu'il est non-stœchiométrique.

NiO étant un semi-conducteur de type p, la croissance cationique est contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques (ou externe) des ions nickel vers l'extérieur ; la réaction de formation de l'oxyde a lieu à l'interface externe NiO/gaz. La croissance anionique (ou interne) est contrôlée par la diffusion des anions interstitiels de l'oxygène vers l'intérieur ; la réaction a lieu au niveau de l'interface interne Ni/NiO. Il y a donc diffusion des lacunes cationiques dans la couche d'oxyde en sens inverse des cations jusqu'à l'interface métal/oxyde. Une combinaison des deux mécanismes est possible dans le cas de l'oxydation du nickel, la croissance étant dite mixte. Dans les tous cas, la consommation du métal se fait à l'interface métal/oxyde.

L'oxydation du nickel sous flux d'oxygène à haute température pourrait être considérée comme un cas des plus simples. Cependant, les différentes études trouvées dans la littérature montrent que le système Ni/NiO/O₂ met en jeu des mécanismes de transport et de croissance complexes. De nombreux facteurs peuvent modifier les cinétiques de croissance des couches d'oxyde, leurs microstructures et leurs morphologies au-delà de la température et du temps d'oxydation, comme par exemple la pureté du nickel, la préparation de la surface, l'orientation cristallographique.

Péraldi [14] a souligné cette complexité et a étudié les corrélations entre les cinétiques de croissance et les évolutions morphologiques et microstructurales des couches d'oxyde de nickel. Elle a notamment montré que l'ensemble des morphologies et microstructures des couches NiO répertoriées dans la littérature peut être observé en faisant varier uniquement la température et la durée d'oxydation. Elle a également mis en évidence une cinétique de croissance complexe en désaccord avec la loi parabolique classique que prédit la théorie de Wagner (hormis la période transitoire pour laquelle la cinétique d'oxydation est plus rapide que celle du régime parabolique et qui forme, dans les premiers instants, une première couche protectrice).

Péraldi a différencié trois domaines de température d'après ses résultats expérimentaux sur du nickel de très haute pureté (99,998%_m) oxydé :

- Pour des hautes températures (supérieure à 900°C) :

La microstructure est simplex compacte et la morphologie de surface est souvent caractérisée par des grains à facettes. Une fine couche interne poreuse peut être observée. La porosité diminue avec l'augmentation de la température. Pour des mêmes épaisseurs de couches, la taille de grain augmente lorsque la température augmente. Pour une même température, la taille des grains augmente avec l'épaisseur de la couche. La rugosité de surface est faible. La cinétique de croissance est purement parabolique pour des températures supérieures à 1000°C et des épaisseurs de couches supérieures à 5 µm ; elle est essentiellement contrôlée par la diffusion des lacunes cationiques en volume. Pour des couches fines et des températures moins importantes, la cinétique apparaît plus complexe.

- Pour des températures intermédiaires (entre 600°C et 900°C) :

La microstructure est simplex poreuse à morphologie cellulaire pour de faibles épaisseurs d'oxyde (de l'ordre du micromètre).

La microstructure est duplex pour des épaisseurs plus importantes. Elle se développe à partir de la microstructure cellulaire (simplex poreuse). Cette couche duplex est caractérisée par :

- une couche externe de gros grains colonnaires formée par diffusion cationique des ions nickel ;
- une couche interne poreuse de petits grains équiaxes formée par diffusion anionique de l'oxygène et également très probablement par le transport de l'oxygène sous forme gazeuse.

Lorsque la température augmente, les grains de la couche externe sont plus gros et colonnaires et la porosité de la couche interne diminue. Le rapport des épaisseurs couche externe sur couche interne est constant quelles que soient la température et l'épaisseur de la couche d'oxyde.

L'interface entre la couche interne et la couche externe correspond à la surface initiale du métal et sa surface reste relativement plate. L'interface Ni/NiO, quant à elle, présente souvent une surface plus tortueuse.

La morphologie de surface peut être caractérisée par des petits grains sous forme de cristallites qui s'organisent en cellules ou en plaquettes. Des bourrelets d'oxyde au niveau des joints de grains du nickel peuvent être observés.

Pour cet intervalle de température où les microstructures sont compliquées, les mécanismes et les cinétiques de croissance des couches d'oxyde sont complexes. Les cinétiques ne peuvent donc pas être décrites par une loi parabolique, mais doivent être pondérées par des termes linéaires et cubiques par exemple. Des modes de transport autres que la diffusion en volume ont donc été envisagés, comme par exemple les courts-circuits de diffusion (la diffusion aux joints de grains, le long des dislocations, la diffusion surfacique le long de fissures ou de pores, etc.).

La croissance de la couche duplex a fait l'objet de nombreuses études puisque la seule considération de la diffusion cationique (en volume et par des courts-circuits) ne peut pas engendrer une telle microstructure. Ainsi, le transport de l'oxygène ionique et même gazeux serait à l'origine de la couche interne de la couche duplex. De nombreux auteurs ont proposé différents mécanismes permettant la formation de cette couche interne à partir du transport de l'oxygène [14-23].

- Pour les basses températures (inférieure à 600°C) :

La microstructure est simplex poreuse et la morphologie de surface est cellulaire. Il y a peu de données dans la littérature concernant les cinétiques d'oxydation pour des températures inférieure à 600°C, du fait des durées d'oxydation très importantes.

Péraldi a résumé les trois types de microstructures et les trois types de morphologies de surface observés à l'aide des deux figures ci-dessous (FIG. 1.6) et (FIG. 1.7) respectivement:

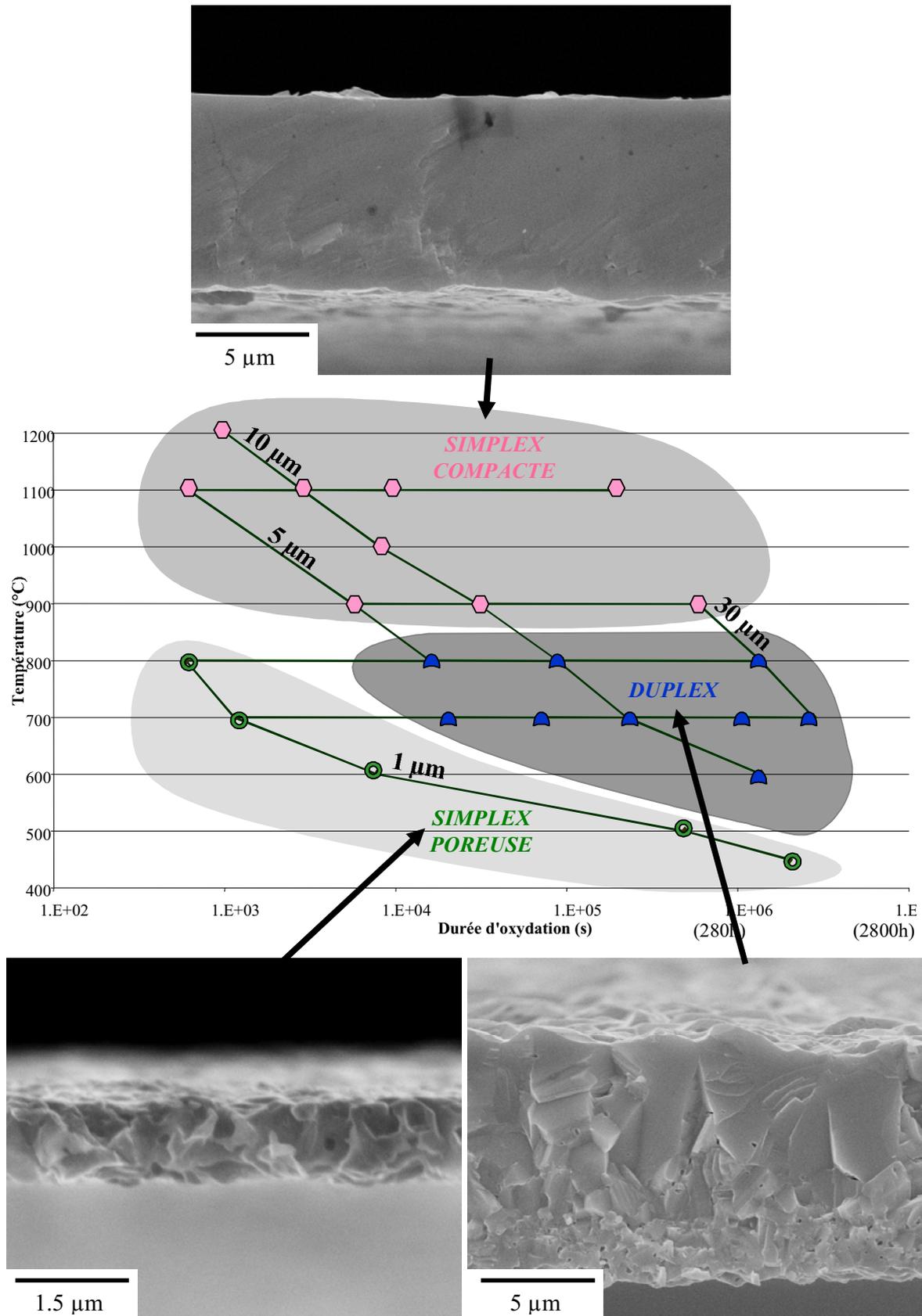


FIG. 1.6. Cartographie des microstructures des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation, de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [14].

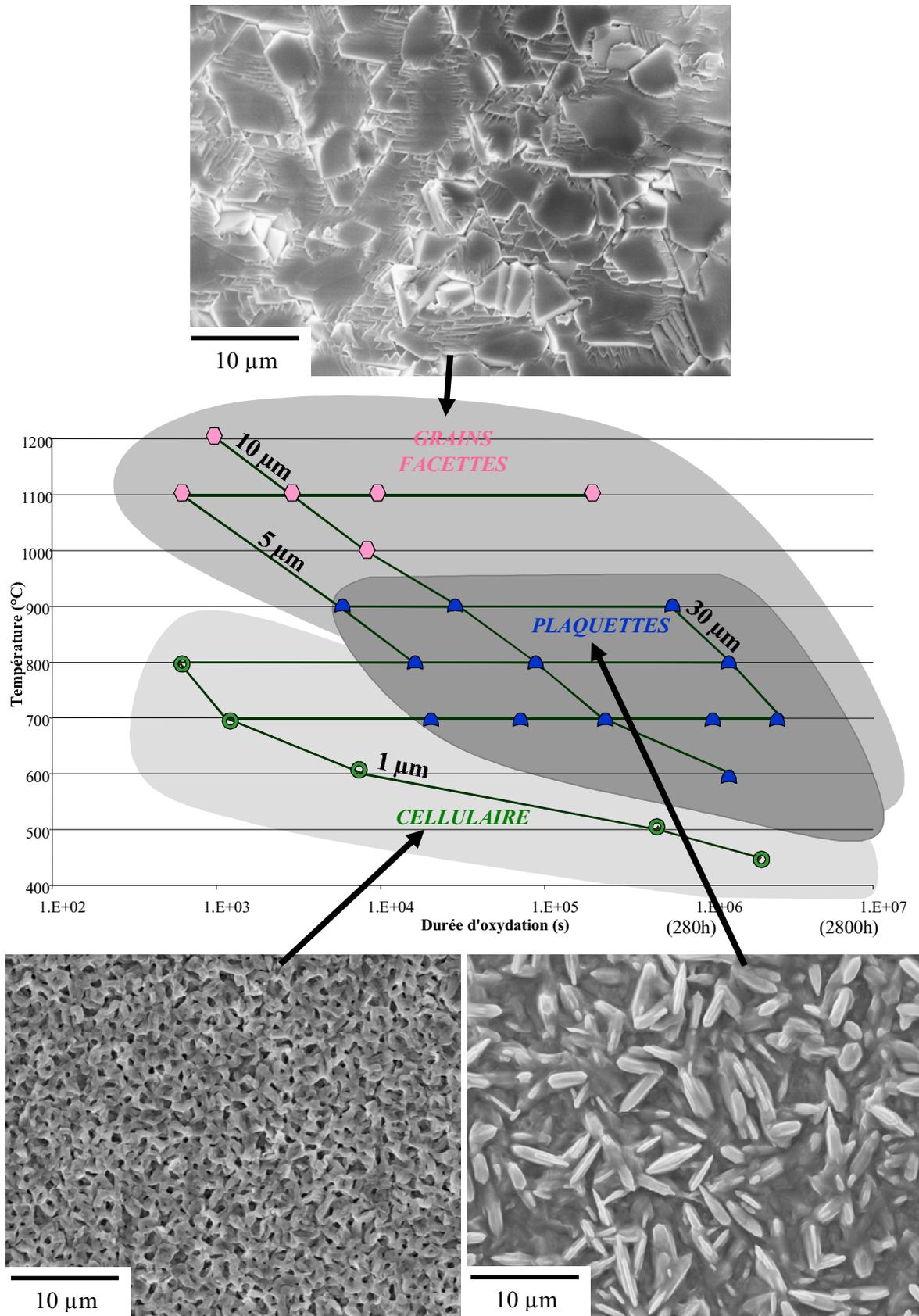


FIG. 1.7. Cartographie des morphologies de surface des couches d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation, de la température et de l'épaisseur moyenne de la couche [14].

En conclusion, la température de 900°C semble être une température de transition de structures simplex/duplex. Cependant, cette température critique n'est pas si marquée, puisque la formation de la couche duplex a été observée à de nombreuses reprises à des températures supérieures à 900°C [24-27].

1.3. Rôle clé de divers autres paramètres

1.3.1. La pureté

Le degré de pureté du nickel peut jouer un rôle important sur les cinétiques de croissance des couches d'oxydes [28, 29] et induire diverses microstructures et morphologies. Huntz et al. ont montré, à la suite d'essais d'oxydation réalisés entre 700°C et 900°C, que le nickel pur (contenant moins de 10 ppm massique d'impuretés) forme une couche à microstructure simplex à grains équiaxes, alors que du nickel contenant des impuretés ($> 0,3 \text{ \%m}$) favorise la croissance d'une couche duplex et la formation de grains colonnaires, quelle que soit la durée d'oxydation [23]. Les auteurs ont proposé un mécanisme d'oxydation lié à la forte affinité des impuretés contenues dans le nickel avec l'oxygène. Par ailleurs, ces impuretés favorisent également la formation de pores au niveau de l'interface Ni/NiO [19, 23]. Ces cavités interfaciales peuvent alors faciliter la diffusion de l'oxygène sous forme ionique et gazeuse. Il est à noter que l'oxydation du nickel de haute pureté peut tout de même conduire à la formation d'une microstructure duplex comme nous l'avons mentionné suite à l'étude de Péraldi [14, 25, 30].

1.3.2. L'orientation cristallographique

Les mécanismes de croissance de l'oxyde sont également sensibles à l'orientation cristallographique des grains du substrat Ni et ont pour conséquence un effet sur l'épaisseur des couches [30-33], sur la taille de grain [14], mais aussi sur la microstructure et la morphologie, notamment pour les températures intermédiaires [14, 31, 34-36]. Il existe également des relations d'orientation entre le métal et l'oxyde [31, 36-38].

1.3.3. L'état de surface du substrat

L'état de surface du substrat Ni peut aussi modifier considérablement les cinétiques de croissance. Par exemple, il a été montré qu'un échantillon de nickel poli mécaniquement conduit à une croissance de grains d'oxyde de plus petites tailles que ceux obtenus pour un échantillon poli, puis recuit [14, 34, 35, 39, 40] ou électropoli [41-43]. Un polissage mécanique du substrat préalable à son oxydation peut également faire disparaître l'effet de l'orientation cristallographique sur la microstructure et la morphologie des couches d'oxyde [14, 42]. Enfin, le rapport des épaisseurs de la couche externe sur la couche interne de la couche duplex peut varier selon la préparation de surface [14].

1.3.4. Autres paramètres

Le taux d'humidité [44], la pression partielle de l'oxygène gazeux [45], la géométrie du substrat [46] sont également des paramètres qui influencent la croissance de l'oxyde. Péraldi a aussi observé les effets d'une montée en température sous flux d'oxygène et, notamment, l'exaltation de l'effet d'orientation cristallographique [14].

1.4. Élaboration des composites

La revue bibliographique de l'oxydation du nickel montre que de nombreux paramètres, autres que la température et le temps d'oxydation, modifient les cinétiques de croissance et les microstructures des couches d'oxydes. Le contrôle de l'oxydation du nickel est donc complexe. Afin de limiter les effets, nous avons fixé un maximum de paramètres pour lesquels l'oxydation du nickel est sensible. L'ensemble de l'étude a donc été réalisé sur un même lot de feuillards Ni du fournisseur, afin d'être certain que **tous les échantillons soient oxydés à partir de substrats de nickel ayant à l'origine des caractéristiques strictement identiques** (pureté, géométrie, contraintes mécaniques de mise en forme, etc.). Par ailleurs, un protocole de préparation des éprouvettes préalable aux oxydations a été établi afin d'obtenir un état de surface reproductible pour l'ensemble des échantillons. Enfin, une procédure d'oxydation a été définie pour laquelle nous avons choisi de ne faire varier que les paramètres température et temps d'oxydation.

1.4.1. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de nickel ont été découpées par électroérosion, toutes dans le même sens par rapport à la direction de laminage, en respectant des dimensions en relation avec les moyens de caractérisation employés. Elles ont ensuite été polies mécaniquement sur chacune des surfaces, au papier SiC de granulométrie grossière (320) dans un premier temps, afin de retirer la couche superficielle particulièrement rugueuse des feuilles brutes de réception, puis de granulométrie décroissante (500, 1000, 2400 et 4000) dans un deuxième temps. Enfin, le polissage à la pâte diamantée 3 μm et 1 μm a permis d'obtenir un état de surface poli-miroir. Entre chaque étape de polissage, les éprouvettes ont été rincées à l'eau chaude, puis séchées à l'air comprimé. Pour les deux dernières étapes, elles ont été dégraissées à l'acétone, puis à l'éthanol et enfin séchées. Ce protocole de polissage a été respecté rigoureusement afin d'obtenir un état de surface identique pour tous les échantillons, i.e. pas de rayures visibles au microscope optique au grandissement ($\times 60$).

1.4.2. Protocole d'oxydation des éprouvettes

Les éprouvettes ont été oxydées au Laboratoire des sciences de l'ingénieur pour l'environnement (LaSIE) à La Rochelle. Les oxydations ont été réalisées sous air sec artificiel (Air Liquide : 78,02 %_{vol} N₂, 20,94 %_{vol} O₂, 0,93%_{vol} Ar, et des traces de d'autres éléments) dans un four Pyrox où les débits gazeux sont contrôlés. Les échantillons ont été positionnés sur la tranche (échantillons parallélépipédiques), de façon à ce que l'oxydation des grandes faces soit la plus homogène possible de chaque côté. Le thermocouple est positionné juste au dessus des échantillons, au milieu du four. La montée en température est effectuée à 5°C/min, sous balayage d'argon après avoir réalisé un vide primaire (0,5 mbar) afin d'éviter notamment l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde lors des phases non isothermes. La descente en température s'effectue également à 5°C/min, sous balayage d'argon après pompage de l'air à environ 0,2 bar. La FIG. 1.8 décrit la procédure expérimentale utilisée.

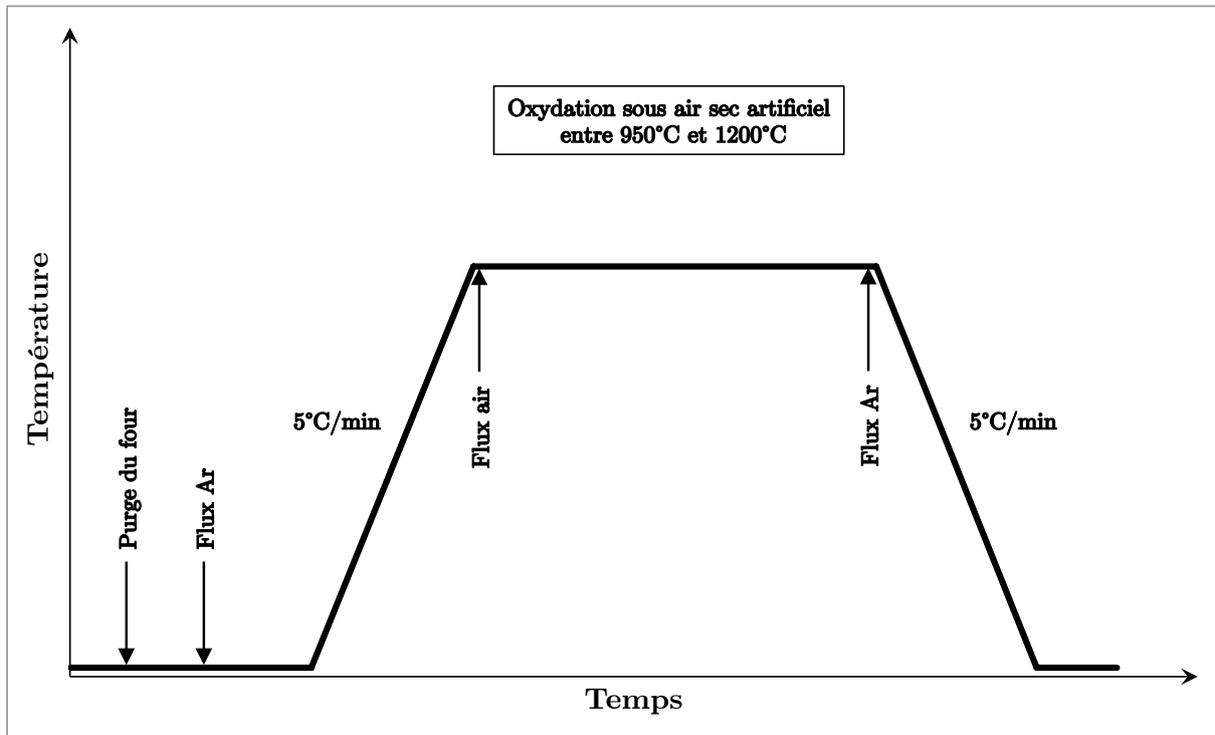


FIG. 1.8. Procédure d'oxydation.

À l'origine, nous avons envisagé des recuits préalables réalisés à des températures au dessus de la température souhaitée d'élaboration des couches d'oxyde, afin de prévenir l'évolution de la microstructure des substrats au cours des oxydations. Cependant, des premiers essais ont montré que la plupart des substrats flambait lors de cette étape et, lorsque ce n'était pas le cas, leur limite d'élasticité était trop faible pour envisager une manipulation aisée (polissage, montage dans les appareils de caractérisation, etc.). Par conséquent, nous avons décidé de **mener l'étude sans effectuer de recuits préalables et donc de laisser potentiellement évoluer la microstructure du substrat Ni durant l'oxydation.**

1.4.3. Mesures des épaisseurs

Les mesures d'épaisseurs ont été réalisées par deux méthodes :

Calcul de la variation de masse par pesée

Le principe consiste à peser l'échantillon avant et après oxydation, la variation de masse correspond alors à la masse d'oxygène captée. L'épaisseur de la couche d'un oxyde de type MO_a est donnée par la relation suivante :

$$e = \frac{\Delta m \cdot M_{ox}}{\rho_{ox} \cdot S \cdot a \cdot M_o} \quad (1.1)$$

avec

e , l'épaisseur de l'oxyde

Δm , la variation de masse avant et après oxydation

M_{ox} , la masse molaire de l'oxyde ($M_{NiO}=74,6928 \text{ g.mol}^{-1}$)

M_O , la masse molaire de l'oxygène (16 g.mol^{-1})

ρ_{ox} , la masse volumique absolue de l'oxyde ($\rho_{NiO}=6,67 \text{ g.cm}^{-3}$)

S , la surface de l'échantillon.

a , le nombre de mole d'oxygène réagissant avec une mole de métal pour former l'oxyde stœchiométrique ($a=1$ pour NiO)

Cette relation est valable pour une couche d'oxyde dense et stœchiométrique et, par conséquent, ne tient pas compte des hétérogénéités de composition et de microstructure, comme par exemple l'oxydation interne.

Observation au microscope électronique à balayage (MEB) des coupes transverses de l'oxyde

Le principe consiste à observer au MEB des éprouvettes polies jusqu'au micron et ayant subi une attaque chimique à l'acide nitrique pendant 30 secondes. Nous avons réalisé 20 clichés de coupes transverses de chaque échantillon oxydé (FIG. 1.9), à intervalle régulier sur deux fois la longueur totale de l'échantillon (une couche de chaque côté du substrat). Ainsi, nous avons évalué l'homogénéité des couches et, dans le cas de couches homogènes, estimé une épaisseur moyenne.

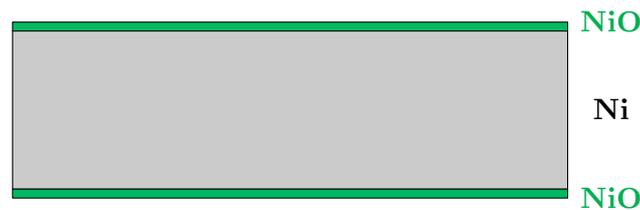


FIG. 1.9. Schéma de la coupe transverse d'un échantillon oxydé.

1.4.4. Choix des paramètres d'oxydation

1.4.4.1. Spécifications désirées

L'objectif était d'élaborer des systèmes Ni/NiO avec des couches d'oxydes régulières, homogènes et relativement épaisses, caractérisées par les trois types de microstructures observées dans la littérature : simplex à grains colonnaires, duplex et simplex à grains équiaxes. Par ailleurs, nous souhaitons obtenir plusieurs épaisseurs de couches d'oxyde pour chaque type de microstructure. Nous avons

choisi trois épaisseurs : 15 μm , 30 μm et 50 μm .

Pour obtenir la microstructure simplex à grains équiaxes, il est nécessaire d'oxyder à basse température, conformément aux résultats expérimentaux de la revue bibliographique. Il faut donc un temps d'oxydation très long (plusieurs semaines) pour obtenir des couches épaisses. Nous n'avons pas pu élaborer ce type de microstructure pour des raisons liées au temps et à la disponibilité du four.

Nous avons fixé les températures d'oxydation à 1100°C et 950°C afin d'engendrer potentiellement, respectivement une couche simplex à grains colonnaires et duplex. Cette dernière température peut paraître élevée aux vues de la plage de températures intermédiaires énoncée dans la revue bibliographique; cependant, le nickel que nous avons utilisé n'est pas de haute pureté (99 %_m) ce qui, d'après la littérature, favorise la croissance d'une couche duplex. Enfin, Le choix d'une température d'oxydation élevée permet surtout d'optimiser les temps d'oxydation associés aux épaisseurs de couche désirées.

1.4.4.2. Cinétiques d'oxydation

Étant donné le nombre de paramètres importants intervenant dans l'oxydation du nickel, aucun modèle ne semble précisément prévoir les cinétiques de croissance (particulièrement complexe pour les températures intermédiaires) et les microstructures.

Touati et al. [47] ont proposé une évolution de la croissance de la couche d'oxyde du nickel selon une loi parabolique :

$$e(t, T) = 0,353 \cdot \exp\left(-\frac{10430}{T}\right) \sqrt{t} = K_p(T) \sqrt{t} \quad (1.2)$$

avec

e , l'épaisseur de la couche d'oxyde en millimètre (mm)

t , le temps d'oxydation en seconde (s)

T , est la température d'oxydation en Kelvin (K)

Soit un temps nécessaire pour faire croître une épaisseur d'oxyde, donné par :

$$t = \left[\frac{e}{0,353} \cdot \exp\left(\frac{10430}{T}\right) \right]^2 \quad (1.3)$$

Nous avons réalisé des essais d'oxydations préliminaires qui ont montré que ce modèle est adapté pour une température d'oxydation de 950°C. En revanche, il ne l'est pas pour des oxydations à 1100°C, ce modèle sous-estimant systématiquement les épaisseurs des couches. Afin d'obtenir les épaisseurs de couches souhaitées, nous

avons conservé la loi parabolique du modèle, en modifiant simplement le coefficient K_p de la relation (1.2) à partir des mesures expérimentales des épaisseurs d'oxydation à 1100°C. À 950°C, le coefficient K_p vaut $1,373 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ [47]. À 1100°C, nous avons déterminé K_p à $1,826 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$. En résumé, la cinétique d'oxydation du nickel à 950°C et 1100°C est visualisée sur la FIG. 1.10.

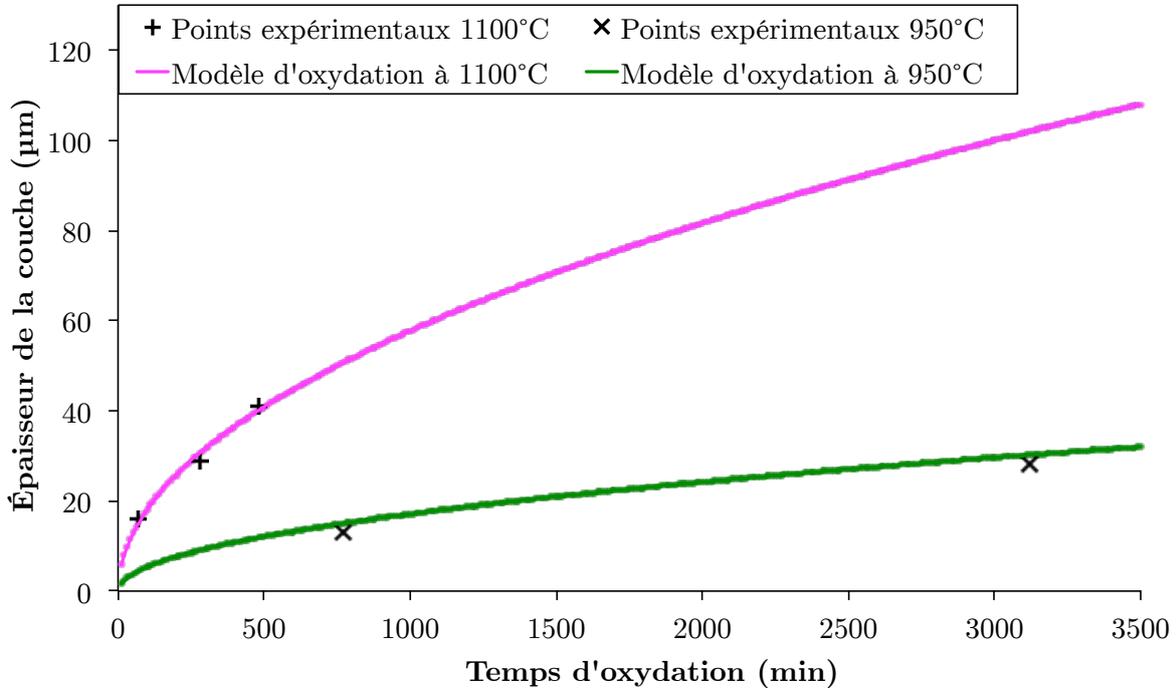


FIG. 1.10. Épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps et de la température d'oxydation. Modèle selon la loi parabolique (1.2) avec $K_p=1,373 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ à 950°C [47] et $1,826 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ à 1100°C.

À la lumière de ces cinétiques, une série d'échantillons a été oxydée à 950°C pendant 12h50, 52h et 143h dans le but d'obtenir des couches duplex de 15 μm , 30 μm et 50 μm ; une autre série d'échantillons a été oxydée à 1100°C pendant 1h10, 4h40 et 12h30 dans le but d'obtenir des couches simplex de 15 μm , 30 μm et 50 μm .

1.4.4.3. Microstructure des couches d'oxyde

En FIG. 1.11 est présentée une coupe transverse de la couche d'oxyde de nickel élaborée à 950°C pendant 52h. Deux types de microstructures sont clairement observés : une couche externe composée de grains colonnaires et une couche interne composée de grains équiaxes. La couche d'oxyde est donc duplex, comme attendu. L'épaisseur de la couche d'oxyde est régulière et homogène ; elle a été estimée avec les deux méthodes présentées précédemment (cf. §1.4.3), donnant un résultat similaire, $28\pm 0,9 \mu\text{m}$ (l'écart-type calculé est celui des 20 mesures d'épaisseur réalisées sur les observations au MEB de la coupe transverse de l'échantillon oxydé). Le rapport des épaisseurs de la couche externe sur la couche interne est de

l'ordre de 1.

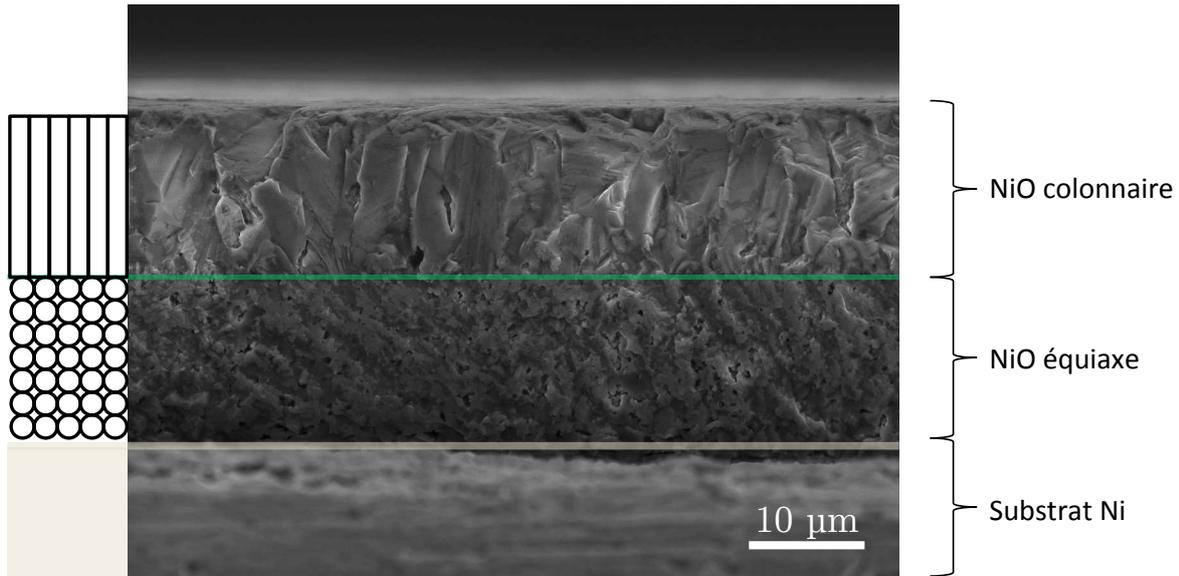


FIG. 1.11. Observation au MEB d'une coupe transverse de la couche duplex élaborée par oxydation d'un substrat de nickel de 2 mm d'épaisseur à 950°C pendant 52h.

La FIG. 1.12 montre que la porosité (flèches blanches) est principalement localisée dans la couche interne à grains équiaxes et plus prononcée à proximité de l'interface métal/oxyde, en accord avec la revue bibliographique.

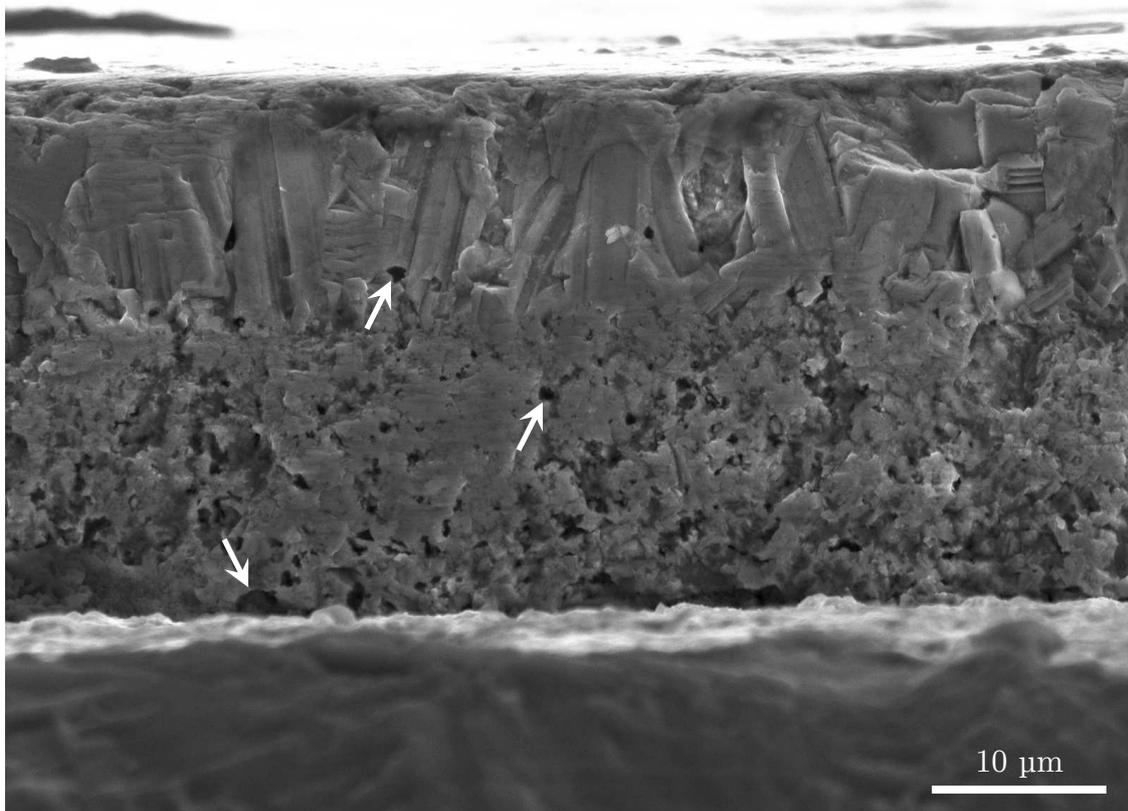


FIG. 1.12. Observation au MEB d'une coupe transverse de la couche d'oxyde

(950°C/52h).

La série d'échantillons oxydé à 950°C pendant 12h50 présente des couches d'oxyde de microstructure identique à celle que nous venons de décrire. L'épaisseur a été estimée à $13\pm 0,5$ μm , i.e. proche de celle attendue. Le rapport des épaisseurs de la couche externe sur la couche interne est également de l'ordre de 1.

En revanche, les couches d'oxyde de la série d'échantillons oxydés à 950°C pendant 143h n'étaient pas adhérentes. Ce manque de stabilité mécanique peut être dû à la présence d'un gradient de contrainte au sein de la couche, lié aux grandes épaisseurs. Par conséquent, nous n'avons pas retenu l'épaisseur de 50 μm dans la suite de notre étude.

En FIG. 1.13 est présentée une coupe transverse de la couche d'oxyde de nickel élaboré à 1100°C pendant 4h40. On distingue clairement que la couche est duplex (non simplex comme attendu). L'épaisseur de la couche est régulière et homogène, estimée à $29\pm 0,8$ μm . On peut noter à nouveau la porosité localisée essentiellement dans la couche à grains équiaxes (flèches blanches). Le rapport des épaisseurs de la couche externe sur la couche interne est toujours de l'ordre de 1.

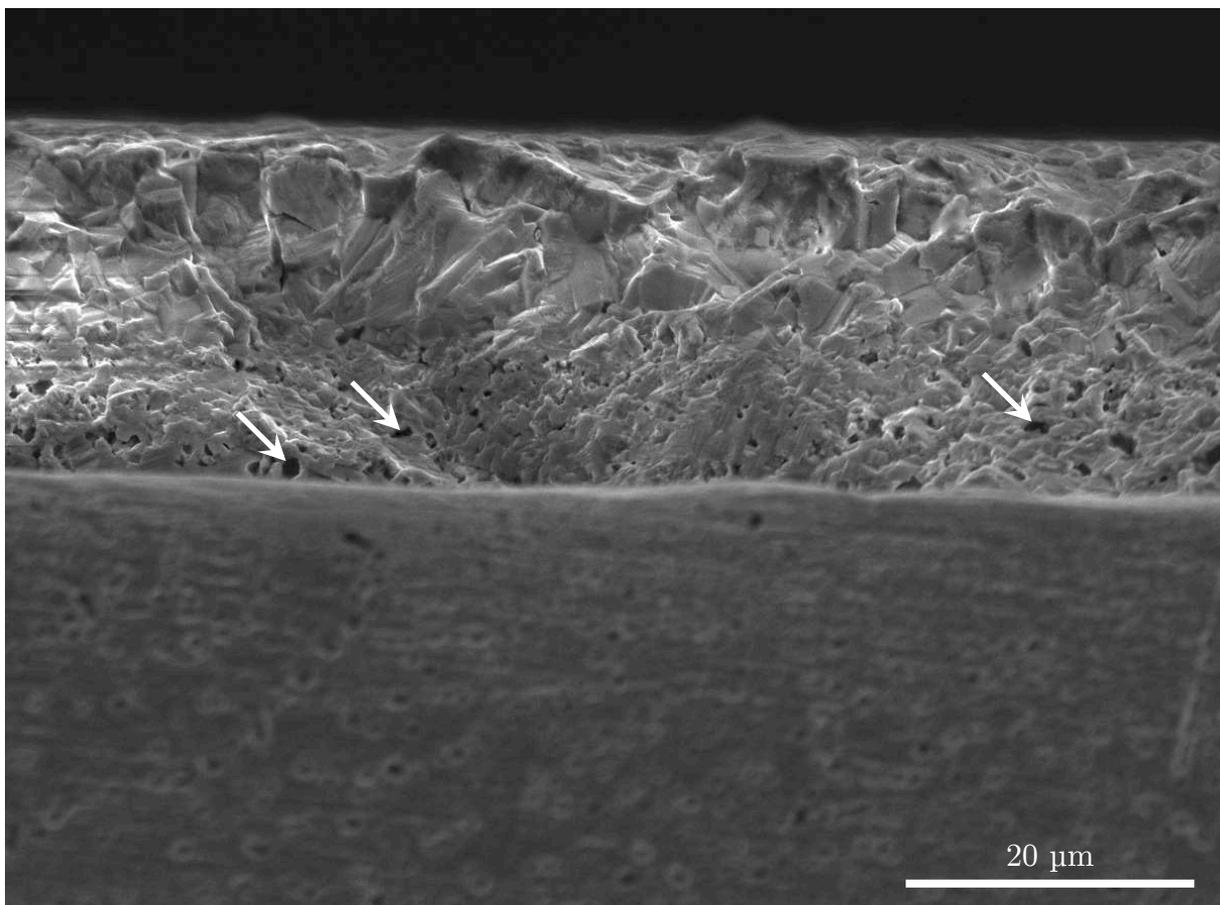


FIG. 1.13. *Observation au MEB d'une coupe transverse de la couche d'oxyde (1100°C/4h40).*

La série d'échantillons oxydés à 1100°C pendant 1h10 présente également une structure duplex. L'épaisseur de la couche a été estimée à $16 \pm 0,8$ μm et le rapport des épaisseurs des couches est également de l'ordre de 1.

On peut noter que, même si l'approximation empirique de la cinétique d'oxydation à 1100°C peut paraître assez grossière, elle nous a permis d'obtenir des valeurs d'épaisseurs de 16 μm et 29 μm proches de celles souhaitées.

Dans le but d'obtenir des couches d'oxyde caractérisées par une microstructure simplex, nous avons effectué une oxydation à plus haute température. La FIG. 1.14 (a) montre une coupe transverse de la couche d'oxyde de nickel élaboré à 1200°C pendant 8h et révèle que la couche est à nouveau duplex.

Par ailleurs, cette couche s'écaillait aisément lors de la manipulation des échantillons. La couche est partiellement délaminée (FIG. 1.14 (b)) et présente des zones de fragilisation avant délaminage (FIG. 1.14 (c)), au niveau de la couche équiaxe (à proximité de l'interface métal/oxyde), très probablement liée à une porosité très marquée dans cette zone couplée à des contraintes résiduelles d'oxydation importantes.

En conclusion, il semble que, même aux hautes températures, les couches d'oxyde soient toujours duplex².

² L'étude bibliographique a montré que la croissance des couches d'oxyde est très sensible à la pureté du matériau, et que les impuretés ont tendance à favoriser la formation de couches duplex. Nous avons donc effectué des essais d'oxydation à 1200°C pendant différents temps, avec du nickel de plus haute pureté (99,98 %_m). Les couches obtenues étaient effectivement simplex à grains colonnaires et adhérentes. Cependant, elles n'étaient pas régulières et homogènes et les substrats, après oxydation, étaient très sensibles à la manipulation, probablement en raison d'une limite d'élasticité très faible. Ces conditions permettaient difficilement la caractérisation des propriétés élastiques macroscopiques du système Ni/NiO. Ce type de substrat nickel n'a ainsi pas été retenu pour la suite de notre étude. À titre informatif, la caractérisation microstructurale de ces échantillons (oxydation à 1200°C sur substrat de très haute pureté) est présentée en Annexe A.

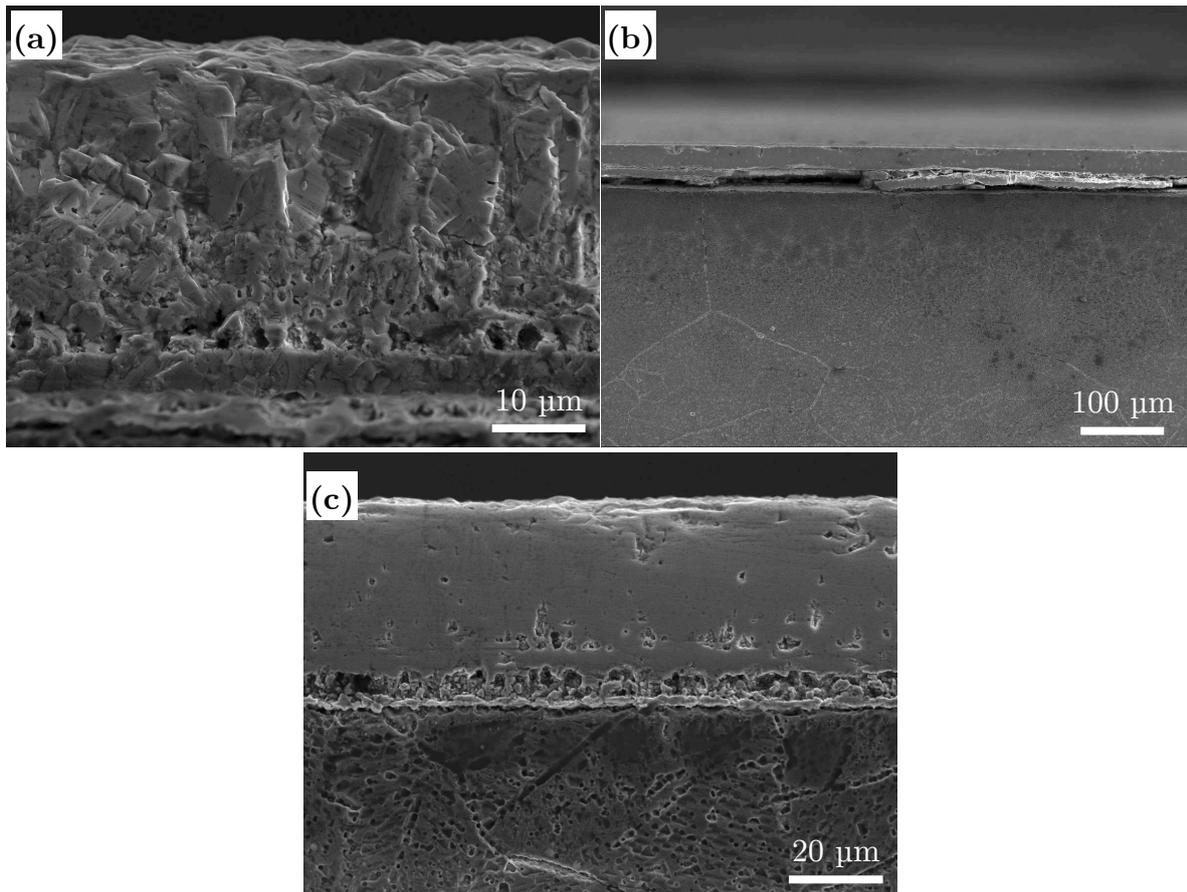


FIG. 1.14. Observation au MEB d'une coupe transverse de la couche élaborée à 1200°C pendant 8h (a) structure duplex (b) délaminage (c) fragilisation à l'interface Ni/NiO.

1.4.5. Synthèse des systèmes Ni/NiO retenus pour l'étude

Pour mener notre étude, nous avons décidé **de ne retenir que les températures d'oxydation à 950°C et à 1100°C** sur les échantillons de nickel pur à 99 %_m, puisque les couches élaborées à ces températures sont régulières et homogènes, conditions nécessaires pour notre étude. Les temps d'oxydation ont été définis afin d'obtenir **des épaisseurs de couches d'environ 15 μm et 30 μm** pour chaque température d'oxydation. **Quelles que soient les conditions d'oxydation, les couches d'oxyde sont toutes duplex.** Nous ne disposons donc que d'un seul type de microstructure. Le rapport des épaisseurs de la couche externe sur la couche interne est de l'ordre de 1. La porosité est essentiellement localisée dans la couche interne et notamment à proximité de l'interface Ni/NiO.

En TAB. 1.3 est présenté le récapitulatif des échantillons oxydés choisis pour la suite de notre étude.

Température	Temps	Épaisseur substrat	Épaisseur couches	Microstructure
950°C	12h50	2 mm	13 ±0,5 µm	Duplex, rapport des épaisseurs externe/interne de l'ordre de 1
950°C	52h		28 ±0,9 µm	
1100°C	1h10		16 ±0,8 µm	
1100°C	4h40		29 ±0,8 µm	

TAB. 1.3. Tableau récapitulatif des échantillons oxydés choisis pour l'étude.

1.5. Masse volumique et porosité

1.5.1. Généralités

La masse volumique est une propriété physique importante dans notre étude, notamment pour la détermination des propriétés élastiques (cf. Chapitre 2). Lorsque le matériau présente de la porosité, comme nous l'avons observé pour les couches d'oxyde de nickel, on associe à la masse volumique, le taux de porosité. La porosité est bien connue pour impacter fortement les modules d'élasticité des matériaux.

La masse volumique peut être définie de plusieurs façons : la masse volumique apparente ρ_a intègre le volume de la matière solide ainsi que la porosité totale du matériau ; la masse volumique apparente solide ρ_{sa} intègre le volume de la matière solide ainsi que la porosité fermée uniquement ; la masse volumique théorique (ou absolue) ρ_{th} est la masse volumique du matériau sans porosité.

Nous avons déterminé les masses volumiques du système Ni/NiO à l'aide de trois méthodes : par simples pesées et mesures des dimensions des échantillons revêtus puis non revêtus, on déduit la masse volumique apparente ρ_a du substrat Ni et celle des couches NiO ; par pycnométrie mercure, avec laquelle on détermine la masse volumique apparente ρ_a ; par pycnométrie hélium, avec laquelle on détermine la masse volumique apparente solide ρ_{sa} . Ces définitions et techniques sont décrites en Annexe B.

Il est à noter qu'après oxydation, la masse volumique apparente du substrat Ni (sans les couches d'oxyde) peut être modifiée par l'oxydation présente aux joints de grain de nickel ou par la formation de cavités intergranulaires issues de la condensation de lacunes métalliques formées et injectées dans le métal au cours de

la croissance de l'oxyde [27]³. Concernant nos systèmes Ni/NiO élaborés à 950°C et 1100°C, les observations au MEB de la coupe transverse n'ont pas révélé la présence de cavités ou d'oxyde aux joints de grains de nickel. A priori, les masses volumiques du nickel brut de réception (i.e. avant oxydation) et celles des substrats de nickel après oxydation (sans les couches d'oxyde) devraient être très proches.

1.5.2. Résultats expérimentaux

Nous avons effectué des mesures à l'aide des trois méthodes mentionnées précédemment, sur un échantillon de nickel brut de réception et sur le même échantillon oxydé à 950°C pendant 52h (les couches d'oxydes ont été retirées au préalable par polissage). Les résultats sont présentés dans le TAB. 1.4. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart-type des valeurs mesurées sur un même échantillon.

	Ni brut de réception	Ni après oxydation (950°C/52h)
ρ_a^1 (g.cm ⁻³)	8,82 (±0,02)	8,83 (±0,02)
ρ_a^2 (g.cm ⁻³)	8,83 (±0,04)	8,81 (±0,03)
ρ_{sa} (g.cm ⁻³)	8,814 (±0,002)	8,821 (±0,005)

TAB. 1.4. *Masses volumiques à température ambiante du nickel brut de réception et du nickel après oxydation à 950°C pendant 52h.*

¹Mesurée par pycnométrie mercure.

²Déterminée par pesées et mesures des dimensions des échantillons.

D'une part, les mesures révèlent que la masse volumique apparente ρ_a et la masse volumique solide apparente ρ_{sa} sont très proches (que ce soit pour le nickel brut de réception ou le nickel après oxydation) ; ce résultat indique que les deux matériaux ne présentent pas de porosité ouverte. On peut également raisonnablement affirmer que l'échantillon brut de réception est non-poreux étant donné les procédés de fabrication des métaux. La masse volumique du nickel brut de réception devrait alors être la masse volumique théorique (8,9 g.cm⁻³). Cependant, le nickel que nous avons choisi contient 1 %_m d'impuretés ; cela peut expliquer, en partie, la différence d'environ 1 % entre la masse volumique mesurée et la masse volumique théorique. D'autre part, les valeurs des masses volumiques avant oxydation (nickel brut de réception) sont très proches de celles après

³ Nous avons observé ces effets de manière importante pour les oxydations à 1200°C sur du nickel de haute pureté (99,98 %_m), ces oxydations n'ayant pas été retenues pour notre étude (cf. note de bas de page p. 30 et Annexe A).

oxydation. Il n'y a donc pas d'oxydation ou de cavités au niveau des joints de grains de nickel, tout du moins pas en proportion significative.

Nous prendrons donc **une masse volumique unique pour le nickel**, celle mesurée avec la plus grande précision par pycnométrie à hélium, **8,81 g.cm⁻³**.

En ce qui concerne les couches d'oxyde, les mesures sont bien moins précises, notamment parce que la quantité de matière dont nous disposons est faible. La masse volumique apparente des couches d'oxydes élaborées à 950°C et 1100°C a été estimée avec la méthode par pesées et mesures des dimensions des échantillons. Cependant, l'incertitude de mesure est telle qu'il n'est pas possible de différencier une éventuelle variation de la masse volumique des couches NiO selon les conditions d'oxydation. Nous avons donc calculé une valeur moyenne de $5,2 \pm 0,7$ g.cm⁻³ pour l'ensemble des couches NiO.

Pour utiliser les techniques de pycnométrie, il est nécessaire de séparer les couches d'oxyde de leurs substrats. Cette séparation est difficilement réalisable sur les systèmes Ni/NiO élaborés à 950°C et 1100°C et cela endommagerait de plus les couches. La quantité de matière est également trop faible pour espérer obtenir des valeurs précises. Nous supposons donc que les couches d'oxydes des systèmes Ni/NiO élaborées à 950°C et 1100°C ont une masse volumique apparente similaire. Cette hypothèse forte est confortée par le fait que, quelles que soient les conditions d'oxydation, les couches NiO ont des microstructures semblables, à savoir duplex avec un ratio des épaisseurs couche à grains équiaxes/couche à grains colonnaires égal à 1⁴. Nous utiliserons par la suite **une valeur unique de la masse volumique apparente des couches d'oxyde de nickel⁵**, à savoir **5,2 g.cm⁻³**.

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des masses volumiques utilisées pour notre étude.

	Substrats Ni	Couches NiO
Masse volumique (ρ_a)	$8,814 \pm 0,002$ g.cm ⁻³	$5,2 \pm 0,7$ g.cm ⁻³
Taux de porosité total	≈ 0 %	22 ± 10 %

TAB. 1.5. *Masses volumiques apparentes à température ambiante et taux de porosité total utilisés pour l'étude.*

⁴ Le taux de porosité est néanmoins susceptible de varier avec la température et le temps d'oxydation comme nous l'avons évoqué dans la revue bibliographique de l'oxydation.

⁵ Il serait possible d'approfondir l'étude afin de déterminer avec précision la masse volumique et notamment d'utiliser des méthodes basées sur l'interaction rayonnement/matière adaptées aux couches épaisses comme par exemple les techniques s'appuyant sur la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ou la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS).

1.6. Contraintes résiduelles macroscopiques induites par l'oxydation

1.6.1. Mesures des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X

Le principe de cette technique non-destructive est fondé sur la mesure des déformations élastiques résultant des contraintes internes du matériau (ou des contraintes appliquées). La partie élastique ϵ de la déformation macroscopique d'un matériau cristallin correspond, à l'échelle microscopique, à une variation réversible des distances interréticulaires d_{hkl} des diverses familles de plans (hkl) par rapport à l'état libre de contraintes. La jauge de déformation est donc la distance interréticulaire. Expérimentalement, une modification de la distance interréticulaire se traduit par une modification du spectre de diffraction d'un faisceau, i.e. un déplacement angulaire des pics de diffraction $\Delta(2\theta_{hkl})$ que l'on peut mesurer (FIG. 1.15). Ces déformations sont fonction de l'intensité, du sens et de la direction des contraintes, ainsi que de l'orientation des grains à l'intérieur du polycristal.

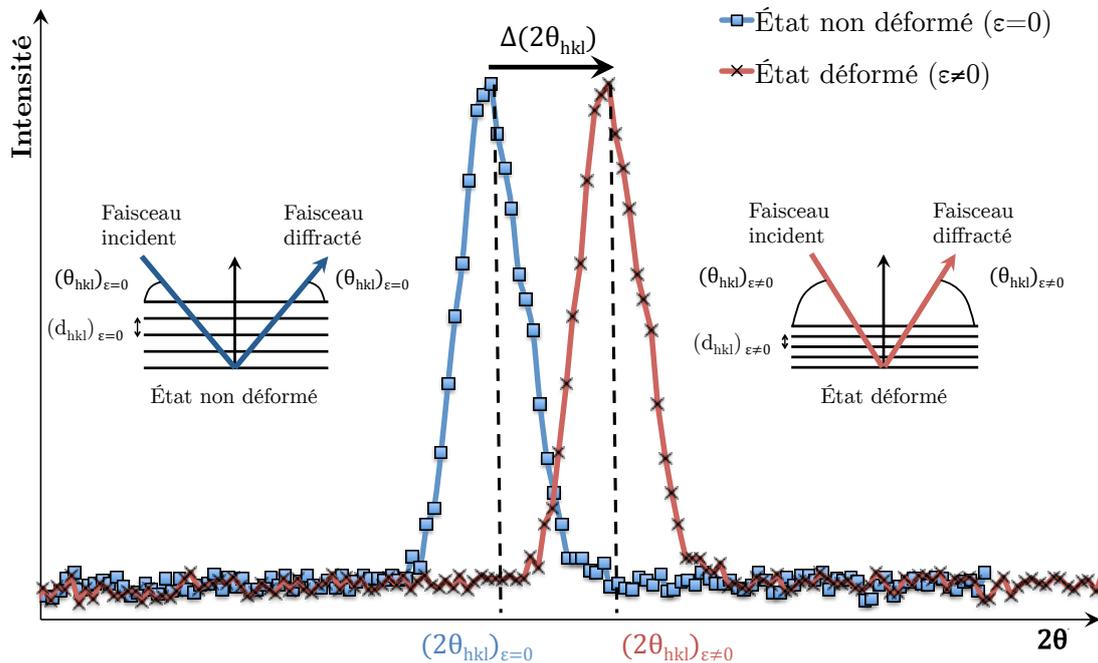


FIG. 1.15. *Déplacement d'un pic de diffraction sous l'effet d'une contrainte.*

Une des méthodes communément utilisée pour analyser les **contraintes macroscopiques** à partir des déplacements angulaires des pics est celle dite des « $\sin^2\Psi$ » (les microcontraintes correspondent, elles, à un élargissement des pics de diffraction) [48, 49]. Ψ correspond à l'angle formé entre la normale à la surface irradiée de l'échantillon et la normale aux plans diffractants. La déformation

élastique est mesurée dans la direction de la normale aux plans diffractants, c'est à dire selon la bissectrice du faisceau incident et du faisceau diffracté. Une macrocontrainte homogène implique un champ de déformation du matériau fonction de la direction d'observation de l'échantillon : les plans (hkl) ont tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. Ainsi, pour caractériser qualitativement et quantitativement cette contrainte, il suffit de connaître l'évolution de la distance interréticulaire d'une famille de plans en fonction de l'orientation dans laquelle cette dernière se trouve dans l'échantillon par rapport à la direction de la contrainte, i.e. en fonction de l'orientation des grains (FIG. 1.16). On remarquera que cela implique que l'échantillon soit un matériau polycristallin qui ne présente pas de texture d'orientation cristalline marquée, afin qu'une famille de plans puisse être en position de Bragg, quelle que soit l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau incident. La méthode des « $\sin^2\Psi$ » consiste donc à mesurer le déplacement du pic pour différentes orientations de l'échantillon par rapport à la structure goniométrique, c'est-à-dire pour différentes valeurs de l'angle Ψ .

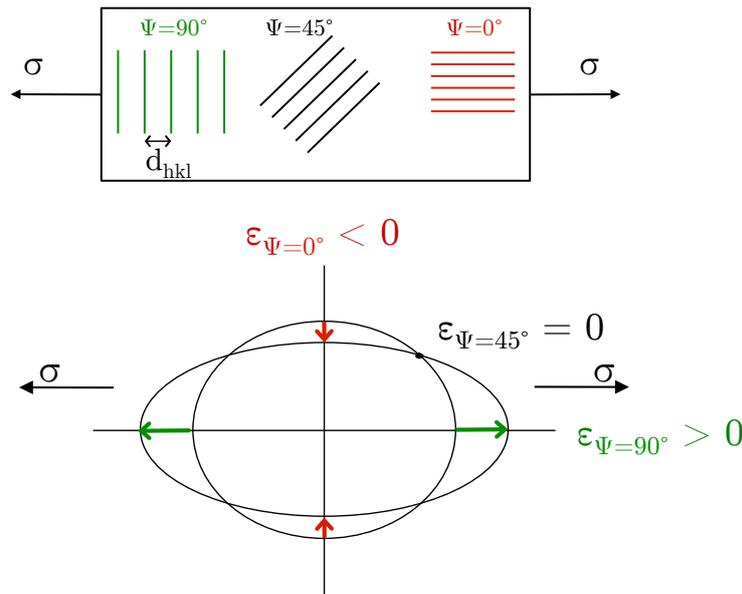


FIG. 1.16. (a) Influence d'une contrainte sur l'évolution interréticulaire d_{hkl} en fonction de l'orientation des grains (b) La déformation associée.

Si l'on considère un matériau élastique linéaire, homogène et isotrope ; et une contrainte macroscopique homogène, plane et isotrope dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon, ainsi que l'absence d'un gradient de contraintes dans l'épaisseur de la mesure, l'équation générale des « $\sin^2\Psi$ » se réduit à [48, 49] :

$$\epsilon_\psi = \text{Ln} \left(\frac{\sin \theta_0}{\sin \theta} \right) = \sigma \frac{(1 + \nu)}{E} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} \sigma \quad (1.4)$$

avec

- ε_ψ , la déformation selon la normale à la famille de plans diffractants
- θ , la position angulaire du signal reçu pour une famille de plans
- θ_0 , la position angulaire correspondant au matériau libre de déformation
- E , le module d'Young du matériau
- ν , le coefficient de Poisson du matériau

Par identification, on obtient :

$$\text{Ln}\left(\frac{1}{\sin\theta}\right) = \sigma \frac{(1 + \nu)}{E} \sin^2 \psi \quad (1.5)$$

En traçant $\text{Ln}(1/\sin\theta)$ en fonction des $\sin^2\Psi$, on obtient une droite dont le coefficient directeur permet de déduire la contrainte à partir de la connaissance des caractéristiques d'élasticité du matériaux E et ν . Les conditions d'utilisation de la loi des « $\sin^2\Psi$ » peuvent être vérifiées a posteriori, notamment en examinant les écarts éventuels au comportement linéaire en $\sin^2\Psi$.

Les contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde et les substrats Ni étant mesurées à température ambiante, les coefficients d'élasticité du nickel et de l'oxyde de nickel utilisé dans la relation des « $\sin^2\Psi$ » sont celles à température ambiante. La jauge de mesure appartient à des cristaux qui sont souvent élastiquement anisotropes. Les coefficients d'élasticité tels que E et ν dépendent donc de la famille de plans cristallins sur laquelle on effectue la mesure. Cependant, le comportement d'un monocristal dans un ensemble polycristallin est différent de celui de ce même monocristal isolé. Il faut tenir compte de l'interaction élastique entre les grains. Les coefficients d'élasticité mécaniques sont donc habituellement remplacés par des coefficients d'élasticité radiocristallographiques (C.E.R) déterminés expérimentalement ou calculés théoriquement en modélisant le comportement mécanique de l'agrégat polycristallin.

Dans notre étude, nous avons utilisé les coefficients d'élasticité mécanique pour NiO et Ni. Plusieurs raisons à cela : d'une part, le module d'Young de NiO n'est, de toutes façons, pas clairement établi. En effet, les valeurs du module d'Young de l'oxyde de nickel trouvées dans la littérature sont très dispersées. Elles peuvent

varier de 51 GPa à 414 GPa⁶ [50-57]. D'autre part, l'objectif est de comparer les valeurs des contraintes et non de donner une valeur exacte. Même si une erreur systématique est introduite de part l'approximation faite, les paramètres étant identiques (pics de diffraction et coefficients élastiques mécaniques identiques), les valeurs peuvent être ainsi comparées pour un même matériau.

Nous avons choisi d'utiliser pour NiO un module d'Young de 220 GPa et un coefficient de poisson de 0,3 [50]. Les propriétés élastiques du nickel sont quant à elles assez bien établies ; nous avons utilisé un module d'Young de 200 GPa et un coefficient de Poisson de 0,3 [50].

Ces valeurs sont reportées dans le TAB. 1.6.

Matériaux	E (GPa)	ν
Ni	200	0,3
NiO	220	0,3

TAB. 1.6. *Coefficients d'élasticité du système Ni/NiO utilisés pour la détermination des contraintes résiduelles expérimentales.*

Nous avons réalisé les mesures à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un goniomètre 4 cercles (Seifert XRD 3000) et d'un détecteur ponctuel. La source des rayons X est constituée d'un tube à anticathode de cuivre, la tension et l'intensité imposé est respectivement de 30 kV et 30 mA. Le montage est équipé d'un filtre de nickel pour absorber la raie $K\beta$ du spectre du cuivre. Le faisceau incident est collimaté avec un collimateur de 1 mm de diamètre et la plage angulaire du faisceau diffracté est limitée par un système de fentes verticales de collimation (1 et 0, 5 mm de largeur). L'échantillon est monté sur un berceau d'Euler permettant une rotation selon l'angle Ψ en configuration θ - 2θ .

L'erreur instrumentale, notamment liée à l'alignement du goniomètre, a été corrigée pour chaque essai à l'aide d'une poudre de silicium de référence.

Les pics de diffraction sont simulés par des fonctions statistiques. Dans notre

⁶ Cette intervalle de valeurs regroupe les modules mesurés sur de l'oxyde de nickel massif et sous forme de couches. Cette dispersion importante est probablement liée aux différentes techniques de mesure utilisées, mais aussi à la microstructure de l'oxyde. En effet, la porosité est une caractéristique souvent rencontrée dans les céramiques (et donc les oxydes) à la différence des métaux et elle affecte les propriétés élastiques. Certains auteurs n'identifient pas clairement la masse volumique apparente (i.e. la porosité totale) de l'oxyde de nickel qu'ils utilisent, probablement parce qu'elle est difficile à mesurer quand l'oxyde est sous forme de couche, comme nous avons pu en témoigner dans notre étude (cf. §1.5). Par conséquent, la dispersion importante des valeurs du module d'Young de NiO pourrait être liée à des taux de porosité de NiO différents selon les conditions d'élaboration d'une étude à l'autre.

étude, nous avons considéré que les grandeurs associées à un pic de diffraction (position, intensité, largeur à mi-hauteur) sont bornées par une Gaussienne et une Lorentzienne. Les valeurs des grandeurs sont alors obtenues en effectuant la moyenne arithmétique de ces deux fonctions.

Il est à noter que la profondeur de pénétration des rayons X est de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres selon le coefficient d'absorption du matériau dans des conditions de laboratoire.

1.6.2. Résultats expérimentaux

La FIG. 1.17 montre un exemple caractéristique du tracé de $\text{Ln}(1/\sin\theta)$ en fonction des $\sin^2\Psi$, pour les mesures effectuées sur la famille de plan $\{420\}$ de la couche NiO du système Ni/NiO (composite à structure sandwich) élaboré à 1100°C pendant 4h40. Pour les mesures effectuées sur les couches des systèmes Ni/NiO élaborés sous d'autres conditions, l'évolution est similaire, avec une pente décroissante. Les contraintes résiduelles des couches d'oxyde sont donc des contraintes macroscopiques planes, en compression.

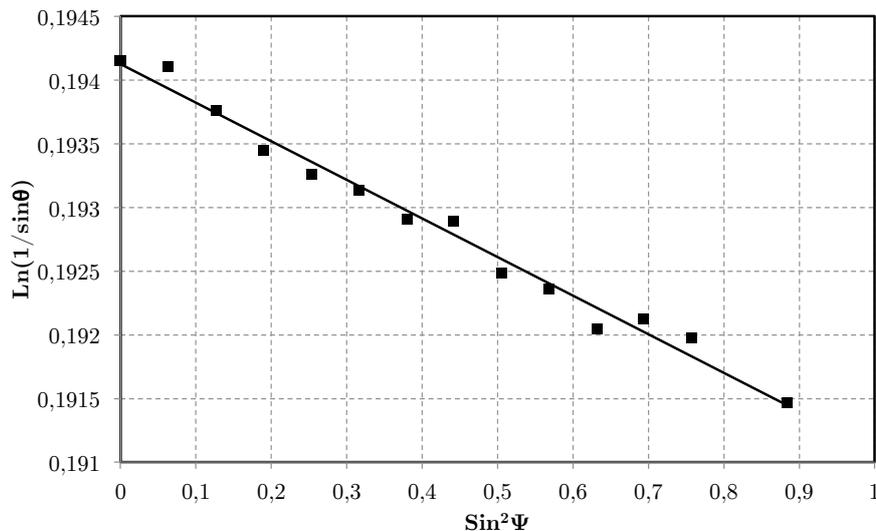


FIG. 1.17. Exemple du tracé de $\text{Ln}(1/\sin\theta)$ en fonction des $\sin^2\Psi$ pour les mesures effectuées sur la famille de plan $\{420\}$ de la couche NiO du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 4h40.

L'ensemble des valeurs expérimentales des contraintes résiduelles dans les couches NiO élaborées dans les différentes conditions d'oxydation est reporté dans le TAB. 1.7. **Les valeurs des contraintes internes des systèmes Ni/NiO sont relativement similaires, quelles que soient les conditions d'oxydation, et sont de l'ordre de 500 MPa en compression.**

Système Ni/NiO	e_{NiO} (μm)	σ_{NiO} (MPa)
Oxydé à 950°C (52h)	28	-450 \pm 50
Oxydé à 950°C (12h50)	13	-520 \pm 50
Oxydé à 1100°C (4h40)	29	-460 \pm 50
Oxydé à 1100°C (1h10)	16	-560 \pm 30

TAB. 1.7. Valeurs des contraintes résiduelles expérimentales et des contraintes thermiques théoriques pour les différents systèmes Ni/NiO à température ambiante.

Les contraintes engendrées dans la couche d'oxyde et dans le métal sous-jacent proviennent de deux origines :

- Les contraintes de croissance. Elles se développent pendant la croissance isotherme de la couche d'oxyde et résultent de nombreux phénomènes (différence entre les volumes molaires de l'oxyde et du métal, relation d'épitaxie, régime cinétique et mode de croissance de la couche, etc. [58]) ;
- Les contraintes thermiques. Elles sont générées lors de la phase de refroidissement après l'oxydation à haute température en raison de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le métal et l'oxyde. Les métaux ont, généralement, un coefficient de dilation plus élevé que les oxydes ; c'est le cas du système Ni/NiO. Une couche d'oxyde formée sur le métal en condition isotherme est donc portée en compression lors d'un refroidissement.

Liu et al ont montré qu'à l'issue du refroidissement jusqu'à température ambiante, les contraintes de croissance dans les couches d'oxyde de nickel sont très faibles et négligeables par rapport aux contraintes thermiques [50]. Nous considérons donc dans la suite de notre étude, que les contraintes résiduelles générées dans les systèmes Ni/NiO sont uniquement d'origine thermique.

Il est difficile de caractériser les contraintes résiduelles engendrées dans le substrat Ni sous-jacent par diffraction des rayons X. En effet, les couches d'oxyde sont relativement épaisses par rapport à la profondeur de pénétration des rayons X dans NiO. Pour les couches les moins épaisses (i.e. 13 μm et 16 μm), les rayons X parviennent à atteindre le substrat. Cependant, la taille de grain des substrats est particulièrement importante (respectivement 160 μm et 275 μm en diamètre moyen équivalent, cf. §2.1.2) par rapport à la taille du faisceau RX incident (1 mm de diamètre) ; seuls quelques grains participent au signal mesuré ; la position de Bragg pour une famille de plan donnée n'est donc pas satisfaite quelle que soit l'orientation de l'échantillon.

Toutefois, Il est possible de déduire les contraintes résiduelles dans les substrats Ni à partir des valeurs des contraintes résiduelles des couches NiO. En effet, les contraintes dans l'oxyde et dans le métal sont intimement liées et doivent satisfaire un équilibre mécanique. Les contraintes résiduelles étant d'origine thermique, des modèles classiques permettent de les calculer. On suppose un comportement uniquement élastique des deux matériaux et un état de contraintes planes isotropes associé à une déformation sans flexion. Par ailleurs, dans notre cas l'épaisseur de la couche d'oxyde est très petite devant celle du substrat ($e_{ox} \ll e_m$). On peut alors calculer l'intensité des contraintes dans la couche d'oxyde (σ_{ox}) et dans le substrat métallique (σ_m), à l'aide des deux formules suivantes [58] :

$$\sigma_{ox} = \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \frac{(\alpha_{ox} - \alpha_m)(T_f - T_i)}{1 + \frac{e_{ox} E_{ox}}{e_m E_m}} \quad (1.6)$$

et

$$\sigma_m = \frac{E_m}{1 - \nu_m} \frac{(\alpha_m - \alpha_{ox})(T_f - T_i)}{1 + \frac{e_m E_m}{e_{ox} E_{ox}}} = -\sigma_{ox} \left(\frac{1 - \nu_{ox}}{1 - \nu_m} \right) \left(\frac{e_{ox}}{e_m} \right) \quad (1.7)$$

avec

E_{ox} , le module d'Young de la couche d'oxyde

E_m , le module d'Young du substrat métallique

ν_{ox} , le coefficient de Poisson de la couche d'oxyde

ν_m , le coefficient de Poisson du substrat métallique

α_{ox} , le coefficient de dilatation thermique de la couche d'oxyde

α_m , le coefficient de dilatation thermique du substrat métallique

e_{ox} , l'épaisseur de la couche d'oxyde

e_m , l'épaisseur du substrat métallique

T_f , la température de finale atteinte à la fin du refroidissement

T_i , la température initiale avant le refroidissement

Ces formules ont été développées dans le cas d'une configuration asymétrique. Or nos échantillons ont une structure composite type sandwich avec 2 couches d'oxydes de chaque côté du substrat (configuration symétrique). Il faut donc multiplier le terme e_{ox} par 2 dans les équations (1.6) et (1.7). On peut noter que cette configuration symétrique impose l'absence de déformation en flexion et donc valide l'utilisation de ces équations.

Ainsi, à partir des valeurs expérimentales des contraintes des couches NiO, des coefficients de Poisson et des épaisseurs de NiO et Ni, on déduit les contraintes engendrées dans le substrat Ni sous-jacent. Les coefficients de Poisson utilisés sont ceux du TAB. 1.6.

On remarque que, pour pouvoir utiliser ces équations, nous avons supposé les coefficients thermo-élastique indépendant de la température. Plusieurs raisons à cela. D'une part parce que, comme nous l'avons évoqué précédemment, le module d'Young de NiO n'est pas clairement établi, que ce soit à température ambiante ou en température. D'autre part parce que les valeurs des coefficients de dilations thermiques du nickel et de l'oxyde de nickel trouvées dans la littérature sont fortement dispersées [46, 47, 50, 59-63]. Enfin, et surtout, on rappelle que ce travail est une étude qualitative et non quantitative, visant à comparer les valeurs des contraintes des différents systèmes Ni/NiO.

Les valeurs expérimentales des contraintes résiduelles des couches NiO et celles des substrats Ni déduites à température ambiante pour les différents systèmes Ni/NiO sont reportées dans le TAB. 1.8. On remarque que l'intensité des contraintes dans les substrats Ni sont très faibles par rapport à celles dans les couches NiO. Elles sont de l'ordre de 10 MPa.

Système Ni/NiO	e_{NiO} (μm)	σ_{NiO} expérimentales (MPa)	σ_{Ni} calculées (MPa)
Oxydé à 950°C (52h)	28	-450 \pm 50	+12 \pm 1
Oxydé à 950°C (12h50)	13	-520 \pm 50	+7 \pm 1
Oxydé à 1100°C (4h40)	29	-460 \pm 50	+13 \pm 1
Oxydé à 1100°C (1h10)	16	-560 \pm 30	+9 \pm 1

TAB. 1.8. Valeurs des contraintes résiduelles expérimentales et des contraintes thermiques théoriques pour les différents systèmes Ni/NiO à température ambiante.

Chapitre 2

Propriétés élastiques du système Ni/NiO

2.1. Propriétés élastiques macroscopiques à température ambiante

2.1.1. Méthode dynamique résonante

Nous avons caractérisé les propriétés élastiques macroscopiques des matériaux en utilisant une méthode d'analyse par spectroscopie mécanique, non-destructive, appelée méthode dynamique résonante en flexion ou torsion libre sur fil [64]. Le principe de mesure de cette technique est basé sur la détection de la fréquence de résonance d'une lame vibrante. Le développement de l'instrumentation permet aujourd'hui l'acquisition de mesures précises.

L'échantillon (i.e. la lame) est placé sur une tête de mesure. Il est maintenu élastiquement à l'horizontale entre des fils d'acier situés aux nœuds naturels de vibration (FIG. 2.1) et est excité par une électrode. Une capacité est ainsi créée par l'écart entre l'électrode et l'échantillon (FIG. 2.2). La détection de la fréquence de résonance est assurée également par ce système électrostatique.

Les mesures peuvent être effectuées sur une gamme de température allant de 20°C à 600°C. Les mesures à hautes températures sont effectuées sous vide secondaire (10^{-5} mbar) pour éviter l'oxydation du système (et des échantillons). La FIG. 2.3 présente la vue d'ensemble du montage expérimental.

Cette méthode présente l'avantage d'éviter tout contact entre l'échantillon et le système de mesure. Par ailleurs, les niveaux de déformation générés lors des essais sont très faibles (de l'ordre de 10^{-6} à la résonance), ce qui engendre des niveaux de contraintes appliquées très faibles sur les échantillons, de l'ordre de 0,2 MPa, pour des fréquences de l'ordre du kHz.

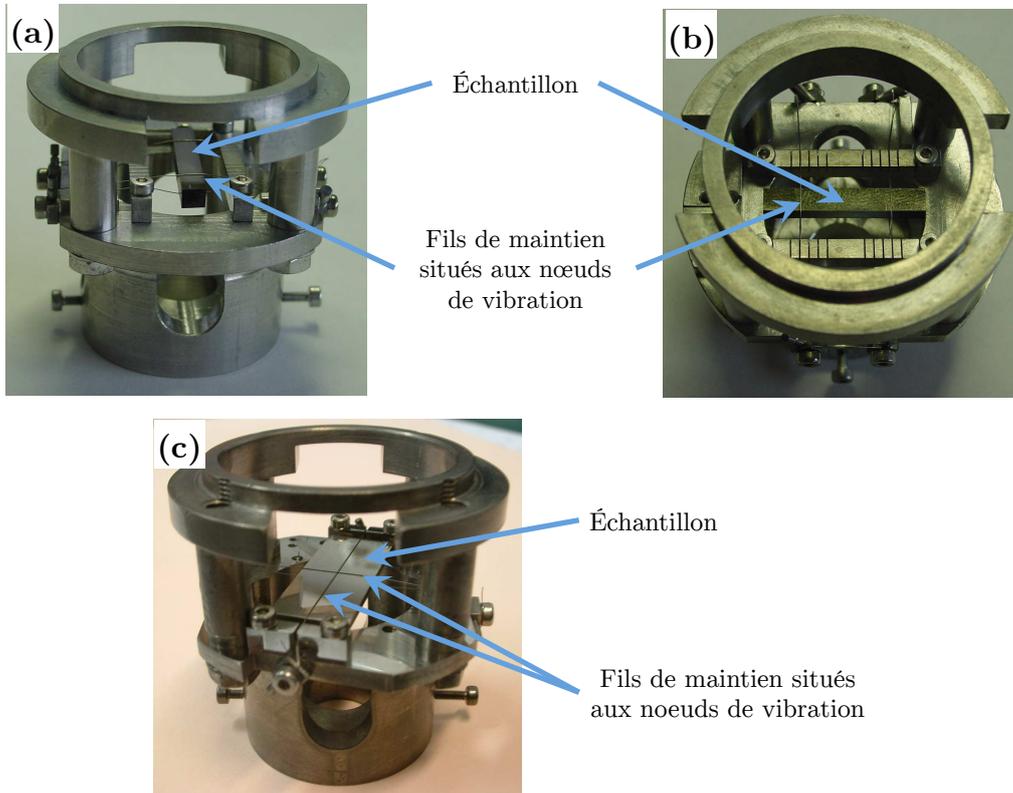


FIG. 2.1. Tête de mesure en flexion libre sur fil (a) vue de côté (b) vue de dessus (c) Tête de mesure en torsion libre vue de côté.

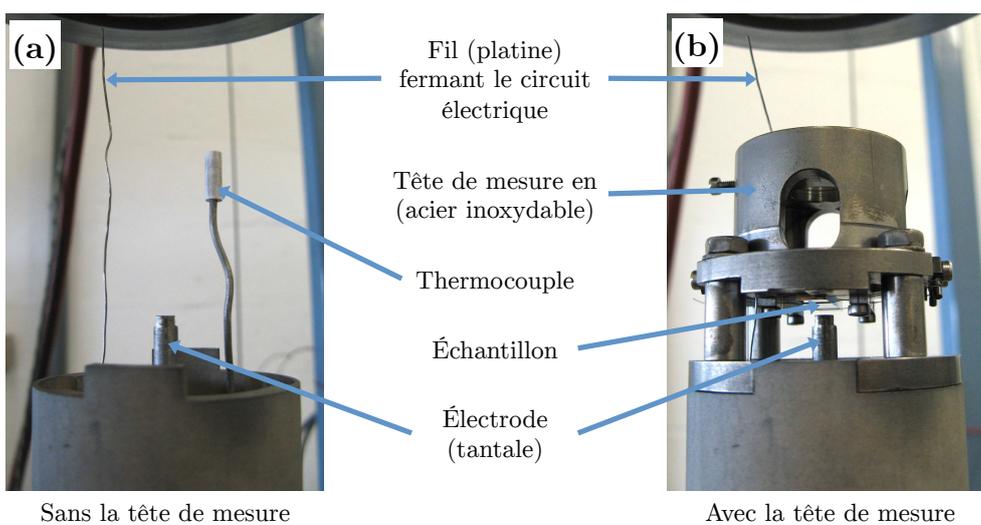


FIG. 2.2. Système électrostatique (a) sans la tête de mesure (b) avec la tête de mesure.

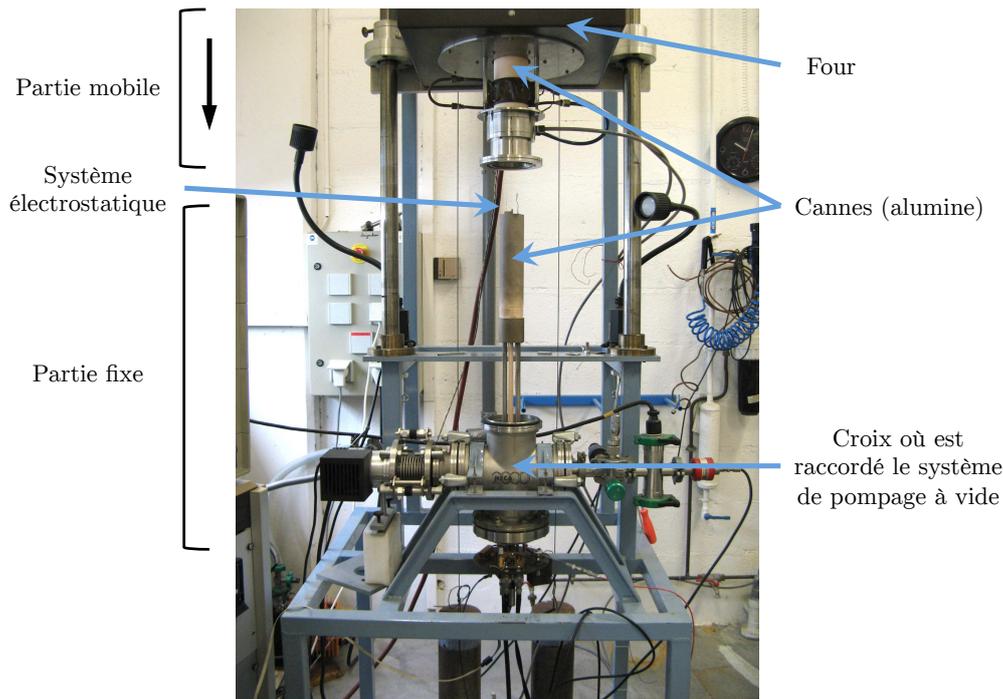


FIG. 2.3. *Système de mesure.*

La résolution de l'équation de Navier (régime stationnaire d'une onde élastique se propageant dans un milieu homogène, en l'absence de force de volume) permet d'établir une relation entre la fréquence de résonance du matériau, sa masse volumique et ses propriétés élastiques. Chaque cas de géométrie, de mode de déformation et de conditions limites conduit à une solution analytique ou approchée particulière. Le mode de déformation en flexion, associé à une géométrie de l'échantillon de type poutre (FIG. 2.1 (a) et (b)), conduit à un formalisme permettant de déterminer le module d'Young longitudinal E du matériau ; le mode de déformation en torsion, associé à une géométrie de type plaque (FIG. 2.1 (c)), conduit à un autre formalisme permettant de déterminer le module de cisaillement G .

Cette technique permet, non seulement, de caractériser les propriétés élastiques macroscopiques des matériaux massifs, mais aussi, celles des matériaux revêtus lorsque le revêtement est homogène et régulier. Il est alors possible de déterminer les modules d'élasticité du composite, du substrat et du revêtement, difficilement accessibles par d'autres moyens classiquement utilisés. Pour cela, il est nécessaire de réaliser deux mesures :

- une première mesure sur le substrat revêtu afin d'obtenir la fréquence de résonance N_c du composite et d'en déduire le module d'élasticité du composite (E_c ou G_c selon le mode de déformation et la géométrie de l'échantillon),

- une seconde mesure sur le substrat non revêtu (le revêtement peut être retiré par polissage par exemple) afin d'obtenir la fréquence de résonance N_s du substrat et d'en déduire le module d'élasticité du substrat (E_s ou G_s respectivement selon le mode de sollicitation).

La présence du revêtement introduit un décalage en fréquence $\Delta N = N_c - N_s$ par rapport à la fréquence N_s du substrat. Un modèle analytique (de poutre composite pour le mode flexion ou de plaque composite pour le mode torsion) permet alors d'établir une relation donnant le module d'élasticité du revêtement (respectivement E_r ou G_r) en fonction de la fréquence de résonance du substrat N_s , du décalage en fréquence ΔN , du module d'élasticité du substrat (respectivement E_s ou G_s), de la masse volumique du substrat ρ_s et celle du revêtement ρ_r .

La FIG. 2.4 est une schématisation du protocole expérimental permettant de déterminer les modules d'élasticité d'un matériau massif revêtu des deux côtés, i.e. d'un composite à structure sandwich.

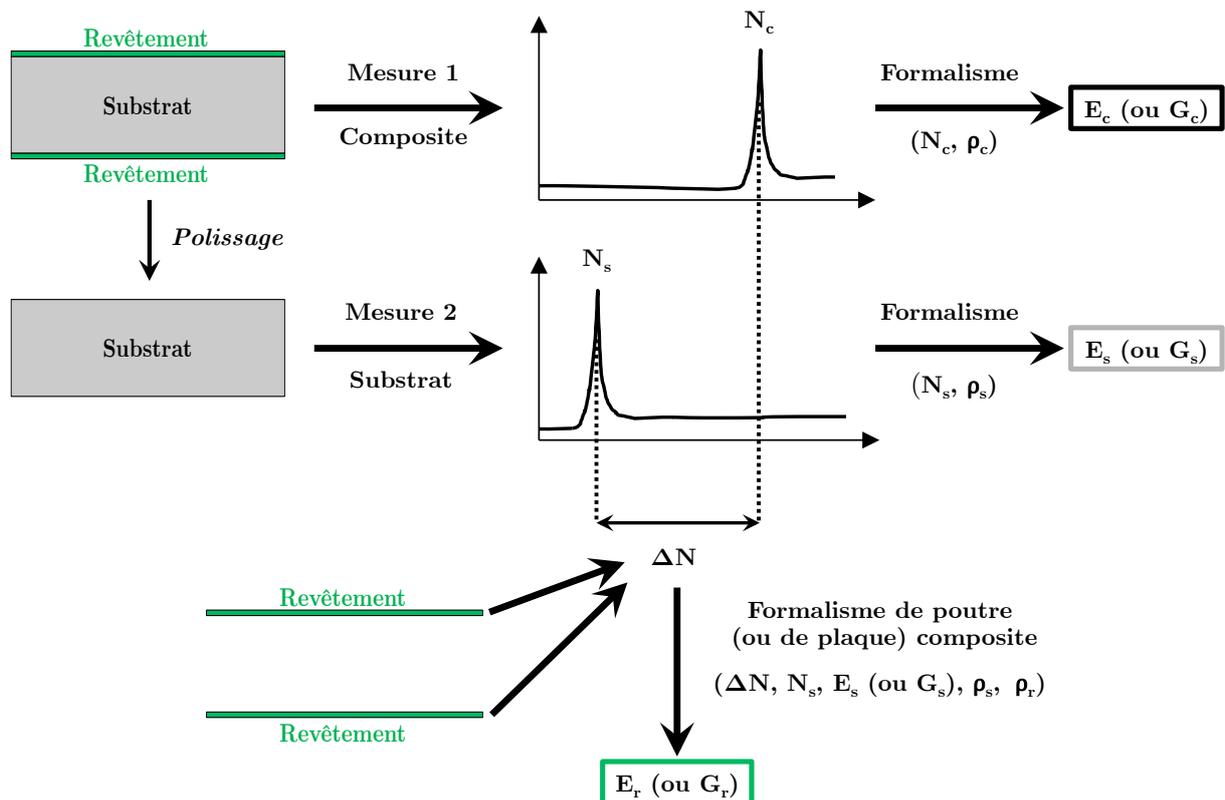


FIG. 2.4. Schématisation du protocole expérimental pour déterminer les modules d'élasticité d'un matériau massif revêtu des deux côtés.

On verra que les modules d'élasticité (E_c et G_c) du composite sont déterminés à l'aide des mêmes formalismes analytiques utilisés pour le substrat non revêtu (E_s et G_s). Cependant, ces formalismes sont adaptés pour des matériaux homogènes (une des conditions pour la résolution de l'équation de Navier), notamment valides pour le substrat non revêtu. A l'origine, ils n'ont pas été développés pour les structures

composites stratifiées, tels que les matériaux massifs revêtus. Les modules d'élasticité du composite déterminés par ces formalismes correspondent donc à ce que nous appellerons des *modules équivalents*. En effet, la conversion de la fréquence de résonance du composite (i.e. de la mesure brute) en modules d'élasticité par ces formalismes induit, en quelques sortes, une transposition du composite en un matériau massif homogène de masse volumique équivalente identique. Afin d'être parfaitement rigoureux dans la comparaison des propriétés élastiques du composite avec celles du nickel et celles de l'oxyde de nickel, nous aurions pu raisonner sur les fréquences de résonance, i.e. sur les mesures brutes parfaitement représentatives des propriétés élastiques. Toutefois, il est plus significatif d'exprimer les propriétés élastiques en terme de module d'élasticité. Par ailleurs, le rapport des épaisseurs couche/substrat pour nos système Ni/NiO est très faible (inférieur à 0,03) ; assimiler un tel composite à un matériau massif homogène ne paraît pas aberrant et, a posteriori, l'interprétation des résultats à partir des fréquences de résonance ou des modules intégrant le module équivalent du composite est la même. Le module équivalent du composite retranscrit très fidèlement les mesures en fréquences. Il est à noter que l'on aurait pu opérer différemment et définir ce module équivalent d'une autre manière, en utilisant par exemple une loi d'homogénéisation à partir des modules d'élasticité du nickel et celui de l'oxyde de nickel.

2.1.1.1. Formalismes analytiques

2.1.1.1.a. Module d'Young

Dans le cas du mode flexion libre associé à une géométrie de l'échantillon permettant d'appliquer la théorie des poutres (qui suppose que chaque section droite suit un mouvement de solide rigide, les sections restant droites après déformation), la résolution de l'équation de Navier permet de déterminer le module d'Young longitudinal E selon le formalisme analytique suivant :

$$E = 0,94645C\rho N_f^2 \frac{\ell^4}{h^2} \quad (2.1)$$

avec

N_f est la fréquence de résonance.

ρ est la masse volumique de l'échantillon.

ℓ la longueur de l'échantillon.

h l'épaisseur de l'échantillon.

C un facteur de correction tenant compte du cisaillement.

Les dimensions des poutres sont de 30x5x2 mm³.

Le facteur de correction C est fonction des dimensions de l'échantillon h et ℓ et du coefficient de Poisson ν et est donné par la relation suivante [65] :

$$\begin{aligned}
C = & 1 + 6,58500 \cdot (1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \cdot \left(\frac{h}{\ell}\right)^2 \\
& - 9,208299 \cdot (1 + 0,1832\nu + 1,9682\nu^2) \cdot \left(\frac{h}{\ell}\right)^4 \\
& + 52,86300 \\
& \cdot (1 + 0,3431\nu + 3,712\nu^2 + 0,6167\nu^3 \\
& + 3,337\nu^4) \cdot \left(\frac{h}{\ell}\right)^6
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Ce formalisme permet de déterminer, à la fois, le module d'Young équivalent du composite en admettant une masse volumique équivalente et le module d'Young du substrat non revêtu.

Le module d'Young du revêtement E_r est déduit, à partir de mesures différentielles de fréquences de résonance du substrat revêtu (i.e. du composite) et du substrat non revêtu, par un formalisme de poutre composite [66] :

$$E_r = \frac{E_s}{3} \cdot \left[\frac{\rho_r}{\rho_s} + \frac{e_s}{e_r} \cdot \left(\frac{2N_f \Delta N_f + \Delta N_f^2}{N_f^2} \right) \right] \tag{2.3}$$

avec

E_s , le module d'Young du substrat

N_f , la fréquence de résonance en flexion du substrat

ΔN_f , le décalage en fréquence introduit par le revêtement

ρ_r , la masse volumique du revêtement

ρ_s , la masse volumique du substrat

e_r , l'épaisseur du revêtement

e_s , l'épaisseur du substrat

La relation (2.3) s'applique pour un ratio des épaisseurs de la couche et du substrat e_r/e_s inférieur à 0,1 et résulte d'une relation plus générale [67] développée quel que soit le ratio des épaisseurs. Dans le cas présent, le rapport de l'épaisseur des couches d'oxyde de nickel sur l'épaisseur des substrats nickel, e_{NiO}/e_{Ni} vaut au maximum 0,08 et permet donc l'utilisation de cette simplification. Par ailleurs, ce modèle analytique suppose une adhérence parfaite du revêtement permettant une continuité des déformations au niveau de l'interface.

2.1.1.1.b. *Module de cisaillement*

Dans le cas du mode torsion libre, la géométrie des échantillons est différente de celle en mode flexion : les dimensions sont modifiées ($30 \times 12 \times 2 \text{ mm}^3$), afin d'obtenir, non plus des poutres, mais des plaques et ainsi satisfaire les conditions du formalisme utilisé, supposant uniquement des déformations en cisaillement.

Dans ces conditions, la résolution de l'équation de Navier permet de déterminer le module de cisaillement G selon le formalisme analytique suivante [68] :

$$G = 4\rho\ell^2 N_T^2 B \quad (2.4)$$

avec

N_T , la fréquence de résonance en torsion

ρ , la masse volumique de l'échantillon

ℓ , la longueur de l'échantillon

B , un facteur géométrique prenant en compte les trois dimensions de l'échantillon et donné par la relation suivante :

$$B = \frac{4}{\frac{h^2}{L^2+h^2} \cdot \left(1 - \frac{h}{L\sqrt{3}}\right)} \quad (2.5)$$

avec h et L , respectivement l'épaisseur et la largeur de l'échantillon

Le module de cisaillement du revêtement G_r est déduit à partir de mesures différentielles de fréquence de résonance en torsion du substrat revêtu (i.e. du composite) et du substrat non revêtu par le formalisme de plaque composite suivant [68] :

$$G_r = \frac{G_s \left[\left(\frac{N_T}{\Delta N_T} \right)^2 \left(1 + \left(\frac{\rho_r}{\rho_s} \right) \left(\frac{e_r}{e_s} \right) \left(\frac{L^2 + 3e_s^2}{L^2 + e_s^2} \right) \right) - 1 \right]}{\left(\frac{e_r}{e_s} \right) \left(3 - \frac{e_s}{L\sqrt{3}} \right)} \quad (2.6)$$

avec

G_s , le module de cisaillement du substrat

N_T , la fréquence de résonance du substrat

ΔN_T , le décalage en fréquence introduit par le revêtement

ρ_r , la masse volumique du revêtement

ρ_s , la masse volumique du substrat

e_r , l'épaisseur du revêtement

e_s , l'épaisseur du substrat

L , la largeur de l'échantillon

2.1.1.2. Une méthode de mesure sensible aux contraintes résiduelles

Une spécificité de la méthode dynamique résonante est sa sensibilité aux contraintes résiduelles macroscopiques. Gadaud et al. ont, en effet, mis en évidence des variations du module d'Young mesuré par méthode dynamique résonante, lors du cyclage en température de matériaux massifs ou revêtus [69]. Ces matériaux présentaient une microstructure stable sur les plages de températures étudiées. Ces effets ont pu être attribués au relâchement de contraintes résiduelles d'élaboration. Inversement, il est possible de remonter à la valeur des contraintes résiduelles initiale en mesurant une variation de fréquence de résonance (i.e. de module) avant et après relâchement des contraintes et en intégrant la présence de ces contraintes dans le formalisme de vibration.

Seul le relâchement de la composante macroscopique longitudinale de la contrainte a pu être analysé dans le cas de la flexion libre. Une analogie extrêmement simple peut être établie avec l'accordage d'une corde d'instrument musical pour laquelle on règle la fréquence par une contrainte statique.

Pour les matériaux massifs, la présence de cette composante σ_R donne, par mesure différentielle, le module apparent E_{σ_R} associé [69] :

$$E_{\sigma_R} = E - 0,309 \frac{\sigma_R \ell^2}{h^2} \quad (2.7)$$

Cet effet est illustré par la FIG. 2.5 dans le cas d'une phase frittée HIP (frittage haute pression sous pression isostatique) où on observe le relâchement total des contraintes à 300°C. Un niveau initial de 220MPa de contraintes de compression est alors déduit.

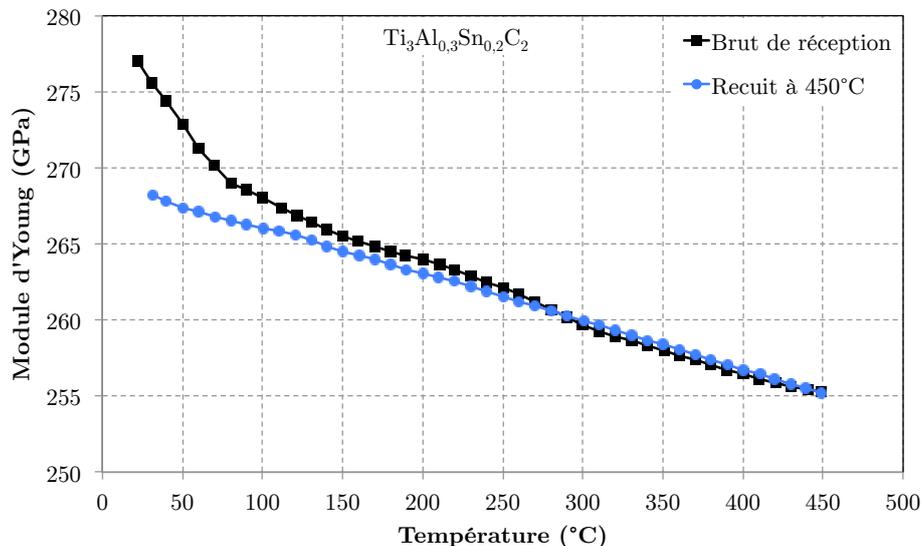


FIG. 2.5. Relâchement des contraintes résiduelles d'une phase MAX frittée HIP [69].

De façon très générale, le module diminue lorsque des contraintes macroscopiques de compression sont relâchées, alors qu'il augmente quand il s'agit de contraintes de tension. Pour comprendre comment le relâchement de contraintes statiques de l'ordre de 100 MPa (10^{-3} en déformation) peut entraîner des variations de module dynamique apparent de l'ordre de 10 GPa, il faut prendre en compte le fait que les vibrations dynamiques expérimentales imposent une déformation maximale en flèche de l'ordre de 10^{-6} .

Cet effet a également été observé dans le cas du relâchement des contraintes pour un matériau revêtu par projection plasma. L'hypothèse est faite que les contraintes sont concentrées dans le revêtement et **qu'en moyenne elles sont nulles dans le substrat**, nous reviendrons sur ce point plus loin. Le problème mécanique est alors traité similairement et la nouvelle formulation donnant le module apparent du revêtement $E_{r\sigma_R}$ est [69] :

$$E_{r\sigma_R} = E_r - 0,309 \frac{e_r \sigma_R \ell^2}{e_s^3} \quad (2.8)$$

La méthode permet donc d'estimer un niveau de contraintes internes macroscopiques **mais nécessite une mesure avant et après leur relâchement et devient donc destructrice**.

2.1.1.3. Protocole expérimental

Les mesures par spectroscopie mécanique ont d'abord été réalisées sur les échantillons oxydés. L'oxyde présent sur les tranches de l'échantillon a été préalablement retiré par polissage afin d'obtenir un composite stratifié et satisfaire les conditions permettant d'utiliser le formalisme de poutre ou plaque composite. L'échantillon revêtu est ainsi composé du substrat Ni pris en sandwich entre deux couches de NiO (FIG. 2.6). Il est à noter que les échantillons oxydés ne sont pas électriquement conducteurs et doivent être métallisés sur une des faces par un film AuPd d'environ 10 nm d'épaisseur (dépôt en phase vapeur) afin qu'ils puissent être excités de manière électrostatique. La métallisation n'influence pas les mesures étant donné la très faible épaisseur du film par rapport à celle des couches d'oxyde de nickel.

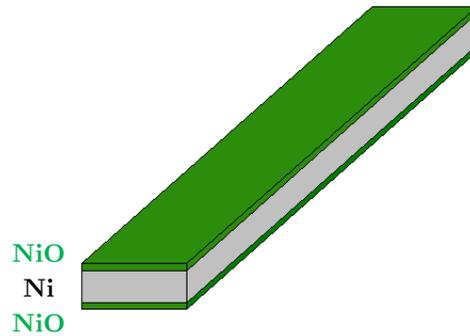


FIG. 2.6. Schéma d'un échantillon oxydé, après avoir retiré les couches d'oxyde sur les tranches (composite à structure sandwich).

Les couches ont été ensuite retirées des deux côtés, par polissage mécanique, afin de réaliser une mesure sur le substrat non revêtu. L'intérêt de cette technique de mesure est qu'elle est non-destructive et qu'elle permet donc d'effectuer des mesures avec et sans oxyde sur le même échantillon, c'est à dire avec le même substrat.

Ainsi, les modules d'élasticité du composite, du substrat Ni et des couches NiO sont obtenus à partir du même échantillon.

Avant chaque mesure, les dimensions de l'échantillon sont finement mesurées afin de les intégrer dans les formalismes analytiques (cf. §2.1.1.1). La longueur, la largeur et l'épaisseur ont été déterminées avec un micromètre. L'épaisseur des couches d'oxyde a été déterminée à l'aide d'observations au MEB en coupe transverse (cf. §1.4.3).

Les formalismes analytiques des modules d'élasticité sont également fonction de la masse volumique. La masse volumique du nickel pour l'ensemble des échantillons est de $8,81 \text{ g.cm}^{-3}$. Comme nous l'avons expliqué précédemment (cf. §1.5), la masse volumique des couches d'oxydes est difficile à déterminer avec précision. Nous rappelons que nous avons choisi d'utiliser une masse volumique moyenne unique de $5,2 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'ensemble des couches d'oxyde, quels que soient la température et le temps d'élaboration.

Pour des conditions optimales, aboutissant notamment à des couches d'oxyde régulières et homogène, la mesure est relativement précise : l'erreur de mesure sur le module d'Young à température ambiante est estimée à $\pm 0,5 \%$ pour le substrat et à $\pm 5 \%$ pour le revêtement.

Lors des essais en température, il serait nécessaire, en toute rigueur, de prendre en compte l'effet de la dilatation thermique. En effet, le formalisme de vibration (2.1) est directement fonction des dimensions de l'échantillon (ou indirectement au travers de la masse volumique et de la fréquence de résonance). Néanmoins, il a été montré que l'erreur de mesure induite en ne prenant pas en compte la dilatation thermique est négligeable [communication privée].

2.1.2. Résultats expérimentaux pour le nickel brut de réception et recuit sous vide

Nous avons déterminé le module d'Young d'un échantillon de nickel brut de réception, puis recuit à 700°C pendant 15h sous vide secondaire (6.10^{-7} mbar). Nous trouvons une valeur de 215 ± 1 GPa avant recuit et de 199 ± 1 GPa après recuit, soit une diminution de 8 %.

Les traitements thermiques sont susceptibles d'engendrer des évolutions microstructurales et donc de modifier les propriétés mécaniques. Nous avons donc caractérisé par EBSD la distribution de tailles de grains et l'orientation cristallographique des grains des échantillons. La taille des cartographies est de 4×8 mm² et couvre presque un tiers de la surface de la face de l'échantillon.

Les cartographies d'orientation selon la direction ND (cf. FIG. 1.2 pour la définition) sont présentées sur la FIG. 2.7.

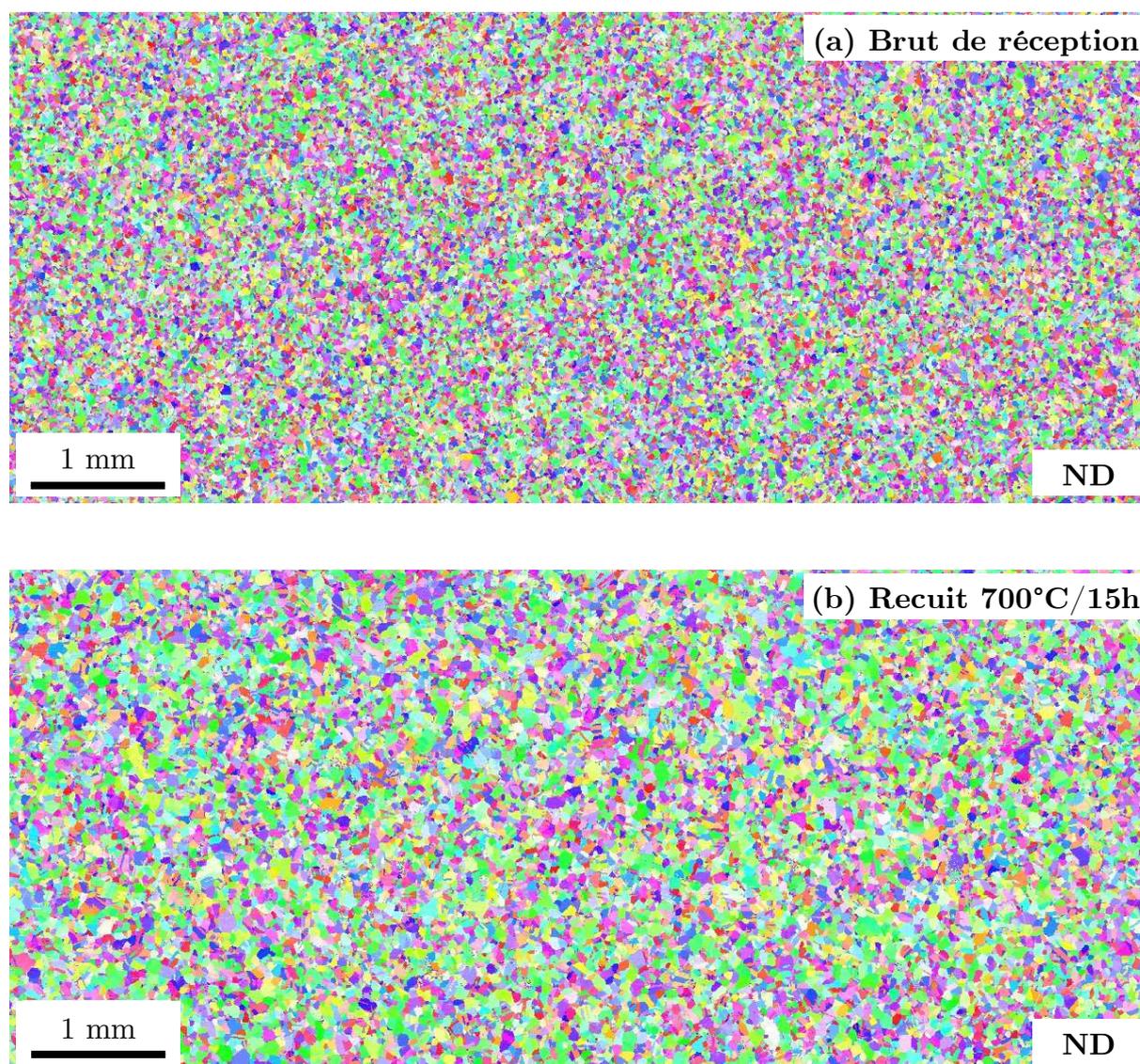


FIG. 2.7. Cartographies d'orientations dans la direction ND (a) Ni brut de réception (b) Ni recuit sous vide 700°C/15h.

La distribution de taille de grains en fraction d'aire a été précisément déterminée par analyse d'image pour chacune des cartographies et est présentée sur la FIG. 2.8. On observe que le recuit sous vide à 700°C a engendré une croissance significative de la taille des grains, qui évolue de 32 μm à 50 μm . Les distributions de tailles de grains sont étroites et indiquent une taille de grain homogène dans les deux cas. Comme nous le verrons par la suite, cette évolution de la taille de grains reste relativement faible comparée à celle liée aux substrats oxydés.

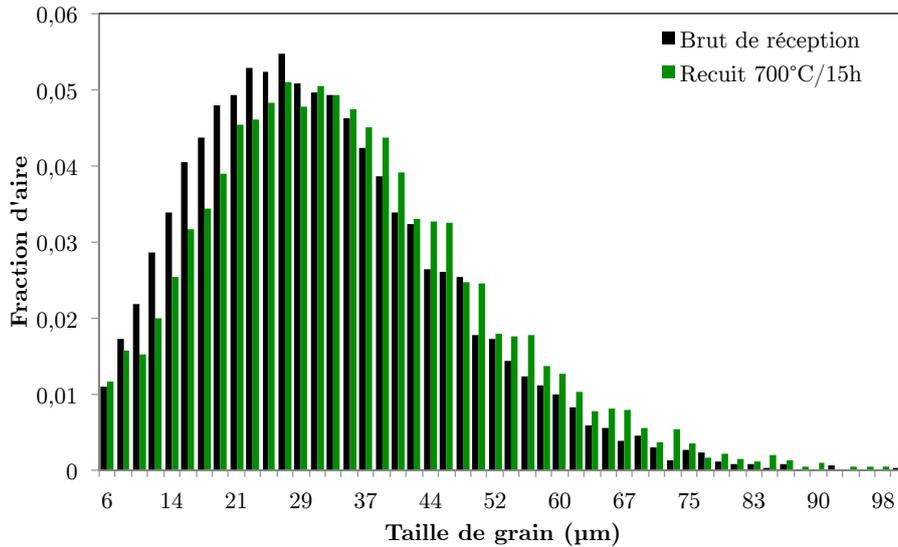


FIG. 2.8. Distribution de taille de grains du nickel brut de réception et recuit sous vide 700°C/15h.

Les figures de pôles du nickel brut de réception et recuit sont présentées en FIG. 2.9. On observe clairement une évolution de l'orientation cristallographique des grains après recuit. Toutefois, la texture du nickel avant et après recuit est peu marquée (indices de texture respectivement de 1,5 et 1,9).

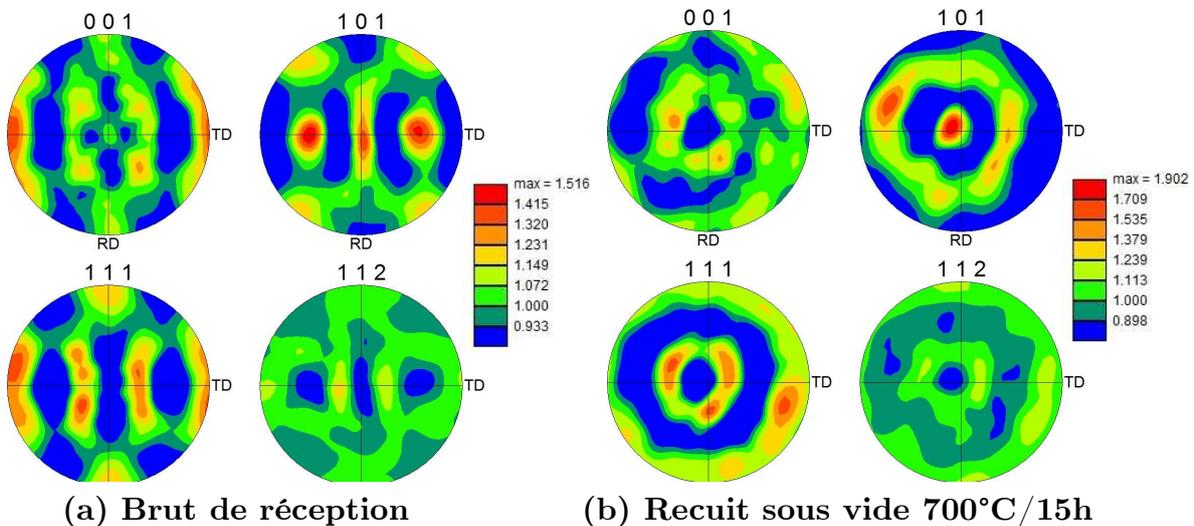


FIG. 2.9. Figures de pôles (a) du nickel brut de réception et (b) recuit (700°C/15h).

Pour conclure, la caractérisation microstructurale du nickel brut de réception et recuit (représentative de plusieurs dizaines de milliers de grains) a révélé d'une part que **les distributions de taille de grains sont relativement similaires et d'autre part qu'ils sont tous les deux peu texturés**. Il apparaît surprenant de constater un tel écart de module avant et après recuit.

2.1.3. Résultats expérimentaux pour les systèmes Ni/NiO

Nous avons caractérisé les propriétés élastiques à température ambiante des systèmes Ni/NiO élaborés à 950°C et 1100°C. Le module d'Young équivalent du composite NiO-Ni-NiO à structure sandwich E_c , le module d'Young du substrat Ni E_{Ni} et le module d'Young de la couche d'oxyde associée E_{NiO} sont reportés dans le tableau (TAB. 2.1).

Système	e_{NiO} (μm)	E_c (GPa)	E_{Ni} (GPa)	E_{NiO} (GPa)
Oxydé à 950°C (52h)	28 \pm 0,9	209,7 (\pm 1)	205,1 (\pm 1)	245 (\pm 12)
Oxydé à 950°C (12h50)	13 \pm 0,5	210,8 (\pm 1)	204,2 (\pm 1)	309 (\pm 15)
Oxydé à 1100°C (4h40)	29 \pm 0,8	207,6 (\pm 1)	205,4 (\pm 1)	245 (\pm 12)
Oxydé à 1100°C (1h10)	16 \pm 0,8	211,8 (\pm 1)	206,6 (\pm 1)	289 (\pm 14)

TAB. 2.1. Module d'Young E des systèmes Ni/NiO (les incertitudes de mesures sont indiquées entre parenthèses).

2.1.3.1. Les substrats nickel après oxydation

On peut remarquer que les valeurs des modules d'Young des substrats Ni sont très proches, environ 205 GPa, quelle que soit la température et le temps

d'oxydation.

Nous avons caractérisé par EBSD la distribution de taille de grains et l'orientation cristallographique des grains pour les substrats Ni des systèmes Ni/NiO. Les cartographies sont de la même taille que les précédentes ($4 \times 8 \text{ mm}^2$) et sont présentées sur les FIG. 2.10 et FIG. 2.11 pour les substrats Ni des systèmes Ni/NiO élaborés respectivement à 950°C (pendant 12h50 et 52h) et à 1100°C (pendant 1h10 et 4h40). Ces cartographies montrent globalement une évolution croissante et très marquée de la taille des grains en fonction de la température et du temps de traitement thermique.

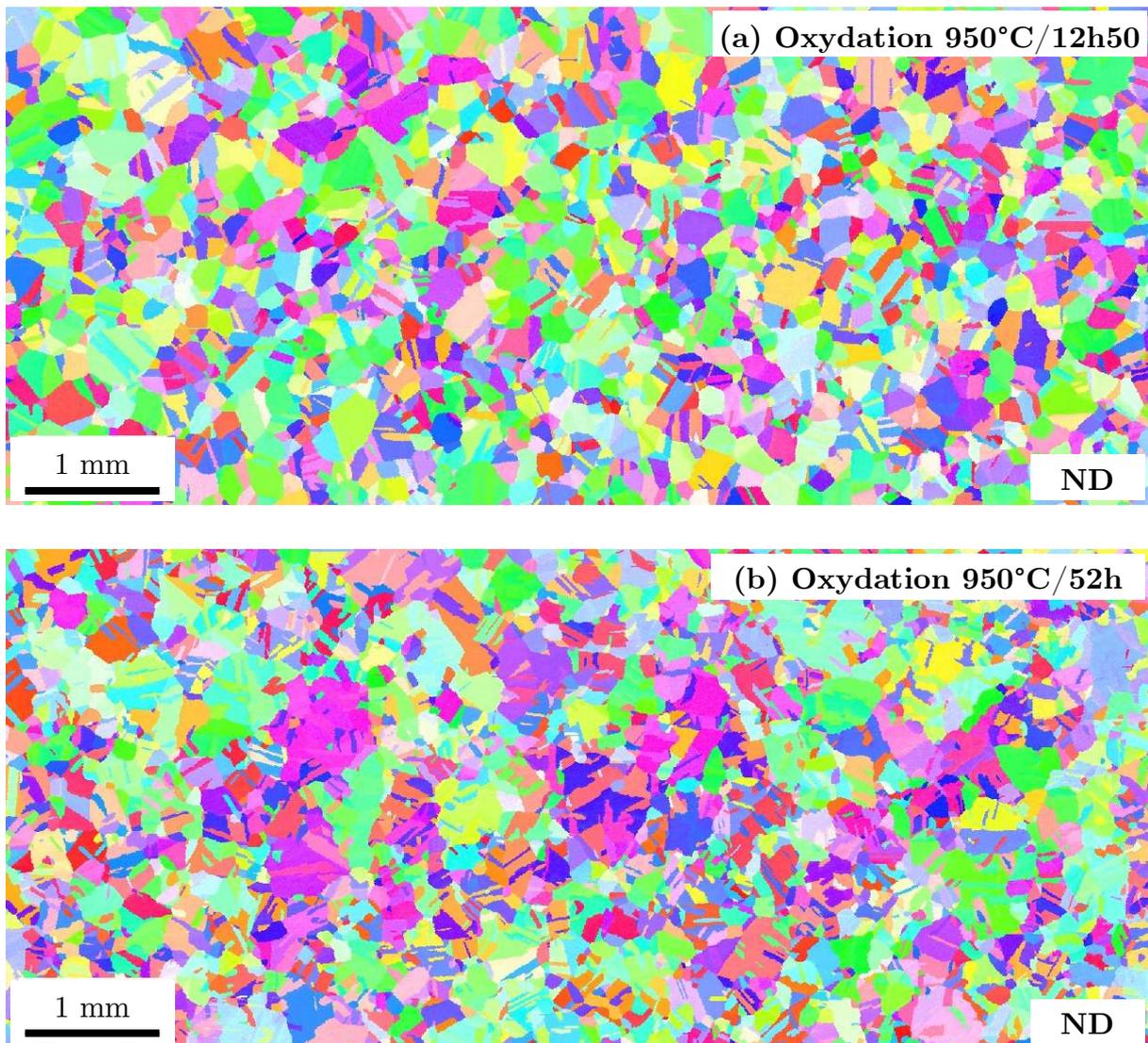


FIG. 2.10. Cartographies d'orientations dans la direction ND (a) Ni oxydé $950^\circ\text{C}/12\text{h}50$ (b) Ni Oxydé $950^\circ\text{C}/52\text{h}$.

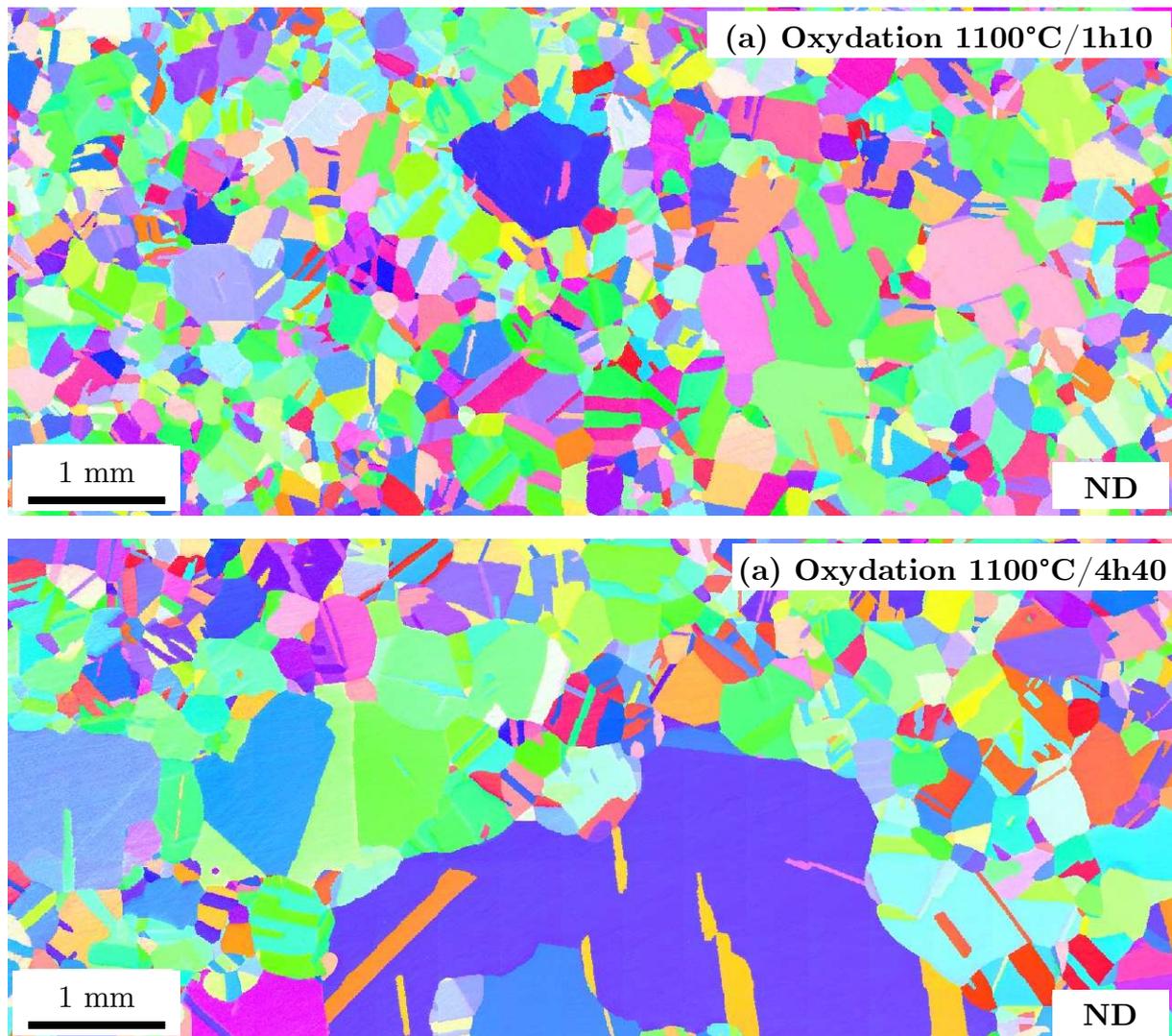


FIG. 2.11. Cartographies d'orientations dans la direction ND (a) Ni oxydé 1100°C/1h10 (b) Ni Oxydé 1100°C/4h40.

La distribution de tailles de grains est présentée sur la FIG. 2.12. L'évolution de la taille des grains en fonction des conditions du traitement thermique est considérable et a donc été tracée sur une échelle logarithmique. Nous y avons également reporté celles du nickel brut de réception et du recuit sous vide.

Les oxydations à 950°C et 1100°C ont considérablement modifié la microstructure par rapport au nickel brut de réception et recuit à 700°C. Le diamètre équivalent moyen des grains du substrat oxydé à 950°C pendant 12h50 est de 160 μm et la distribution de taille de grains est large, traduisant une taille de grains particulièrement hétérogène. L'oxydation à la même température, mais pendant 52h, induit une distribution de taille de grains similaire, avec un diamètre moyen des grains identique.

L'oxydation à 1100°C pendant 1h10 engendre une hétérogénéité de la taille des grains encore plus importante et un diamètre moyen de 275 μm . Cette hétérogénéité est exacerbée pour le substrat Ni oxydé à 1100°C pendant 4h40, la taille de grains

étant comprise entre 50 μm et 2640 μm . Cette dernière valeur correspond à la taille du grain dont l'orientation est codée en violet sur la cartographie d'orientation de la FIG. 2.11 et correspond à la fraction d'aire maximale de la courbe de distribution de taille de grains (FIG. 2.12). Le diamètre moyen des grains est dans ce dernier cas de 833 μm .⁷

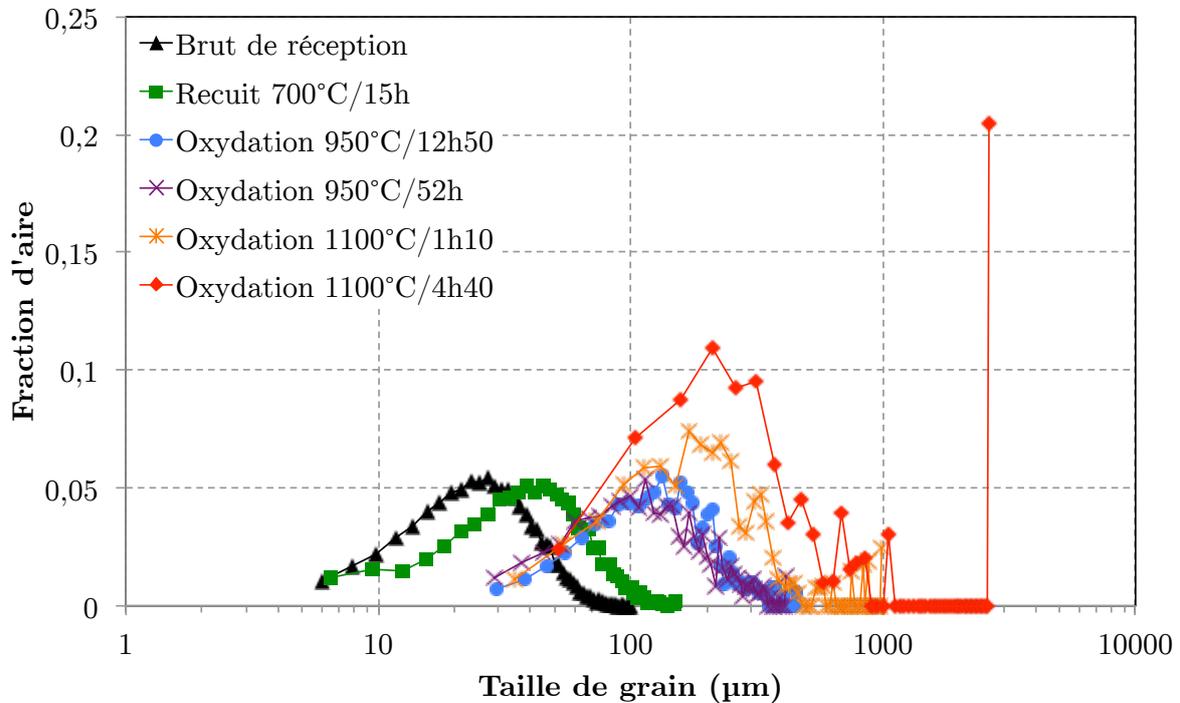


FIG. 2.12. Distribution de taille de grains du nickel brut de réception et recuit sous vide 700°C/15h, et des substrats Ni oxydés à 950°C pendant 12h50 et 52h et à 1100°C pendant 1h10 et 4h40.

Les figures de pôles des substrats Ni des systèmes Ni/NiO sont regroupées sur la FIG. 2.13. On observe clairement une évolution de l'orientation cristallographique des grains en fonction des conditions d'oxydation.

Toutefois, la texture est peu marquée pour les substrats Ni oxydés à 950°C pendant 12h50 et 52h, les indices de texture étant respectivement de 1,9 et 2,5.

L'indice de texture pour le substrat Ni oxydés à 1100°C pendant 1h10 est de 3,3. Le substrat est donc moyennement texturé. L'indice de texture pour le substrat Ni oxydés à 1100°C pendant 4h40 est de 8,7. Cette valeur traduit, non pas la présence d'une texture très prononcée, mais reflète plutôt la taille importante des grains par rapport à la taille de la cartographie. En effet, la taille moyenne des grains pour le substrat Ni oxydés à 1100°C pendant 4h40 est de 833 μm . Il y a 100 fois moins de grains cartographiés par rapport à l'échantillon de nickel brut de réception. Le

⁷ Il est à noter que plus les grains sont de taille importante, moins les cartographies contiennent de grains ce qui induit des courbes de distribution de taille de grains moins bien définies.

grain dont l'orientation est codée en violet sur la FIG. 2.11 occupe plus d'un cinquième de la cartographie (FIG. 2.13). Les figures de pôles pour le substrat Ni oxydé à 1100°C pendant 4h40 sont donc essentiellement représentatives de l'orientation de ce grain.

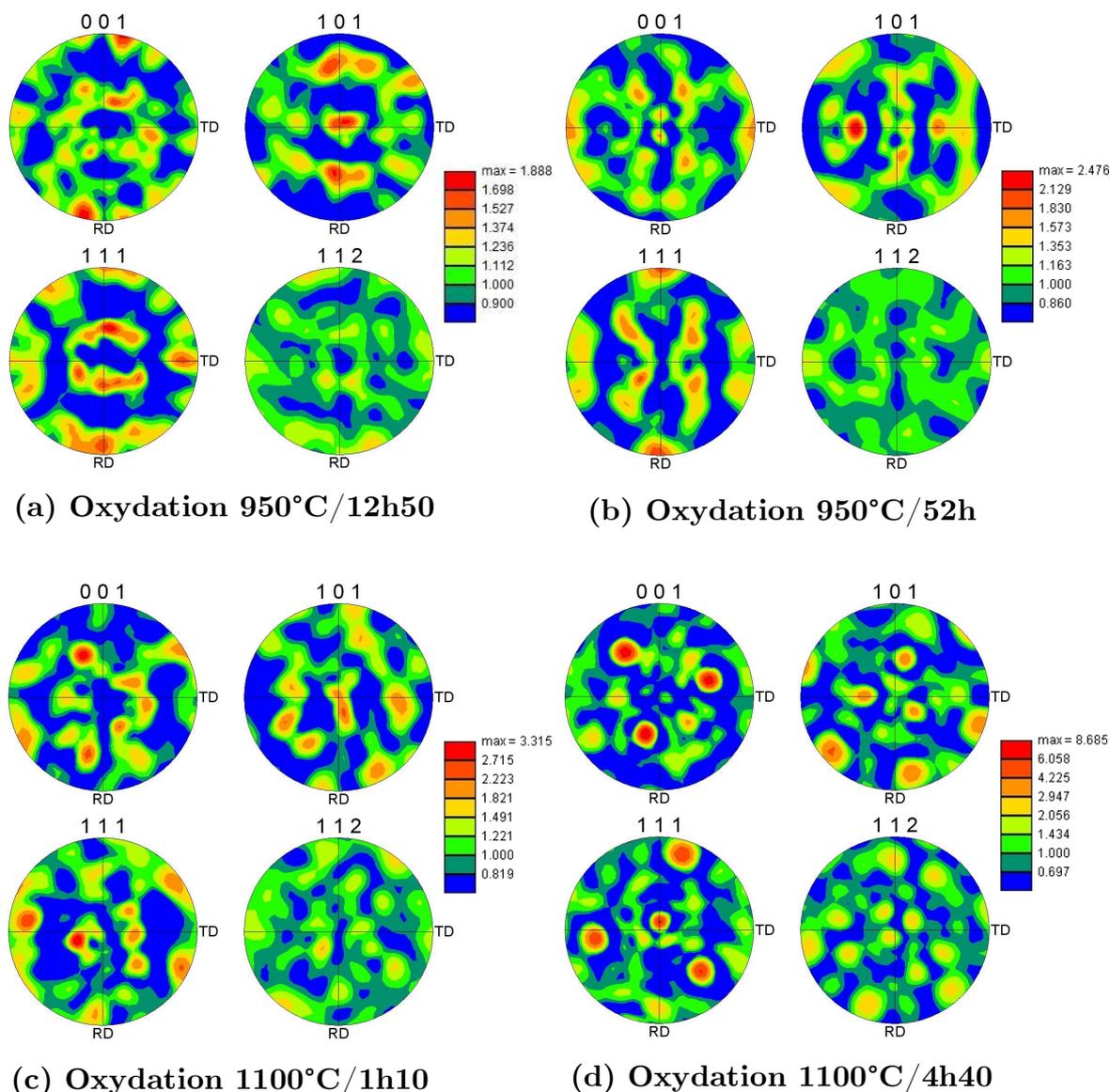


FIG. 2.13. Figures de pôles des substrats Ni oxydés à 950°C pendant (a) 12h50 et (b) 52h et à 1100°C pendant (c) 1h10 et (d) 4h40.

Le nombre de grains analysé, la taille de grains moyen, l'indice de texture et le module d'Young sont reportés dans le TAB. 2.2. Nous y avons également fait figurer les valeurs concernant le nickel brut de réception et le nickel recuit.

Système	Nombre de grains	Taille de grain moyen (μm)	Indice de texture	E_{Ni} (GPa)
Ni brut de réception	93371	32	1,5	214,5
Ni recuit sous vide 700°C/15h	49849	50	1,9	199 ,1
Ni oxydé 950°C/12h50	3502	160	1,9	204,2
Ni oxydé 950°C/52h	4571	160	2,5	205,1
Ni oxydé 1100°C/1h10	2556	275	3,3	206,6
Ni oxydé 1100°C/4h40	997	833	8,7	205,4

TAB. 2.2. Nombre de grains contenu dans les cartographies d'orientation, taille de grain moyen, indice de texture et module d'Young du nickel brut de réception et recuit et des substrats Ni des systèmes Ni/NiO.

La corrélation des caractéristiques microstructurales avec les mesures de modules d'Young suscite quelques remarques et interrogations.

Nous avons mesuré des valeurs du module d'Young des substrats Ni très proches (autour de 205 GPa) quelles que soient les conditions d'oxydation. Ce résultat semble raisonnable pour les substrats Ni oxydés à 950°C (pendant 12h50 et 52h) puisque, d'une part, la distribution de taille de grains est similaire, et d'autre part, ces substrats sont peu texturés.

En revanche, le substrat Ni oxydé à 1100°C pendant 4h40 présente une distribution de taille de grains très étendue, avec la présence de grains de très grande taille par rapport à l'échantillon. Ces « quelques » grains représentent donc une large part du volume de l'échantillon et augmentent artificiellement l'indice de texture. On ne peut bien évidemment pas attribuer cet indice à une effet de texture étant donné que le calcul est effectué sur une quantité de grains insuffisante. Cet état microstructural met en défaut l'isotropie élastique du substrat Ni⁸. On aurait

⁸ Le nickel est moyennement anisotrope, le coefficient d'anisotropie étant de 2,7.

donc pu s'attendre à une valeur différente de celles obtenues pour les autres substrats Ni.

La microstructure du substrat oxydé à 1100°C pendant 1h10 correspond à un état intermédiaire entre les substrats oxydés à 950°C et celui oxydé à 1100°C pendant 4h40. Même si la taille de grains est plus petite que celle du substrat oxydé pendant 4h40 (et donc le nombre de grains cartographiés plus grand), l'indice de texture de 3,3 ne rend également pas uniquement compte d'un effet de texture. L'écart à l'isotropie élastique par rapport à celui des substrats oxydés à 950°C est probablement plus important et on aurait pu également s'attendre à une valeur de module d'Young significativement différente de celles des autres substrats Ni.

2.1.3.2. Les composites et les couches d'oxyde de nickel

D'après le TAB. 2.1, le module d'Young équivalent du composite à température ambiante pour chaque système Ni/NiO n'est pas très différent de celui du substrat Ni associé, mais toujours légèrement plus grand. A priori, ce résultat semble classique ; la couche NiO représentant au maximum 3% du volume total du matériau, les propriétés élastiques du nickel revêtu évoluent très peu par rapport au nickel non-revêtu. Toutefois, **l'écart de module entre le nickel et le nickel revêtu est plus important lorsque la proportion volumique de NiO par rapport à Ni est plus petite.** Le gain en module d'Young est de 2,2 % (respectivement 1,1 %) pour une oxydation de 30 μm à 950°C (respectivement 1100°C), et de 3,3 % (respectivement 2, 5 %) pour une oxydation deux fois plus petite (environ 15 μm) à 950°C (respectivement 1100°C). Même si la comparaison des écarts s'établit sur quelques GPa seulement, i.e. relativement proche de l'incertitude de mesure ($\pm 0,5$ GPa), **ce résultat ne concorde pas avec une simple loi des mélanges. Par ailleurs, les valeurs des modules d'Young des couches NiO sont très différentes selon les conditions d'oxydation.** Elles sont comprises entre 245 GPa et 309 GPa ; les écarts entre les valeurs sont bien supérieures à l'erreur de mesure (± 5 %).

L'hétérogénéité des valeurs du module d'Young de NiO met en doute l'hypothèse choisie de l'unicité de la valeur de la masse volumique des couches NiO élaborées suivant différentes conditions. Contrairement à ce que nous avons supposé (cf. §1.5), le taux de porosité pourrait être significativement différent selon les conditions d'élaboration des couches NiO. Les valeurs des modules d'Young de NiO étant plus faibles pour les couches les plus épaisses, cela pourrait traduire un taux de porosité plus élevé pour les couches épaisses. On rappelle que les couches NiO élaborées sous différentes conditions de température et de temps d'oxydation sont toutes caractérisées par une couche duplex dont le rapport des épaisseurs est d'environ 1 et les tailles des grains sont du même ordre de grandeur (cf. §1.4.4). Par

ailleurs, NiO est élastiquement très faiblement anisotrope (le coefficient d'anisotropie élastique de NiO étant de 1,4), des textures cristallographiques différentes selon les conditions d'élaboration ne pourraient expliquer une telle dispersion des valeurs du module d'Young.

Par ailleurs, la méthode de mesure étant sensible aux contraintes internes macroscopiques longitudinales et homogènes (cf. §2.1.1.2), la disparité des modules d'Young de NiO pourrait être en partie liée à des niveaux et des états de contraintes internes différents selon les conditions d'oxydation. Nous avons effectivement déterminé des écarts de l'ordre de 100 MPa entre les valeurs des contraintes résiduelles à température ambiante des systèmes Ni/NiO élaborés selon différentes conditions d'oxydation (cf. TAB. 1.8). Ces écarts sont néanmoins proches des incertitudes de mesures.

En conclusion, la caractérisation des propriétés élastiques à température ambiante des systèmes Ni/NiO suscite à ce stade un certain nombre d'interrogations quant à leurs interprétations.

2.2. Propriétés élastiques locales de la couche NiO duplex à température ambiante

2.2.1. Essais d'indentation instrumentée

De part la microstructure duplex de l'oxyde de nickel, il est apparu intéressant de caractériser l'évolution des propriétés élastiques dans l'épaisseur de la couche d'oxyde, afin d'identifier l'influence éventuelle des grains colonnaires ou équiaxes. Il nous fallait donc réaliser des mesures à différents endroits dans l'épaisseur de la couche d'oxyde, à partir de la surface jusqu'à l'interface Ni/NiO ; la réalisation d'essais d'indentation instrumentée s'imposait, étant donné l'aspect très local de la mesure.

L'essai d'indentation instrumentée consiste à appliquer progressivement une charge sur la surface d'un matériau élastoplastique par le biais d'une pointe supposée indéformable et de géométrie connue, pour en déduire des propriétés mécaniques. L'intérêt de cette technique, par rapport à un essai d'indentation classique, est de pouvoir mesurer en continu la force appliquée et la profondeur de l'indentation lors de la pénétration de la pointe dans le matériau. Ainsi, l'exploitation de la courbe expérimentale charge-décharge en fonction de la profondeur permet de déterminer des paramètres mécaniques autres que la dureté, tels que le module d'élasticité. Les essais d'indentation instrumentée induisent dans

le matériau des champs de contraintes et de déformations particulièrement complexes. Le module d'élasticité calculé intègre donc de nombreuses directions, même si on peut admettre une contribution un peu plus importante dans le sens transverse, puisque la force appliquée sur la pointe est orientée perpendiculairement à la surface du matériau. Ainsi, il est préférable d'utiliser la dénomination « module d'indentation » plutôt, que module d'Young.

Il existe plusieurs méthodes pour analyser la courbe de charge/décharge et déterminer les propriétés mécaniques du matériau ; la validité des résultats dépend du modèle choisi en rapport avec le matériau étudié. Nous avons utilisé la méthode d'Olivier et Pharr [70], très largement employée dans la littérature. Cette méthode est décrite succinctement en Annexe C.

Nous avons réalisé des essais d'indentation instrumentée (nanoindentation) à l'aide de l'appareillage de type Nano-Hardness Tester (NHT) développé par CSM-instrument et équipé d'une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire) en diamant.

Un protocole de polissage spécifique incluant une étape finale à la silice colloïdale ($0,04 \mu\text{m}$) a été défini pour réaliser les essais, afin d'obtenir un état de surface dont la rugosité soit inférieure à 20% de la profondeur de l'indentation, soit 50 nm. Cet état final est nécessaire pour limiter la dispersion des mesures locales liée à une surface de contact imparfaite entre la pointe et le matériau (surestimation de l'aire de contact, imprécisions sur la profondeur de pénétration). Par ailleurs, ce protocole permet un polissage progressif de la couche d'oxyde par pas d'environ $2 \mu\text{m}$ et ainsi de suivre l'évolution du module d'indentation dans l'épaisseur de la couche (FIG. 2.14). La rugosité a été contrôlée par microscopie à force atomique (AFM) et l'épaisseur des couches retirées par un protocole spécifique en utilisant le microscope confocal interférométrique (MCI) TALYSURF CCI 6000.

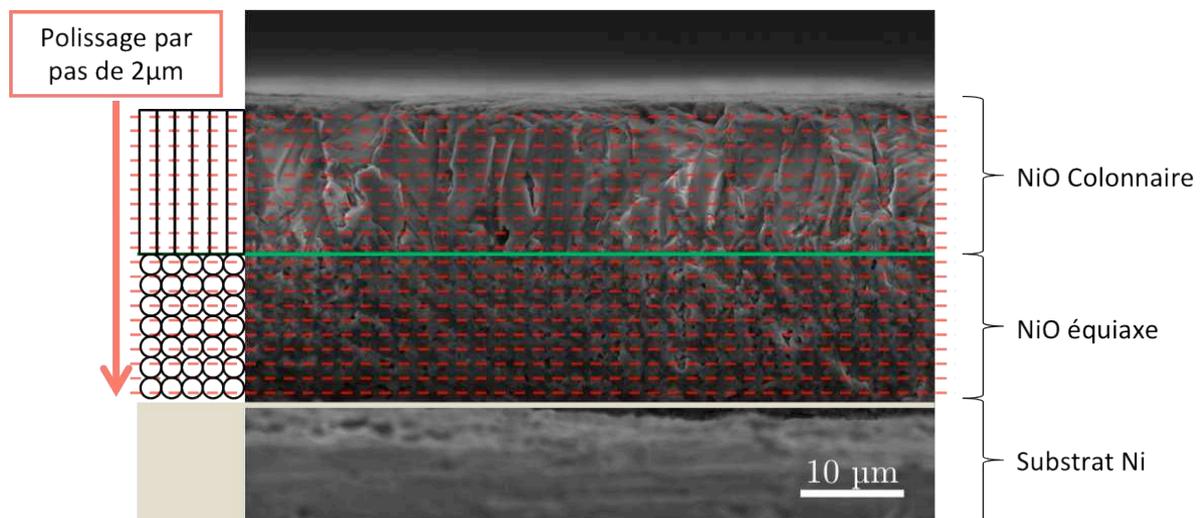


FIG. 2.14. Schéma du polissage progressif dans la couche duplex NiO.

Pour définir les profondeurs d'indentation, nous avons suivi les recommandations d'une règle empirique suggérée par Bückle [71]. Cette règle postule qu'afin de minimiser l'effet du substrat sur la valeur de la dureté mesurée du revêtement, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur du revêtement. Afin de contrôler les effets de la rugosité et du substrat sur les mesures, nous avons effectué des mesures sous différentes charges. Pour cela, un réseau d'indentation ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) à charge variable de 110 empreintes a été effectué pour chaque pas. Ce réseau est constitué de 22 indentations pour chaque charge (10, 20, 30, 40 et 60 mN) afin de moyenniser les mesures, laissant des empreintes dans la couche d'oxyde allant jusqu'à 600 nm de profondeur. Par ailleurs la taille du réseau d'indentation permet de prendre en compte une quantité importante de grains (environ 100 – 150 grains pour la couche à grains colonnaires et davantage pour la couche à grains équiaxes qui sont plus petits).

2.2.2. Résultats expérimentaux

Le module d'indentation en fonction de la profondeur dans la couche d'oxyde est présenté en FIG. 2.15 pour une oxydation à 950°C (épaisseur d'oxyde de $30 \mu\text{m}$).

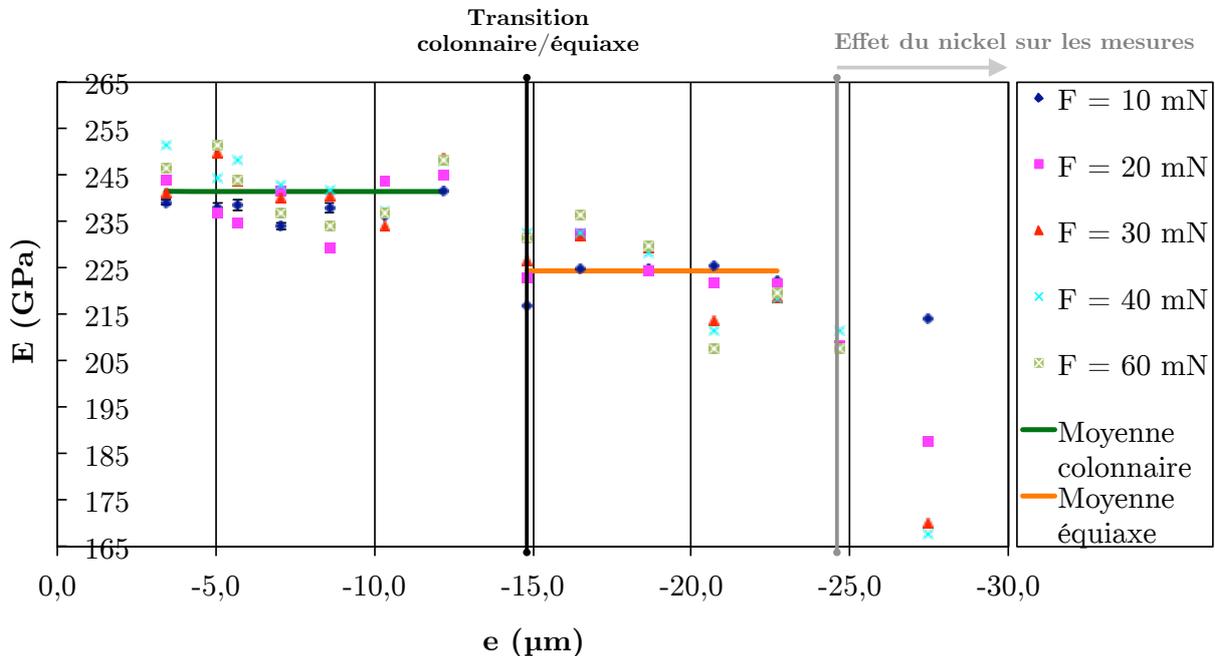


FIG. 2.15. Module d'indentation de NiO en fonction de la profondeur dans la couche d'oxyde à microstructure duplex.

Nous n'avons pas noté de variations caractéristiques du module d'Young en fonction de la profondeur (de la charge) d'indentation pour chacun des pas. L'ensemble des valeurs a donc été considéré, quelle que soit la profondeur

d'indentation. On rappelle qu'un point sur le graphe représente la moyenne de 20 mesures pour une charge et à une position dans la couche fixées.

Il apparaît clairement que le module d'indentation de NiO est dépendant de la microstructure de l'oxyde, puisque l'on distingue une évolution assez nette lors de la transition grains colonnaires/grains équiaxes. Le module d'indentation moyen de la couche externe à grains colonnaires est de $242 \text{ GPa} \pm 17$ (la dispersion des mesures est donnée par l'écart-type), alors que celui de la couche interne à grains équiaxes est de $224 \text{ GPa} \pm 17$. Au-delà de $25 \mu\text{m}$ dans la couche d'oxyde, i.e. à proximité du substrat, les mesures ne semblent plus représentatives de la couche, le module d'indentation devenant fortement dépendant de la charge d'indentation.

Il est rappelé que la porosité dans la couche à grains équiaxes, en particulier à proximité de l'interface métal/oxyde, est beaucoup plus marquée que la porosité dans la couche à grains colonnaires (cf. §1.4.4.3), comme le montre d'ailleurs les observations au microscope optique (FIG. 2.16).

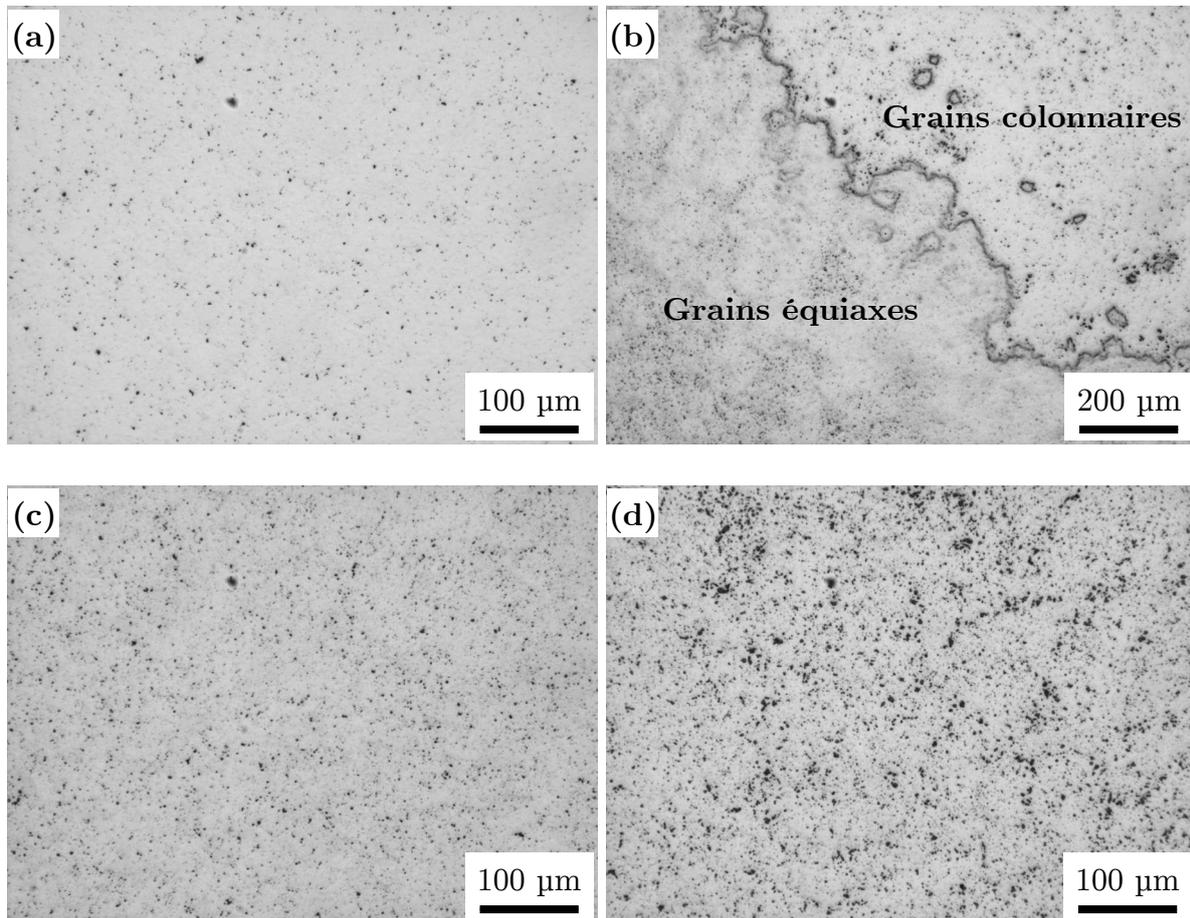


FIG. 2.16. Observations au microscope optique à différentes profondeurs dans la couche d'oxyde duplex (a) couche à grains colonnaires (b) interface oxyde/oxyde (c) couche à grains équiaxes (d) couche à grains équiaxes, à proximité de l'interface oxyde/métal.

Cette différence de porosité pourrait expliquer la différence de module d'indentation entre les deux couches. D'autres effets peuvent être suggérés, notamment l'effet de la taille de grains : les grains équiaxes sont de plus petites tailles ($<1\mu\text{m}$) que les grains colonnaires (comprise entre $2\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$) ; la proportion du nombre de joints de grains dans la couche à grains équiaxes est donc plus importante, ce qui peut affecter le module d'indentation. Par ailleurs, la couche externe étant à grains colonnaires, elle pourrait présenter une texture cristallographique plus marquée que la couche interne à grains équiaxes. L'effet de texture pourrait donc également participer à l'écart de module d'indentation entre les deux couches.

Pour conclure, nous avons mis en évidence un effet de la microstructure sur les propriétés élastiques de la couche d'oxyde de nickel, la variation du module d'indentation étant de 8% entre la couche à grains colonnaires et celle à grains équiaxes. Il est à noter, que pour la suite de l'étude, cet effet n'est pas pris en compte, les modules d'élasticité étant représentatifs des couches d'oxyde à l'échelle macroscopique.

2.3. Propriétés élastiques en température

L'évolution du module d'Young en fonction de la température du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 52h est présentée en FIG. 2.17. De la même manière qu'à température ambiante, les mesures ont été effectuées sur l'échantillon de nickel revêtu des couches NiO de chaque côté (courbe rouge), puis sur le même échantillon de nickel une fois les couches d'oxydes retirées par polissage (courbe noire). Nous rappelons que les couches d'oxyde dans ces conditions d'oxydation ont une microstructure duplex et une épaisseur de $28\mu\text{m}$.

Le comportement élastique en température du système Ni/NiO apparaît atypique. Deux domaines, délimités par une température caractéristique, sont clairement identifiés sur la FIG. 2.17.

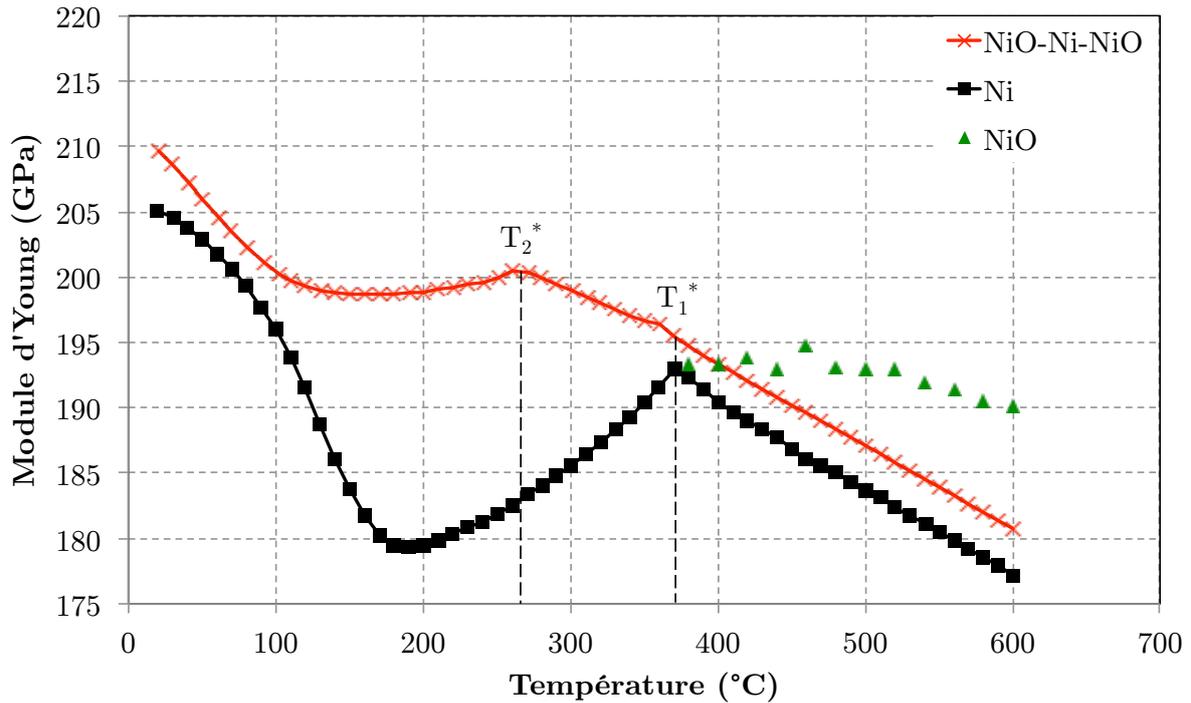


FIG. 2.17. Modules d'Young en température du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 52h : module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du nickel (Ni) et de l'oxyde de nickel (NiO). Épaisseur de la couche NiO : 28 μm .

Au-dessus de $T_1^* = 370^\circ\text{C}$, les évolutions du module d'Young du substrat Ni et du module équivalent du composite NiO-Ni-NiO sont classiques et quasiment identiques, i.e. caractérisées par une décroissance linéaire. Les couches d'oxyde représentent moins de 3 % du volume total du matériau ; on peut donc effectivement s'attendre à observer, comme pour les mesures à température ambiante, très peu de différence entre les mesures du substrat et celles du composite, en raisonnant sur effet composite classique. Nous avons, de surcroît, déduit le module d'Young de NiO au dessus de T_1^* à l'aide du formalisme poutre composite de la relation (2.3). Les valeurs vont de 195 GPa à 190 GPa sur une plage de température comprise entre 370°C à 600°C.

En dessous de T_1^* , les évolutions du module d'Young du substrat Ni et du module d'Young du composite en fonction de la température sont très différentes et en particulier non monotones. Le module d'Young du substrat Ni diminue significativement entre 20°C et 200°C, de 205 GPa à 179 GPa ; il augmente par la suite jusqu'à T_1^* , température à laquelle le module vaut 193 GPa. Lorsque le substrat Ni est revêtu (composite NiO-Ni-NiO), cette chute du module est fortement atténuée. **La présence des couches d'oxyde, pourtant en très faible proportion volumique, semble influencer remarquablement le comportement élastique du système Ni/NiO en lui conférant une rigidité plus importante par rapport au nickel non revêtu.** L'écart de module entre

le substrat et le composite atteint plus de 9 % à 190°C. À basse température, les modules d'Young du substrat et du composite diminuent de manière similaire jusqu'à environ 100°C. Par ailleurs, on peut distinguer un point de rupture de l'évolution du module d'Young du composite en température, à $T_2^* = 260^\circ\text{C}$.

Il est évident que ce comportement surprenant ne peut pas être expliqué par une loi des mélanges classique (et ce même en considérant la dispersion importante des valeurs des modules d'Young de NiO reportées dans la littérature (cf. §1.6.1)). En appliquant le formalisme de poutre composite, les valeurs du module d'Young de NiO calculées sont complètement disproportionnées et très éloignées des valeurs précédentes ; ce formalisme n'est donc pas adapté. C'est pourquoi, en dessous de T_1^* , le module d'Young de NiO n'est pas reportées sur la FIG. 2.17.

Nous avons également effectué des mesures en mode torsion sur un autre échantillon oxydé dans les mêmes conditions. Ces mesures nous ont permis d'établir les modules de cisaillement en température du système Ni/NiO (FIG. 2.18).

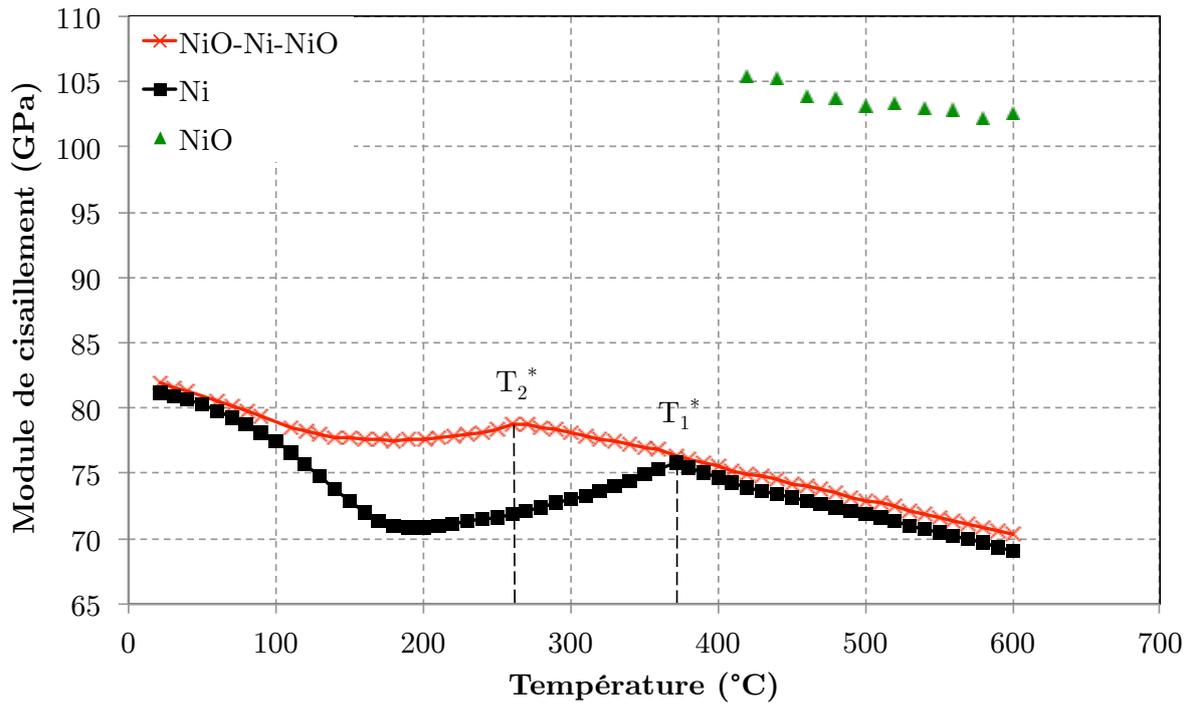


FIG. 2.18. Modules de cisaillement en température du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 52h : module de cisaillement du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du nickel (Ni) et de l'oxyde de nickel (NiO). Épaisseur de la couche NiO : $28\ \mu\text{m}$.

Les évolutions des modules de cisaillement sont identiques à celles des modules d'Young. Les températures caractéristiques décrites précédemment sont les mêmes. L'écart de module entre le substrat Ni et le composite atteint également plus de 9 % à 190°C. Au dessus de T_1^* , nous avons déduit le module de cisaillement de NiO à l'aide du formalisme poutre composite de la relation (2.6) ; les valeurs varient de 102 GPa à 105 GPa.

De manière similaire, nous avons caractérisé le comportement élastique du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50, i.e. avec une épaisseur de couche d'oxyde de 13 μm , environ deux fois plus faible que celle du système précédent. Cependant, nous avons introduit une étape supplémentaire dans le protocole expérimental afin de déterminer le module d'Young du composite lorsque l'échantillon est revêtu uniquement sur une des deux faces. Ainsi, sont mesurés le module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), puis successivement celui du composite revêtu d'un seul côté (Ni-NiO) et celui du substrat Ni, en retirant respectivement une couche sur une des deux faces, puis l'autre couche. L'évolution de ces module d'Young avec la température est présentée en FIG. 2.19.

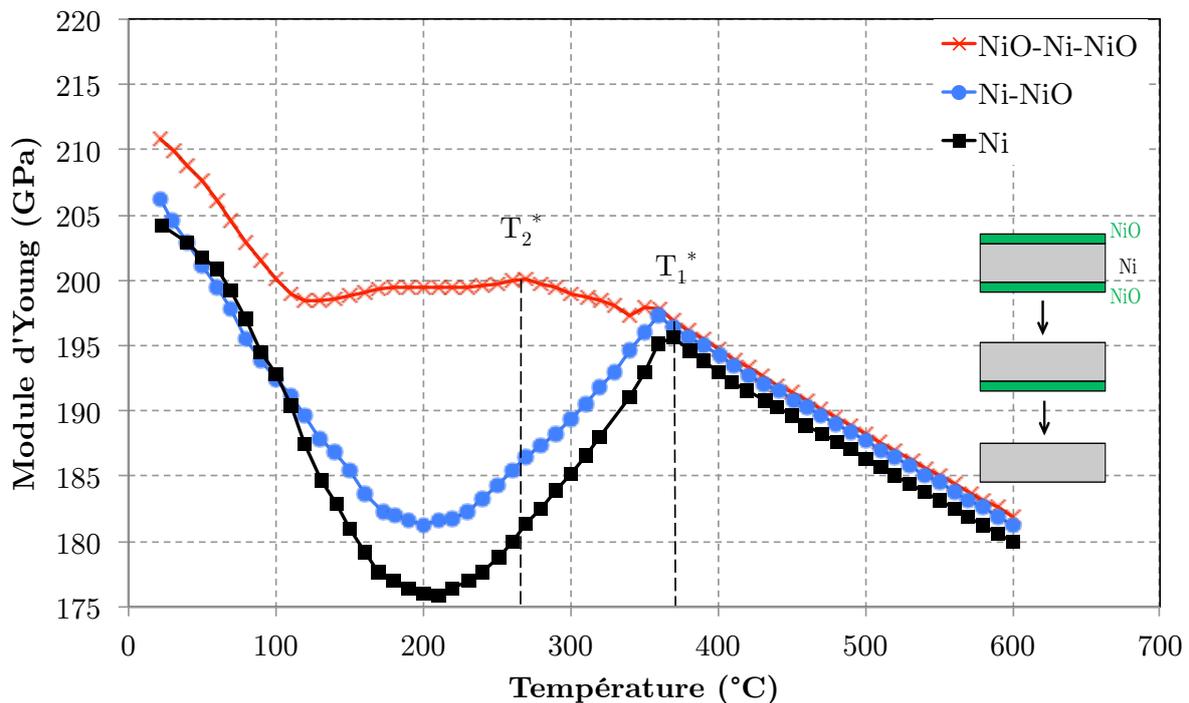


FIG. 2.19. Modules d'Young en température du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50 : module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du composite revêtu d'un côté (Ni-NiO) et du nickel (Ni). Épaisseur de la couche NiO : 13 μm .

On retrouve à nouveau le comportement remarquable décrit précédemment pour le composite revêtu des deux côtés et le substrat Ni non revêtu. En dessous de T_1^* , l'écart entre le module du substrat Ni et le module du composite NiO-Ni-NiO est encore plus important que pour le système Ni/NiO précédent et atteint 13 % à 200°C ; on rappelle que l'épaisseur des couches est deux fois plus petite par rapport au système précédent et ne représente plus que 1,3 % du volume total du matériau. **Lorsqu'une des deux couches est retirée, l'évolution du module du composite Ni-NiO en température est proche de celle du module du substrat Ni ; on observe toujours une chute du module, mais légèrement moins marquée** (écart de 10 % à 200°C). On remarque aussi qu'à la température T_2^* , caractéristique du composite NiO-Ni-NiO, une très faible rupture de pente est également perceptible pour le composite Ni-NiO. Au dessus de T_1 , on retrouve une évolution monotone décroissante pour les trois configurations NiO-Ni-NiO, Ni-NiO et Ni, avec une différence de module entre le substrat et le composite toujours très faible en accord avec un effet composite classique.

Les résultats obtenus pour des oxydations à plus haute température sont présentés en FIG. 2.20 et FIG. 2.21. Il correspondent respectivement au système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 4h40 (29 μm d'épaisseur) et le système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10 (16 μm d'épaisseur).

Le comportement global pour les deux systèmes est une nouvelle fois similaire à celui décrit précédemment, avec toutefois quelques différences. En dessous de T_1^* , le composite Ni-NiO est à nouveau caractérisé par une chute du module importante. Cependant, cette chute est significativement moins prononcée par rapport à celle du composite Ni-NiO du système Ni/NiO élaboré à 950°C. Par ailleurs, le point de rupture à T_2^* se distingue davantage pour les systèmes Ni/NiO, dont les couches NiO sont les plus épaisses (FIG. 2.17 et FIG. 2.20)

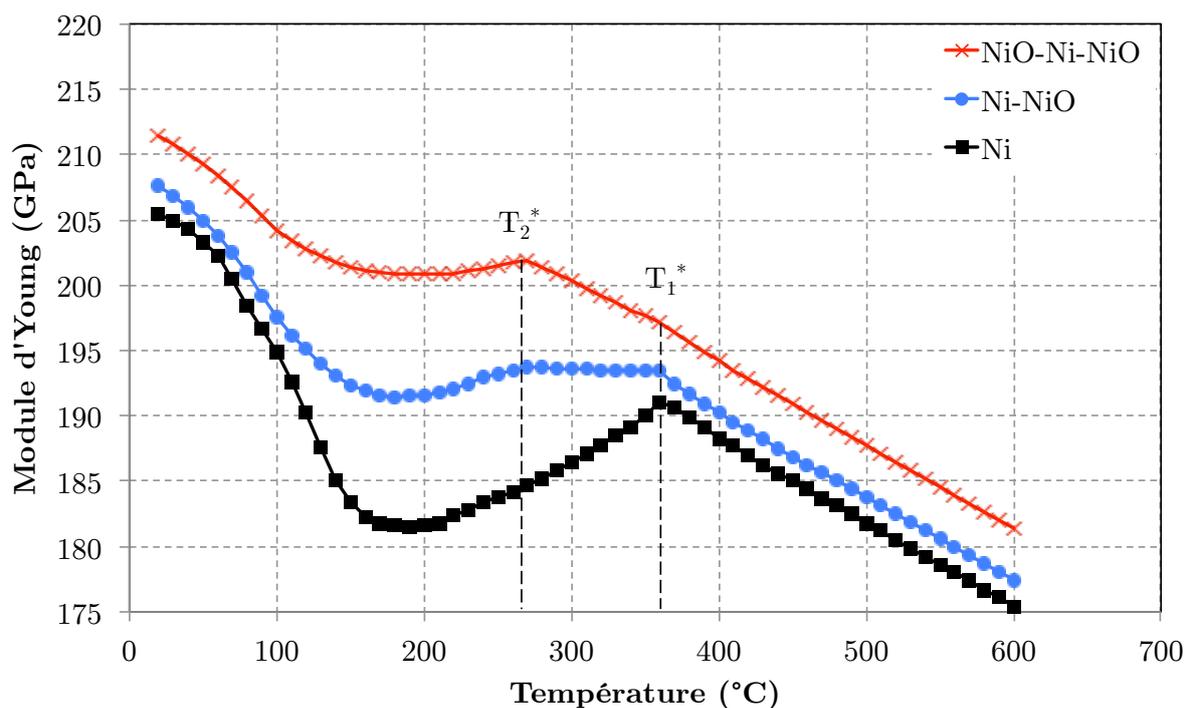


FIG. 2.20. Modules d'Young en température du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 4h40 : module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du composite revêtu d'un côté (Ni-NiO) et du nickel (Ni). Épaisseur de la couche NiO : 29 μm .

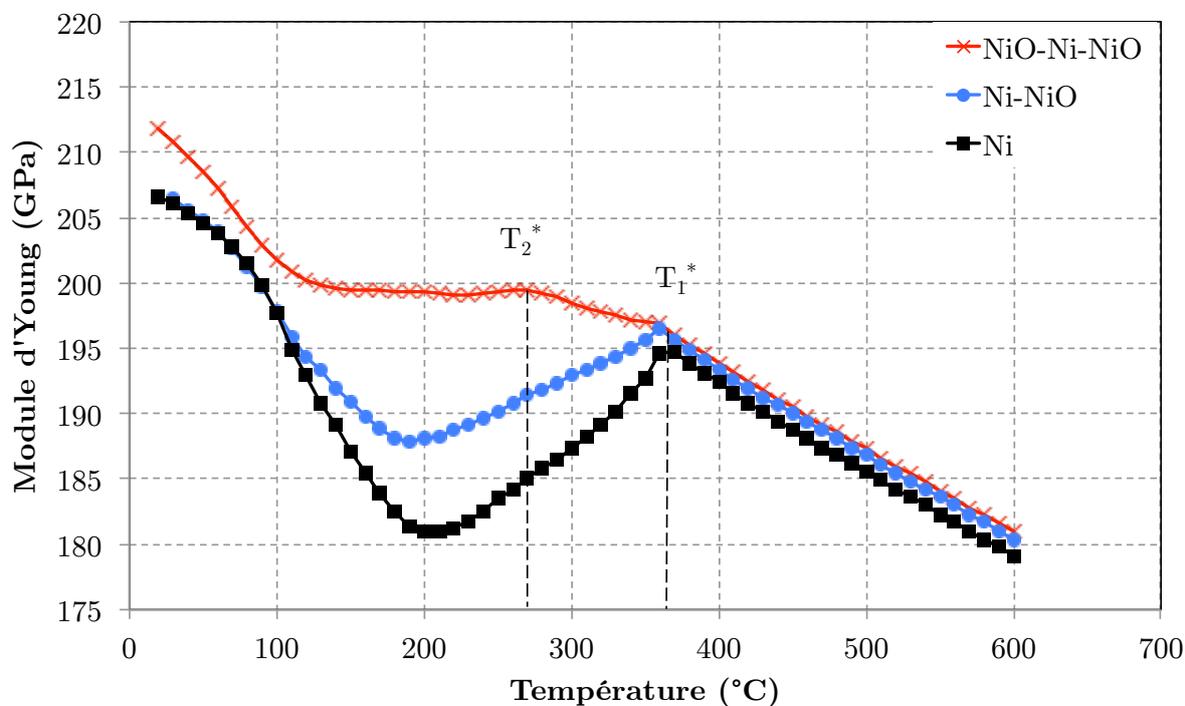


FIG. 2.21. Modules d'Young en température du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10 : module d'Young du composite revêtu des deux côtés (NiO-Ni-NiO), du composite revêtu d'un côté (Ni-NiO) et du nickel (Ni). Épaisseur de la couche NiO : 16 μm .

Nous avons reporté sur la FIG. 2.22 l'ensemble des modules d'Young des couches NiO, déduits à l'aide du formalisme poutre composite de la relation (2.3) au dessus de T_1^* . Il est à noter que le module d'Young des couches NiO a été déterminé dans le cas du composite NiO-Ni-NiO (noté x2 dans la légende) et le cas du composite Ni-NiO (noté x1 dans la légende).

Les évolutions du module d'Young des couches NiO sont caractérisées, en première approximation, par une décroissance linéaire, de pente similaire sur la plage de température 370°C - 600°C. Toutefois, on remarque que l'intensité du module est significativement différente selon les conditions d'oxydation, mais aussi selon qu'une des deux couches ait été retirée ou non. À nouveau, nous pouvons avancer que ces écarts peuvent être liés à une masse volumique (taux de porosité) de la couche différente induite par des conditions d'oxydation différentes. Nous avons également expliqué précédemment que la méthode de mesure est sensible aux contraintes internes et que, par conséquent, le niveau des contraintes résiduelles engendrées dans les systèmes Ni/NiO étant différent selon les conditions d'oxydation, cela pourrait contribuer aux écarts de modules des couches observés. Un écart important est en particulier observé entre le module d'Young de la couche d'oxyde lorsque le substrat est revêtu des deux côtés (composite NiO-Ni-NiO) et celui lorsqu'une des deux couches du même échantillon est retirée par polissage (composite Ni-NiO).

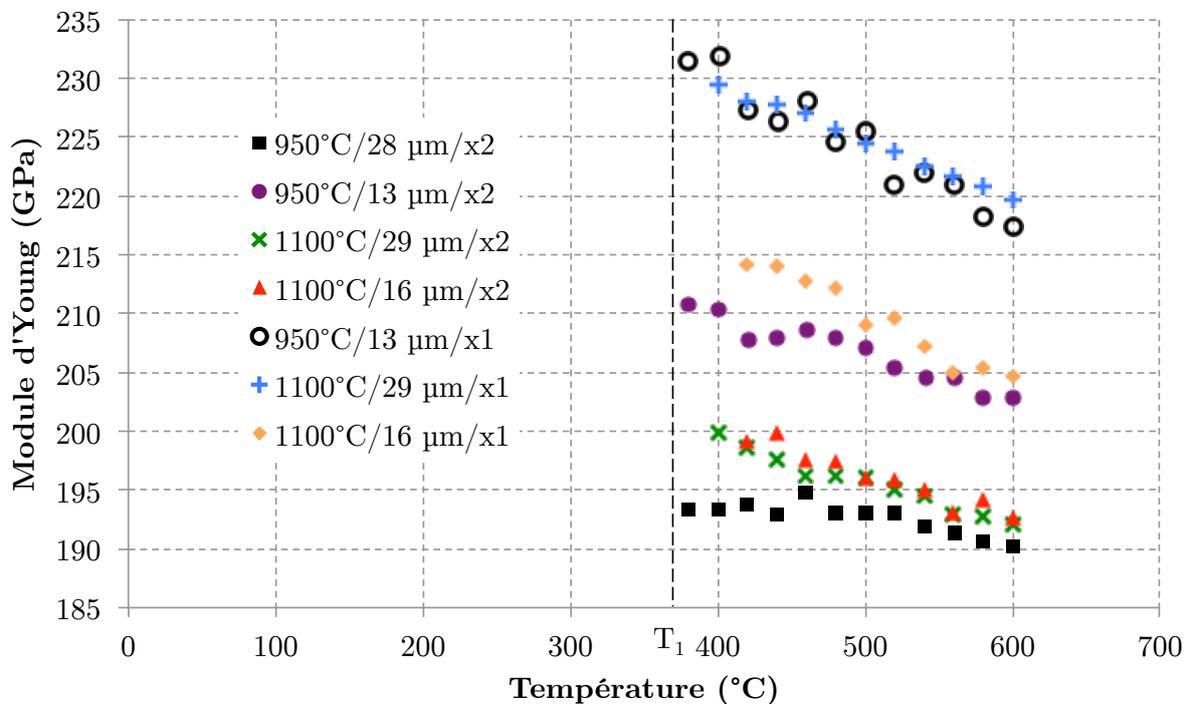


FIG. 2.22. Module d'Young des couches NiO des systèmes Ni/NiO élaborés sous différentes conditions : x2 pour la configuration NiO-Ni-NiO, x1 pour la configuration Ni-NiO

En FIG. 2.23 est présentée l'évolution du module d'Young du nickel brut de réception et du même échantillon après un recuit sous vide à 700°C pendant 15h. Nous avons également reporté sur cette figure, l'évolution du module d'Young du substrat Ni non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50. Ainsi nous avons comparé le comportement élastique en température du nickel dans différents états (brut de réception, recuit et oxydé).

Au-dessus de T_1^* , le module d'Young du nickel évolue de manière identique, qu'il soit brut de réception, recuit sous vide ou oxydé. En revanche, en dessous de T_1^* , le comportement élastique est très différent. Contrairement à la chute du module observée précédemment pour les substrats Ni oxydés, le module d'Young du nickel brut de réception varie classiquement, de manière linéaire sur l'ensemble de la plage de température 20°C – 600°C. Après un recuit sous vide à 700°C, le comportement élastique du nickel est fortement modifié ; on retrouve le comportement remarquable caractérisé par une chute du module. Par ailleurs, cette chute du module est beaucoup plus marquée que celle des substrats Ni des systèmes Ni/NiO, le module variant de 199 GPa à 160 GPa.

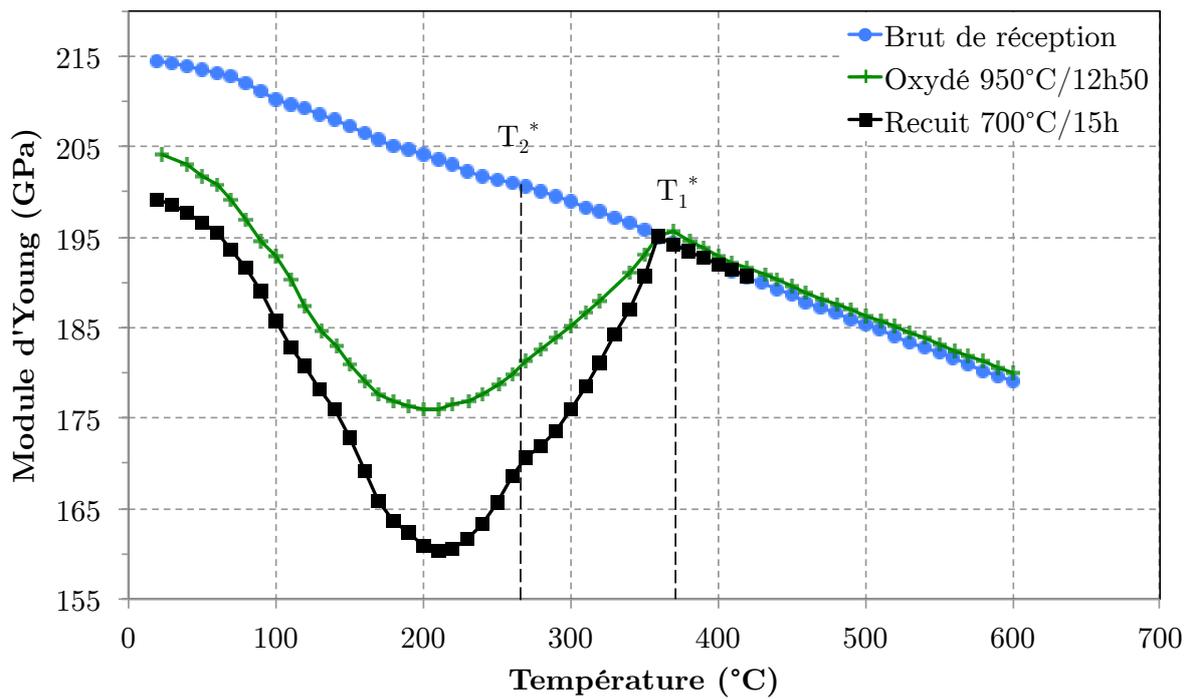


FIG. 2.23. Module d'Young en température du nickel brut de réception, du nickel recuit sous vide à 700°C pendant 15h et du substrat Ni non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50.

À ce stade, il semble intéressant de comparer nos résultats expérimentaux avec les données classiques de la littérature.

De nombreux modèles empiriques du comportement du module d'Young du nickel en température ont ainsi été développés. Par exemple, Touati [47] et King [72] ont donné respectivement les relations suivantes :

$$E_{Ni}(T)(GPa) = 20,4[1 - \exp(0,000145T)] + 200,6 \quad (2.9)$$

$$E_{Ni}(T)(GPa) = 206,4(1 - 0,000286T) \quad (2.10)$$

Ces modèles sont représentés sur la FIG. 2.24 et sont en accord avec nos résultats uniquement pour le nickel brut de réception. Il semble que **les propriétés élastiques du nickel en température soient modifiées lorsqu'il subit des traitements thermiques, mais seulement pour des températures inférieures à T_1^*** .

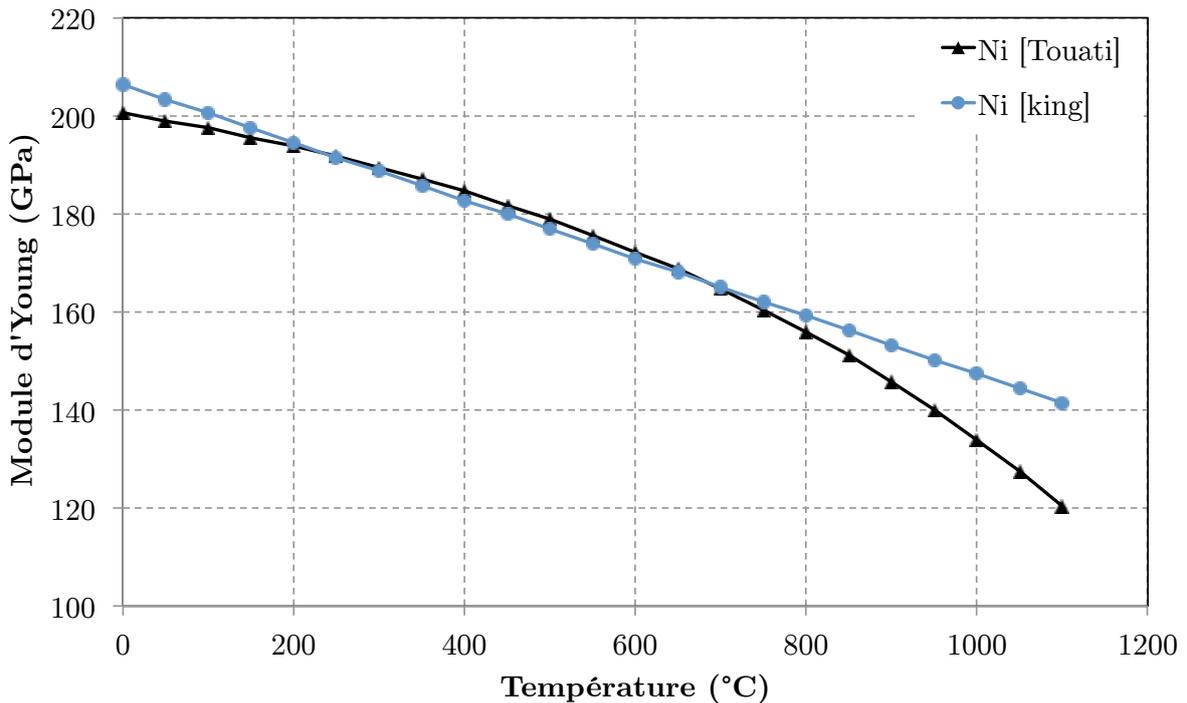


FIG. 2.24. Modèle de l'évolution du module d'Young du nickel en fonction de la température selon Touati [47] et King [72].

Toutefois, il existe quelques études très anciennes (début du XX^{ème}) qui ont mis en évidence ce comportement atypique du nickel.

Köster a effectué des mesures du module d'Young en température du nickel mis en forme par laminage à froid et du nickel ayant été recuit à différentes températures [73]. On observe que plus la température de recuit est élevée, plus la chute du module est marquée ; cette chute étant inexistante pour le nickel brut de laminage (FIG. 2.25⁹). Köster a ainsi mis en évidence l'effet des contraintes sur le module d'Young du nickel.

L'idée que l'origine du comportement atypique observé expérimentalement puisse provenir des contraintes au sein de nos composites semble à ce stade judicieux.

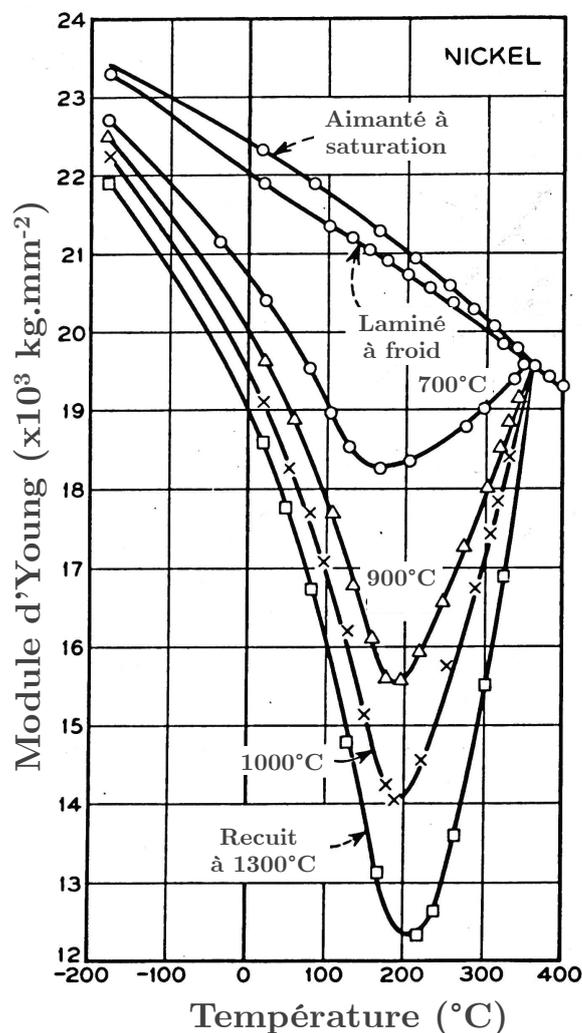


FIG. 2.25. Module d'Young en température du nickel laminé à froid et du nickel après des recuits à différentes températures ($1 \text{ kg.mm}^{-2} = 9,8 \text{ MPa}$) [73].

⁹ La courbe « aimantation à saturation » est discutée au Chapitre 3 »

Chapitre 3

Discussion

3.1. Rappel sur les propriétés magnéto-élastiques du nickel

3.1.1. Le ferromagnétisme

Le nickel est un matériau magnétique. En effet, l'atome Ni dans l'édifice cristallin possède une sous-couche électronique incomplète (couche 3d) qui lui confère un moment magnétique atomique permanent. Le moment magnétique atomique provient de deux contributions : le moment magnétique orbital dû à la rotation des électrons autour du noyau et le moment magnétique de spin dû à la rotation de l'électron sur lui-même. Les moments magnétiques atomiques du nickel ne sont pas libres, mais interagissent entre eux et avec leur environnement. En dessous d'une température critique, appelée température de Curie, ces interactions dominent l'agitation thermique, il apparaît alors spontanément un ordre magnétique : le ferromagnétisme.

Au niveau mésoscopique, le matériau est subdivisé en petits volumes élémentaires appelés domaines magnétiques ou domaines de Weiss. À l'intérieur de chaque domaine magnétique, constitué d'un grand nombre d'atomes, les moments magnétiques atomiques sont tous alignés parallèlement les uns aux autres et orientés dans le même sens ; ainsi, chaque domaine est spontanément et uniformément aimanté à saturation dans une direction. Les domaines sont séparés par des parois, appelées parois de Bloch ; c'est une zone de transition dans laquelle l'orientation des moments magnétiques passe progressivement de celle d'un domaine à celle de l'autre.

L'existence des domaines magnétiques au sein d'un matériau résulte de la minimisation de l'énergie magnétique interne. L'énergie interne associée à la structure, la forme et à l'orientation des domaines comprend, en ce qui nous concerne, 4 termes :

- **L'énergie d'échange** : elle résulte de l'interaction d'échange entre moments magnétiques atomiques. Cette interaction est très intense mais de courte portée. elle est responsable de l'ordre magnétique où elle tend à aligner les moments parallèles les uns aux autres.
- **L'énergie magnétostatique** : elle résulte de l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques atomiques. Cette interaction est beaucoup moins intense que l'interaction d'échange entre moments proches voisins mais elle domine à grande distance. Elle a un objectif contraire à l'interaction d'échange puisqu'elle s'oppose à l'établissement d'une aimantation macroscopique résultante uniforme.
- **L'énergie magnétocristalline** : elle provient de l'interaction électrostatique des moments magnétiques avec le champ électrique cristallin. Cette interaction est à l'origine de l'anisotropie magnétocristalline : les moments magnétiques atomiques s'alignent plus facilement selon certaines directions cristallographiques, appelées directions d'aimantation facile (pour le nickel, ce sont les quatre directions $\langle 111 \rangle$).
- **L'énergie magnéto-élastique** : elle résulte de l'effet des contraintes mécaniques qui affectent l'orientation des moments magnétiques et donc les propriétés magnétiques du matériau. Ces effets sont discutés dans la suite de l'étude.

La coexistence des différents types d'interactions ne permet pas de satisfaire un minimum absolu d'énergie interne puisque des frustrations existent, les énergies impliquées ne peuvent donc pas être individuellement minimisées. Ainsi, un compromis entre ces contributions énergétiques aboutit à la décomposition de la matière en domaines élémentaires dont les configurations sont extrêmement diverses. Une illustration schématique des domaines est présentée en FIG. 3.1.

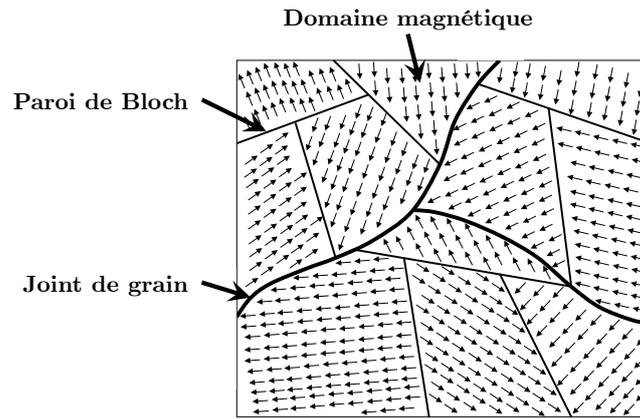


FIG. 3.1. Schématisation des domaines magnétiques.

À l'échelle macroscopique, il est importante de rappeler que l'aimantation résultant des nombreux domaines orientés aléatoirement est souvent proche de 0 ; le matériau apparaît désaimanté.

Au dessus de la température de Curie, l'énergie issue de l'agitation thermique devient prépondérante, les moments magnétiques atomiques ne sont plus liés entre eux, la configuration en domaine disparaît, il n'y a plus d'ordre magnétique ; le matériau est dit paramagnétique.

3.1.2. L'effet ΔE

Lorsqu'une contrainte mécanique uniaxiale est appliquée à un matériau ferromagnétique, la contribution énergétique magnéto-élastique est modifiée. Afin de rétablir un équilibre et minimiser l'énergie interne, la configuration des domaines magnétiques évolue. Cette évolution s'effectue selon deux types de mécanismes : par la modification du volume des domaines, i.e. par déplacement des parois de Bloch, ou, lorsque que l'énergie apportée est suffisante, par la modification de la direction d'aimantation des domaines, i.e. par rotation. Cette réorganisation des domaines magnétiques entraîne une variation de leur aimantation spontanée à saturation. Cette variation de l'aimantation s'accompagne d'une déformation anisotropique appelée déformation magnétostrictive. Cet effet appelé aussi magnétostriction de Joule, s'effectue à volume constant. Ainsi, **lors d'essais mécaniques, la déformation magnétostrictive ϵ_m issue de la réorganisation des domaines s'ajoute à la déformation principale purement élastique ϵ_{el} . La réponse du matériau est donc modifiée avec un module d'Young apparent plus faible que pour le même matériau s'il ne présentait pas de propriétés ferromagnétiques. Cet écart à la loi de Hooke est connu sous le nom de « l'effet ΔE » [74, 75] et est observé uniquement dans les tous premiers stades des courbes de contrainte-déformation.** En effet, la déformation

magnétostrictive atteint un maximum pour une contrainte seuil σ_s . Au-delà de cette contrainte, il y a saturation de la déformation magnétostrictive ; seule la déformation purement élastique continue d'évoluer ; le module d'Young mesuré sur une courbe contrainte/déformation à partir de cette contrainte seuil correspond alors à celui du matériau sans ses propriétés ferromagnétiques, conformément à la loi de Hooke. La FIG. 3.2 schématise la courbe contrainte-déformation pour un matériau ferromagnétique (en trait plein) et pour le même matériau, s'il n'était pas ferromagnétique (en pointillé).

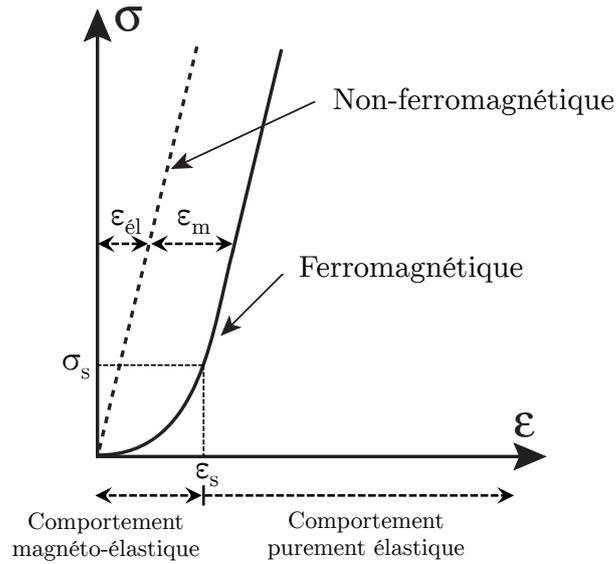


FIG. 3.2. Courbes contrainte-déformation pour un matériau ferromagnétique et pour le même matériau s'il n'était pas ferromagnétique. $\epsilon_{él}$ et ϵ_m sont respectivement les déformations élastique et magnétostrictive et σ_s la contrainte seuil associée à la déformation magnéto-élastique maximale ϵ_s [76].

Le module d'Young du matériau ferromagnétique est défini par :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\sigma}{\epsilon_{él} + \epsilon_m} \quad (3.1)$$

Si le même matériau n'était pas ferromagnétique, le module d'Young serait défini par :

$$E \equiv E_0 = \frac{\sigma}{\epsilon_{él}} \quad (3.2)$$

ou encore par :

$$E_0 = \frac{\sigma - \sigma_s}{\epsilon - \epsilon_s} \quad (3.3)$$

avec ϵ_s , la déformation magnéto-élastique maximale, à savoir la déformation

magnétostrictive à saturation à laquelle s'ajoute la déformation élastique correspondant à la contrainte seuil.

L'écart à la loi de Hooke qui traduit l'effet ΔE peut être alors défini par :

$$\Delta E = E_0 - E \quad (3.4)$$

Il convient d'apporter quelques précisions concernant la magnétostriction et l'effet ΔE . La magnétostriction du nickel est négative ; cela signifie que le matériau se contracte dans la direction d'alignement des moments magnétiques. Ainsi, l'application d'une contrainte uniaxiale de compression favorise l'alignement des moments magnétiques selon la direction dans laquelle s'exerce la compression et créer de surcroît un raccourcissement supplémentaire à la déformation élastique négative. En revanche, l'application d'une contrainte de tension tend à s'opposer à l'alignement des moments magnétiques selon la direction dans laquelle s'exerce la traction ; cela favorise donc l'orientation des moments magnétiques dans le plan perpendiculaire à cette direction. Par conséquent, il y a contraction dans les directions de ce plan ce qui induit, dans la direction selon laquelle s'exerce la traction, un allongement supplémentaire à la déformation élastique positive. Ainsi, que la contrainte uniaxiale soit de compression ou de tension, les déformations magnétostrictive et élastique dans la direction de la contrainte sont du même signe : l'effet ΔE se traduit donc toujours une diminution du module d'Young apparent¹⁰. [74, 75]

La déformation magnétostrictive à saturation est généralement de l'ordre de 10^{-5} , i.e. très inférieure à la déformation correspondant à la limite d'élasticité. **La méthode dynamique résonante utilisée précédemment génère un niveau de déformation suffisamment faible, de l'ordre de 10^{-6} pour nos échantillons de nickel, pour être sensible à l'effet ΔE .** Pour des niveaux de déformation bien supérieurs, la déformation magnétostrictive (à saturation) deviendrait négligeable devant la déformation purement élastique ; l'effet ΔE en serait fortement atténué de sorte que le module apparent mesuré serait très proche du module du matériau s'il n'était pas ferromagnétique.

On gardera à l'esprit qu'aux faibles contraintes-déformations, le module d'Young apparent (et donc l'effet ΔE) est fortement dépendant de l'amplitude de la contrainte imposée (non linéarité de la courbe contrainte-déformation).

¹⁰ Un raisonnement similaire sur les matériaux à magnétostriction positive aboutit à cette même conclusion.

3.2. Effet de la température sur le module d'Young du nickel

L'évolution atypique en température du module d'Young du nickel, constaté précédemment pour l'ensemble des substrats Ni non revêtus des systèmes Ni/NiO (cf. Chapitre 2) dont un exemple est reporté sur la FIG. 3.3, a déjà été observée [73, 77, 78]. Ce comportement, identifié par des méthodes de spectroscopie mécanique similaires, est en effet connu depuis 1933 [77]. Cependant, l'origine de ce comportement ne semble pas clairement établi. Cette section est le fruit de ma réflexion, à la lumière des données expérimentales de la littérature.

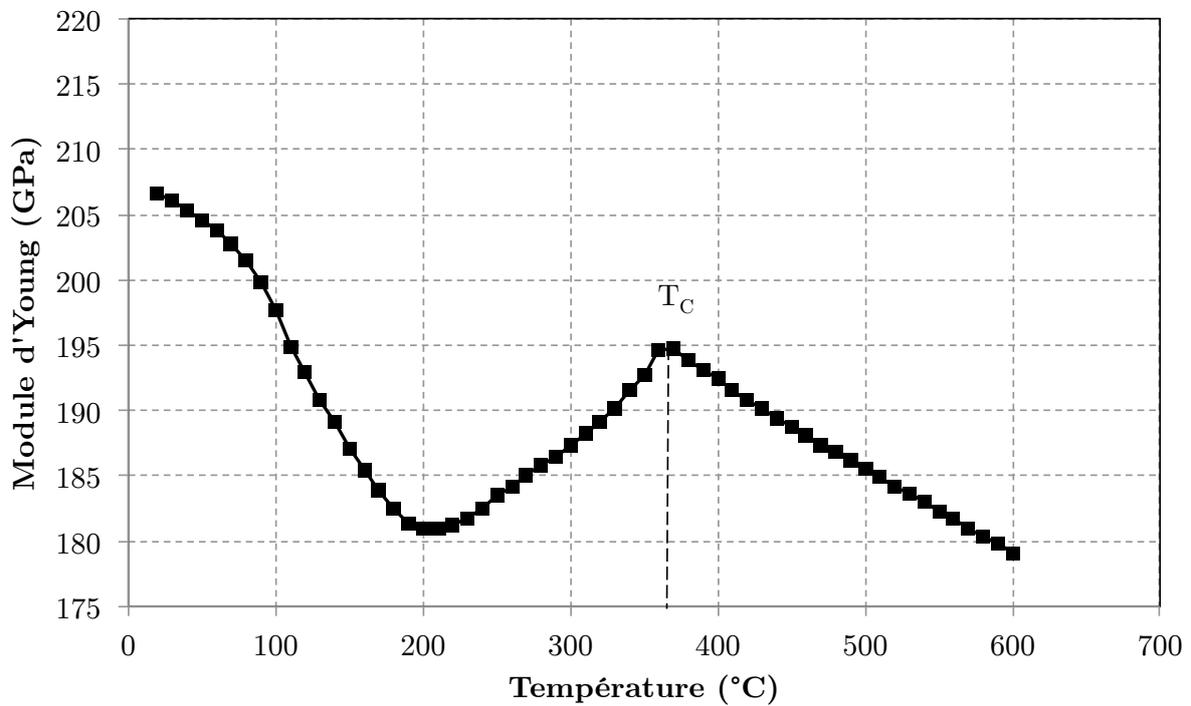


FIG. 3.3. Module d'Young en température du substrat nickel non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10.

Nous avons précédemment constaté une température caractéristique, notée T_1^* , à environ 370°C. Il apparaît que cette température est proche de la température de Curie du nickel trouvée dans la littérature ($T_C = 358^\circ\text{C}$). Pour la suite de l'étude, nous attribuerons donc la température T_1^* , caractéristique d'une transition de l'évolution du module d'Young du nickel en température, à la température de Curie T_C , caractéristique de l'évolution des propriétés magnétiques du nickel en température.

En FIG. 3.4 est présentée l'évolution de l'aimantation spontanée à saturation du nickel avec la température (l'aimantation normalisée m est le rapport de l'aimantation M à T sur l'aimantation à 0 K) [75]. À l'approche de T_C , l'aimantation spontanée décroît de plus en plus rapidement avec la température et devient nulle à T_C .

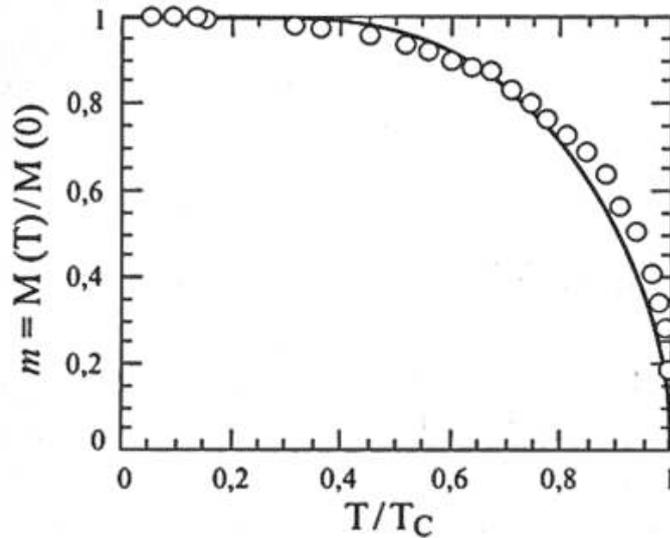


FIG. 3.4. Aimantation à saturation normalisée du nickel en fonction de la température. Les cercles sont les points expérimentaux et la courbe en trait plein est issue d'un modèle [75].

L'aimantation est un paramètre qui traduit l'ordre magnétique. La diminution de l'aimantation spontanée avec la température signifie que les moments magnétiques sont de moins en moins spontanément alignés entre eux et cela en raison de l'agitation thermique qui augmente et domine peu à peu l'interaction d'échange. Ainsi, à mesure que la température augmente, un certain désordre magnétique apparaît.

La déformation magnétostrictive étant liée à la variation de l'aimantation spontanée, elle diminue également avec la température (pour une contrainte mécanique appliquée donnée). Cette évolution est représentée pour le cas du nickel sur la FIG. 3.5, lorsque la déformation magnétostrictive est à saturation [74]. Il a été montré que la déformation magnétostrictive à saturation varie en température comme l'aimantation à saturation au carré [74, 75].

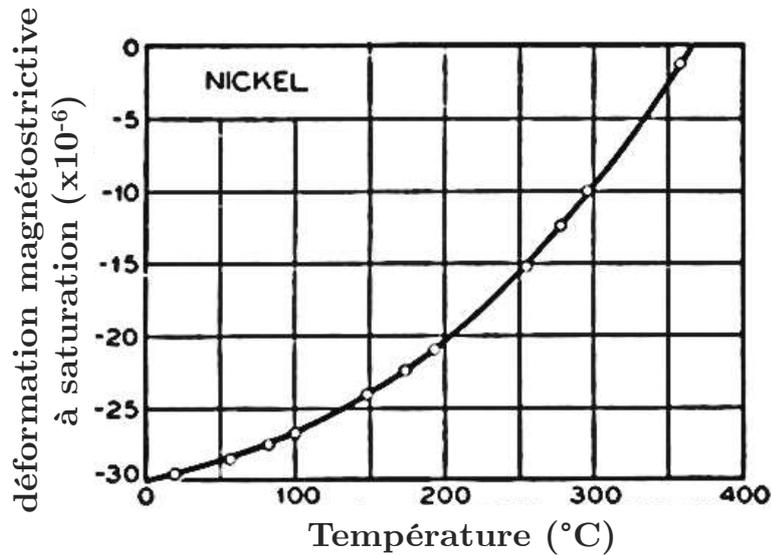


FIG. 3.5. Déformation magnétostrictive forcée à saturation en fonction de la température [74].

Étant donné que la déformation magnétostrictive diminue avec la température, on s'attend à ce que l'effet ΔE soit de moins en moins important. Le module d'Young apparent E devrait progressivement augmenter avec la température et se rapprocher peu à peu de l'évolution de E_0 en température. Cependant, on observe d'abord une diminution de E avec la température (cf. FIG. 3.3).

L'évolution de l'anisotropie magnétocristalline en température est à l'origine de cette diminution initiale de E . En FIG. 3.6 est présentée l'évolution des constantes magnétocristallines du nickel avec la température, mesurée par Tastumoto et al. [79]. Ces constantes sont un moyen usuel pour évaluer de manière quantitative l'anisotropie magnétocristalline et sont définies, pour la symétrie cubique, par l'expression de la densité l'énergie magnétocristalline F_k en fonction des cosinus des angles Y_1, Y_2, Y_3 que font l'aimantation avec les axes cristallographiques :

$$F_k = K_0 + K_1(\gamma_2^2\gamma_3^2 + \gamma_3^2\gamma_1^2 + \gamma_1^2\gamma_2^2) + K_2\gamma_1^2\gamma_2^2\gamma_3^2 + \dots \quad (3.5)$$

Le terme K_0 est une constante. K_1, K_2 , etc, dépendent de la température. Les constantes sont exprimées en énergie par volume et décroissent très rapidement lorsque l'ordre du terme associé augmente. Ainsi, seules les constantes K_1 et K_2 sont représentées sur la FIG. 3.6¹¹. K_1 , coefficient magnétocristallin du terme d'ordre 4, rend compte à lui seul d'une grande partie de l'intensité de l'anisotropie magnétocristalline. En valeur absolue, K_1 et K_2 diminuent lorsque la température augmente et deviennent nulles à partir de T_C .

¹¹ Bozorth a observé une évolution de K_1 et K_2 très similaire, mais décalé de 100°C vers les basses températures [74].

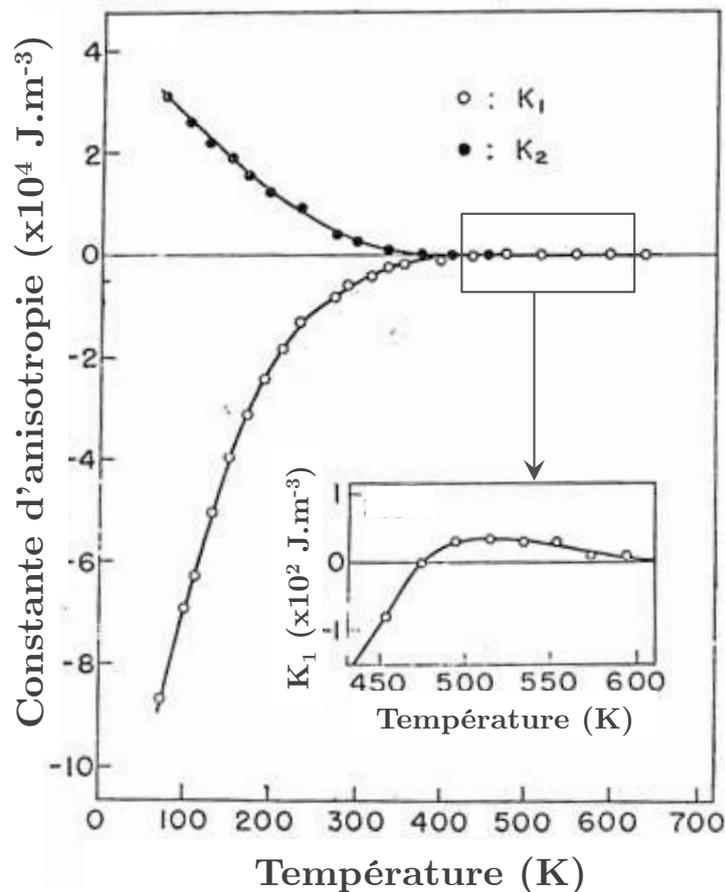


FIG. 3.6. Évolution des constantes d'anisotropie magnétocristalline K_1 et K_2 du nickel avec la température [79].

En particulier, nous pouvons remarquer que K_1 et K_2 , diminuent très rapidement entre 20°C et 100°C, beaucoup plus rapidement que l'aimantation spontanée (FIG. 3.4). À 200°C, K_1 devient nul et au dessus de 200°C, K_1 et K_2 sont proches de 0. Cela signifie que l'interaction électrostatique des moments magnétiques avec le champ électrique cristallin est très sensible à l'agitation thermique dès les basses températures contrairement à l'interaction d'échange responsable de l'alignement spontanée des moments magnétiques. Ainsi, lorsque la température augmente, les directions d'aimantation facile disparaissent peu à peu, la structure en domaines est donc de moins en moins imposée par le champ cristallin. Lorsqu'une contrainte mécanique uniaxiale est appliquée au matériau, la contribution énergétique de la contrainte mécanique (énergie magnéto-élastique) devient de plus en plus importante par rapport à l'énergie d'anisotropie magnétocristalline. En d'autres termes, à mesure que la température augmente, l'orientation des moments magnétiques est de moins en moins contrainte par l'interaction électrostatique avec le réseau cristallin et les domaines peuvent bouger de plus en plus facilement sous l'effet de la contrainte pour se rapprocher peu à peu de la configuration imposée par l'application de cette contrainte mécanique. Par conséquent, la variation

d'aimantation augmente progressivement et s'accompagne donc d'une déformation magnétostrictive de plus en plus grande. En d'autres termes l'effet ΔE s'intensifie avec la température et induit une chute du module d'Young apparent du nickel jusque 200°C environ (cf. FIG. 3.3).

A partir de 200°C, l'intensité de l'anisotropie magnétocristalline varie très peu et est faible, les coefficients K_1 et K_2 sont proches de 0 (FIG. 3.6). Par conséquent la déformation magnétostrictive se stabilise. Toutefois, l'aimantation spontanée commence à diminuer à partir de 150°C-200°C (FIG. 3.4), signe que l'énergie thermique devient suffisamment importante par rapport à l'énergie d'échange magnétique. A mesure que la température augmente, les moments magnétiques sont de moins en moins liés entre eux (i.e. alignés) ; l'ordre ferromagnétique s'estompe peu à peu. Ainsi, l'intensité de la magnétostriction du nickel diminue et ce, de plus en plus rapidement à l'approche de T_C (FIG. 3.5). L'effet ΔE devient progressivement moins important ; le module d'Young apparent augmente entre environ 200°C et 370°C (cf. FIG. 3.3).

À partir de T_C , le nickel devient paramagnétique ce qui signifie que l'agitation thermique domine complètement les interactions d'échange ; les moments magnétiques des atomes sont dans un état désordonné, les domaines magnétiques n'existent plus. Les propriétés ferromagnétiques disparaissent : l'aimantation spontanée est nulle, ainsi que la magnétostriction. Par conséquent, il n'y a plus d'effet ΔE . Au-dessus de T_C , lors de l'application d'une contrainte, la déformation est purement élastique ; le module d'Young mesuré est E_0 .

Il est intéressant de noter que l'écart à la loi de Hooke qui traduit l'effet ΔE peut être aussi défini par :

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{E_0 - E}{E_0} = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon} \quad (3.6)$$

Cette relation permet directement d'identifier la déformation magnétostrictive par rapport à la déformation totale. Moyennant la connaissance de E_0 , il est possible d'accéder à l'évolution de la déformation magnétostrictive en fonction de la température.

D'après les mesures réalisées au dessus de T_C , il apparaît que E_0 évolue linéairement avec la température. Par extrapolation de ce comportement jusqu'à température ambiante, nous pouvons déterminer E_0 sur la gamme de température $[20^\circ\text{C} - T_C]$. Ainsi, nous obtenons l'évolution du module d'Young qu'aurait le nickel s'il n'était pas ferromagnétique sur cette plage de température. Ce comportement linéaire du module d'Young du nickel pour des températures inférieures à T_C est en accord avec des résultats antérieurs obtenus par spectroscopie mécanique en

température sous un champ magnétique intense constant [73, 78, 80, 81]. En effet, un champ magnétique extérieur suffisamment important permet de saturer le matériau : l'ensemble des moments magnétiques du matériau sont alignés dans le sens du champ magnétique et la structure en domaines disparaît. Les moments magnétiques sont donc bloqués par le champ magnétique ; ils ne sont donc plus sensibles à l'application de la contrainte mécanique imposée par le système de mesure. Il n'y a pas de variation de l'aimantation et donc pas de magnétostriction. Par conséquent, la contrainte induit une déformation purement élastique, le module d'Young devient celui du nickel s'il n'était pas ferromagnétique¹².

L'évolution de l'effet ΔE (équation (3.6)) en fonction de la température est représentée en FIG. 3.8. La déformation magnétostrictive représente environ 5 % de la déformation totale à température ambiante, atteint presque 12% à environ 200°C et devient nulle à partir de T_C

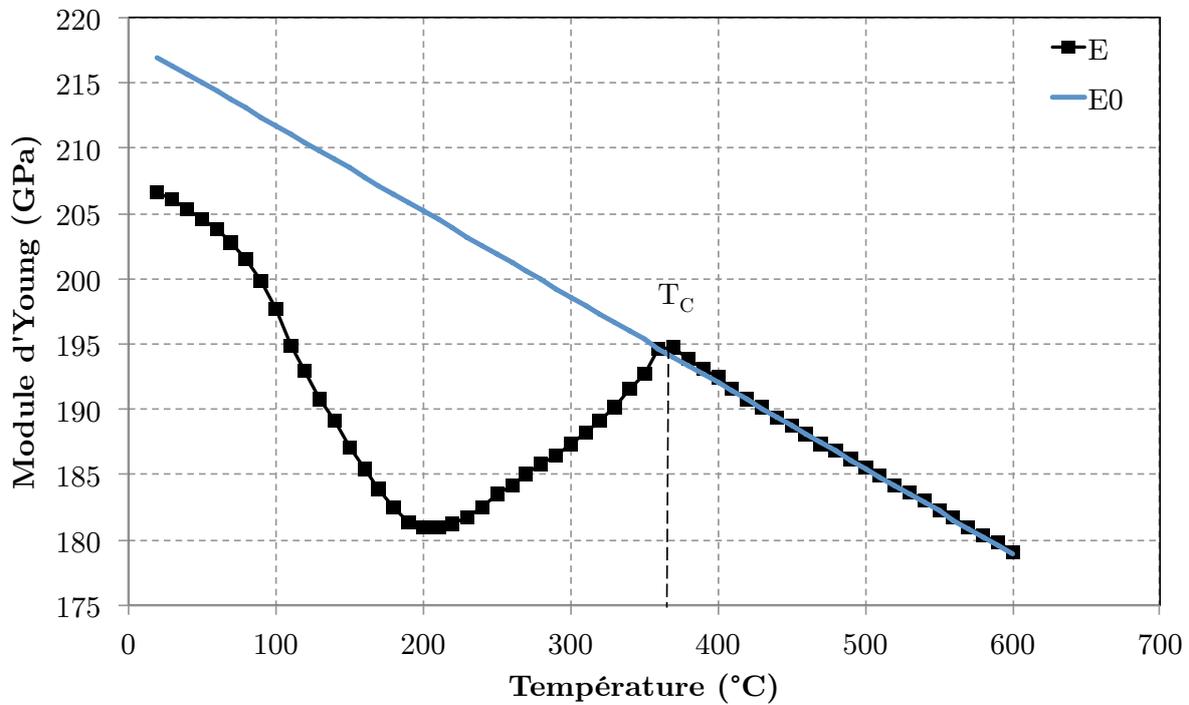


FIG. 3.7. Module d'Young mesuré E en température du substrat nickel non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10, ainsi que le module d'Young E_0 obtenu par extrapolation que le nickel aurait s'il n'était pas ferromagnétique.

¹² Même si le champ magnétique extérieur empêche la magnétostriction de Joule pour des températures inférieures à T_C , il subsiste quand même une contribution magnétique intrinsèque liée aux forces purement magnétiques qui affectent la valeur des modules d'élasticité. Cette contribution, appelée magnétostriction d'échange, est faible, beaucoup plus faible que la magnétostriction de Joule à l'origine de l'effet ΔE et se traduit par un module mesuré sous champ magnétique légèrement plus grand que le module extrapolé à partir des températures supérieures à T_C . L'écart entre les deux modules est inférieur à 1%. Pour plus de détails, se conférer à la référence [80].

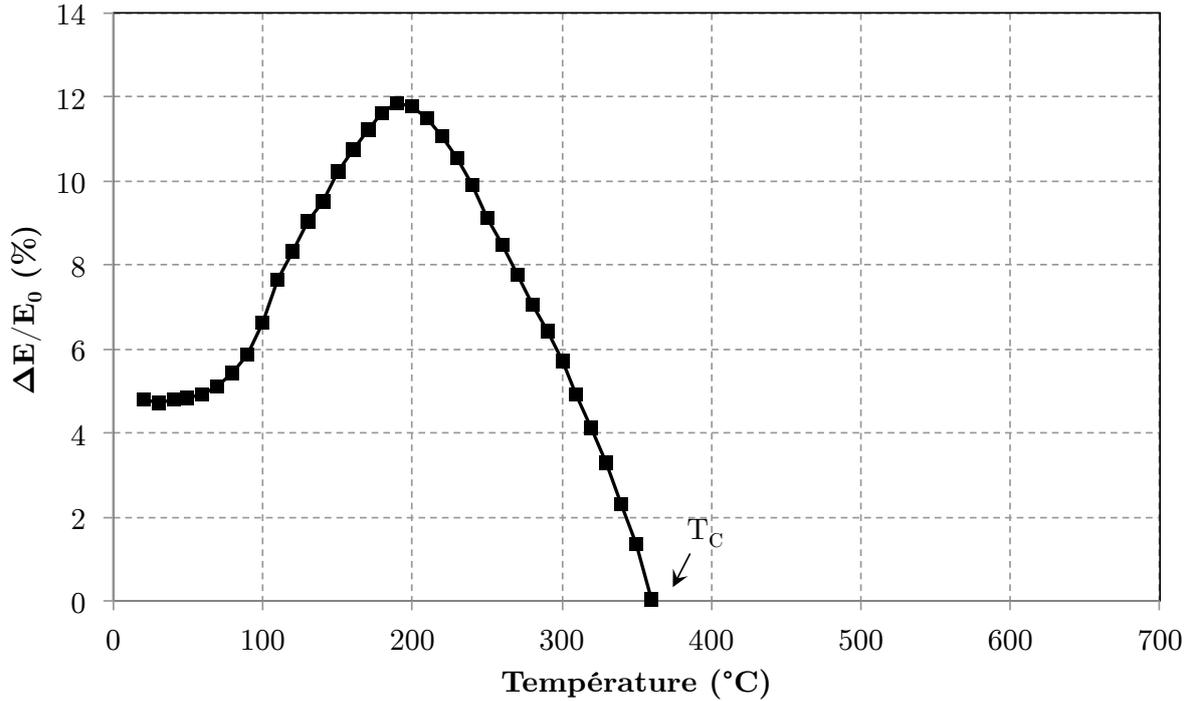


FIG. 3.8. Écart de module relatif (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le substrat nickel non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10.

À titre indicatif, il est rappelé que la méthode dynamique résonante étant une technique de spectroscopie mécanique, elle permet également de déterminer, simultanément aux mesures de modules, l'amortissement interne défini par le facteur de perte mécanique Q^{-1} (cf. Annexe D pour plus détails concernant les généralités et les techniques de mesures de l'amortissement interne). L'amortissement interne provient habituellement de la réorganisation de la structure interne du matériau par les mouvements des défauts structuraux sous l'effet d'une contrainte appliquée. Ici, le nickel étant un matériau ferromagnétique, l'amortissement interne provient essentiellement de la réorganisation de la structure magnétique par les mouvements des domaines magnétiques sous l'effet d'une contrainte appliquée [74]. Cet amortissement, qualifié de magnétomécanique, est généralement de grande intensité.

Les évolutions de l'amortissement interne (FIG. 3.9) et de l'effet ΔE (FIG. 3.8) en fonction de la température sont intimement liées. Ils témoignent tous deux de l'activité du couplage magnéto-élastique. En effet, l'amortissement augmente entre la température ambiante et 200°C, mettant en évidence une mobilité accrue des domaines ; en parallèle l'effet ΔE s'intensifie. À partir de 200°C, l'amortissement diminue, les domaines se déplacent de moins en moins ; en parallèle l'effet ΔE s'estompe peu à peu. À partir de T_C , l'amortissement est quasi-nul puisque le nickel devient paramagnétique, il n'y a plus de domaines magnétiques.

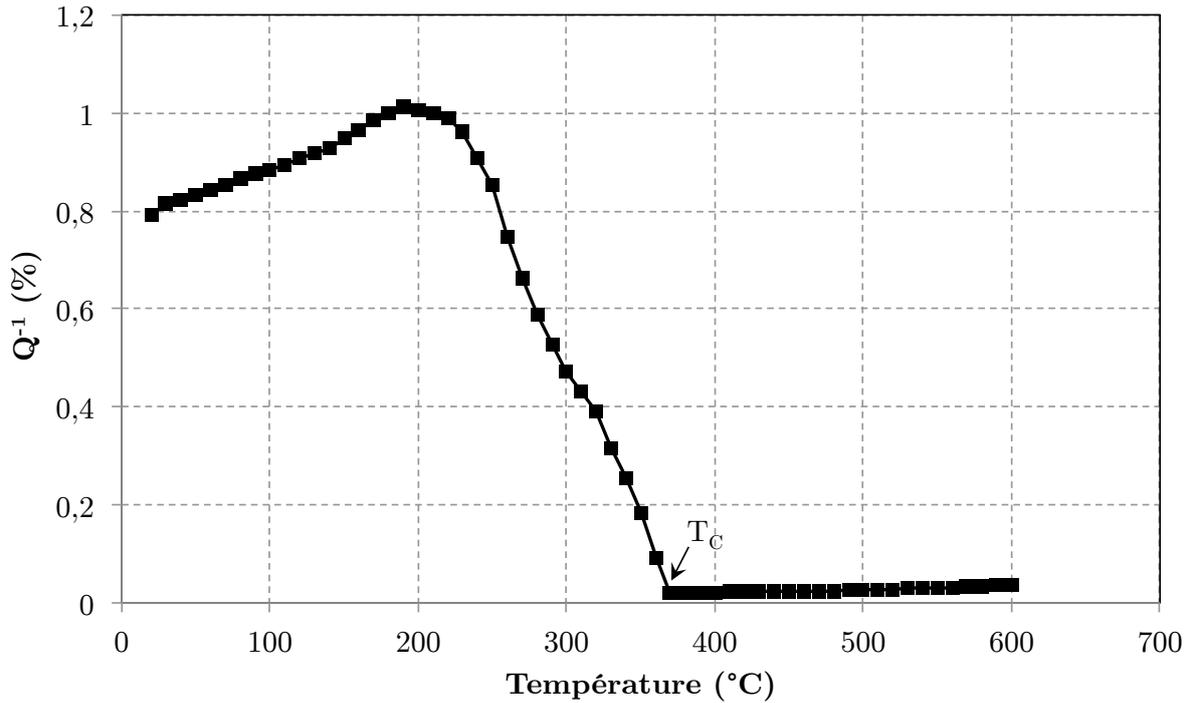


FIG. 3.9. *Amortissement interne en température du substrat nickel non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10.*

Il faut bien comprendre que le comportement élastique atypique en température du nickel est mis en évidence grâce à un système de mesure spécifique qui permet de générer de très faibles contraintes mécaniques dynamiques. Les modèles empiriques du module d'Young du nickel en température que l'on trouve dans la littérature décrivent, généralement, une évolution très classique avec un module qui décroît de manière monotone comme nous l'avons présenté en FIG. 2.24. Ceci s'explique à la lumière des techniques expérimentales employées, tels que les essais de traction, qui masquent les effets magnéto-élastiques en raison de contraintes imposées (trop) élevées.

3.3. Influence de l'oxydation sur l'effet ΔE

Lorsque le nickel est oxydé à haute température, nous avons observé que la présence des couches d'oxydes, pourtant en très faibles proportions volumiques, affecte de manière importante l'évolution du module d'Young en dessous de T_C , quelles que soient les conditions d'oxydation (cf. §2.3). Pour rappel, la chute du module, est fortement atténuée lorsque le substrat Ni est revêtu des deux côtés (composite NiO-Ni-NiO). Lorsqu'une des deux couches est retirée (composite Ni-NiO) la chute du module est également notable mais de plus faible intensité que celle du substrat Ni non-revêtu. Il semble donc que la présence des couches d'oxyde atténue l'effet ΔE (i.e. la déformation magnétostrictive) observé lorsque le nickel est non revêtu. Ce phénomène est plus ou moins marqué selon que le substrat Ni soit confiné entre deux couches ou revêtu d'une seule couche.

Au-dessus de T_C , nous avons observé un comportement élastique quasi identique (linéaire) pour NiO-Ni-NiO, Ni-NiO et Ni, avec des valeurs de module très proches. Au dessus de T_C , l'effet ΔE ayant disparu, les couches d'oxyde n'affectent plus le substrat Ni que par un effet composite classique, comme nous l'avions supposé au Chapitre 2. La proportion volumique des couches étant très faible, les modules du composite NiO-Ni-NiO et Ni-NiO sont très proches de celui du substrat non revêtu.

Nous avons tracé l'évolution de $\Delta E/E_0$ en température, pour les composites NiO-Ni-NiO et Ni-NiO de la même manière que pour le nickel, i.e. à partir de l'évolution de E_0 en température de chacun des composites respectifs obtenu par extrapolation des mesures de E effectuées au-dessus de T_C . Ainsi, l'évolution de l'effet ΔE en température est directement mise en évidence par l'évolution de la déformation magnétostrictive, selon que le substrat soit revêtu des deux côtés, d'un côté ou non-revêtu. Un exemple est donné en FIG. 3.10 pour le système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10, i.e. avec une épaisseur de couche de 16 μm . **L'évolution de l'effet ΔE en température est de plus faible intensité, lorsque le nickel est confiné entre deux couches d'oxyde de nickel, par rapport au nickel non-revêtu. La déformation magnétostrictive est donc fortement atténuée. De plus, il est constaté que le maximum de l'effet ΔE se décale vers les basses températures.**

En témoigne également l'intensité de l'évolution de l'amortissement interne du composite NiO-Ni-NiO que nous avons mesuré en température. L'amplitude de l'amortissement interne est beaucoup plus faible lorsque le substrat Ni est confiné entre deux couches, signe d'une activité magnéto-élastique (variation locale de l'aimantation, mobilité des parois des domaine) réduite (FIG. 3.11).

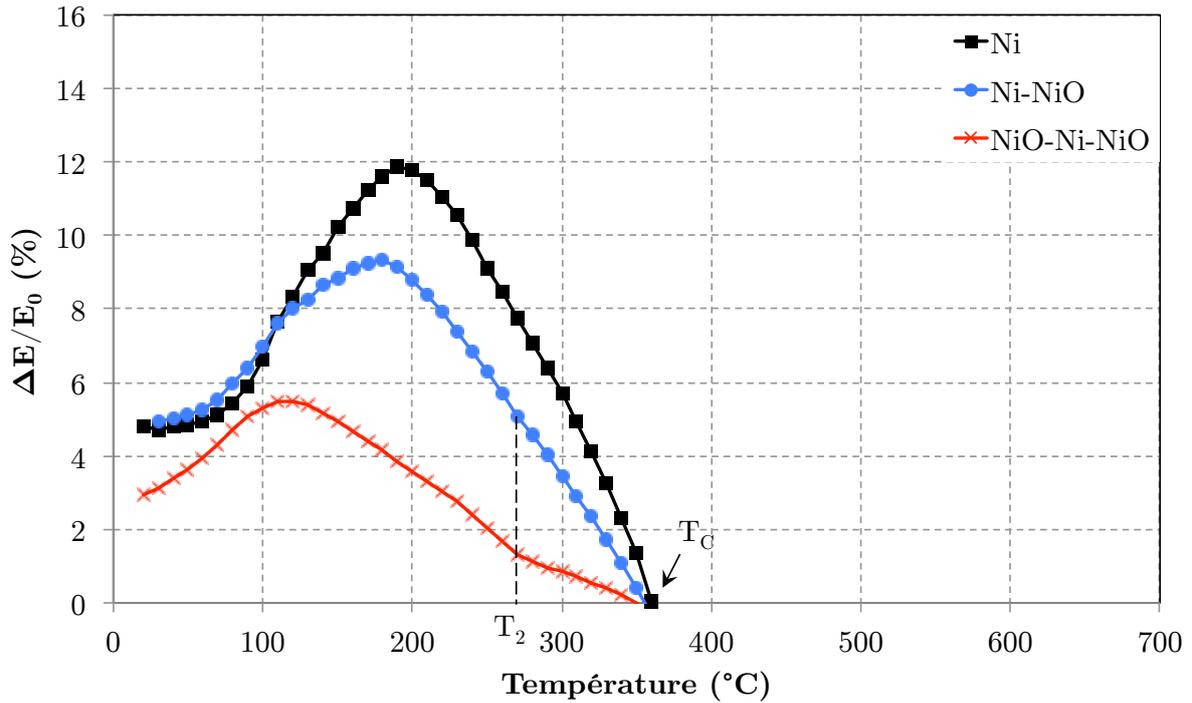


FIG. 3.10. Écarts de module relatifs (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10 : du composite NiO-Ni-NiO, du composite Ni-NiO et du substrat Ni. Épaisseur de la couche NiO : 16 μm .

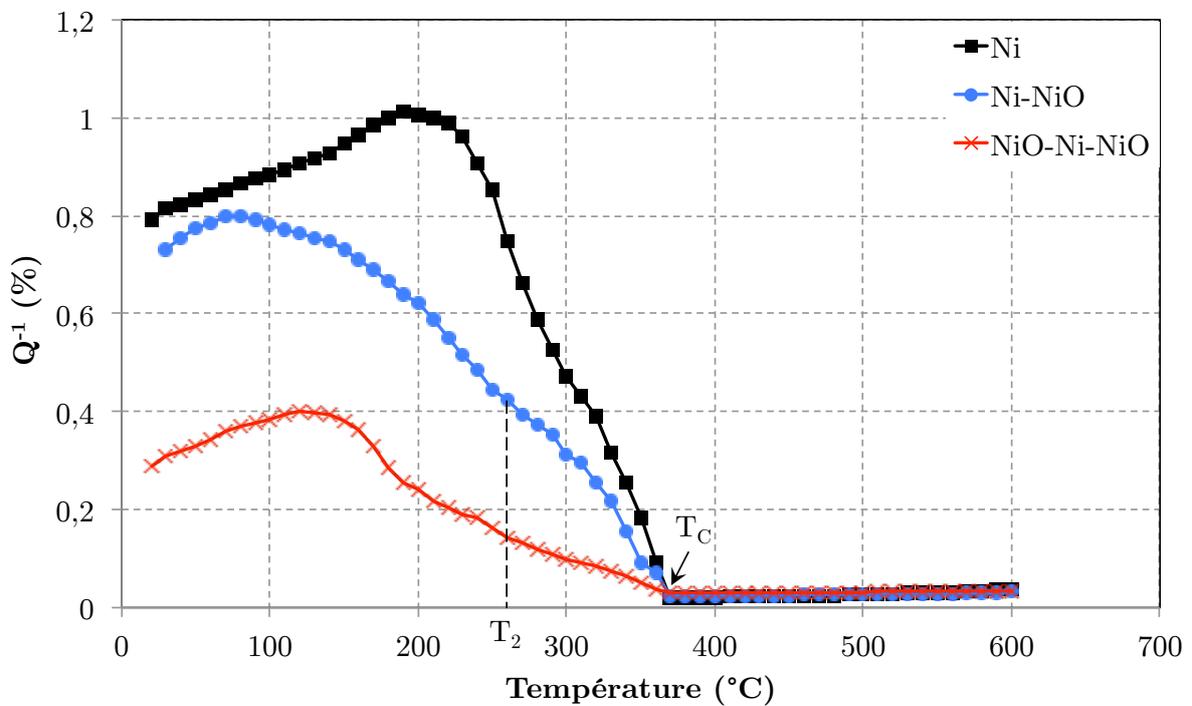


FIG. 3.11. Amortissements internes en température du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 1h10 : du composite NiO-Ni-NiO, du composite Ni-NiO et du substrat Ni. Épaisseur de la couche NiO : 16 μm .

Des analyses identiques ont été effectuées sur les autres systèmes Ni/NiO élaborés dans des conditions différentes (température et temps d'oxydation). On retrouve un comportement similaire selon la configuration du système (NiO-Ni-NiO, Ni-NiO, Ni), même si l'on remarque quelques variations en terme d'intensité. Ce point sera discuté plus tard (pour informations, ces courbes sont présentées en Annexe E, avec l'amortissement associé).

3.4. Effet des contraintes internes sur le couplage magnéto-élastique

Nous avons conclu au Chapitre 1 (cf. §1.6) que les contraintes internes étaient essentiellement des contraintes d'origine thermique, en compression dans les couches NiO de l'ordre de 500 MPa et des contraintes en tension dans les substrats Ni de l'ordre de 10 MPa (cf. TAB. 1.8).

Lorsqu'une des deux couches est retirée, la configuration du système devient asymétrique (Ni-NiO) et est susceptible d'induire un fléchissement de l'échantillon. Les contraintes thermiques varient dans l'épaisseur de l'échantillon, et alors on obtient pour une couche relativement mince par rapport au substrat (approximation d'ordre I en e_{ox}/e_m) [82] :

$$\sigma_{ox} = \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} \frac{(\alpha_{ox} - \alpha_m)(T_f - T_i)}{1 + \frac{e_{ox} E_{ox}}{e_m E_m}} \quad (3.7)$$

et

$$\sigma_m(z) = -2 \frac{(3z - e_m)}{e_m^2} e_{ox} \frac{E_{ox}}{1 - \nu_{ox}} (\alpha_m - \alpha_{ox})(T_f - T_i) = -2 \frac{(3z - e_m)}{e_m^2} e_{ox} \sigma_{ox} \quad (3.8)$$

où z est la position dans l'épaisseur de l'échantillon dont l'origine se trouve au niveau de la surface libre (FIG. 3.12).

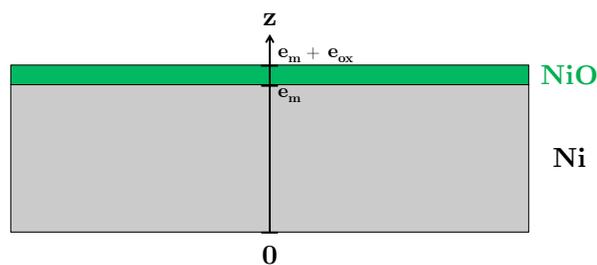


FIG. 3.12. Repère pour le calcul des contraintes thermiques.

On remarque que l'expression des contraintes internes dans la couche d'oxyde pour la configuration asymétrique Ni-NiO (3.7) est identique à celle pour la configuration symétrique NiO-Ni-NiO (1.6). Le niveau de contrainte dans NiO est donc uniforme et inchangé lorsqu'une des deux couches est retirée. Cette modélisation est en accord avec nos résultats expérimentaux puisque nous avons déterminé les contraintes résiduelles dans NiO par diffraction des rayons X sur deux de nos systèmes Ni/NiO, avant et après avoir retiré une des deux couches. Les valeurs des contraintes avant et après reste inchangées à l'incertitude près (TAB. 3.1).

Système Ni/NiO	e_{NiO} (μm)	σ_{NiO} <i>NiO-Ni-NiO</i> (MPa)	σ_{NiO} <i>Ni-NiO</i> (MPa)
1100°C/1h10	16	-560 (± 30)	-560 (± 30)
1100°C/4h40	29	-460 (± 50)	-510 (± 50)

TAB. 3.1. Contraintes résiduelles expérimentales dans les couches NiO avant (*NiO-Ni-NiO*) et après (*Ni-NiO*) avoir retiré une des deux couches NiO.

En revanche, la répartition des contraintes dans le substrat Ni est fortement dépendante de la configuration structurale du système Ni/NiO. Ce propos est illustré par la FIG. 3.13 pour l'exemple du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50 avec une épaisseur de couche NiO de 13 μm .

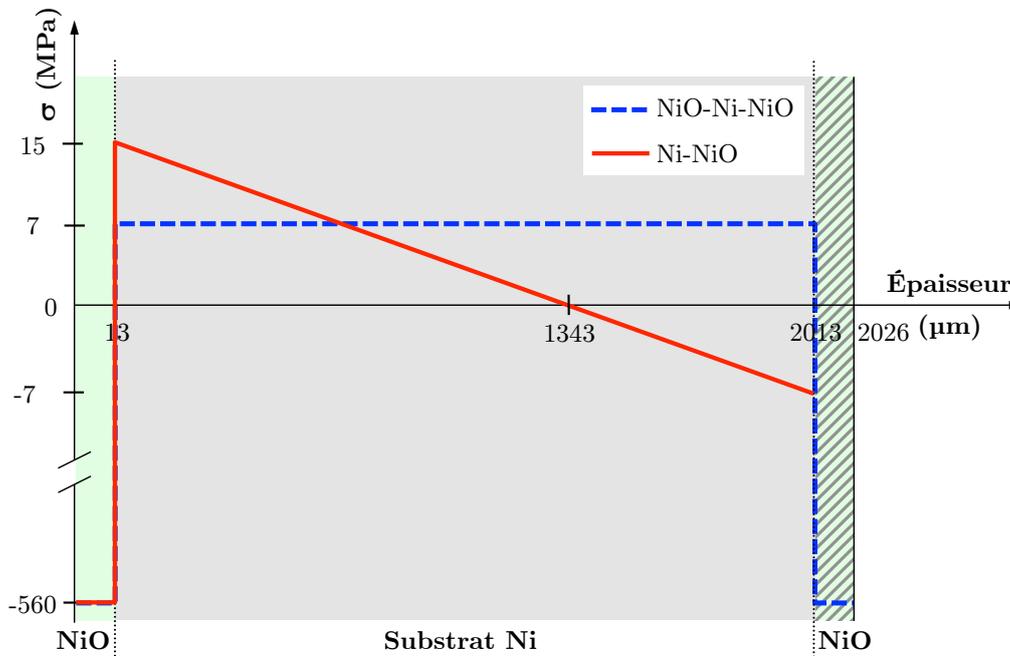


FIG. 3.13. Schématisation de la distribution des contraintes internes à température ambiante dans le système Ni/NiO (950°C/12h50) pour le substrat confiné entre deux couches (*NiO-Ni-NiO*) et après avoir retiré une des deux couches (*Ni-NiO*).

Comme nous l'avons décrit précédemment, les propriétés magnétiques sont sensibles aux contraintes mécaniques, même de très faible intensité.

Lorsque le substrat Ni est confiné entre deux couches NiO, la distribution des contraintes planes dans le substrat est uniforme dans la totalité de l'épaisseur (-7 MPa d'après la FIG. 3.13 pour l'exemple du système Ni/NiO considéré). Cet état de contrainte dans le nickel impose une orientation particulière des moments magnétiques. La magnétostriction du nickel est négative ; les contraintes internes sont des contraintes de tension et par conséquent les moments magnétiques ont tendance à s'orienter dans les plans perpendiculaires aux directions des contraintes internes, i.e. hors du plan dans lesquelles se trouvent les directions des contraintes (cf. §3.1.2). Ainsi, les contraintes internes confèrent au matériau une configuration en domaine particulière et induisant une sorte d'anisotropie magnétique. Contrairement à l'anisotropie magnétocristalline, cette anisotropie magnétique ne disparaît pas aussi rapidement lorsque la température augmente ; la relaxation totale des contraintes thermiques a lieu à la température à laquelle les échantillons ont été oxydés, i.e. 950°C ou 1100°C. Ainsi, à T_C (environ 370°C), les valeurs des contraintes pour les systèmes Ni/NiO élaborés à 950°C et 1100°C diminuent respectivement de seulement 1/3 et 2/5, conformément au modèle analytique. Par conséquent, jusqu'à T_C , cette configuration en domaine, imposée par des contraintes internes pourtant seulement de quelques MPa, n'est pas aisément modifiée par la contrainte mécanique dynamique appliquée lors des mesures, de l'ordre de 0,2 MPa. La mobilité des moments magnétiques étant fortement réduite, la variation d'aimantation spontanée l'est également. Par conséquent la déformation magnétostrictive et donc l'effet ΔE sont fortement atténués, comme observé expérimentalement. En d'autres termes, le module d'Young apparent des échantillons revêtus des deux côtés tend vers le module d'Young E_0 qu'auraient les matériaux s'ils n'étaient pas magnétiques (ou qu'ont les matériaux ferromagnétiques lorsqu'il sont aimantés à saturation).

Lorsqu'une des deux couches NiO est retirée, la distribution des contraintes planes dans le substrat Ni n'est plus uniforme. **Les contraintes internes diminuent linéairement dans l'épaisseur du substrat et passent d'un état de tension à un état de compression à l'approche de la surface libre (FIG. 3.13). Il est apparu, que pour un tel état de contrainte, l'effet ΔE jusqu'à T_C est plus important que pour un état de contrainte uniforme (induit par la configuration NiO-Ni-NiO), mais reste moins intense que pour un état de contrainte a priori nul, i.e. lorsque Ni n'est pas revêtu.** Ainsi, quelle que soit la configuration structurale du composite (NiO-Ni-NiO ou Ni-NiO), **les contraintes internes dans le substrat sont de quelques MPa et suffisent à modifier l'organisation des domaines magnétiques.** Cependant, lors de l'application d'une contrainte mécanique dynamique de l'ordre de 0,2 MPa,

cette organisation des domaines¹³ est davantage perturbée pour la configuration Ni-NiO. La distribution de contrainte non-uniforme induit l'existence de zones non-contraintes ou très faiblement contraintes (localisées autour de 1330 μm sur la FIG. 3.13) ; ce sont donc des zones où les domaines magnétiques sont donc plus sensibles à la contrainte externe appliquée.

Un récapitulatif des valeurs maximales de $\Delta E/E_0$ et de la température correspondante pour NiO-Ni-NiO, Ni-NiO et Ni, ainsi que la valeur des contraintes internes dans le substrat Ni pour la configuration NiO-Ni-NiO de chaque système Ni/NiO est reporté dans le tableau (TAB. 3.2).

Les points suivants peuvent être soulignés à la lumière de nos discussions antérieures.

- A température d'oxydation fixée, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente les contraintes internes dans le substrat ; l'effet ΔE en est réduit (de quelques %).
- A épaisseur d'oxydes fixée, l'augmentation de la température d'oxydation aboutit à des contraintes internes dans le substrat plus élevées ; l'effet ΔE en est réduit (de quelques %).
- Quels que soient les paramètres d'oxydation, l'effet ΔE est toujours plus faible pour le substrat double couche que pour le substrat simple couche ou le substrat pelé. Cette influence du confinement du substrat s'explique par le caractère (homogène/hétérogène en gradient) des contraintes internes au sein du substrat.
- L'effet ΔE diffère pour les substrats pelés, alors même que les couches d'oxyde ne sont plus présentes. Il est probable que les contraintes ne soient pas totalement relaxées et qu'elles varient selon les conditions d'oxydation.
- La température liée au maximum d'effet ΔE semble ne pas varier selon les conditions d'oxydation pour le substrat double couche (environ 110°C), alors même qu'elle évolue significativement pour le substrat simple couche et le substrat pelé : cette température diminue avec l'augmentation de la température et/ou durée d'oxydation. Ce constat reste inexpliqué à ce stade.

¹³ Il est à noter que la zone à proximité de la surface libre est en compression, par conséquent les moments magnétiques ont tendance à s'aligner selon les directions des contraintes internes, i.e. dans le plan des contraintes (cf. §3.1.2). Alors que la zone à proximité de l'interface Ni/NiO la zone est en tension, les moments magnétiques ont tendance à s'orienter hors du plan des contraintes internes comme nous l'avons précisé précédemment.

Système	e_{NiO} (μm)	σ_{Ni} NiO-Ni-NiO	$\Delta E/E_0$ max		
			NiO-Ni-NiO	Ni-NiO	Ni
Oxydé à 950°C (52h)	28	+12 MPa	5,5 % (111°C)	—	12,4 % (180°C)
Oxydé à 950°C (12h50)	13	+7 MPa	6,7 % (110°C)	12,8 % (173°C)	14,6 % (190°C)
Oxydé à 1100°C (4h40)	29	+13 MPa	4,3 % (110°C)	6,7 % (150°C)	10,5 % (160°C)
Oxydé à 1100°C (1h10)	16	+9 MPa	5,5% (110°C)	9,3 % (180°C)	11,9 % (190°C)

TAB. 3.2. Valeurs maximales de $\Delta E/E_0$ pour NiO-Ni-NiO, Ni-NiO et Ni (la température correspondante est indiquée entre parenthèses) et des contraintes internes dans le substrat pour NiO-Ni-NiO de chaque système Ni/NiO.

Par ailleurs, il subsiste toujours une diminution importante du module d'Young du composite NiO-Ni-NiO à basse température. Cela pourrait signifier que même si les contraintes internes dans le substrat Ni imposent une structure particulière des domaines magnétiques, celles-ci ne sont pas assez élevées pour annihiler complètement l'anisotropie magnétocristalline à température ambiante. La diminution du module observé pour les composites NiO-Ni-NiO est donc liée à la diminution de l'anisotropie magnétocristalline lorsque la température augmente (cf. §3.2). Cet effet disparaît à environ 110°C ou l'effet ΔE est maximum (cf. TAB. 3.2) ; en effet la contribution énergétique des contraintes internes domine alors complètement l'énergie magnétocristalline à cette température.

Enfin, nous pouvons discuter des résultats expérimentaux concernant le module d'Young du nickel brut de réception et du nickel recuit sous vide à 700°C pendant 15h (cf. FIG. 2.23). On rappelle que contrairement à la chute du module observée précédemment pour les substrats Ni non revêtue des systèmes Ni/NiO élaborés à haute température, le module d'Young du nickel brut de réception varie de manière relativement linéaire sur l'ensemble de la plage de température 20°C – 600°C. Après un recuit sous vide à 700°C, le comportement élastique du nickel est fortement modifié et caractérisé par une chute du module, cette chute étant beaucoup plus marquée que celle des substrats Ni des systèmes Ni/NiO.

Nous pensons qu'il subsiste des contraintes résiduelles dans le nickel induites lors de la mise en forme du matériau par laminage à froid. Celles-ci n'ont certainement pas été totalement relaxées lors du recuit effectué par le fournisseur (le recuit n'a duré que quelques minutes). Les contraintes sont sans doute suffisamment importantes pour « saturer le matériau », c'est-à-dire pour empêcher toute évolution de la structure en domaine. Il n'y a donc pas d'effet ΔE , la déformation est purement élastique. Ainsi le module mesuré en température est E_0 , à savoir celui qu'aurait le nickel s'il n'était pas ferromagnétique.

Après recuit, les contraintes sont relaxées. L'effet ΔE est considérable et même significativement supérieur à celle des substrats Ni des systèmes Ni/NiO (FIG. 3.14), la valeur maximale de $\Delta E/E_0$ étant de 21,5 % à 200°C. On remarque également, en parallèle, que l'amortissement interne du nickel après recuit est beaucoup plus important que celui avant recuit et même plus marqué que pour les substrats Ni des systèmes Ni/NiO (FIG. 3.15). La mobilité des domaines magnétiques est donc très importante après recuit.

Afin de conforter ce raisonnement, nous avons déterminé expérimentalement les contraintes internes du nickel brut de réception avant et après recuit par diffraction des rayons X. Les valeurs sont de -120 MPa (± 20 MPa) pour le nickel brut de réception et de -100 MPa (± 40 MPa) pour le nickel recuit. Les deux valeurs sont élevées par rapport à celles des substrats des systèmes Ni/NiO de l'ordre de 10 MPa. Et elles ne montrent pas de relaxation des contraintes après recuit. Cependant, ces valeurs sont à prendre avec précaution puisque d'une part les incertitudes de mesure sont grandes par rapport aux valeurs et d'autre part ces valeurs sont représentatives de l'état de contrainte de la surface de l'échantillon (la pénétration des rayons X n'est que de quelques micromètres).

On rappelle que la taille des grains après recuit a relativement peu évolué par rapport à celle du nickel avant recuit et que dans les deux cas, le matériau est très peu texturé (cf. TAB. 2.2). Il n'y a donc pas de modifications significatives de la microstructure après recuit qui pourraient expliquer le changement du comportement magnéto-élastique du nickel.

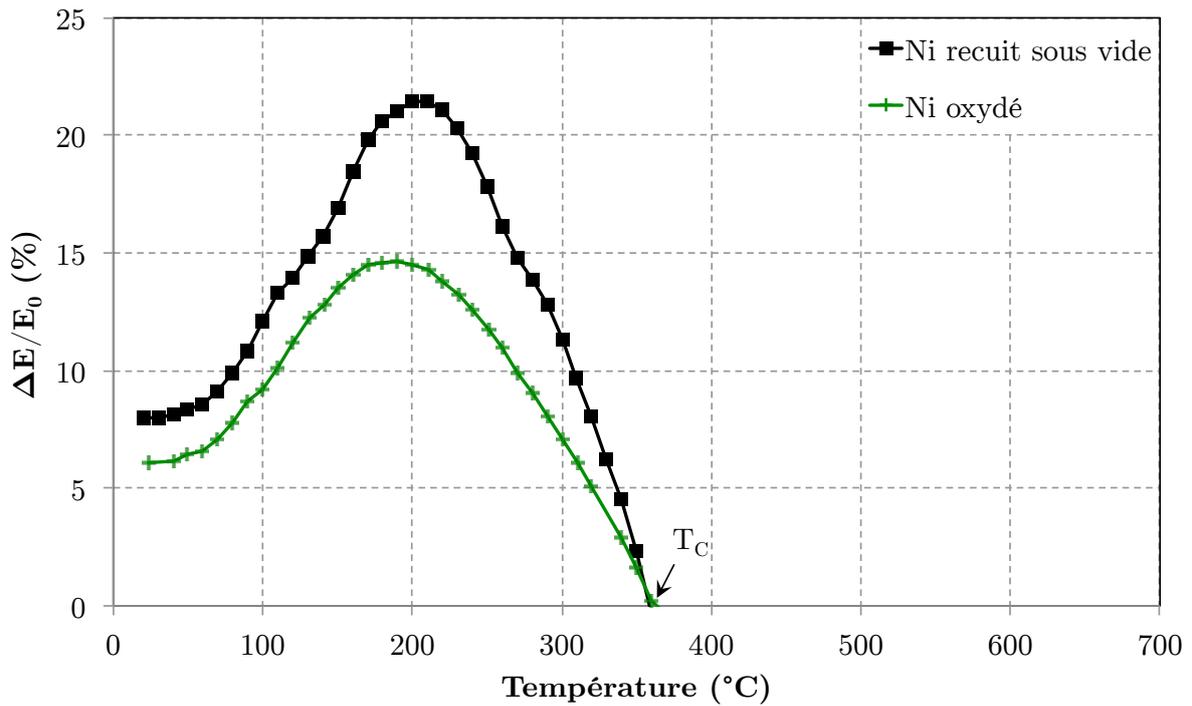


FIG. 3.14. Écart de module relatif (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le nickel recuit sous vide à 700°C pendant 15h et le substrat Ni non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50.

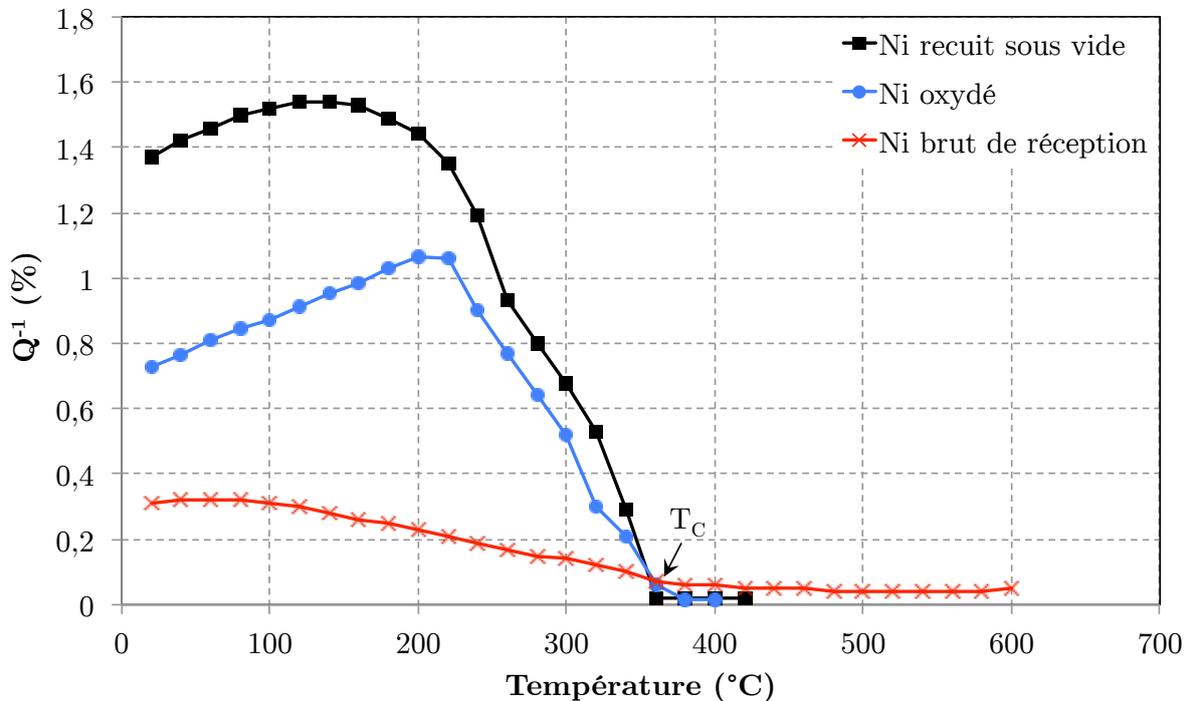


FIG. 3.15. Amortissements internes en température du nickel recuit sous vide à 700°C pendant 15h, du substrat Ni non revêtu du système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50 et du nickel brut de réception.

3.5. Et T_2^* ...

Nous avons noté une température caractéristique T_2^* à laquelle il y avait une rupture de pente particulièrement marquée pour l'évolution du module d'Young du composite NiO-Ni-NiO des différents systèmes Ni/NiO. Cette température est située aux environs de 260°C et correspond justement à la température de Néel de l'oxyde de nickel [52]. En effet, il s'avère que l'oxyde de nickel NiO est un matériau magnétique. En dessous de T_N , il apparaît un ordre magnétique caractérisé par un arrangement antiparallèle des moments magnétiques : l'antiferromagnétisme. Au-dessus de T_N , le matériau est paramagnétique.

Il paraît surprenant que l'évolution du module du composite soit marquée par cette température car nous rappelons que les couches d'oxyde représentent au maximum moins de 3 % en volume du composite NiO-Ni-NiO. Néanmoins, il est probable qu'un couplage d'échange magnétique entre Ni et NiO puisse influencer les effets de couplage magnéto-élastique.

Par ailleurs, nous avons réalisé des mesures de modules et de l'amortissement interne d'un échantillon d'oxyde de nickel massif élaboré par pressage à chaud. Nous avons effectué ces mesures avant et après un recuit à 450°C° pendant 2h. Ces résultats sont présentés respectivement en FIG. 3.16 et FIG. 3.17.

Le module d'Young de NiO augmente brutalement lorsque la température augmente à l'approche de T_N .

D'autres auteurs ont observé un comportement élastique de NiO en température similaire lors de mesures par spectroscopie mécanique [51, 52]. Diverses interprétations en relation avec le caractère magnétique de NiO ont été avancées concernant cette augmentation brutale du module à T_N [51, 52, 54, 83]. Quoi qu'il en soit, l'écart de module entre la valeur maximale à T_N et la valeur minimale à température ambiante est encore plus important après recuit, tout comme l'amortissement interne. On pourrait attribuer cette augmentation à un effet magnéto-élastique engendré par la relaxation de contraintes résiduelles après recuit, comme pour le nickel. On peut également noter une variation non monotone assez marquée de l'amortissement interne en dessous de T_N jusqu'à température ambiante qui n'est pas corrélé à l'évolution du module d'Young sur la même plage de température.

Il conviendrait donc d'approfondir l'étude concernant les propriétés magnétiques, et les effets magnéto-élastiques de l'oxyde de nickel, ainsi que les effets de couplage d'échange magnétique Ni/NiO afin de comprendre l'influence des couches NiO sur les propriétés magnéto-élastiques du nickel en température.

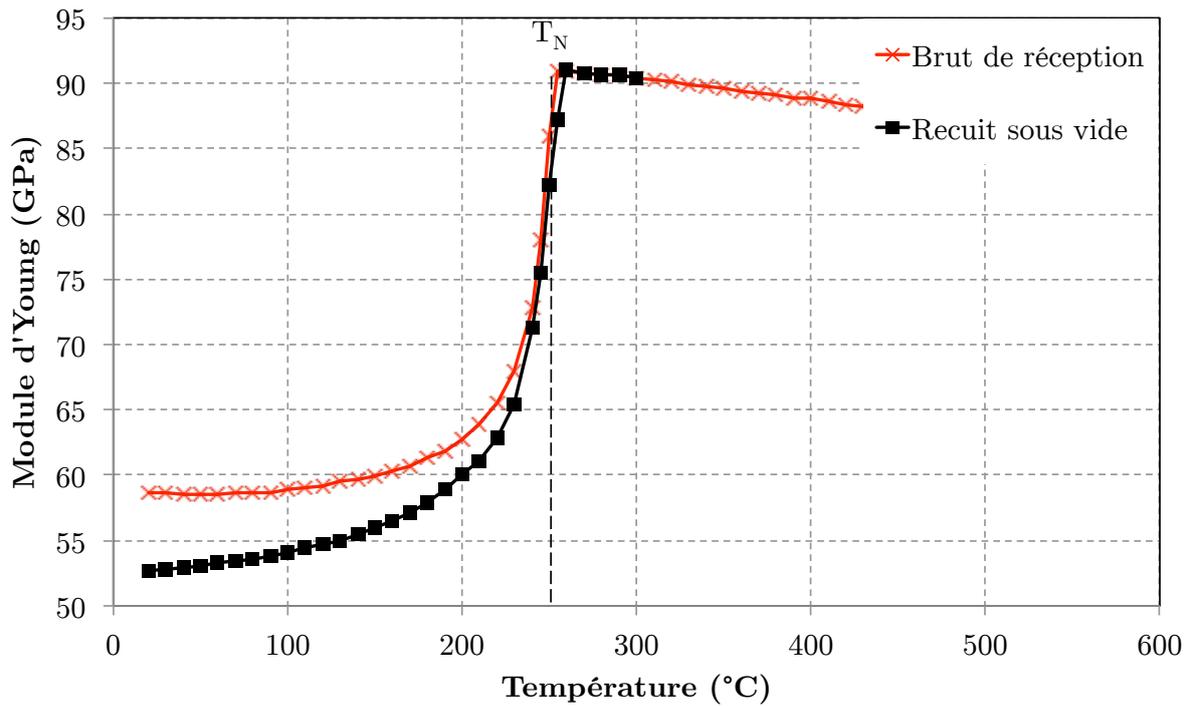


FIG. 3.16. Modules d'Young en température d'un échantillon d'oxyde de nickel massif avant et après recuit à 600°C pendant 15h.

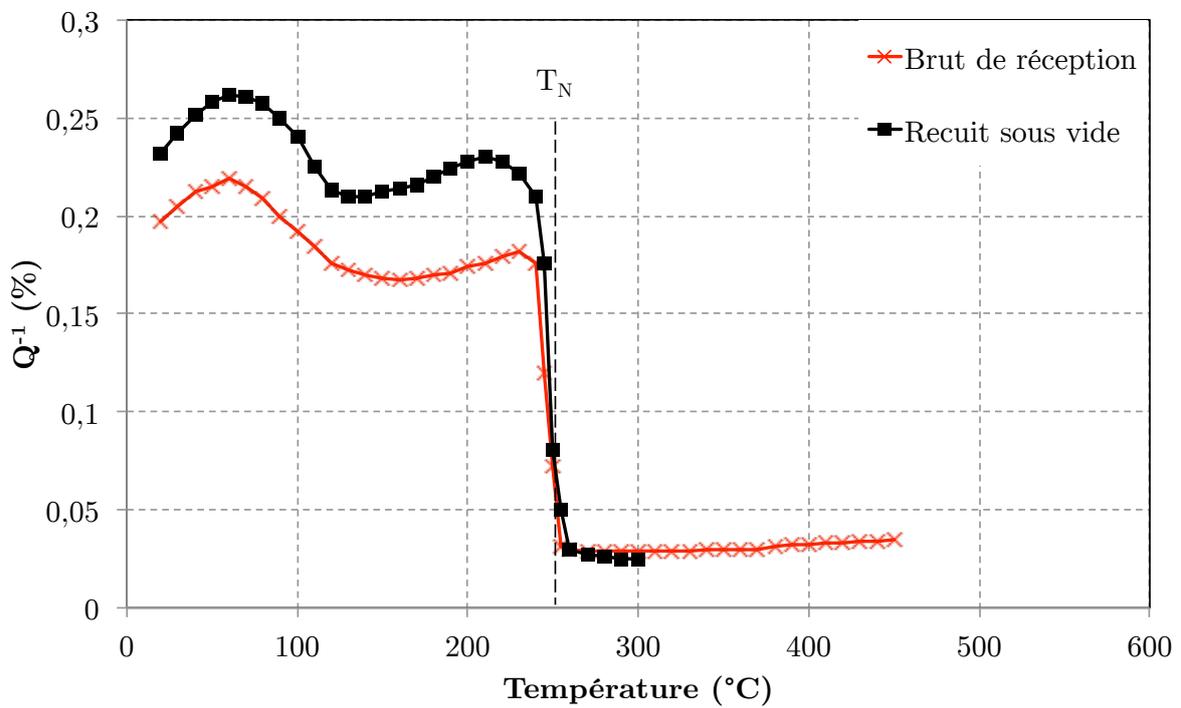


FIG. 3.17. Amortissement interne d'un échantillon d'oxyde de nickel massif avant et après recuit à 600°C pendant 15h.

3.6. Et au-dessus de T_c

Étant donné que l'élaboration de nos systèmes Ni/NiO à haute température induit des contraintes résiduelles, il est important de prendre en considération la sensibilité aux contraintes de la méthode de mesure (cf. §2.1.1.2). Comme ceci ne peut être fait en dessous de T_c en raison de la prépondérance du couplage contraintes internes/magnéto-élasticité, nous avons analysé les résultats obtenus au-dessus de T_c du paragraphe 2.3, et plus particulièrement de la FIG. 2.22 concernant les modules d'Young des revêtements NiO, de la manière suivante :

- nous avons d'abord découplé les oxydations à 950 et 1100°C afin de nous affranchir de possibles variations de masse volumique ;
- les courbes en température présentant la même évolution, nous nous sommes limités à garder les seules valeurs de module à 500°C.
- Nous avons considéré un niveau de contrainte identique quels que soient les conditions d'oxydation et le type de configuration dans lequel les couches NiO se trouvent, i.e. double et symétrique (NiO-Ni-NiO) ou simple (Ni-NiO). Cette hypothèse s'appuie sur les résultats obtenus à température ambiante : Les valeurs des contraintes résiduelles dans les revêtements NiO sont relativement similaires selon les conditions d'oxydation, à l'incertitude près (cf. TAB. 1.7) et selon le type de configuration (cf. TAB. 3.1).

Les valeurs du module de NiO (GPa) à 500°C sont regroupées dans le TAB. 3.3 selon le type de configuration et l'épaisseur du revêtement. Les revêtements NiO d'environ 15 μm d'épaisseur sont qualifiés de « fins » et ceux d'environ 30 μm « d'épais ».

Configuration	NiO-Ni-NiO		Ni-NiO	
	Épais	Fin	Fin	Épais
Oxydation 950°C	197	207	223	—
Oxydation 1100°C	194	196	209	225

TAB. 3.3. Valeurs du module de NiO à 500°C (GPa) en fonction du type de configuration et de l'épaisseur du revêtement.

Nous avons vu au paragraphe 2.1.1.2 que la détermination des contraintes résiduelles via les modules apparents ne pouvait être analysée quantitativement qu'à partir d'un niveau de référence qui est l'état non contraint. Comme dans notre étude nous n'avons pas accès à cet état, nous nous sommes limités à une analyse qualitative basée sur la FIG. 3.18.

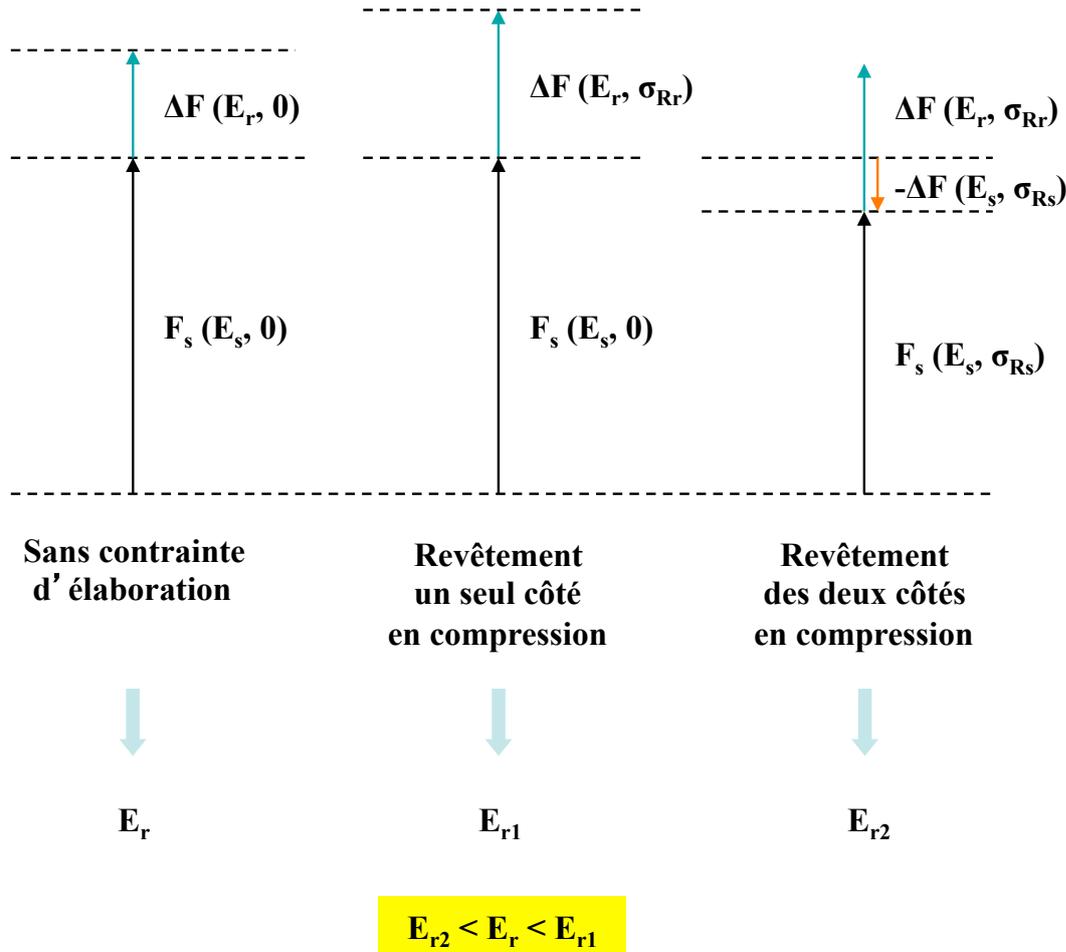


FIG. 3.18. Schématisation de l'effet des contraintes résiduelles sur les fréquences du substrat, du revêtement NiO et du composite : avec E_r et E_s les modules d'Young respectivement du revêtement et du substrat dans l'état de référence non-contraint ; σ_{Rr} et σ_{Rs} les contraintes respectivement dans le revêtement et le substrat ; E_{r1} et E_{r2} les modules apparents (états contraints) des revêtements respectivement dans les configurations NiO-Ni-NiO et Ni-NiO.

Si l'on part d'un état de référence idéal non-contraint pour lequel la variation de fréquence de résonance $\Delta F(E_r, 0)$ liée au revêtement donne le module réel E_r du revêtement, nous pouvons décrire les artefacts de mesure inhérents aux différents cas de configuration.

Le premier cas à traiter est celui du substrat revêtu d'un seul côté (configuration Ni-NiO). Dans l'hypothèse où **le niveau moyen de contraintes est nul dans le substrat**, on 'lit' une variation de fréquence $\Delta F(E_r, \sigma_{Rr})$ liée au revêtement plus grande, i.e. un module apparent E_{r1} du revêtement plus grand, en raison des contraintes de compression σ_{Rr} présentes dans ce dernier (cf. §2.1.1.2) : $\Delta F(E_r, 0) < \Delta F(E_r, \sigma_{Rr})$ et donc $E_r < E_{r1}$. Cette approche peut sembler quelque peu contradictoire avec la FIG. 3.13 mettant en évidence une distribution de contraintes dans le substrat dont le niveau moyen est non-nul. Cependant, le modèle analytique

est une approche simplifiée qui montre juste l'inversion du signe des contraintes dans le substrat en relation avec la courbure engendrée par le revêtement asymétrique ; on fait donc l'hypothèse simplificatrice que **l'intégrale des contraintes dans le substrat reste faible et peut être négligée**. De plus, l'équation (2.8) montre que plus le revêtement est épais par rapport au substrat (rapport des épaisseurs e_r/e_s élevé), plus le module apparent du revêtement est grand. Si nous appelons E_{r1e} la valeur du module apparent du mono-revêtement épais mesurée par la technique, et E_{r1f} celle du mono-revêtement fin, nous devons obtenir l'inégalité $E_r < E_{r1f} < E_{r1e}$.

Dans le cas du matériau revêtu des deux côtés (configuration NiO-Ni-NiO), le niveau de contrainte dans le revêtement est inchangé par rapport au cas précédent. En revanche, la distribution des contraintes dans le substrat est différente : **le substrat est totalement en tension** (FIG. 3.13). Le niveau moyen de contrainte σ_{Rs} dans le substrat étant non-nul et positif, sa fréquence de vibration (son module apparent) est alors abaissée (cf. équation (2.7)) : $F_s(E_s, \sigma_{Rs}) < F_s(E_s, 0)$. Comme le formalisme de poutre composite (cf. équation (2.3)) n'intègre pas ce décalage ($\Delta F(E_s, \sigma_{Rs})$ sur la FIG. 3.18), cela revient à surestimer la fréquence de résonance du substrat donc à **sous-estimer la variation de fréquence et donc le module du revêtement** : $E_{r2} < E_r$. Par ailleurs, l'équation (2.8) montre, dans ce cas, que plus le revêtement est épais par rapport au substrat, plus le module apparent du revêtement est faible. Si nous appelons E_{r2e} la valeur du module apparent du double revêtement épais mesurée par la technique et E_{r2f} celle du double revêtement fin, nous devons donc avoir l'inégalité $E_{r2e} < E_{r2f} < E_r$.

Le TAB. 3.3 est alors complètement cohérent puisque, pour les oxydations à 950°C et 1100°C, nous pouvons écrire les inégalités respectives :

$$(E_{r2e}=197) < (E_{r2f}=207) < E_r < (E_{r1f}=223);$$

$$(E_{r2e}=194) < (E_{r2f}=196) < E_r < (E_{r1f}=209) < (E_{r1e}=225)$$

Encore une fois, ceci n'est que qualitatif et englobe certaines incertitudes : profil approximatif des contraintes dans le substrat, comparaison de revêtements et de substrats d'épaisseurs différentes, niveau de contrainte dans les différents revêtements certainement différent. Mais en simplifiant le problème, la dispersion apparente des valeurs de module de NiO déterminées à une température donnée semble tout à fait cohérente avec la sensibilité de la méthode de mesure à la présence et à la répartition de contraintes internes.

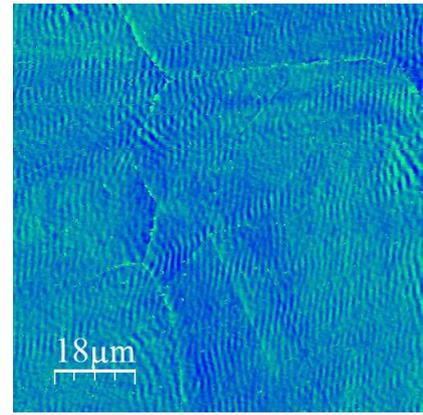
Conclusion générale et perspectives

Nous nous étions fixés comme objectif principal d'étudier l'influence des couches d'oxyde sur les propriétés mécaniques du nickel. Un premier résultat surprenant est apparu avec l'évolution en température du module d'Young du nickel non-revêtu. Ce comportement est caractérisé par une variation non-monotone du module avec la température et une chute du module très marquée entre 20°C et 200°C. La présence de couches d'oxyde, pourtant en très faible proportion volumique, modifie considérablement ce comportement, en atténuant fortement cette chute du module.

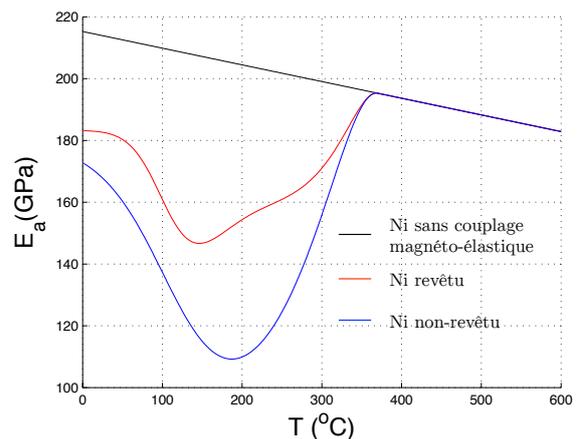
Pour comprendre ces résultats expérimentaux, il nous a fallu sortir des sentiers battus de la communauté scientifique des matériaux, pour emprunter ceux de la communauté du magnétisme. Le nickel est un matériau ferromagnétique, sujet à un effet de couplage magnéto-élastique, appelé effet ΔE , qui se traduit par un module apparent plus faible. Cet effet ΔE s'atténue rapidement lorsque la contrainte mécanique associée augmente, pour ensuite laisser place à un comportement classique purement élastique. L'effet ΔE n'est ainsi visible que pour de très faibles niveaux de contraintes, si bien qu'il dépend fortement des techniques d'essais mécaniques employées. En l'occurrence, c'est la technique non-conventionnelle que nous avons utilisée (méthode dynamique résonante) qui nous a permis l'observation de ce phénomène.

Dans ce contexte, nous avons suggéré que les contraintes résiduelles engendrées dans le substrat Ni par l'oxydation à haute température sont à l'origine de ce phénomène. Ces contraintes, même de faible intensité, limitent la réorganisation de la structure en domaines magnétiques. Par ailleurs, l'influence de la configuration des couches (double ou simple) pourrait aisément s'expliquer par l'évolution du caractère homogène/hétérogène de ces contraintes, la disparition du confinement du substrat par double couche aboutissant à l'apparition d'un gradient de contraintes compression/tension en son sein.

Afin d'approfondir l'étude, il serait intéressant de pouvoir mettre clairement en évidence les mécanismes mis en jeu dans la réorganisation de la structure en domaines magnétiques par des observations directes de la mobilité des domaines. En ce sens, nous avons obtenu des premières images à température ambiante des domaines en utilisant la microscopie à force magnétique (Figure ci-jointe), ce qui laisse envisager un champ d'étude intéressant (évolution sous contrainte et en température des domaines magnétiques ; couplage avec la microstructure granulaire).



Par ailleurs, la méthode par dynamique résonnante apparaît être une technique de choix pour étudier finement les mécanismes élémentaires mis en jeu. En particulier, l'exploitation des courbes d'amortissement devrait apporter des informations cruciales quant à leur compréhension. La complexité du problème impose également de pouvoir identifier les paramètres-clé à l'origine des variations fines de l'effet ΔE . Une collaboration avec l'ENS-Cachan a dans ce cadre été initiée. Les résultats préliminaires permettent de modéliser le comportement en température du module d'Young du nickel non-revêtu et revêtu des couches d'oxyde, en prenant en compte le couplage magnéto-élastique et l'effet des contraintes internes (Figure ci-jointe). L'accord modélisation/résultats expérimentaux semble remarquable, tout du moins d'un point de vue qualitatif, et laisse présager des résultats prometteurs dans ce domaine dans un avenir proche.



Enfin nous avons montré que la méthode dynamique résonnante était également sensible au niveau et à la répartition des contraintes internes d'origine thermique. Si auparavant, l'analyse ne se faisait que de façon différentielle à partir d'un état de contraintes relâchées, ce travail ouvre de nouvelles perspectives pour la détermination des contraintes dans le volume de structures : nous avons vu qu'en jouant sur la configuration et l'épaisseur des revêtements, nous pouvions corrélérer la dispersion apparente expérimentale avec la distribution de ces contraintes dans la structure composite. Une approche numérique plus réaliste du profil des contraintes dans le substrat couplée à une étude expérimentale sur des substrats mieux calibrés (épaisseur, grains fins, pas de couplage contraintes/propriétés physiques) permettra d'affiner les modèles vibratoires permettant une meilleure détermination du niveau de ces contraintes en s'affranchissant du côté destructif de l'analyse antérieure.

Annexe A

Oxydation du nickel de haute pureté

L'étude bibliographique a montré que la croissance des couches d'oxyde est très sensible à la pureté du matériau, et que les impuretés ont tendance à favoriser la formation de couches duplex. Nous avons donc effectué des essais d'oxydation à 1200°C pendant différents temps, avec du nickel de plus grande pureté (99,98 ‰_m). Il est à noter qu'il n'existe pas de feuilards de 2 mm d'épaisseur, recuits et de pureté supérieure à 99,00 ‰_m dans le catalogue du fournisseur. Nous avons donc été contraint d'utiliser des feuilards de nickel moins épais, de 1 mm d'épaisseur, recuits et pur à 99,98 ‰_m.

Les couches obtenues sont effectivement simplex à grains colonnaires et adhérentes (FIG. A.1). Cependant, l'épaisseur de la couche d'oxyde des échantillons n'est pas régulière. Nous l'avons estimée pour des couches élaborées pendant 2h, 15h et 40h, à respectivement 10 ± 2 µm, 21 ± 5 µm, et 38 ± 9 µm.

Par ailleurs, une oxydation à une telle température sur ce type de nickel induit les mêmes problèmes décrits pour les recuits préalables à l'oxydation, à savoir une limite d'élasticité très faible due à une croissance considérable des grains des substrats (cf. loi de Hall et Petch) rendant la manipulation des éprouvettes difficile. Le grossissement des grains de nickel à 1200°C est en effet particulièrement important ; les grains sont presque traversants dans l'épaisseur du substrat (FIG. A.2).

D'autre part, la FIG. A.2 montre la présence, en quantité importante, de cavités et d'oxyde au niveau des joints de grains (flèches blanches) dans la totalité de l'épaisseur du substrat, quelle que soit la durée d'oxydation.

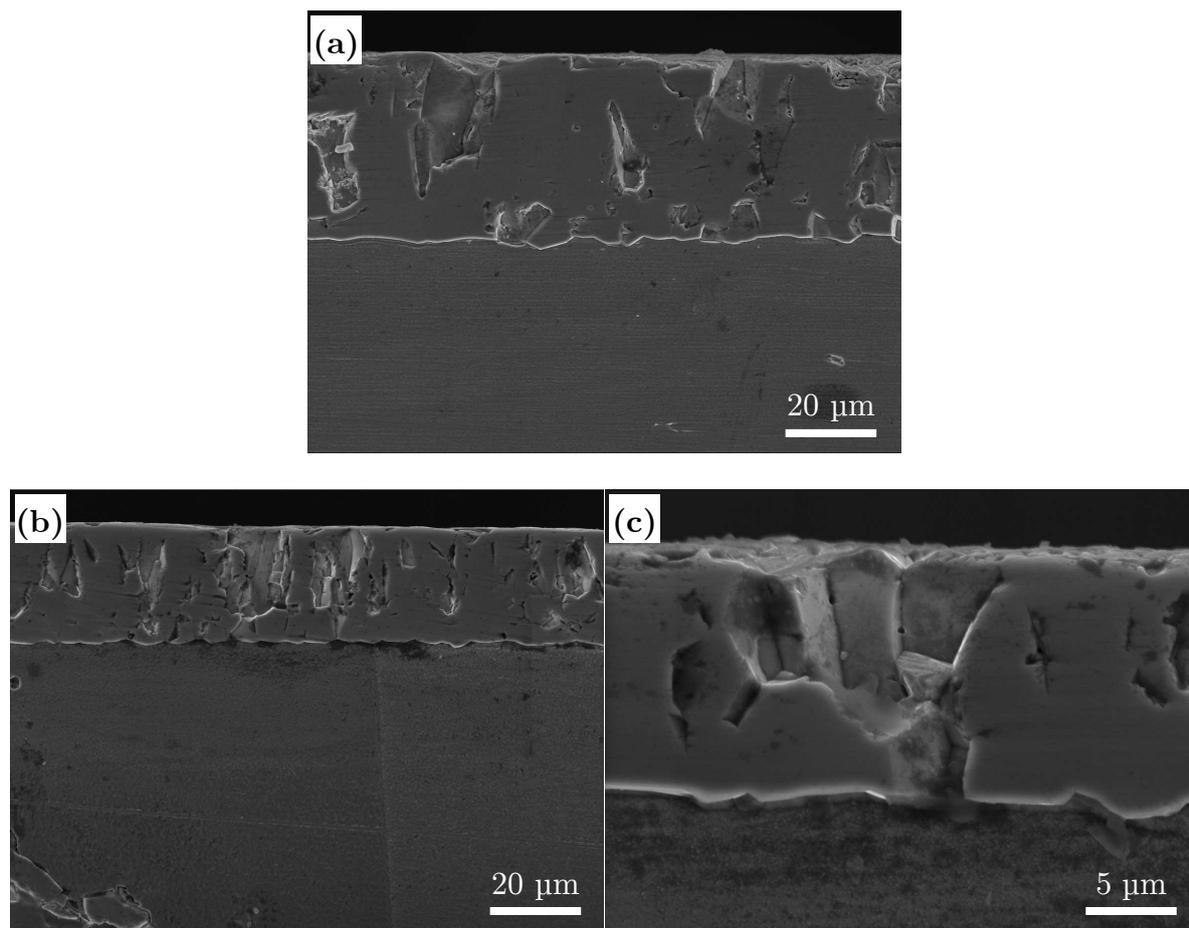


FIG. A.1. Observation au MEB de coupes transverses des couches d'oxyde : (a) 1200°C/40h/39 μm (b) 1200°C/15h/21 μm (c) 1200°C/2h/10μm.

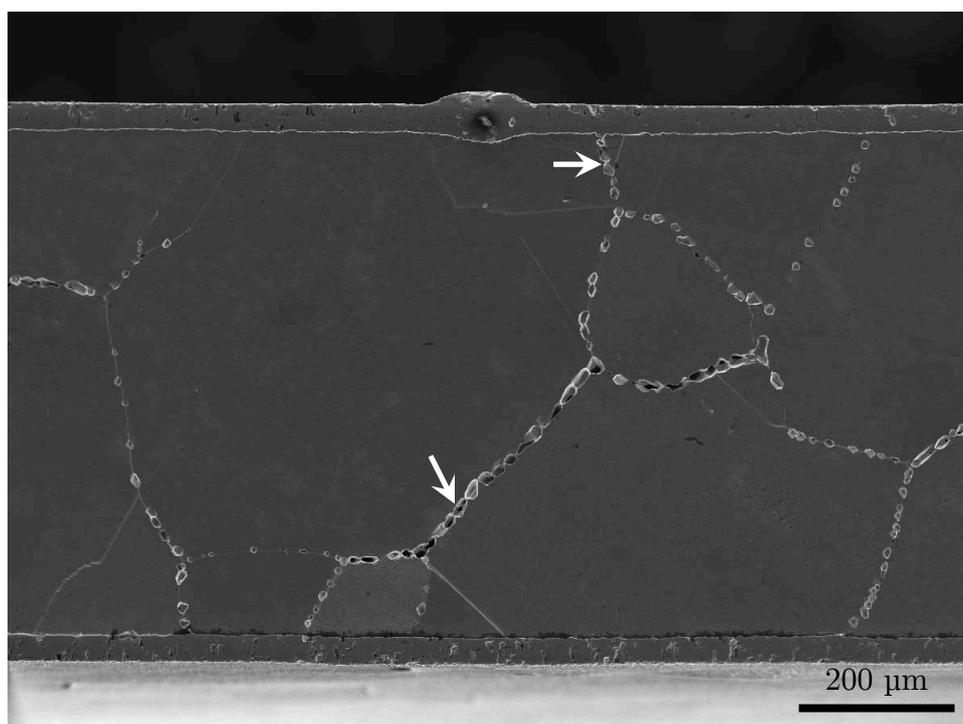


FIG. A.2. Observations au MEB de la coupe transversale d'un échantillon de nickel oxydé à 1200°C pendant 15h.

Les observations optiques de la surface brut des couches d'oxyde indiquent une surface caractérisée par des hétérogénéité de relief. Ces hétérogénéités sont bien plus importantes que pour les oxydations sur les substrats de nickel à 950°C et 1100°C (FIG. A.3). On note la présence d'amas d'oxyde et également de bourrelets (flèches blanches en FIG. A.3). En focalisant sur la surface proche d'un amas d'oxyde puis en focalisant sur le sommet de l'amas d'oxyde (FIG. A.4), nous avons estimé sa hauteur à environ 10 μm .

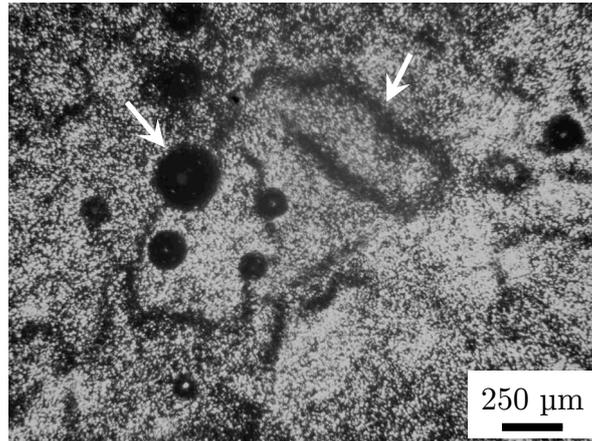


FIG. A.3. Observations au microscope optique de la surface brut de la couche d'oxyde (1200°C/40h).

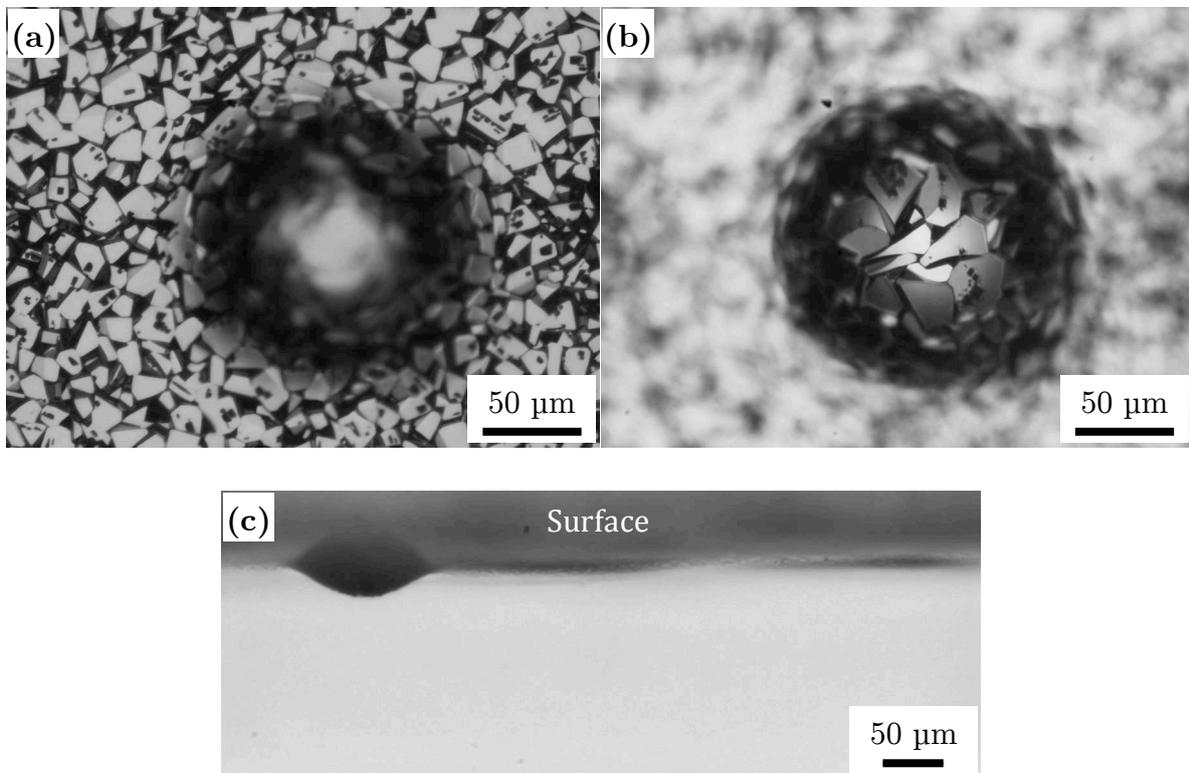


FIG. A.4. Observations au microscope optique d'un amas d'oxyde à la surface brut de la couche d'oxyde (1200°C/40h) : (a) focalisation sur la surface (b) focalisation sur l'amas (c) coupe transverse de l'amas.

La topographie de la surface de l'échantillon oxydé à 1200°C pendant 40h a également été observée par microscopie confocale interférométrique (MCI) TALYSURF CCI 6000 et permet de montrer le relief particulièrement vallonné de la surface de la couche d'oxyde (FIG. A.5).

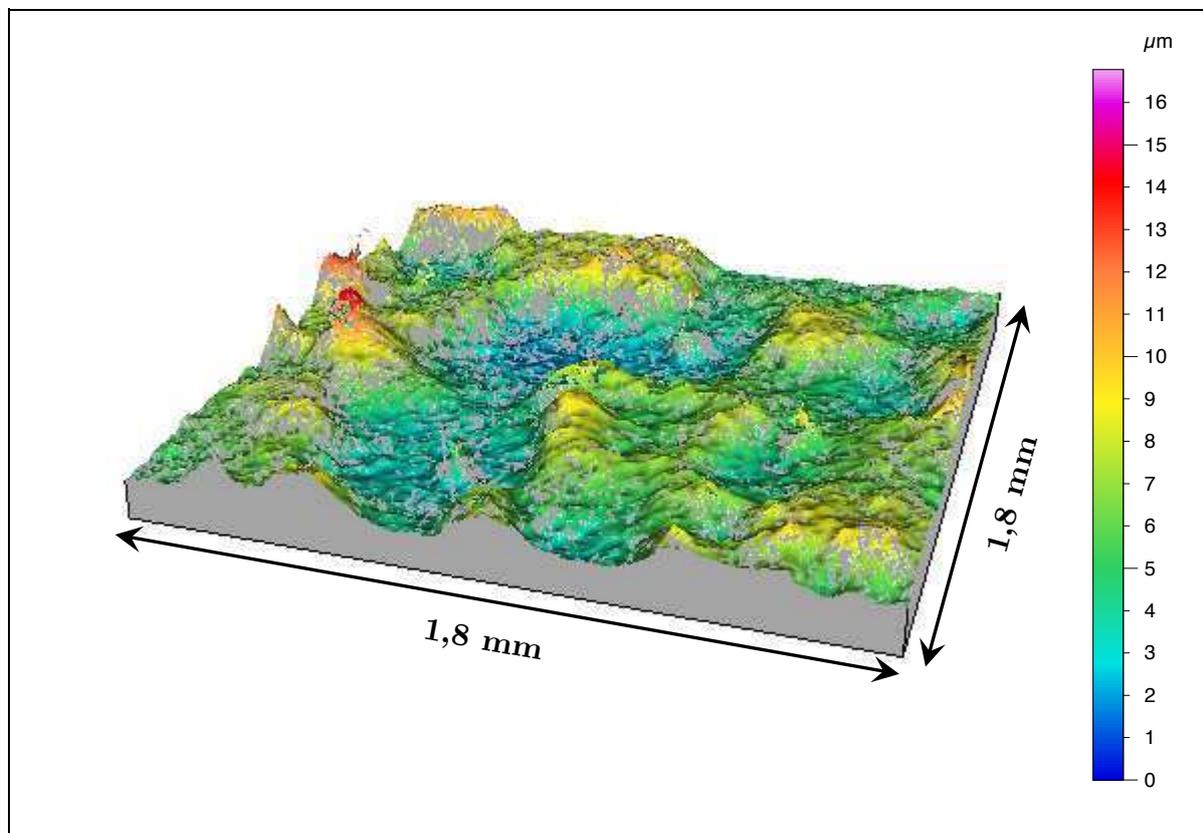


FIG. A.5. Image 3D de la Topographie de la surface d'une couche d'oxyde élaborée à 1200°C pendant 40h.

Annexe B

Masses volumiques et taux de porosité

Définitions

On distingue deux types de porosité : la porosité ouverte (P_o) et la porosité fermée (P_f) illustrées sur la FIG. B.1.

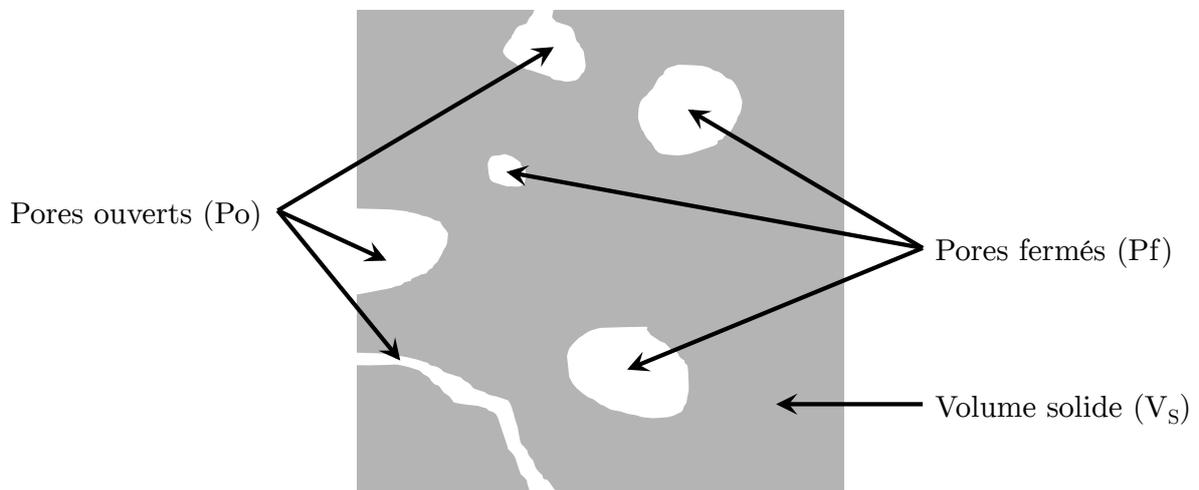


FIG. B.1. Schématisation des différents types de porosité.

Le volume apparent V_a est défini comme suit :

$$V_a = V_s + V_{Po} + V_{Pf} \quad (\text{B.1})$$

avec

V_s , le volume solide (sans les pores)

V_{Po} , le volume des pores ouverts

V_{Pf} , le volume des pores fermés

A ce volume apparent est associée la masse volumique apparente ρ_a définie par :

$$\rho_a = \frac{m_{éch}}{V_a} \quad (\text{B.2})$$

avec $m_{éch}$, la masse de l'échantillon.

La masse volumique apparente prend donc en compte la porosité ouverte et fermée. Le taux de porosité totale ε_{tot} est alors défini par la relation suivante :

$$\varepsilon_{tot} = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_{th}} \quad (\text{B.3})$$

avec ρ_{th} , la masse volumique théorique (ou absolue) du solide (sans les pores)

De la même manière, on peut définir le volume solide apparent V_{sa} par :

$$V_{sa} = V_s + V_{Pf} \quad (\text{B.4})$$

et la masse volumique solide apparente ρ_{sa} associée :

$$\rho_{sa} = \frac{m_{éch}}{V_{sa}} \quad (\text{B.5})$$

qui prend en compte uniquement la porosité fermée. Le taux de porosité fermée ε_f est alors défini par :

$$\varepsilon_f = 1 - \frac{\rho_{sa}}{\rho_{th}} \quad (\text{B.6})$$

Le taux de porosité ouverte s'écrit alors :

$$\varepsilon_o = \varepsilon_{tot} - \varepsilon_f \quad (\text{B.7})$$

Méthodes de mesure utilisées

Pesée et calcul du volume de l'échantillon – masse volumique apparente

En première approximation, nous avons eu recours à une méthode très simple qui consiste à peser le matériau et à déterminer son volume apparent par calcul à l'aide de ses dimensions géométriques. Cette méthode est très facilement applicable étant donné que nos échantillons ont une forme parallélépipédique rectangulaire. La procédure est la suivante :

L'échantillon de nickel oxydé est pesé (avec une précision au centième de milligramme) pour obtenir la masse totale m_{tot} (masse du nickel et masse de l'oxyde de nickel) et ses dimensions sont mesurées finement à l'aide d'un micromètre pour calculer le volume apparent $V_{a(Ni+NiO)}$ de l'échantillon oxydé. Ainsi, la relation (B.2) donne la masse volumique apparente de l'échantillon oxydé. Les couches d'oxyde sont ensuite retirées par polissage et, de la même manière, on détermine à partir de la masse de l'échantillon de nickel et son volume apparent, la masse volumique apparente du nickel $\rho_{a(Ni)}$. Pour obtenir la masse volumique apparente de la couche d'oxyde de nickel, il faut connaître son volume apparent $V_{a(NiO)}$. La longueur et la largeur de la couche sont celles de l'échantillon, l'épaisseur est déterminée à l'aide d'observations au MEB (cf. §1.4.3). Ainsi, la masse volumique apparente de la couche d'oxyde de nickel est donnée par la relation suivante :

$$\rho_{a(NiO)} = \frac{m_{tot} - (V_{a(Ni+NiO)} - V_{a(NiO)}) \rho_{a(Ni)}}{V_{a(NiO)}} \quad (B.8)$$

La précision de cette méthode dépend évidemment de la précision des mesures, de l'écart à la forme parallélépipédique rectangulaire, et de l'homogénéité de l'épaisseur de la couche NiO.

Pycnométrie mercure – masse volumique apparente

Le mercure est généralement un liquide non mouillant, il ne pénètre donc pas dans les pores ouverts (FIG. B.2). Il est donc possible de mesurer la masse de mercure déplacée par l'échantillon et donc de déterminer le volume apparent de l'échantillon. En mesurant la masse de l'échantillon on en déduit la masse volumique apparente et la porosité totale (à l'aide respectivement des relations (B.2) et (B.3)).

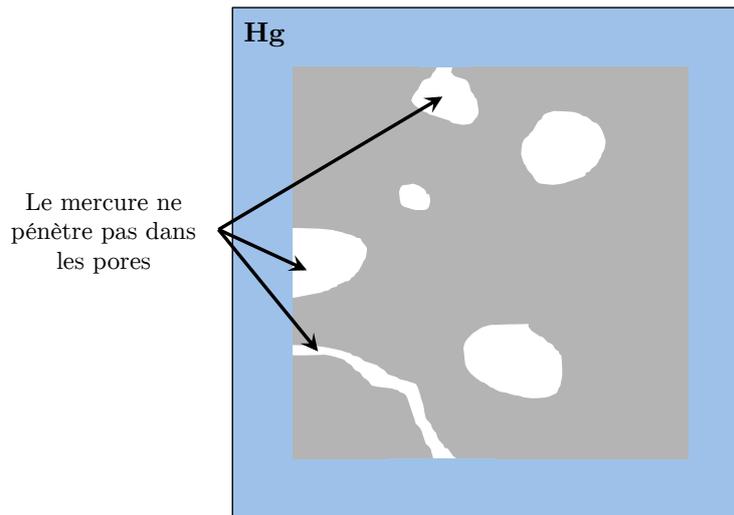


FIG. B.2. *Échantillon immergé dans le mercure.*

Pycnométrie hélium – masse volumique solide apparente

L'hélium a un faible diamètre atomique qui lui permet de pénétrer dans de très petites cavités. Les atomes d'hélium n'ont donc aucune difficulté à remplir la porosité ouverte d'un matériau (FIG. B.3). Cette méthode permet donc de déterminer le volume solide apparent. Connaissant la masse de l'échantillon, on en déduit la masse volumique apparente solide (relation (B.5)) et la porosité fermée (relation (B.6)).

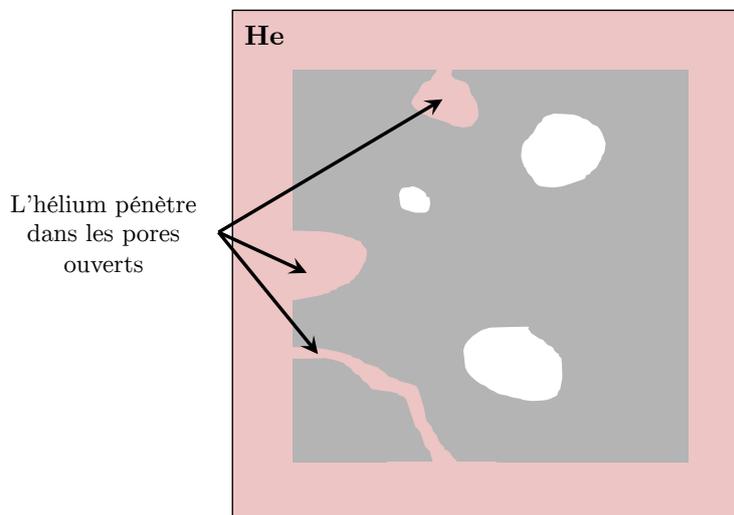


FIG. B.3. *Échantillon immergé dans de l'hélium.*

Cette méthode est beaucoup plus précise que les précédentes ; cependant, les caractéristiques mesurées ne sont pas les mêmes ; on mesure la masse volumique solide apparente et non la masse volumique apparente.

Nous avons effectué les mesures à l'aide du pycnomètre AccuPyc 1330 de Micrometrics.

Annexe C

Méthode d'Oliver et Pharr

L'exploitation de la courbe expérimentale charge-décharge en fonction de la profondeur permet de déterminer le module d'indentation. La FIG. C.1 représente l'allure générale d'une courbe d'indentation instrumentée : Lorsque la charge augmente, la pointe s'enfonce dans le matériau en raison des déformations élastique et plastique ; puis la charge est maintenue constante et la pointe peut continuer de s'enfoncer jusqu'à une profondeur maximale h_m en raison des déformations dépendantes du temps (fluage) ; enfin la décharge de la pointe se fait essentiellement par déformation élastique et laisse une empreinte résiduelle de profondeur h_c .

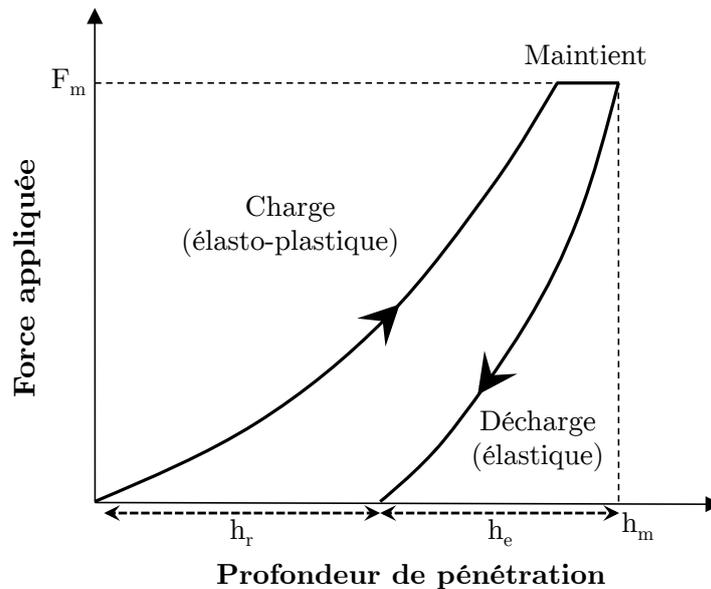


FIG. C.1. Courbe charge/décharge typique issue d'indentation instrumentée : avec F_m la charge maximale appliquée et h_m , h_e , h_r respectivement les profondeurs maximale, élastique et résiduelle.

Il existe plusieurs méthodes pour analyser la courbe de charge/décharge et déterminer les propriétés mécaniques du matériau ; la validité des résultats dépend du modèle choisi en rapport avec le matériau étudié. Pour déterminer le module d'indentation, l'objectif général de ces méthodes est de séparer les contributions élastique et plastique de la réponse du système afin de pouvoir traiter la partie élastique à l'aide des équations de contact entre deux solides élastiques fournies par Hertz et Sneddon [84]. Généralement, Le module d'indentation est déterminé à partir de l'analyse de la phase de décharge de la courbe d'indentation considérée purement élastique.

Oliver et Pharr [70] ont modélisé la décharge élastique par une loi de type puissance. En calculant la pente S (i.e. la dérivée de la loi puissance) de la courbe de décharge à la charge maximale (appelée aussi raideur de contact) et l'aire de la surface de contact associée A_c entre la pointe et le matériau, ils extraient un module d'indentation réduit E^* selon la relation suivante :

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (\text{C.1})$$

avec β , un paramètre dépendant de la forme géométrique de l'indenteur.

Le module d'indentation du matériau E_m est alors déduit à partir du module d'indentation réduit E^* et des caractéristiques élastiques connues de l'indenteur tel que :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_m^2}{E_m} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (\text{C.2})$$

avec,

E_i , le module d'élasticité de l'indenteur

ν_m , le coefficient de Poisson du matériau

ν_i , le coefficient de Poisson de l'indenteur

L'aire de contact A_c est déterminée à partir de la profondeur de contact h_c à la charge maximale. Pour déterminer h_c , Oliver et Pharr supposent un effondrement de matière lors de l'indentation (phénomène appelé « sink-in ») et non une accumulation de matière sur les bords de l'empreinte sous la forme de bourrelets (phénomène appelé pile-up rencontré généralement pour les matériaux très mous). Ils définissent alors h_s qui traduit la déflexion du matériau supposée purement élastique et écrivent :

$$h_c = h_m - h_s = h_m - \alpha \frac{F_m}{S} \quad (\text{C.3})$$

α est un paramètre dépendant de la forme géométrique de l'indenteur (il est égal à 1 pour un poinçon plat et h_c correspond alors à l'intersection entre la pente S et l'axe des abscisses de la courbe d'indentation).

La FIG. C.2 est une représentation schématique de la coupe transverse d'un échantillon pendant indentation sous charge maximale et après indentation avec les profondeurs caractéristiques associées énoncées précédemment. Cette figure peut être associée à la courbe de charge/décharge de la FIG. C.3 sur laquelle est représentée la pente S et la profondeur de contact h_c fonction de α .

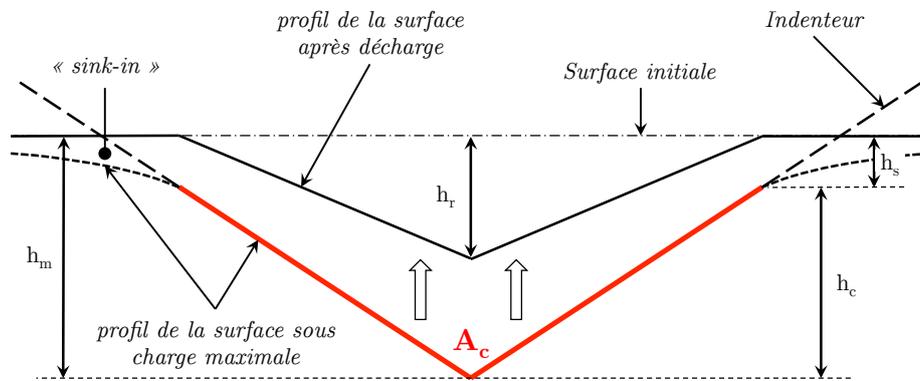


FIG. C.2. représentation schématique de la coupe transverse d'un échantillon pendant indentation sous charge maximale et après indentation : h_m , h_r , h_c et h_s sont respectivement les profondeurs maximale, résiduelle, de contact et de déflexion élastique ; le profil de la surface de contact A_c est représenté en rouge.

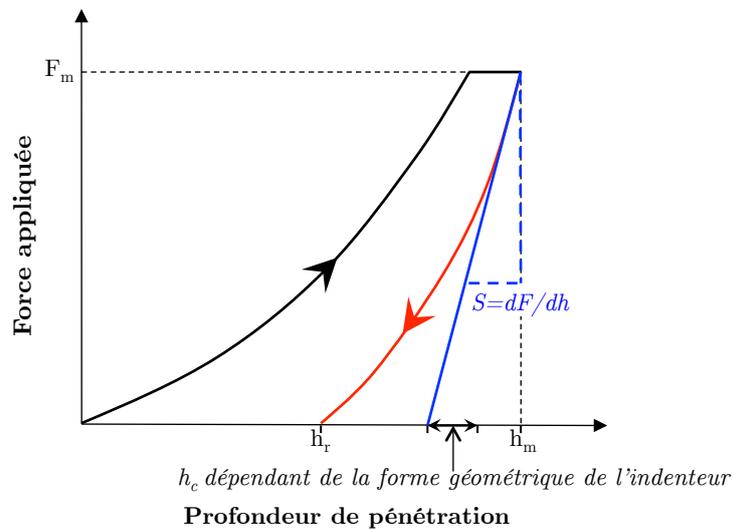


FIG. C.3. Courbe charge/décharge typique issue d'indentation instrumentée méthode d'Oliver et Pharr.

Annexe D

Amortissement interne

La méthode dynamique résonante permet également de caractériser la capacité d'amortissement d'un matériau à partir de la forme du pic de résonance.

Un matériau parfaitement élastique soumis à une sollicitation mécanique cyclique, impliquant des déformations dans le domaine élastique, vibre sans perte d'énergie sauf par frottement externe éventuel avec des éléments environnant (gaz, fluide, contact avec une autre structure ou un système mécanique, etc.). En réalité, la plupart des matériaux ne présentent pas ce comportement idéal, même en considérant l'absence de frottement externe ; leurs vibrations sont amorties car une partie de l'énergie mécanique de déformation est transformée en chaleur. Ainsi, l'amortissement intrinsèque à la structure dans un matériau, appelé aussi frottement intérieur, peut être défini dans le cas présent comme étant la dissipation interne de l'énergie mécanique en chaleur, lorsque le matériau est soumis à des contraintes mécaniques cycliques impliquant des déformations élastiques.

L'amortissement est défini par le facteur de perte mécanique Q^{-1} :

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \quad (\text{D.1})$$

avec

ΔW , l'énergie dissipée pendant un cycle

W , l'énergie élastique maximum dans le matériau au cours du même cycle

Cette dissipation irréversible de l'énergie est issue de nombreux mécanismes qui engendrent une modification interne de structure à l'échelle microscopique ou macroscopique. Ces mécanismes peuvent être liés à des processus réversibles ou

irréversibles et peuvent être étroitement liés à la température, à l'amplitude ou à la fréquence de la déformation.

L'amortissement interne dont il est question ici est généralement lié à un comportement anélastique (viscoélasticité sous faible charge). Le caractère anélastique provient de la réorganisation de la structure interne du matériau par les mouvements des défauts structuraux sous l'effet d'une contrainte appliquée. Concernant les métaux ou les alliages métalliques, la plupart des mécanismes donnant lieu à des relaxations anélastiques et associés à des pics de frottement sont généralement thermiquement activés et se placent à plusieurs échelles : défauts ponctuels, dislocations, joints de grains, etc. De ce fait, nous avons caractérisé l'amortissement des systèmes Ni/NiO lors de l'étude des propriétés élastiques en température.

La spectroscopie mécanique est une technique particulièrement adaptée pour l'analyse de l'amortissement. Deux modes de mesures sont possibles : le mode en oscillations libres et le mode en oscillations forcées. En mode libre, l'échantillon est excité, puis livré à lui-même et isolé du milieu extérieur ; l'amortissement se traduit alors par un décrétement logarithmique des oscillations libres. En mode forcé, l'excitation de l'échantillon est constante ; l'amortissement se traduit par exemple par le déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation engendrée de fréquence identique.

Dans le cas de notre étude, nous avons déterminé l'amortissement par la méthode dynamique résonante (i.e. en mode libre résonant), simultanément lors des mesures des fréquences de résonances (des modules d'élasticité). Lorsque l'échantillon est excité sur une plage de fréquence comprenant sa fréquence de résonance N_0 , le facteur de perte Q^{-1} correspond à la largeur de bande ΔN du pic de résonance à -3 dB de l'amplitude maximale à une température fixe, normalisé sur N_0 :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta N}{N_0} \quad (\text{D.2})$$

Cette méthode de la « largeur de bande à -3 dB » est aussi appelée méthode de demi-puissance, puisque les deux fréquences délimitant la largeur de bande sont déterminées telles que la puissance dissipée soit la moitié de la dissipation maximale. En terme de gain, la puissance dissipée étant proportionnelle au carré de la fréquence [85], cela correspond à la gamme de fréquences où le gain en tension est égal au gain maximum divisé par racine de deux, c'est à dire à -3 dB de la réponse maximale si l'on raisonne en décibel (FIG. D.1).

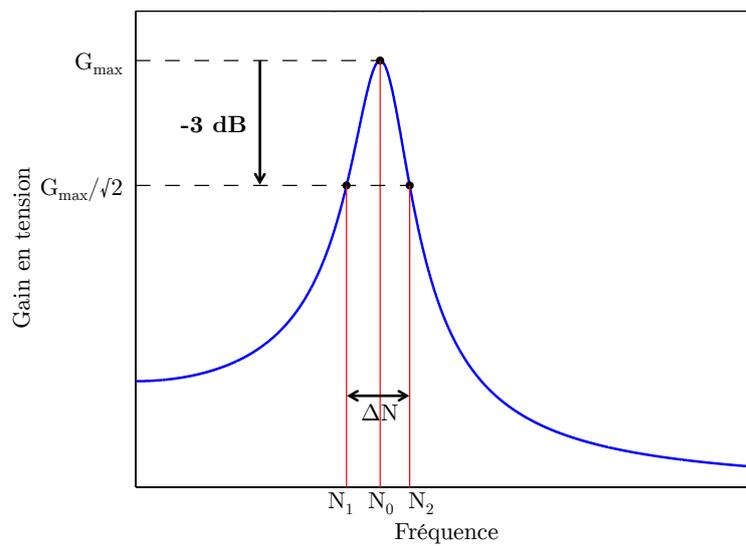


FIG. D.1. Méthode de la largeur à -3 dB.

Annexe E

Évolution de l'effet ΔE avec la température des systèmes Ni/NiO

Les FIG. E.1 et FIG. E.2 représentent respectivement les évolutions de l'effet ΔE et de l'amortissement interne du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 4h40. Et les FIG. E.3 et FIG. E.4 représentent respectivement les évolutions de l'effet ΔE pour le système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50 et pour le système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 52h.

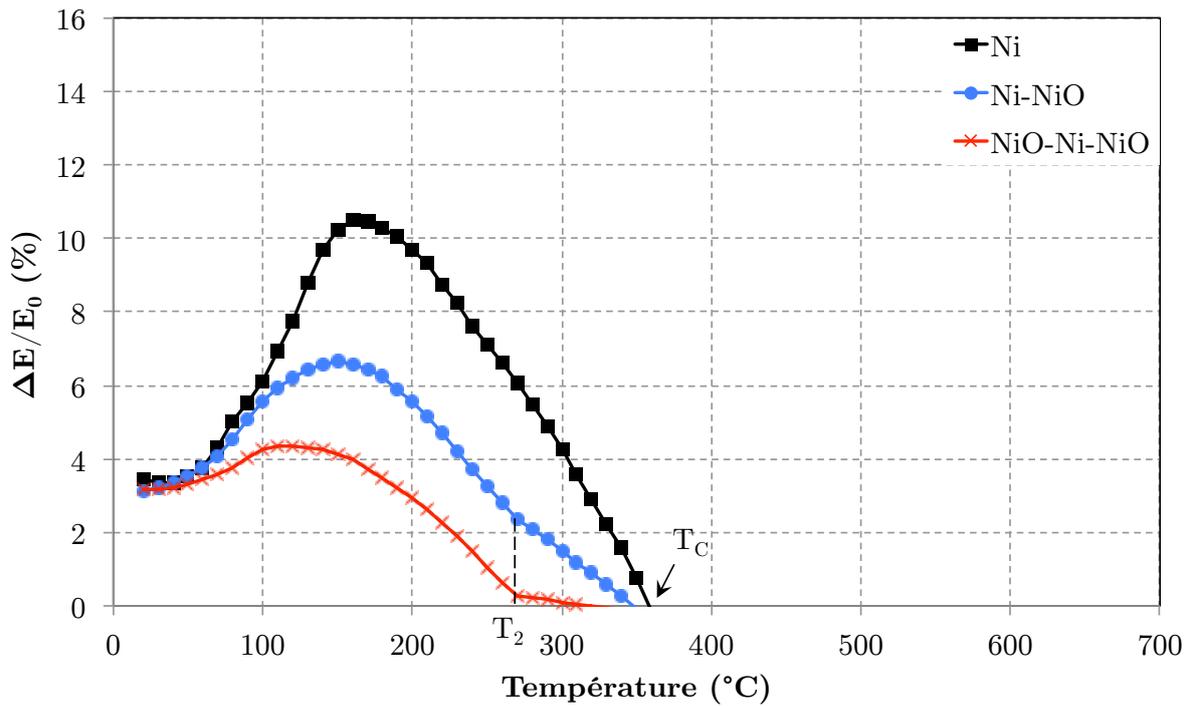


FIG. E.1. Écarts de module relatif (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 4h40 : du composite NiO-Ni-NiO, du composite Ni-NiO et du substrat Ni. Épaisseur de la couche NiO : 29 μm .

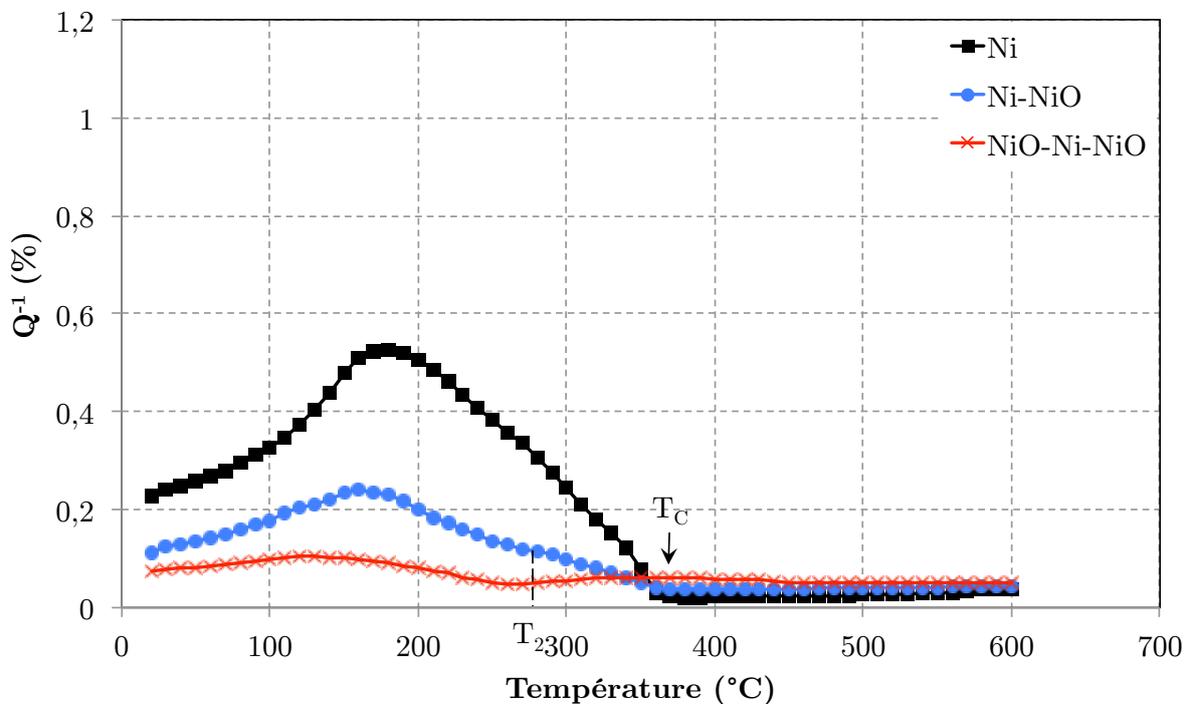


FIG. E.2. Amortissements internes en température du système Ni/NiO élaboré à 1100°C pendant 4h40 : du composite NiO-Ni-NiO, du composite Ni-NiO et du substrat Ni. Épaisseur de la couche NiO : 29 μm .

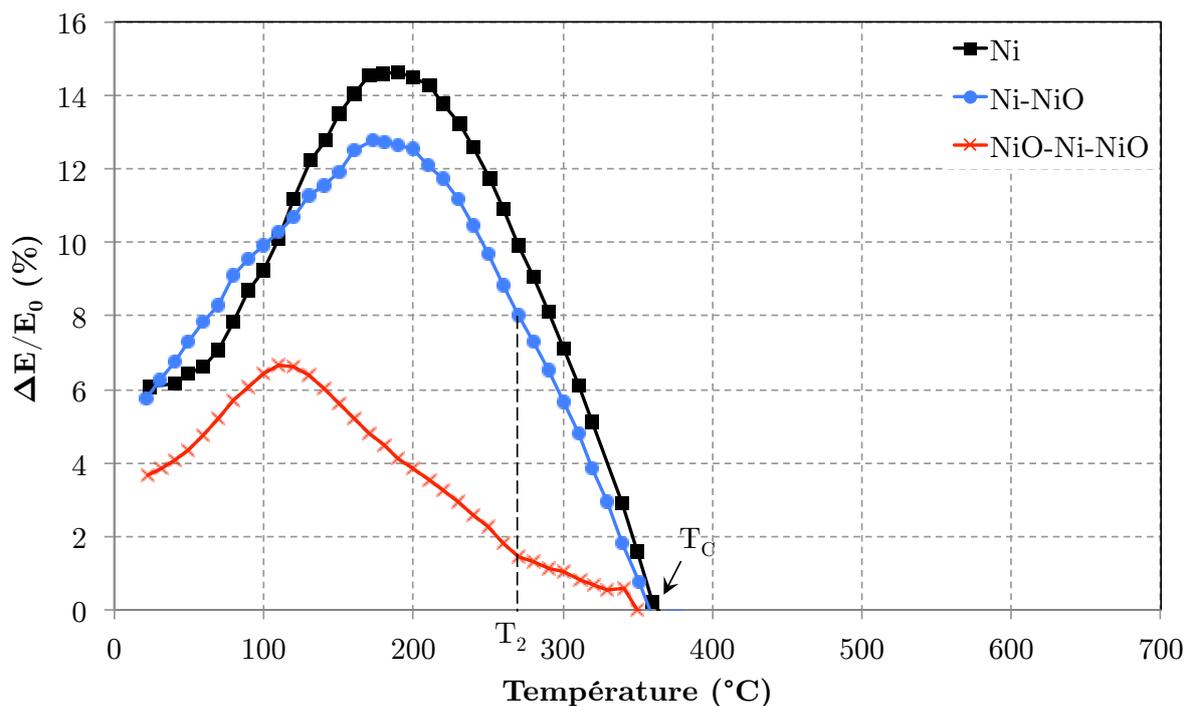


FIG. E.3. Écarts de module relatif (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 12h50 : du composite NiO-Ni-NiO, du composite Ni-NiO, du substrat Ni. Épaisseur de la couche NiO : 16 μm .

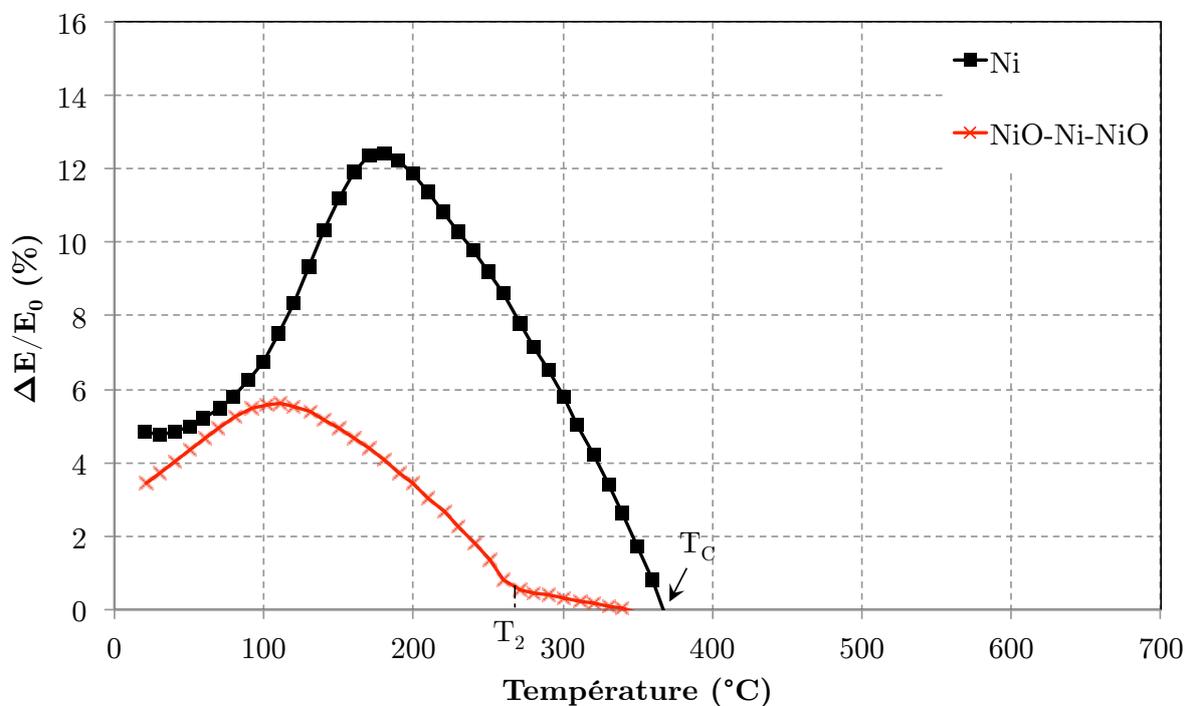


FIG. E.4. Écarts de module relatif (en %) représentatif de l'effet ΔE en fonction de la température pour le système Ni/NiO élaboré à 950°C pendant 52h : du composite NiO-Ni-NiO et du substrat Ni. Épaisseur de la couche NiO : 28 μm .

Bibliographie

- 1 R. H. Bricknell and D. A. Woodford, *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* **12**, 425-433 (1981).
- 2 P. Shahinian and M. R. Achter, *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* **215**, 37-41 (1959).
- 3 D. A. Woodford, *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* **12**, 299-308 (1981).
- 4 D. L. Douglass, *Materials Science and Engineering* **3**, 255-263 (1969).
- 5 Y. Itoh, M. Saitoh, K. Takaki and K. Fujiyama, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* **24**, 843-854 (2001).
- 6 S. D. Antolovich, S. Liu and R. Baur, *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science* **12**, 473-481 (1981).
- 7 J. M. Martinez-Esnaola, A. Martin-Meizoso, E. E. Affeldt, A. Bennett and M. Fuentes, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* **20**, 771-788 (1997).
- 8 J. M. Francis and K. E. Hodgson, *Materials Science and Engineering* **6**, 313-319 (1970).
- 9 C. Vernault and J. Mendez, *Annales de Chimie - Science des Matériaux* **24**, 351-352 (1999).
- 10 P. S. Pao, S. J. Gill and C. R. Feng, *Scripta Materialia* **43**, 391-396 (2000).
- 11 P. S. Pao, S. J. Gill, C. R. Feng and K. K. Sankaran, *Scripta Materialia* **45**, 605-612 (2001).
- 12 INRS, *Fiches toxicologiques* **FT 68**, 1-12 (2009).
- 13 P. Sarrazin, A. Galerie and J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique*, 10, EDP Sciences, Les Ulis (2000).
- 14 R. Peraldi, *PhD thesis*, Institut National Polytechnique de Toulouse (2000).
- 15 S. Mrowec, *Corrosion Science* **7**, 563-578 (1967).
- 16 G. B. Gibbs and R. Hales, *Corrosion Science* **17**, 487-507 (1977).
- 17 P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science, London and New York (1988).

- 18 L. Berry and J. Paidassi, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **255**, 2253-2255 (1962).
- 19 A. Atkinson and D. W. Smart, *Journal of the Electrochemical Society* **135**, 2886-2893 (1988).
- 20 A. W. Harris and A. Atkinson, *Oxidation of Metals* **34**, 229-258 (1990).
- 21 J. Robertson and M. I. Manning, *Materials Science and Technology* **4**, 1064-1071 (1988).
- 22 D. Quinn, G. L. Leatherman, R. K. Maccrone and S. R. Shatynski, *Journal of the Electrochemical Society* **130**, 907-912 (1983).
- 23 A. M. Huntz, M. Andrieux and R. Molins, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **415**, 21-32 (2006).
- 24 F. N. Rhines, R. G. Connell and M. S. Choi, *Journal of the Electrochemical Society* **126**, 1061-1066 (1979).
- 25 H. Kyung and C. K. Kim, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **76**, 173-183 (2000).
- 26 V. Lorman, L. Lahoche, S. B. Rochal, J. M. Roelandt and N. Vallino, *Surface & Coatings Technology* **111**, 22-28 (1999).
- 27 S. Perusin, *PhD thesis*, Institut National Polytechnique de Toulouse (2004).
- 28 L. Berry and J. Paidassi, *Mémoires scientifiques de la Revue de métallurgie* **65**, 651 (1968).
- 29 F. N. Rhines and R. G. Connell, *Journal of the Electrochemical Society* **124**, 1122-1128 (1977).
- 30 R. Herchl, T. Homma, W. W. Smeltzer and N. N. Khoi, *Oxidation of Metals* **4**, 35-49 (1972).
- 31 N. N. Khoi, W. W. Smeltzer and J. D. Embury, *Journal of the Electrochemical Society* **122**, 1495-1503 (1975).
- 32 M. J. Graham, R. J. Hussey and M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society* **120**, 1523-1529 (1973).
- 33 F. Czerwinski and J. A. Szpunar, *Acta Materialia* **46**, 1403-1417 (1998).
- 34 M. J. Graham, M. Cohen, D. Caplan and G. I. Sproule, *Journal of the Electrochemical Society* **119**, 883-887 (1972).
- 35 D. Caplan, M. J. Graham and M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society* **119**, 1205-1215 (1972).
- 36 J. V. Cathcart, G. F. Petersen and C. J. Sparks, *Journal of the Electrochemical Society* **116**, 664-668 (1969).
- 37 F. Czerwinski and J. A. Szpunar, *Micron* **29**, 201-206 (1998).
- 38 H. T. Sawhill and L. W. Hobbs, *Journal de Physique* **46**, 117-122 (1985).
- 39 M. J. Graham, D. Caplan and M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society* **119**, 1265-1267 (1972).

- 40 M. J. Graham and D. Caplan, *Journal of the Electrochemical Society* **120**, 769-770 (1973).
- 41 E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, *Journal of the Electrochemical Society* **101**, 128-140 (1954).
- 42 J. C. Pivin, J. Morvan and D. Mairey, *Acta Metallurgica* **32**, 2203-2212 (1984).
- 43 F. Czerwinski and W. W. Smeltzer, *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 2606-2615 (1993).
- 44 G. M. Raynaud and R. A. Rapp, *Oxidation of Metals* **21**, 89-102 (1984).
- 45 L. Berry and J. Paidassi, *Mémoires scientifiques de la Revue de métallurgie* **67**, 477-490 (1970).
- 46 F. N. Rhines and J. S. Wolf, *Metallurgical Transactions* **1**, 1701-1710 (1970).
- 47 A. Touati, J. M. Roelandt, F. Armanet, M. Lambertin and G. Beranger, *Journal de Physique IV* **3**, 1023-1029 (1993).
- 48 G. Maeder, *Chemica Scripta* **26A**, 23-31 (1986).
- 49 A. Aubry, F. Armanet, G. Beranger, J. L. Lebrun and G. Maeder, *Acta Metallurgica* **36**, 2779-2786 (1988).
- 50 C. Liu, A. M. Huntz and J. L. Lebrun, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **160**, 113-126 (1993).
- 51 R. Street and B. Lewis, *Nature* **168**, 1036-1037 (1951).
- 52 M. R. Notis, R. M. Spriggs and W. C. Hahn, *Journal of Geophysical Research* **76**, 7052-7061 (1971).
- 53 J. F. Wang, E. S. Fisher and M. H. Manghnzmi, *Chinese Physics Letters* **8**, 153-156 (1991).
- 54 Duplessi.Pd, Vantonde.Sj and L. Alberts, *Journal of Physics Part C Solid State Physics* **4**, 1983-1987 (1971).
- 55 I. A. Menzies and K. N. Strafford, *Journal of Materials Science* **2**, 358-364 (1967).
- 56 T. Ueno, *Transactions of the Japan Institute of Metals* **15**, 167-172 (1974).
- 57 D. Bruce and P. Hancock, *Journal of the Institute of Metals* **97**, 148-155 (1969).
- 58 A.-M. Huntz-Aubriot and B. Pieraggi, *Oxydation des matériaux métalliques : comportement à haute température*, 456, Paris (2003).
- 59 J. G. Goedjen, D. A. Shores and J. H. Stout, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **222**, 58-69 (1997).
- 60 B. Panicaud, *PhD thesis*, Université de La Rochelle (2004).
- 61 H. Galinski, A. Bieberle-Hutter, J. L. M. Rupp and L. J. Gauckler, *Acta Materialia* **59**, 6239-6245 (2011).
- 62 G. A. Dosovitskiy, S. V. Samoilenov, A. R. Kaul and D. P. Rodionov, *International Journal of Thermophysics* **30**, 1931-1937 (2009).
- 63 T. G. Kollie, *Physical Review B* **16**, 4872-4881 (1977).

- 64 P. Gadaud, *International Journal of Materials & Product Technology* **26**, 326-338 (2006).
- 65 S. Spinner, T. W. Reichard and W. E. Tefft, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry* **64**, 147-155 (1960).
- 66 P. Mazot, J. Defouquet, J. Woirgard and J. P. Pautrot, *Journal de Physique III* **2**, 751-764 (1992).
- 67 S. Pautrot and P. Mazot, *Revue de métallurgie - Cahiers d'informations techniques* **90**, 1665-1672 (1993).
- 68 P. Gadaud, X. Milhet and S. Pautrot, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **521-22**, 303-306 (2009).
- 69 P. Gadaud and S. Pautrot, *Internal Friction and Mechanical Spectroscopy* **184**, 461-466 (2012).
- 70 W. C. Oliver and G. M. Pharr, *Journal of Materials Research* **7**, 1564-1583 (1992).
- 71 H. Buckle, *The science of hardness testing and its research applications*, American Society for Materials, Metals Park, Ohio (1973).
- 72 J. A. King, *Materials Handbook for Hybrid MicroElectronics*, Artech House, Boston (1988).
- 73 W. Köster, *Z. Metallkunde* **35**, 57-67 (1943).
- 74 R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Van Nostrand, Piscataway, NJ (1951).
- 75 E. du Trémollet de Lacheisserie, *Magnetostriction: Theory and Applications of Magnetoelasticity*, C.R.C Press, Boca Raton (USA) (1993).
- 76 L. Daniel and O. Hubert, *European Physical Journal-Applied Physics* **45**, 1-11 (2009).
- 77 J. Zacharias, *Physical Review* **44**, 116-122 (1933).
- 78 S. Siegel and S. L. Quimby, *Physical Review* **49**, 0663-0670 (1936).
- 79 E. Tatsumoto, T. Okamoto, N. Iwata and Y. Kadena, *Journal of the Physical Society of Japan* **20**, 1541-1542 (1965).
- 80 G. A. Alers, J. R. Neighbours and H. Sato, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **13**, 40-55 (1960).
- 81 P. Renaud and S. G. Steinemann, *Physica B* **161**, 75-78 (1989).
- 82 X. C. Zhang, B. S. Xu, H. D. Wang and Y. X. Wu, *Thin Solid Films* **488**, 274-282 (2005).
- 83 L. Alberts and E. W. Lee, *Proceedings of the Physical Society of London* **78**, 728-733 (1961).
- 84 K. L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, London (1985).
- 85 C. Lalanne, *Vibrations et chocs mécaniques. Tome 2 : Chocs mécaniques*, Hermès Science Publications, Paris (1999).

Influence de films fonctionnels sur les propriétés élastiques des substrats associés : application au système Ni/NiO

Résumé : L'objet de ce travail est d'étudier l'influence des revêtements natifs (oxydes) sur les propriétés élastiques du substrat associé. L'étude a été effectuée sur du nickel pur polycristallin, matériau modèle pour l'oxydation. Les couches d'oxyde de nickel ont été élaborées à des températures et des durées différentes. Elles sont toutes caractérisées par une microstructure duplex comprenant une couche interne à grains équiaxes et une couche externe à grains colonnaires. Les propriétés élastiques du revêtement ont été caractérisées à température ambiante par indentation instrumentée. Si un effet de microstructure locale de la couche d'oxyde est détecté sur la réponse élastique, il reste toutefois assez ténu. Les propriétés élastiques macroscopiques des systèmes Ni/NiO ont été examinées en fonction de la température à l'aide de la méthode dynamique résonante. L'évolution des modules d'élasticité en température du substrat de nickel est caractérisée par un comportement très atypique. La présence de couches d'oxyde, pourtant en très faible proportion volumique, modifie considérablement ce comportement. De plus, selon les conditions d'oxydation et la configuration des couches, l'effet est plus ou moins marqué. Le comportement élastique atypique du nickel en température est associé à un couplage de type multi-physique, lié à son caractère ferromagnétique. Dans ce cadre, nous avons suggéré que les contraintes internes, engendrées dans le substrat nickel par l'oxydation à haute température, limitent l'effet magnéto-élastique et tendent à induire un comportement classique purement élastique.

Mots-clés : Nickel, Métaux--Effets des hautes températures, Oxydation, Revêtements, Contraintes mécaniques, Spectroscopie mécanique, Nanoindentation instrumentée, Ferromagnétisme, Couplage magnéto-élastique

Effect of functional films on the elastic properties of the associated substrate: application to the Ni/NiO system

Abstract: This work aims to study the effect of native coatings (oxides) on the elastic properties of the associated substrate. It was performed on pure polycrystalline nickel, a model material for oxidation. Oxide scales were obtained at various temperatures and for different dwell times. All the scales exhibit a duplex microstructure, characterized by a layer of equiaxed grains topped by a layer of columnar grains. The elastic properties of the scales were characterized at room temperature using instrumented indentation tests. While an effect of the local microstructure of the scale was observed on the elastic behavior, it remains subtle. The macroscopic elastic properties of Ni/NiO systems were investigated in temperature using the dynamical resonant method. The temperature dependence of nickel moduli of elasticity exhibits a very atypical behavior. The presence of oxide scales, while representing a low volume fraction, impacts significantly the elastic response. Actually, this latter effect depends on the oxidation conditions and the structural configuration of coatings. The atypical elastic behavior in temperature is associated with a multi-physics coupling, due to the Ni ferromagnetic character. In this framework, we have suggested that the internal stresses generated in the nickel substrate, resulting from the oxidation, reduce the magneto-elastic effect and tend to result in a classic behavior purely elastic.

Keywords: Nickel, Metal--Effect of high temperatures on, Oxidation, Coatings, Strains and stresses, Mechanical spectroscopy, Instrumented nanoindentation, Ferromagnetism, Magneto-elastic coupling

Institut P'

CNRS — Université de Poitiers — ENSMA — UPR 3346

Département Physique et Mécanique des Matériaux

ENSMA — Téléport 2

1 Avenue Clément Ader — BP 40109

F86961 FUTUROSCOPE CHASSENEUIL Cedex