



HAL
open science

Etude par spectroscopie micro-onde à sonde locale des propriétés physico-chimiques induites par la diffusion d'oxygène dans les matériaux métalliques

Marie Garnier

► **To cite this version:**

Marie Garnier. Etude par spectroscopie micro-onde à sonde locale des propriétés physico-chimiques induites par la diffusion d'oxygène dans les matériaux métalliques. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2024. Français. NNT : 2024UBFCK057 . tel-04903812

HAL Id: tel-04903812

<https://theses.hal.science/tel-04903812v1>

Submitted on 21 Jan 2025

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.

UBFC

UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE

PREPAREE au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne UMR CNRS 6303

Ecole doctorale n°553

ECOLE DOCTORALE CARNOT PASTEUR

Doctorat de Physique - Chimie

Etude par spectroscopie micro-onde à sonde locale des propriétés physico-chimiques induites par la diffusion d'oxygène dans les matériaux métalliques

Soutenue par

Marie GARNIER

Le 18/10/2024 à Dijon

Composition du Jury :

FRANÇOIS Manuel
RISBET Marion
GAUTIER Brice
PIQUEMAL François
GUELORGET Bruno
LESNIEWSKA Éric
OPTASANU Virgil
BOURILLOT Éric

Professeur des universités à l'UTT
Professeure des universités à l'UTC
Professeur des universités à l'INSA Lyon
Docteur HDR au LNE
Ingénieur docteur à l'UTT
Professeur à l'université de Bourgogne
Maitre de conférences à l'université de Bourgogne
Maitre de conférences à l'université de Bourgogne

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse
Invité

Titre : Etude par spectroscopie micro-onde à sonde locale des propriétés physico-chimiques induites par la diffusion d'oxygène dans les matériaux métalliques

Mots clés : Spectroscopie micro-onde (SMM), Diffusion, Solution solide métallique

Résumé : Dans différents secteurs industriels, la résistance des pièces métalliques à des conditions extrêmes est un problème majeur, ce qui influe sur leur durabilité. Les environnements de fonctionnement sévères, caractérisés par des températures et des pressions élevées, peuvent compromettre l'intégrité des matériaux métalliques. Sous de telles contraintes, la migration de composants chimiques légers, tel que l'oxygène et l'azote, peut se produire au sein de la structure métallique, provoquant des changements indésirables (perte de ductilité, augmentation de la corrosion). Identifier précisément la présence et la distribution de ces éléments légers dans les matériaux métalliques est une tâche complexe. Les méthodes de caractérisation usuelles sont souvent limitées dans leur capacité à détecter ces éléments, en particulier à l'échelle nanométrique. Par conséquent, il est nécessaire de développer de nouvelles techniques de nano-caractérisation plus sensibles avec une meilleure résolution. Dans ce contexte, le développement d'une spectroscopie micro-onde locale basé sur la microscopie à force atomique offre une solution prometteuse. Cette technologie permet une caractérisation précise des propriétés mécano-chimiques des échantillons métalliques enrichis en oxygène. Cette méthode de caractérisation ouvre la voie à l'étude d'autres enrichissements locaux par des éléments légers comme la nitruration, la cémentation ou l'hydruration.

Title : Local probe microwave spectroscopy study of physico-chemical properties induced by oxygen diffusion in metallic materials

Keywords : Scanning microwave spectroscopy (SMM), Diffusion, Metallic solid solution

Abstract : In different industrial sectors, the resistance of metal parts to extreme conditions is a major issue, affecting their durability. Severe operating environments, characterized by high temperatures and pressures, can compromise the integrity of metallic materials. Under such stresses, migration of light chemical components, such as oxygen and nitrogen, can occur within the metal structure, causing undesirable changes (loss of ductility, increased corrosion). Precisely identifying the presence and distribution of these light elements in metallic materials is a complex task. Conventional characterization methods are often limited in their ability to detect these elements, particularly at the nanometric scale. Consequently, there is a need to develop new, more sensitive nano characterization techniques with better resolution. In this context, the development of a local microwave spectroscopy based on atomic force microscopy offers a promising solution. This technology enables precise characterization of the mechanochemical properties of oxygen-enriched metal samples. This characterization method paves the way for the study of other local enrichments with light elements, such as nitriding, carburizing or hydriding.

Remerciements

L'aboutissement de ces trois années de thèse n'aurait pas pu être possible grâce aux nombreuses personnes qui y ont contribué de prêt ou de loin, que ce soit scientifiquement ou personnellement.

Cette thèse a été réalisée au sein des équipes Nanosciences AFM et M4Oxe (UMR CNRS 6303) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB). Je remercie le Pr. Stéphane Guerin, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

J'aimerais remercier tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail : Manuel François, professeur des universités à l'UTT, président du jury, Marion Risbet, professeure des universités à l'UTC et Brice Gautier, professeur des universités à l'INSA Lyon, qui ont accepté de rapporter mon travail de thèse, ainsi que François Piquemal et Bruno Guelorget, d'avoir examiné mon travail.

Je souhaite tout d'abord exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Eric Bourillot, coordinateur du projet ANR OmicronN, pour m'avoir accueilli dans le projet. Vous n'êtes pas mon directeur de thèse mais c'est tout comme. Comme nous l'avons souvent souligné « Vous n'êtes pas mon directeur mais ma banque ». Merci pour nos nombreuses discussions enrichissantes le matin autour du café.

Un grand merci à mon directeur de thèse le Pr. Eric Lesniewska, ainsi qu'à mon co-directeur de thèse Virgil Optasanu, pour leur encadrement et leurs nombreux conseils.

Merci à vous trois d'avoir partagé avec moi vos expériences et vos connaissances. Vous m'avez permis d'approfondir mes compétences et de m'épanouir dans mes recherches. Vous avez su m'écouter et m'apporter votre aide et votre soutien.

Remerciements

Durant ces 3 années j'ai eu l'occasion de rencontrer des personnes marquantes que je tiens à remercier plus personnellement.

Tout d'abord merci à toute l'équipe AFM : les Eric's, Olivier, Nicolas et Irma. Outre le domaine professionnel je tiens ici à vous remercier pour les qualités humaines dont vous avez fait preuve. Merci à Nicolas pour son aide et son expertise. Mon sauveur pour changer les pointes. Tu as toujours été là pour moi et je t'en remercie. Merci à Éric qui grâce l'expression « faire une Riké » a vu le jour ; être là mais pas là.

Irma, plus qu'une simple collègue de bureau. Nous avons partagé le bureau pendant ces trois années et ce n'était que du bonheur. Merci pour toutes ces discussions (professionnelle ou non), et ces rires. Tu as pris le temps de m'écouter et de me rassurer pendant mes moments de doute. Je te souhaite le meilleur professionnellement et personnellement.

Bruno, merci de m'avoir accueilli à bras ouverts à Troyes. J'espère que nous aurons encore plein d'autres occasions de se voir. Je me souviendrai des excellents moments de travail, discussions, ainsi que de ton aide si précieuse dans mon travail. J'ai hâte de revenir à Troyes pour avoir de bonnes adresses culinaires à tester. Merci pour tout !

Cette thèse ne se serait certainement pas si bien passée sans toutes les personnes que j'ai rencontrées. Merci à vous tous pour les nombreuses conversations du midi ! à Yoann, Aymeric, Thierry, Alex, Juan, Éric, Erik, Gérard, Régis; aux filles Céline, Widad, Diana et Aurore pour les conversations diverses et variées du midi et votre bonne humeur ; mention spéciale pour Kamal pour ta gentillesse, et ton positivisme « on est foutu ». Merci également à Julien et Brice pour leur bonne humeur et leur gentillesse. Je vous souhaite à tous le bonheur et une bonne continuation.

Pour continuer, je remercie de façon non exhaustive tous ceux que j'ai croisés durant mon parcours : Ioana, Sophie, Tony, Nicolas, Corentin (Le roi de l'oxydation), Adrien, Mélanie, Benjamin, LaChance, Victoire, Agathe, Reine, Clémence, Victor (nos discussions Marvel vont me manquer), Alice (pour ton écoute et nos discussions, tu m'as appris beaucoup).

Remerciements

Mention spéciale à Diana et Valentin, je vous souhaite de réussir. Bon courage pour votre thèse.

Pour terminer ces remerciements je souhaite dédier la suite à ma famille et mes amis car je n'aurais jamais pu en arriver là sans eux.

A mes amis les fils, Seb, Amélie, Titi, Simon, Sevann, Mathou, Eichstadt, Turmo, Sam, Meule, Morgane, Gigi, Elia, Nolann, Théo et tous les bébés à venir ; mais surtout Docteur Caro tu étais la seule à pouvoir vraiment me comprendre et merci infiniment pour ton soutien.

A mes copines Apolline (la plus folle de toute), Iftihan mais aussi à mes futures copines docteure Garance et Alizée je vous souhaite la meilleure fin de thèse possible.

Aux membres de ma famille qui ont toujours été là pour moi, tonton Zicou, tatie Martine et tonton Jean-Marc.

A mes parents, vous avez toujours été là, vous m'avez toujours soutenu dans mes choix et sans qui tout cela n'aurait jamais été possible. Merci de m'encourager et de m'aimer comme vous l'avez toujours fait.

Para ti, meu amor. Sans qui je ne saurais sûrement pas aller au bout. Tu as été là dans les bons comme dans les mauvais moments. Tu as su me relever peu importe la situation alors que je n'y croyais plus. Je ne te remercierai jamais assez pour ton soutien continu ainsi que de tes conseils avisés.

J'aurais aimé que tu sois là pour voir ça. D'où tu es, je sais que tu es fière de tout ce que j'ai pu accomplir. Cette thèse, je te la dédis, à toi, Mamie.

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
TABLE DES MATIERES	II
FIGURES.....	VI
TABLEAUX	XII
INTRODUCTION GENERALE	1
I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	7
1. THEORIE SUR LA MICROSCOPIE MICRO-ONDE.....	7
1.1. Les micro-ondes.....	7
1.1.1. Interactions avec la matière.....	7
1.1.2. La physique des micro-ondes.....	9
1.1.2.1. La composition des ondes micro-ondes	9
1.1.2.2. Effet de peau et profondeur de pénétration	10
1.1.2.3. Limite de résolution en champ lointain	12
1.1.2.4. Détermination du coefficient de réflexion complexe S_{11}	16
1.1.2.5. Impédance.....	19
1.2. Microscopie micro-onde.....	20
1.2.1. Présentation	20
1.2.2. Modes de fonctionnement	23
1.2.2.1. Mode imagerie	23
1.2.2.2. Mode spectroscopique point par point	24
1.2.3. Limites	25
1.2.3.1. Matériels	25
1.2.3.2. Environnement.....	26
1.3. Conclusion.....	26
2. METALLURGIE ET DIFFUSION D'ELEMENTS LEGERS.....	28
2.1. Les métaux de transitions.....	28
2.1.1. Le titane	28
2.1.2. Le zirconium.....	30
2.2. Solution solide.....	32
2.3. Oxydes et cinétique.....	33
2.3.1. Oxydations des métaux.....	33
2.3.2. Mécanismes des croissances de l'oxyde sur les métaux de l'études	36
2.4. Diffusion	40
2.4.1. Généralités sur les mécanismes de diffusion	40

Table des matières

2.4.2. Diffusion de l'oxygène dans les métaux de l'étude	42
2.4.3. Méthodes de mesures des coefficients de diffusion de l'oxygène	45
2.5. Conséquences de la présence d'une zone enrichie en oxygène sur les propriétés mécaniques.....	46
2.6. Conclusion.....	47
3. SYNTHÈSE	48
II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	51
1. MATERIAUX	51
1.1. Titane.....	52
1.2. Zirconium.....	52
2. PREPARATIONS ET ESSAIS D'OXYDATION	53
2.1. Préparation des échantillons oxydation.....	53
2.2. Traitements thermiques d'oxydation.....	53
2.3. Préparation après oxydation pour la caractérisation.....	54
3. METHODES DE CARACTERISATION.....	56
3.1. Microscopie à balayage SEM.....	56
3.2. Microscopie micro-onde SMM.....	57
3.3. Nanoindentation.....	58
3.4. Analyse par faisceaux d'ions - microsonde nucléaire	61
3.6. Spectroscopie de photoélectron XPS.....	64
3.6. Méthode de mesure expérimentale de la longueur de diffusion.....	65
III. ETUDES PRELIMINAIRES	69
1. OPTIMISATION DE LA MESURE PAR BALAYAGE.....	69
1.1. Les effets capacitifs parasites du levier.....	69
1.2. Influence de la direction du balayage.....	72
1.3. Influence de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction de balayage.....	75
1.4. Influence de l'orientation de l'échantillon par rapport au levier.....	77
1.5. Conclusion.....	78
2. DIFFERENCIATION DES GRANDEURS MESUREES PAR MICROSCOPIE MICRO-ONDE	80
3. CONCLUSION.....	89
IV. ETUDE DE LA DIFFUSION D'OXYGENE DANS LE TITANE ET TA6V.....	93
1. PROCEDURE D'OXYDATION.....	94
2. RESULTATS DES DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION	95
2.1. Microscopie électronique à balayage - EDS	95
2.2. Microsonde nucléaire.....	97
2.3. Nanoindentation.....	98
2.4. Microscopie micro-onde.....	100

Table des matières

3. ANALYSE ENTRE LES DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION	106
3.1. <i>Comparaison entre microsonde nucléaire et microscopie à balayage</i>	106
3.2. <i>Comparaison entre la nanoindentation et la microsonde nucléaire</i>	107
3.3. <i>Comparaison des signaux micro-ondes</i>	109
3.4. <i>Comparaison des techniques NRA et SMM</i>	111
3.5. <i>Comparaison du module de Young avec les signaux micro-ondes</i>	113
4. CONCLUSIONS	117
V. ETUDE DE LA DIFFUSION D'OXYGENE DANS LE ZIRCONIUM	123
1. RESULTATS DES DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION	125
1.1. <i>Microsonde nucléaire</i>	125
1.2. <i>Nanoindentation</i>	127
1.3. <i>Microscopie micro-onde</i>	130
1.4. <i>Comparaison entre résultats des différentes techniques</i>	133
2. ANALYSE ENTRE LES DIFFERENTES METHODES DE CARACTERISATION	135
2.1. <i>Comparaison entre nanoindentation et microsonde nucléaire</i>	135
2.2. <i>Comparaison des signaux micro-ondes SMM</i>	137
2.3. <i>Comparaison de la concentration en oxygène avec les signaux SMM</i>	138
2.4. <i>Comparaison du module de Young avec les signaux SMM</i>	142
3. RELATION ENTRE MESURE SMM ET PROPRIETES MECANO-CHIMIQUES DU ZIRCONIUM	145
4. CONCLUSIONS	147
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	149
ARTICLES DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE	155
COMMUNICATIONS INTERNATIONALES	155
CONFERENCES INVITEES	155
COMMUNICATIONS NATIONALES	155
ENSEIGNEMENT	155
BIBLIOGRAPHIE	157
ANNEXE 1 : EXPRESSION DU SIGNAL DE PHASE ET DU SIGNAL D'AMPLITUDE MICRO-ONDE	165

Figures

Figure 1 Spectre des longueurs d'onde.....	7
Figure 2 Interaction d'une onde électromagnétique avec la matière.	8
Figure 3 Schéma de l'effet de peau.....	12
Figure 4 Schéma de notion de champ proche et de champ lointain.	13
Figure 5 Représentation des diverses techniques de champ proche par micro-onde. a/ et b/ Techniques de microscopie non résonante. c/ Résonateur de cavité à micro-ondes. d/ Mesure des micro-ondes avec l'AFM.	16
Figure 6 Schéma d'un quadripôle.....	17
Figure 7 Schéma électrique utilisé pour décrire le microscope micro-onde en champ proche.	18
Figure 8 Photos du dispositif de microscopie micro-onde présent au laboratoire ICB.	21
Figure 9 Spectre de l'amplitude dans l'air avec l'analyseur de réseau vectoriel Copper Mountain.....	22
Figure 10 Représentation schématique d'un levier et photo de la pointe du levier [33].....	23
Figure 11 Échantillon calibré avec des motifs métalliques enfouis. (a) Schéma des motifs enfouis d'Al et de Cr. (b) Image AFM : topographie. Taille du balayage : 16 x 8 μm . Hauteur relative : 50 nm. (c) Image de phase SMM ($f = 1,971 \text{ GHz}$). Taille du balayage : 16 x 8 μm . (d) Coupe transversale de l'image de phase révélant la différence de phase entre les structures d'Al et de Cr. [9].....	24
Figure 12 Représentation des structures hexagonale compacte de la phase α et cubique centrée de la phase β	29
Figure 13 Diagramme d'Ellingham [43].	35
Figure 14 Représentation schématique de la formation de la couche d'oxyde.	36
Figure 15 Illustration schématique de la croissance d'oxyde sur un métal 1 : par diffusion cationique, 2 : par diffusion anionique, 3 : par diffusion mixte.	37
Figure 16 Représentation des lois cinétiques observables lors de la corrosion à haute température [51].	38
Figure 17 Illustration du profil de concentration en oxygène sur une section d'un échantillon oxydé conformément au modèle de Wagner [62].	43

Figures

Figure 18 Evolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de la température a/ coefficient prenant en compte le volume et les joints de grain b/ coefficient de diffusion dans le volume [56].....	44
Figure 19 Coefficient de diffusion dans la phase alpha et beta du Ti selon la température [70].	45
Figure 20 Echantillon dans une résine conductrice.	54
Figure 21 Exemple d'une courbe de charge/décharge pendant le processus d'indentation sur un échantillon de zirconium.....	59
Figure 22 Dispositif utilisé pour la caractérisation par nanoindentation.	60
Figure 23 Graphique du module de Young réduit et de la dureté pendant la charge d'une indentation.....	60
Figure 24 Principe de la microsonde nucléaire du CEA de Saclay [97].	63
Figure 25 Représentation schématique de la mesure expérimentale de la longueur de diffusion	65
Figure 26 Courbe représentative de la force d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon avec les différentes déflexions possible du levier 1/ pas de déflexion 2/ déflexion négative 3/ déflexion positive du levier	70
Figure 27 Prise de mesure sur un échantillon métallique pour des valeurs de consigne variables à une fréquence de 9GHz.....	71
Figure 28 Représentation schématique de la direction de balayages possibles lors des mesures (de gauche à droite balayage longitudinal (a) et balayage transversal (b)).....	72
Figure 29 Représentation de la déflexion du levier lors du déplacement dans le cas du balayage A (Buckling).....	73
Figure 30 Représentation de la déflexion du levier dans le cas du balayage B	73
Figure 31 Résultats expérimentaux mettant en évidence l'effet du sens de balayage. Les deux premières lignes de résultats représentent le sens de balayage A pour des échantillons de Ti (ligne 1) et de TA6V (ligne 2). Les deux lignes suivantes correspondent au balayage B pour l'échantillon de Ti (ligne3) et de TA6V (ligne 4). La première colonne présente la cartographie du signal de topographie mesurée, suivi par le signal d'amplitude puis le signal de phase micro-onde. Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 9,2 GHz.	74
Figure 32 Représentation schématique des différents sens de l'échantillon possible	76
Figure 33 Résultats expérimentaux évaluant l'influence du positionnement de l'échantillon par rapport à la direction de balayage. Les deux premières lignes de résultats représentent le sens 1 de l'échantillon de Ti (ligne 1) et de TA6V (ligne 2). Les deux lignes suivantes correspondent au sens 2 de l'échantillon de Ti (ligne3) et de TA6V (ligne 4). La première colonne présente la cartographie du signal de topographie mesurée, suivi par le signal d'amplitude et enfin le signal de phase. Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 9,2 GHz.	77

Figures

Figure 34 schéma des différents placements de l'échantillon.....	78
Figure 35 a\ Schéma de composition d'un micro-contacteur [104] et b\ illustration d'un dôme	81
Figure 36 Simulation par éléments finis sur Abaqus d'un dôme après estampage et profil d'une coupe sur le rayon de la simulation	82
Figure 37 Schéma de mesure d'un dôme de micro-contacteur.....	83
Figure 38 Mesures de variation d'amplitude et de phase micro-onde sur le dôme d'un micro-contacteur à différentes fréquences.....	84
Figure 39 Comparaison entre le profil de variations du signal d'amplitude mesurée par SMM et le profil fait par simulation avec la méthode des éléments finis sur Abaqus.....	85
Figure 40 Cartographie EBSD d'un dôme en coupe transverse (a) l'orientation des grains (IPF) (b) la composition phasique (rouge : austénite ; vert : martensite).....	86
Figure 41 Mesures de variation d'amplitude et de phase micro-onde sur le dôme recuit d'un micro-contacteur à différentes fréquences	87
Figure 42 Echantillons après oxydation de TA6V (gauche) et de Ti pur (droite)	94
Figure 43 Schéma de la zone d'étude	95
Figure 44 Profil EDS réalisé en coupe transverse (a) d'un échantillon de Titane oxydé à 700°C pendant 115 heures (b) d'un échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.....	96
Figure 45 Graphique de l'évolution du pourcentage atomique (at. %) d'oxygène mesuré par NRA sur un échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.....	98
Figure 46 Graphique de l'évolution du module de Young E (trait plein) et de la dureté H (pointillé) mesuré par nanoindentation sur un échantillon de TA6V oxydée à 750°C pendant 100 heures (vert), TA6V oxydée à 700°C pendant 115 heures (orange) et Ti oxydée à 700°C pendant 115 heures (bleu). L'interface oxyde/métal est à l'origine du graphique (0 µm)	99
Figure 47 Analyse de la section transverse par microscopie à balayage à micro-onde du TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures à la fréquence de résonance de 7,57 GHz. (a) Topographie SMM (80*80 µm ²) et réponses correspondantes (b) en amplitude et (c) en phase. Représentation graphique des valeurs moyennes (d) en amplitude et (e) en phase à 7,57 GHz.	101
Figure 48 Analyse SMM au centre l'échantillon, en section transverse, de Ti-6Al-4V oxydé à 750°C pendant 100 heures à la fréquence de résonance f= 7,75 GHz. (a) Image de topographie SMM (80*80µm ²) (signal de topographie en vert) et réponse (b) en amplitude et (c) en phase correspondante.....	102
Figure 49 Analyse par microscopie à balayage à micro-onde du Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures à la fréquence de résonance de 12,35 GHz. (a) Topographie SMM (80*80 µm ²) et réponses correspondantes (b) en amplitude et (c) en phase. Représentation graphique des	

valeurs moyennes (d) en amplitude et (e) en phase à 12,35 GHz. La plage correspond à l'écart-type.....	103
Figure 50 Analyse par microscopie à balayage à micro-onde du TA6V à 700°C pendant 115 heures à la fréquence de résonance de 11,93 GHz. (a) Topographie SMM (80*80 µm ²) et réponses correspondantes (b) en amplitude et (c) en phase. Représentation graphique des valeurs moyennes (d) en amplitude et (e) en phase à 11,93 GHz. La plage correspond à l'écart-type.....	104
Figure 51 comparaison entre le profil de concentration en Oxygène (% at.) obtenu par NRA et par EDS sur l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.	107
Figure 52 Représentation graphique de la comparaison entre la concentration d'oxygène mesuré par NRA (vert) et la module de Young mesuré par nanoindentation (bleu) dans la solution solide métallique de l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures et la fonction de calibration.	108
Figure 53 Courbes d'étalonnage du module de Young et de la dureté en fonction de la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène dans la solution solide métallique de l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.	108
Figure 54 Représentation graphique du profil de phase et du profil d'amplitude mesurés par microscopie micro-onde à une fréquence de 7,57 GHz pour l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.....	109
Figure 55 Représentation graphique du profil de phase et du profil d'amplitude mesurés par microscopie micro-onde à une fréquence de 12,35 GHz pour l'échantillon de Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures.	110
Figure 56 Représentation graphique du profil de phase et du profil d'amplitude de l'échantillon de TA6V oxydé à 700°C pendant 115 heures mesurés par microscopie micro-onde à une fréquence de 11,93 GHz.....	110
Figure 57 Représentation graphique de la comparaison entre le profil de concentration en oxygène pour un l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures obtenu par microsonde nucléaire (vert) et les signaux mesurés par microscopie micro-onde (a) signal de phase (violet) et (b) signal d'amplitude (orange).....	112
Figure 58 Représentation graphique du (a) profil d'amplitude SMM (orange) et du module de Young (bleu) avec insertion d'une fonction d'étalonnage. (b) déphasage SMM et mesures par nanoindentation (bleu) avec insertion d'une dépendance linéaire pour l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.	114
Figure 59 Représentation graphique du (a) profil d'amplitude SMM (orange) et du module de Young (bleu) avec insertion d'une fonction d'étalonnage. (b) déphasage SMM et mesures par nanoindentation (bleu) avec insertion d'une dépendance linéaire pour l'échantillon de Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures.	115
Figure 60 Représentation graphique du (a) profil d'amplitude SMM (orange) et du module de Young (bleu) avec insertion d'une fonction d'étalonnage. (b) déphasage SMM et mesures par	

Figures

nanoindentation (bleu) avec insertion d'une dépendance linéaire pour l'échantillon de TA6V oxydé à 700°C pendant 115 heures.	116
Figure 61 Prise de masse par unité de surface (mg/cm^2) des échantillons de Zirconium oxydés à 650 °C.....	124
Figure 62 Graphique de l'évolution du pourcentage atomique (at. %) d'oxygène mesuré par NRA sur les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C avec la plage des écarts-types. La ligne en pointillés noir correspond à l'interface métal oxyde.	125
Figure 63 Caractérisation du dépôt à la suite de la caractérisation par microsonde nucléaire sur un échantillon de Zirconium oxydé 72 heures à 650°C sous atmosphère d'air (a) par MEB (b) par XPS.	126
Figure 64 Graphique de l'évolution du module de Young E (trait plein) et de la dureté H (pointillé) mesuré par nanoindentation sur la solution solide de Zirconium enrichie en oxygène pour les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C. L'interface oxyde/métal est à l'origine des graphiques (0 μm)	128
Figure 65 Cartographies par nanoindentation sur les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C. La ligne en pointillé représente l'interface métal/oxyde.....	129
Figure 66 Graphique de l'évolution du signal de phase mesurée par microscopie micro-onde sur les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C. La plage d'erreur correspond à l'écart type sur les 24 mesures. La cartographie représente la topographie avec l'interface métal/oxyde en pointillé rouge.	131
Figure 67 Graphiques de l'évolution du signal d'amplitude mesuré par microscopie micro-onde sur les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C. La plage d'erreur correspond à l'écart type sur les 24 mesures. La cartographie représente la topographie avec l'interface métal/oxyde en pointillé rouge.	132
Figure 68 Représentation graphique de la comparaison entre la concentration d'oxygène mesuré par NRA (vert) et le module de Young mesuré par nanoindentation (bleu).	136
Figure 69 Représentation graphique du module de Young et de la dureté en fonction de la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène	137
Figure 70 Représentation graphique de la comparaison des signaux micro-onde (amplitude orange, phase violet).....	138
Figure 71 Représentation graphique de la comparaison entre la concentration atomique d'oxygène mesuré par NRA (vert) et le signal de phase micro-onde (violet).	139
Figure 72 Représentation graphique de la concentration atomique d'oxygène en fonction du signal de phase micro-onde.	140
Figure 73 Représentation graphique de la comparaison entre la concentration d'oxygène mesuré par NRA (vert) et le signal d'amplitude micro-onde (orange).	141
Figure 74 Représentation graphique de la comparaison entre le signal d'amplitude micro-onde mesuré par SMM (orange) et le module de Young mesuré par nanoindentation (bleu).	142

Figures

- Figure 75 Représentation graphique du module de Young (E) et de la dureté (H) en fonction du signal d'amplitude micro-onde (A)..... 143
- Figure 76 Représentation graphique de la comparaison entre le signal de phase micro-onde mesuré par SMM (violet) et la module de Young mesuré par nanoindentation (bleu). 144
- Figure 77 Compilation des différentes figures précédentes montrant la linéarité entre les paramètres SMM et les propriétés physico-chimiques ainsi que la linéarité entre les propriétés physique et chimique des échantillons de Zirconium oxydés..... 145
- Figure 78 Courbes d'étalonnage a/ de la concentration atomique d'oxygène en fonction du signal de phase micro-onde dans les solutions solide de zirconium enrichies en oxygène. b/ du module de Young et de l'amplitude dans la solution solide métallique de l'échantillon de Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures. c/de la dureté en fonction de la racine carré de la concentration atomique d'oxygène dans la solution solide métallique de l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures. d/ du module de Young et de la dureté en fonction de la racine de la concentration atomique d'oxygène dans les solutions solide de zirconium enrichies en oxygène..... 151
- Figure 79 Variation du signal d'amplitude en fonction de la racine carré du signal de phase micro-onde pour les échantillons de zirconium oxydés 152

Tableaux

Tableau 1 Principales propriétés du Titane à température ambiante.....	28
Tableau 2 Paramètres des phases allotropiques du Ti	29
Tableau 3 Principales propriétés du Zirconium à température ambiante.....	31
Tableau 4 Paramètres des phases allotropiques du Zr pur.....	31
Tableau 5 Tableau récapitulatif des rayons en fonction des métaux et de la structure, avec a le paramètre de maille correspondant aux matériaux utilisés.	33
Tableau 6 Principales propriétés des métaux utilisés dans cette étude.....	51
Tableau 7 Ordre de grandeurs des longueurs de diffusion de l'oxygène mesurés avec les différentes techniques	117
Tableau 8 Relations de proportionnalité entre le module de Young et le signal d'amplitude micro-onde pour les différents échantillons étudiés	118
Tableau 9 Longueur de diffusion mesurée pour les différentes techniques utilisées pour des oxydations de 18 et 72 heures.	133

Introduction générale

Dans les industries telles que l'automobile, l'aéronautique, l'aérospatiale, le ferroviaire, la construction, le nucléaire, la chimie et la pétrochimie, les matériaux métalliques sont couramment utilisés. Ces métaux sont omniprésents dans la conception et la fabrication d'une multitude de composants et de structures essentiels à notre quotidien, allant des avions aux véhicules automobiles en passant par les infrastructures industrielles et les équipements de production d'énergie. Leur fiabilité et leur durabilité sont des préoccupations majeures pour assurer la sécurité, la performance et la rentabilité des équipements et des infrastructures.

Dans ces environnements exigeants, les composants métalliques sont souvent soumis à des conditions extrêmes, telles que des variations rapides de température, des températures et pressions élevées, des champs électriques et magnétiques intenses, ainsi que des interactions avec des gaz et des liquides agressifs. Ces contraintes environnementales peuvent entraîner une dégradation progressive des matériaux, compromettant leur intégrité structurale et leur fonctionnalité sur le long terme.

Pour prévenir les défaillances potentielles et prolonger la durée de vie des composants, il est crucial de surveiller de près leur état, en particulier la présence de défauts ou de signes de détérioration. Les méthodes de contrôle non destructif (CND) sont donc indispensables pour détecter et évaluer ces défauts sans compromettre l'intégrité des pièces.

Cependant, détecter ces défauts à un stade précoce (à l'échelle micro ou nanométrique) constitue un défi de taille. Les techniques conventionnelles de contrôle non destructif sont souvent limitées dans leur capacité à détecter les premiers signes de dégradation. En effet, elles ne peuvent repérer des défauts ou des zones endommagées qu'une fois qu'ils sont déjà bien développés, généralement à une échelle macroscopique. Par exemple, lorsqu'exposés à des conditions environnementales spécifiques telles que des températures élevées ou des atmosphères particulières, les composants métalliques peuvent subir une dégradation accélérée, favorisée par la diffusion d'éléments chimiques légers tels que l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote. Cette diffusion peut induire des changements locaux dans les propriétés du matériau. Ces changements, entraînent un fort durcissement et une expansion de la maille [1], [2], pouvant avoir des conséquences significatives sur la durabilité et la performance des composants à long terme.

Malgré l'importance de détecter ces phénomènes de dégradation à un stade précoce, les techniques conventionnelles présentent des limites significatives en termes de sensibilité et de capacité à cartographier la distribution des éléments chimiques légers à proximité et sous la surface des métaux. Cela est également dû à la volatilité et à la mobilité des espèces comme l'hydrogène, ou à la contamination de la surface par le milieu environnant comme l'oxygène. Globalement, la limite de détection des systèmes conventionnels capables de sonder les propriétés volumiques de matériaux rend la détection très difficile. Cela constitue un inconvénient majeur. Cela rend la détection précoce des défauts extrêmement difficile, constituant ainsi un défi majeur pour les industries concernées.

Pour relever ce défi, l'amélioration de la limite de détection des techniques d'imagerie et de spectroscopie est essentielle. La microscopie micro-onde, grâce à sa sensibilité élevée, offre une solution prometteuse. Cette technique permet de comprendre et de caractériser la matière avec une résolution élevée dans ses trois dimensions, en interaction avec différents environnements. Une avancée majeure dans ce domaine a été l'invention en 1981 de la microscopie à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy), une technologie qui a ouvert la voie à ce que nous appellerons microscopie à sonde locale ou de champ proche (SPM pour Scanning Probe Microscopy). Ce qui caractérise toutes ces techniques de microscopie à sonde locale est leur capacité à balayer avec une pointe de manière très rapprochée un échantillon. Cette proximité permet d'obtenir des images des échantillons avec une résolution extrêmement fine à l'échelle nanométrique voire subnanométrique.

Au cours des années 2010, une équipe de chercheurs du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) a concentré ses recherches sur le développement de la microscopie micro-onde de champ proche (SMM pour Scanning Microwave Microscopy). Bien que les micro-ondes soient utilisées comme méthode de contrôle non destructif (CND) depuis les années 1970 dans diverses applications, leur utilisation significative n'a eu lieu que dans les années 1990 avec le développement de l'analyseur de réseau vectoriel (VNA pour Vector Network Analyzer) et de sa combinaison avec les techniques de sonde locales (SPM). Ce couplage entre les micro-ondes et les techniques de sonde locale a permis d'apporter une contribution significative à la caractérisation des matériaux à l'échelle locale. Les paramètres mesurés par SMM sont exploités pour caractériser les propriétés des matériaux à cette échelle. Les

variations de ces paramètres sont généralement influencées par les propriétés diélectriques, magnétiques, conductrices et/ou géométriques du matériau, fournissant ainsi des informations précieuses sur sa composition et sa structure à une résolution fine.

Au sein du laboratoire ICB, la technique de microscopie micro-onde a été développée pour des applications de détection d'hétérogénéité en sous-surface [3]. En effet, elle permet d'identifier des défauts, des changements de phase, ainsi que de détecter des modifications induites par la présence d'éléments chimiques ainsi que de mesurer l'étendue sur laquelle la diffusion de ces derniers s'est produite. De plus, elle va permettre également de mesurer les contraintes résiduelles présentes dans des matériaux. Ce qui rend cette technique particulièrement prometteuse, c'est sa capacité à analyser des échantillons sur une plage de tailles allant du nanomètre au micromètre. Elle peut sonder les matériaux jusqu'à une profondeur de quelques dizaines de microns sous leur surface, bien que cette profondeur dépende de la conductivité électrique, de la perméabilité magnétique et de la permittivité du matériau. Une caractéristique clé de cette méthode est sa capacité à ajuster la profondeur d'investigation en fonction de la fréquence de l'onde utilisée. Cette flexibilité ouvre la voie à des analyses à différentes profondeurs, ce qui permet d'obtenir une vision plus complète de la structure et des propriétés des matériaux examinés. Ce qui distingue cette méthode, c'est sa nature tomographique en trois dimensions, sa résolution extrêmement fine à l'échelle nanométrique et sa grande sensibilité. Ces caractéristiques font de la microscopie micro-onde une technique puissante et polyvalente pour la caractérisation avancée des matériaux.

Le projet Omicron [4] a été mis en place afin d'approfondir la compréhension des variations du signal micro-onde induites par des changements (physique et/ou chimique) et de développer une nouvelle technique de CND plus efficace avec une meilleure résolution. Le projet est une collaboration entre de deux laboratoires, ICB (Dijon), UTT UR-LASMIS (Troyes) et deux entreprises C&K components (Dôle) et ARDPI (Dijon). En réunissant les compétences complémentaires de ces laboratoires et entreprises, le projet veut tirer parti d'une expertise diversifiée allant de la recherche fondamentale à l'application industrielle.

Cette présente thèse, menée dans le cadre du projet ANR OmicroN, se concentre sur la caractérisation de la diffusion d'oxygène dans la solution solide métallique par microscopie micro-onde.

Ce travail est organisé en 5 chapitres avec :

- Dans le premier chapitre, un état de l'art sur la microscopie micro-onde est présenté, avec un focus sur la métallurgie des matériaux étudiés, leur oxydation et la diffusion d'oxygène en solution solide métallique.
- Le second chapitre est dédié à la présentation des différents instruments de caractérisation utilisés tout au long de cette recherche.
- Le troisième chapitre présente une étude préliminaire sur l'optimisation de la mesure micro-onde ainsi d'une étude sur un échantillon industriel (AISI 301).
- Les chapitres suivants sont consacrés à la présentation des résultats issus des caractérisations visant à détecter l'oxygène et sa diffusion dans des échantillons métalliques de Ti, TA6V et Zr, respectivement, et à l'étude de l'impact de l'oxygène sur leurs propriétés mécaniques.
- La conclusion souligne l'utilisation prometteuse de la spectroscopie micro-onde pour caractériser les propriétés mécano-chimiques de la zone de diffusion d'oxygène.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. Synthèse bibliographique

1. Théorie sur la microscopie micro-onde

1.1. Les micro-ondes

Les micro-ondes représentent une catégorie de rayonnements électromagnétiques de fréquences comprises entre $3 \cdot 10^8$ à $3 \cdot 10^{11}$ Hz, appartenant à la gamme des hyper fréquences (fréquences inférieures à $3 \cdot 10^{12}$ Hz), situées entre les ondes radios (3 à $3 \cdot 10^8$ Hz) et les ondes térahertz ($3 \cdot 10^{11}$ à $3 \cdot 10^{12}$ Hz). La gamme de fréquences des micro-ondes correspond à des longueurs d'onde de 1 m à 1 mm (Figure 1).

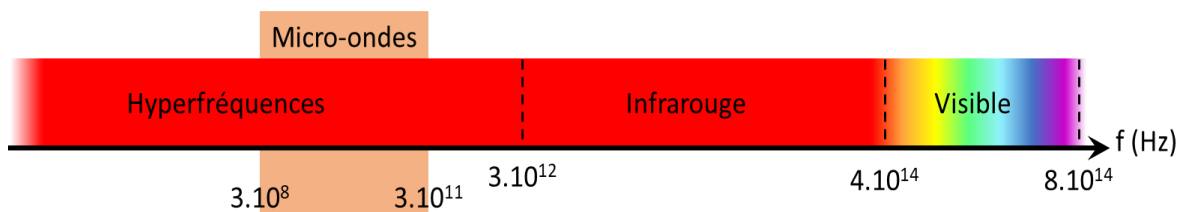


Figure 1 Spectre des longueurs d'onde.

1.1.1. Interactions avec la matière

Les interactions entre les rayonnements électromagnétiques et la matière sont d'une grande importance dans de nombreux domaines de la science et de la technologie. Ces interactions sont déterminées par la manière dont les ondes électromagnétiques interagissent avec les atomes et les molécules constituant la matière. Lorsque les rayonnements entrent en interaction avec la matière, cela donne lieu aux principales formes d'interaction que sont l'absorption, la transmission et la réflexion (ou diffusion) [5], comme illustré dans la Figure 2.

La première forme d'interaction est l'absorption. L'absorption est un mécanisme fondamental où l'énergie de l'onde électromagnétique est absorbée par les atomes ou les molécules de la matière. Cette énergie est ensuite convertie en une autre forme d'énergie, telle que l'énergie thermique.

La deuxième forme d'interaction est la transmission. La transmission est un phénomène dans lequel une partie ou la totalité de l'énergie de l'onde électromagnétique traverse la matière

I. Synthèse bibliographique

sans être absorbée. Cela se produit lorsque la matière présente des propriétés qui permettent le passage de certaines fréquences d'ondes.

Enfin, la dernière forme d'interaction est la réflexion (ou diffusion). Une partie de l'onde est renvoyée dans le milieu d'où elle vient, tandis qu'une autre partie peut être dispersée dans différentes directions. Dans le domaine du visible, c'est ce phénomène qui permet de voir les objets qui nous entourent, car la lumière réfléchiée par ces objets atteint nos yeux.

Ces trois mécanismes d'interaction - absorption, transmission et réflexion - se produisent simultanément lorsque des ondes électromagnétiques, y compris les micro-ondes, interagissent avec la matière. Cependant, la prédominance de l'un de ces mécanismes peut varier en fonction de plusieurs facteurs tels que la nature du matériau, la fréquence de l'onde électromagnétique et l'angle d'incidence.

Dans le cas de matériaux conducteurs c'est-à-dire des matériaux opaques aux micro-ondes, les ondes ne vont pas être transmises mais réfléchies grâce aux électrons libres présents dans la matière. En revanche, les matériaux isolants ne disposent pas d'électrons libres. Ce sont donc des matériaux transparents pour les micro-ondes et ils vont pouvoir transmettre l'onde.

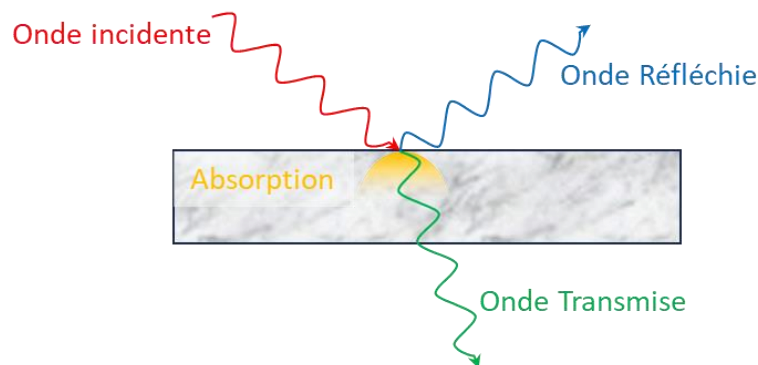


Figure 2 Interaction d'une onde électromagnétique avec la matière.

1.1.2. La physique des micro-ondes

1.1.2.1. La composition des ondes micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques. Elles sont donc composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Les deux champs se propagent perpendiculairement l'un vis-à-vis de l'autre [6].

Dans cette thèse, nous allons nous consacrer à l'étude de l'interaction des micro-ondes avec des métaux conducteurs.

Dans le cas des conducteurs, nous ne contrôlons pas la circulation des charges libres. En règle générale, en présence d'un champ électrique, le courant est non nul. D'après la loi d'Ohm locale, la densité de courant des charges libres est donc proportionnelle au champ électrique :

$$\vec{J}_f(\vec{x}, t) = \sigma \vec{E}(\vec{x}, t) \quad (1)$$

Avec \vec{J}_f la densité de courant, σ la conductivité électrique et \vec{E} le champ électrique.

Les équations de Maxwell dans un milieu conducteur prennent la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_f}{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\partial_t \vec{B} \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \varepsilon \mu \partial_t \vec{E} + \mu \sigma \vec{E} \quad (5)$$

Où ε est la permittivité diélectrique, \vec{B} le champ magnétique, μ la perméabilité magnétique et ρ_f la densité de charge à la fréquence f .

Toute densité de charge $\rho_f(\vec{x}, t)$ se dissipe en un temps caractéristique $\tau = \varepsilon / \sigma$. Donc plus la conductivité est grande, plus la densité de charge se dissipe rapidement.

Pour un conducteur $\sigma \rightarrow \infty$ donc $\tau \rightarrow 0$. Nous considérons donc d'emblée que $\rho_f = 0$.

Nous obtenons donc, sous sa forme complexe, une onde de pulsation ω qui se propage dans la direction z

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}z - \omega t)} \quad (6)$$

I. Synthèse bibliographique

Où \vec{E} est le champ électrique, \vec{E}_0 est le champ électrique à l'extérieur du matériau, \tilde{k} un complexe, $\omega = 2\pi f$ la pulsation avec f la fréquence de l'onde.

Les équations de Maxwell mettent en évidence trois constantes caractérisant le matériau [6], [7] :

- La conductivité électrique représente la capacité d'un matériau à permettre le libre déplacement des charges électriques, elle est notée σ et s'exprime en $S.m^{-1}$
- La permittivité diélectrique, notée ϵ en $F.m^{-1}$, exprime la réponse d'un milieu, notamment l'organisation des charges, à un champ électrique
- La perméabilité magnétique, exprimée par μ en $H.m^{-1}$, caractérise la capacité d'un matériau à modifier un champ magnétique.

1.1.2.2. Effet de peau et profondeur de pénétration

Une caractéristique des micro-ondes est leur capacité à pénétrer les matériaux métalliques jusqu'à une certaine profondeur, connue sous le nom d'effet de peau. L'effet de peau montre que l'amplitude de l'onde électromagnétique est réduite d'un facteur $\frac{1}{e} = 0.368$ depuis la surface du matériau étudié [8]. Elle varie sous la forme exponentielle avec un coefficient $\frac{-z}{\delta}$ où δ est une grandeur caractéristique du matériau appelé l'effet de peau. Cet effet de peau dépend de la fréquence et des paramètres électriques et magnétiques du matériaux.

Pour la suite, il est possible de différencier les conducteurs parfaits des autres conducteurs [6].

Dans le cas d'un conducteur parfait et à partir de la relation de dispersion, \tilde{k}^2 est un imaginaire pur s'écrivant sous la forme :

$$\tilde{k}^2 = i \times \mu\sigma\omega \quad (7)$$

Et donc $\tilde{k} = \pm \frac{1+i}{\delta}$

Nous en déduisons :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu\sigma\omega}} \quad (8)$$

I. Synthèse bibliographique

δ est l'épaisseur de peau c'est-à-dire la distance caractéristique de pénétration de l'onde dans le métal.

La forme de l'onde transmise dans le matériau s'énonce :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \times e^{i(\omega t - \frac{z}{\delta}) - \frac{z}{\delta}} \quad (9)$$

Dans le cas d'un conducteur imparfait, \tilde{k} n'est pas un imaginaire pur, c'est un nombre complexe [6] qui s'écrit :

$$\tilde{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} + i\mu\sigma\omega = \mu\varepsilon\omega^2 + i\mu\sigma\omega \quad (10)$$

Avec

$$\tilde{k} = \Re \tilde{k} + i \Im \tilde{k} = \mathcal{k} + i\mathcal{K} \quad (11)$$

Nous pouvons montrer que [6] :

$$\mathcal{k} = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2} + 1 \right]^{1/2} \quad (12)$$

$$\mathcal{K} = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}\right)^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (13)$$

La partie imaginaire de \tilde{k} est responsable d'une atténuation de l'onde, c'est-à-dire, d'une décroissance exponentielle de l'amplitude quand la profondeur dans la direction z augmente

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{-\mathcal{K}z} e^{i(\mathcal{k}z - \omega t)} \quad (14)$$

Lorsque $\frac{\sigma}{\varepsilon\omega}$ n'est pas négligeable par rapport à 1 on a $\mathcal{K} \neq 0$

Par analogie entre l'équation (9) et l'équation (14), l'effet de peau δ (sur laquelle l'amplitude est réduite d'un facteur $1/e$) est

$$\delta = \frac{1}{\mathcal{K}} \quad (15)$$

I. Synthèse bibliographique

La partie réelle de \tilde{k} (k) définit la longueur d'onde λ . Elle est liée à la vitesse de propagation dans le milieu c' ainsi qu'à l'indice de réfraction n par les formules habituelles :

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (16)$$

$$c' = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n} \quad (17)$$

$$n = \frac{ck}{\omega} \quad (18)$$

Nous remarquons, d'après l'équation (15) en remplaçant \mathcal{K} par l'expression de l'équation (13), que la profondeur de pénétration est inversement proportionnelle à la fréquence du champ électromagnétique. Plus la fréquence de l'onde sera élevée, moins l'onde pénétrera dans le matériau. Et inversement, plus la fréquence sera faible, plus l'onde pénétrera profondément.

La fréquence de l'onde électromagnétique influencera donc la profondeur de peau, qui pourra permettre la détection de défauts dans le volume des échantillons (Figure 3) et ainsi réaliser une analyse dans le volume [9].

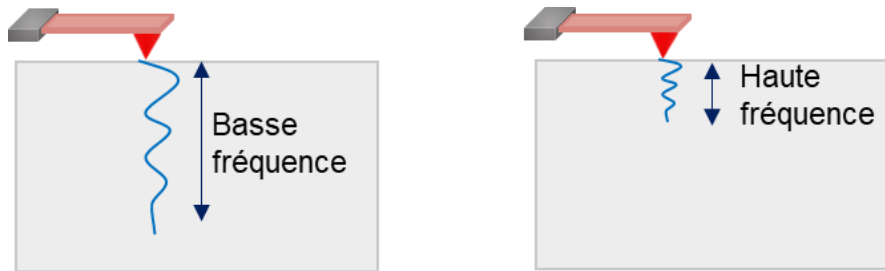


Figure 3 Schéma de l'effet de peau.

1.1.2.3. Limite de résolution en champ lointain

Les techniques de caractérisation classique en champ lointain (microscopie optique, STED stimulated-emission-depletion,...) ne peuvent détecter que les grands défauts (défauts millimétriques) due à la limitation de leur résolution spatiale (environ $\lambda/2$) [7], [10].

I. Synthèse bibliographique

Dans les techniques conventionnelles à micro-ondes, les sondes agissent comme émetteur-récepteur d'ondes et sont des antennes directionnelles. L'échantillon examiné se trouve dans la zone de champ lointain de l'antenne (Figure 4), à une distance d (distance de Fraunhofer) de celle-ci définie par :

$$d > 2 \frac{D^2}{\lambda} \quad (19)$$

où D est la plus grande dimension de l'antenne, λ la longueur d'onde d'éclairage.

Ainsi, si un défaut plus grand que $\lambda/2$ est situé dans le faisceau d'illumination de l'antenne, on peut observer une variation du coefficient de réflexion de l'antenne noté S_{11} (explicité plus loin).

L'observation de structures sub-longueurs d'onde avec des microscopes est difficile à cause de la limite de diffraction d'Abbe (découvert en 1873). La lumière avec une longueur d'onde λ voyageant dans un milieu d'indice de réfraction n et convergeant vers un point à demi-angle θ pourra voir des défauts d'une taille d :

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \quad (20)$$

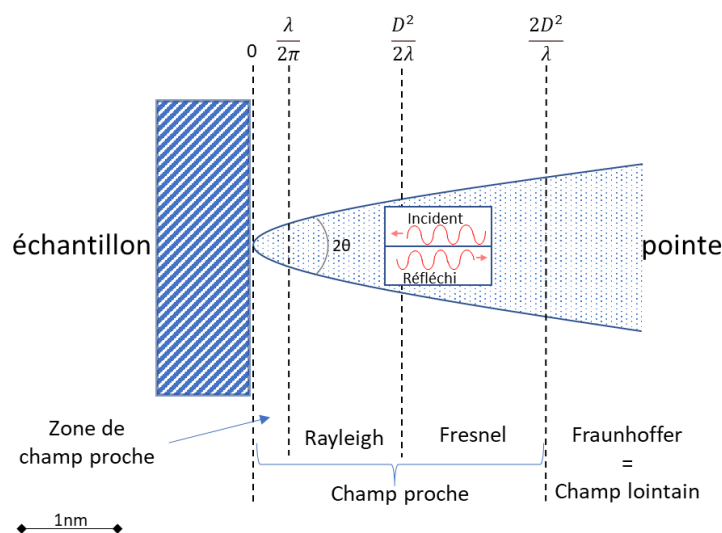


Figure 4 Schéma de notion de champ proche et de champ lointain.

En se basant sur la limite d'Abbe, il est possible de calculer la résolution spatiale des défauts détectés par ces techniques. Avec une longueur d'onde λ dans l'air variant entre 1 mm (pour

I. Synthèse bibliographique

$f = 300$ GHz) et 1m (pour $f = 300$ MHz), la résolution spatiale des techniques micro-ondes en champ lointain varie entre 0,5 mm (pour $f = 300$ GHz) à 0,5 m (pour $f = 300$ MHz). Ainsi, les méthodes de détection en champ lointain ne conviennent pas à la détection de défauts submicroniques.

A l'inverse, les techniques micro-ondes en champ proche offrent une résolution spatiale supérieure à celles des méthodes conventionnelles en champ lointain, ce qui en fait l'approche de choix pour l'étude des défauts à l'échelle submicronique. La résolution spatiale des méthodes de champ proche dépend principalement des dimensions de la sonde ainsi que de la distance sonde/échantillon. Un certain nombre de mesures en champ proche (AFM, nano-IR, Raman SNOM and fluorescence SNOM) ont tiré parti de ce régime particulier pour observer les caractéristiques de surface et de subsurface dans une large gamme de matériaux. Ces techniques ont été utilisées dans une très large gamme de fréquences allant de quelques GHz à 100 GHz avec une résolution spatiale allant jusqu'à $\lambda/750000$ [11].

La littérature présente deux catégories de méthodes de caractérisation en champ proche :

- i) Les techniques résonantes : la fréquence du résonateur et le facteur de qualité (Q sur la Figure 5) sont mesurés.
- ii) Les techniques non résonantes : l'amplitude et la phase du coefficient de réflexion (S_{11}) ou du coefficient de transmission (S_{21}) sont mesurées. Ces paramètres seront détaillés par la suite.

Une illustration de quelques configurations de caractérisation en champ proche est fournie en Figure 5.

La Figure 5a représente une technique de microscopie non résonante basée sur la mesure de la résistivité complexe R ou du coefficient de transmission T à partir desquels les propriétés de l'échantillon peuvent être déduites. La configuration la plus courante est la mesure de la réflectivité d'une ligne de transmission coaxiale terminée par un échantillon [12]. Des mesures de transmission ont également été rapportées [13]. Cette technique convient pour cartographier la conductivité métallique, la résistance et la constante diélectrique [12].

I. Synthèse bibliographique

Dans la configuration présentée dans la Figure 5b, l'échantillon est placé près de l'extrémité ouverte du résonateur de la ligne de transmission et les changements de la fréquence de résonance et le facteur de qualité sont contrôlés pendant le balayage de l'échantillon.

La première application de cette configuration a été la mesure de la teneur en humidité du papier [14].

Dans la Figure 5c, le schéma représente un résonateur de cavité micro-ondes traditionnel avec un petit trou dans l'une de ses parois [14]. Un échantillon est placé en dessous du trou près de la paroi. Cette méthode utilise un mode évanescent pour coupler la cavité résonante à une partie locale de l'échantillon. Le développement le plus important de cette technique a été réalisé par Ash et Nicholls [15], qui ont pu récupérer de manière sensible le signal du résonateur pour reconstruire une image de l'échantillon scanné sous le trou [15]. Une petite région de l'échantillon qui est définie par la taille du trou va venir perturber la fréquence de résonance. Cela va entraîner un décalage de fréquence Δf entre l'onde incidente et l'onde réfléchie et une variation du facteur de qualité Q du résonateur.

La configuration du système présentée à la Figure 5d combine la résolution nanométrique d'un microscope à force atomique AFM avec la microscopie à micro-onde. Dans la littérature, il existe trois configurations de cette technique [7], [16], [17], [18]. La première technique est utilisée pour effectuer des mesures de résonance de spin électronique localisée [16].

La deuxième technique consiste à générer un gradient de champ magnétique sur un échantillon tout en l'immergeant dans un champ magnétique radiofréquence (RF) [17], [18].

La troisième méthode de sonde à balayage utilise une pointe métallique pour réaliser une microscopie en champ proche "sans ouverture" [7]. Lorsque la pointe est à proximité d'un échantillon métallique cela va augmenter localement le rayonnement introduit par un faisceau focalisé en champ lointain.

Dans ce travail, nous utilisons une technique non résonante, où nous mesurons la phase et l'amplitude du coefficient de réflexion S_{11} à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) couplé à un analyseur de réseau vectoriel utilisant des fréquences micro-ondes (Figure 5d).

1.1.2.4. Détermination du coefficient de réflexion complexe S_{11}

Grâce à l'analyseur de réseau vectoriel, il est possible de mesurer les signaux incidents, réfléchis et transmis pour caractériser les paramètres S (S_{11} , S_{12} , S_{21} et S_{22}). Le paramètre S

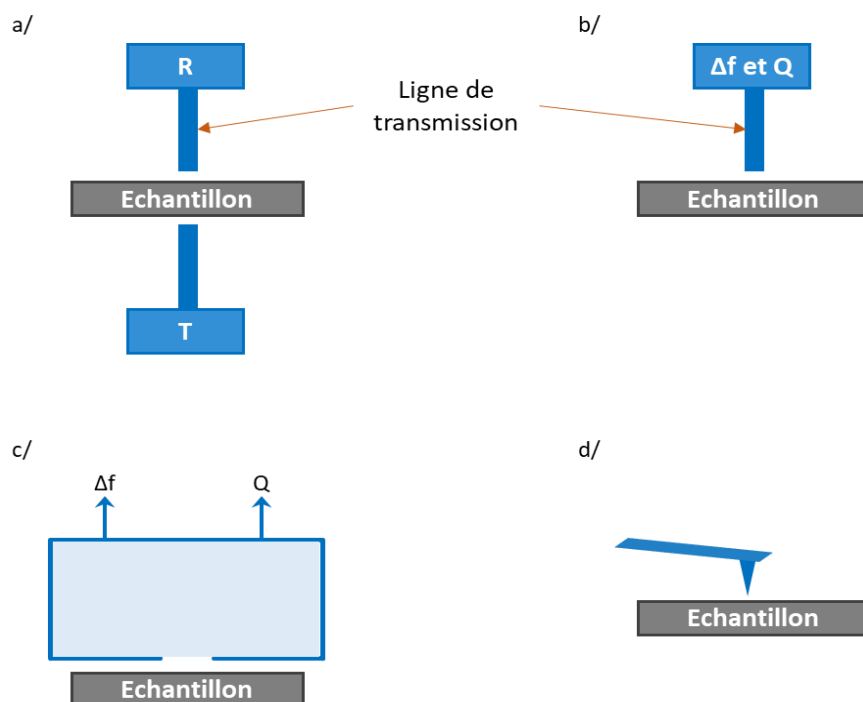


Figure 5 Représentation des diverses techniques de champ proche par micro-onde. a/ et b/ Techniques de microscopie non résonante. c/ Résonateur de cavité à micro-ondes. d/ Mesure des micro-ondes avec l'AFM.

I. Synthèse bibliographique

exprime la corrélation entre l'entrée et la sortie d'un système électrique. Le système électrique peut être schématisé par un quadripôle (Figure 6).

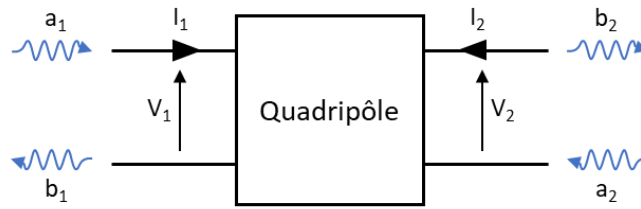


Figure 6 Schéma d'un quadripôle

La matrice S est définie par :

$$[b] = [S][a] \leftrightarrow \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (21)$$

où S_{11} le coefficient de réflexion à l'entrée du dispositif, S_{21} le coefficient de transmission de l'entrée vers la sortie, S_{12} représente la transmission inverse et S_{22} la réflexion à la sortie du dispositif.

L'analyseur de réseau vectoriel (VNA) utilisé dans notre dispositif ne possède qu'un port, il ne fonctionne donc qu'en mode réflexion avec la mesure du paramètre S_{11} .

En ce qui concerne le microscope micro-onde (SMM), S_{11} quantifie la puissance captée par le port de l'analyseur de réseau vectoriel (VNA) en comparaison avec la puissance émise par ce même port. Nous pouvons représenter le système sous la forme d'un circuit électrique élémentaire comme ci-dessous [7] :

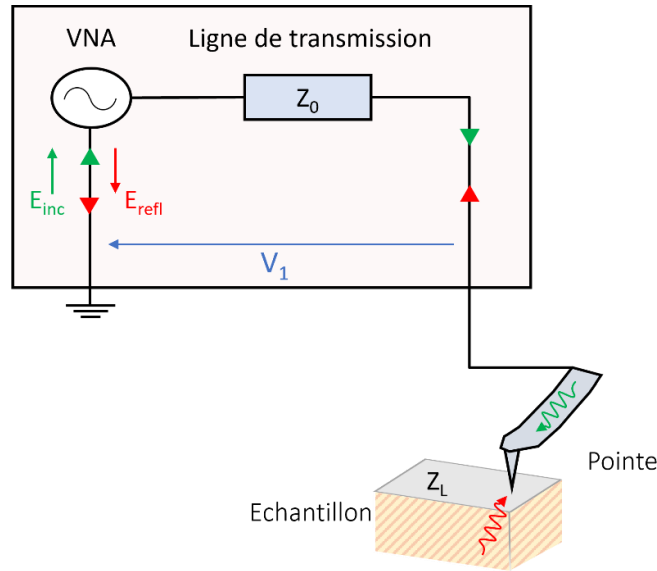


Figure 7 Schéma électrique utilisé pour décrire le microscope micro-onde en champ proche.

L'analyseur de réseau vectoriel (VNA) va mesurer \vec{E}_{inc} et \vec{E}_{refl} qui représente respectivement l'onde incidente et l'onde réfléchi avec V_1 la tension le long de la ligne et I_1 : courant dans la ligne, tel que :

$$\vec{V}_1 = \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{refl} \quad (22)$$

Et

$$I_1 = \frac{E_{inc} - E_{refl}}{Z_0} \quad (23)$$

Nous notons :

$$a_1 = \frac{E_{inc}}{\sqrt{Z_0}} \quad (24)$$

$$b_1 = \frac{E_{refl}}{\sqrt{Z_0}} \quad (25)$$

Avec a_1 la racine carrée de la puissance émise et b_1 la racine carrée de la puissance réfléchi

Et donc

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} \quad (26)$$

1.1.2.5. Impédance

Lorsqu'un échantillon est placé à l'extrémité de la ligne, cela entraîne des variations de S_{11} en raison de son impédance intrinsèque Z_L (Figure 7) définit par :

$$|\Gamma_L| = 10^{\frac{S_{11}}{20}} \quad (27)$$

L'impédance de l'échantillon, caractérisée par un nombre complexe, présente une forte sensibilité à la fréquence. En utilisant la mesure SMM, nous pouvons calculer les parties réelles et imaginaires de cette impédance en exprimant initialement les parties réelles et imaginaires du coefficient de réflexion de la manière suivante :

$$\Gamma_r = |\Gamma_L| \cos(\varphi) \quad (28)$$

$$\Gamma_i = |\Gamma_L| \sin(\varphi) \quad (29)$$

Où φ est la phase mesurée et $|\Gamma_L|$ correspond au module de l'amplitude de la variation du coefficient de réflexion.

Par conséquent, la proportion de signal réfléchi par l'échantillon, désignée par Γ_L , est étroitement liée au degré de désadaptation en impédance entre la source hyperfréquence, Z_0 (valeur normalisée dans l'industrie à 50 Ω) et l'impédance Z_L de l'échantillon. Cette relation peut être exprimée de la manière suivante [19] :

$$\Gamma_L = |\Gamma_L| e^{-i\varphi} = \frac{E_{réfléchie}}{E_{incidente}} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} = \Gamma_r + i\Gamma_i \quad (30)$$

En définissant l'impédance Z_0 à 50 Ω , nous pouvons définir l'impédance normalisée :

$$Z = \frac{Z_L}{Z_0} = \frac{R + jX}{Z_0} = r + ix \quad (31)$$

Avec R et X correspondant respectivement à la résistivité et à la réactance de l'échantillon

Nous pouvons réécrire l'expression du coefficient de réflexion

$$\Gamma_L = \Gamma_r + i\Gamma_i = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} = \frac{\frac{Z_L - Z_0}{Z_0}}{\frac{Z_L + Z_0}{Z_0}} = \frac{Z - 1}{Z + 1} = \frac{r + ix - 1}{r + ix + 1} \quad (32)$$

Et l'expression de l'impédance [20] normalisée :

$$Z = r + ix = \frac{1 + \Gamma_L}{1 - \Gamma_L} = \frac{1 + \Gamma_r + i\Gamma_i}{1 - \Gamma_r - i\Gamma_i} \quad (33)$$

Où :

$$r = \frac{1 - \Gamma_r^2 - \Gamma_i^2}{(1 - \Gamma_r)^2 + \Gamma_i^2} \quad (34)$$

$$x = \frac{2\Gamma_i}{(1 - \Gamma_r)^2 + \Gamma_i^2} \quad (35)$$

r est la partie réelle de l'impédance (résistance) et x la partie imaginaire (réactance).

1.2. Microscopie micro-onde

1.2.1. Présentation

A partir de 2008, la société Agilent Technologies a introduit sur le marché une nouvelle approche de microscopie à balayage basée sur la combinaison d'un microscope à force atomique AFM 5600LS (Agilent technologies) et d'un analyseur de réseau vectoriel micro-onde (VNA N5230A, Agilent technologies) [20]. L'analyseur de réseau vectoriel Agilent N5230A possédait une bande passante de 0.3 à 12 GHz. Cet instrument a été initialement développé pour calibrer les mesures de dopants dans les semi-conducteurs [7], [21], [22], [23], ainsi pouvoir étudier les propriétés diélectriques et de conductivité [24], [25], [26], [27] à une fréquence micro-onde fixe de 3 GHz. Des applications plus récentes ont été réalisées sur des matériaux métalliques [3], [9], [28], [29], [30].

En associant les capacités de mesure électromagnétique d'un analyseur de réseau vectoriel à la résolution spatiale nanométrique d'un microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy – AFM), ce microscope, dénommé microscope micro-onde (Scanning Microwave Microscope - SMM), permet une caractérisation non destructive des défauts localisés à l'intérieur d'un échantillon.

I. Synthèse bibliographique

Le dispositif, illustré dans la Figure 8, est constitué d'une arche en granite qui soutient la tête AFM. Sous cette arche, une platine motorisée permet des déplacements. Pour réguler l'humidité relative pendant les mesures, l'ensemble peut être positionné à l'intérieur d'une enceinte fermée, comme le montre la photo de droite de la Figure 8.

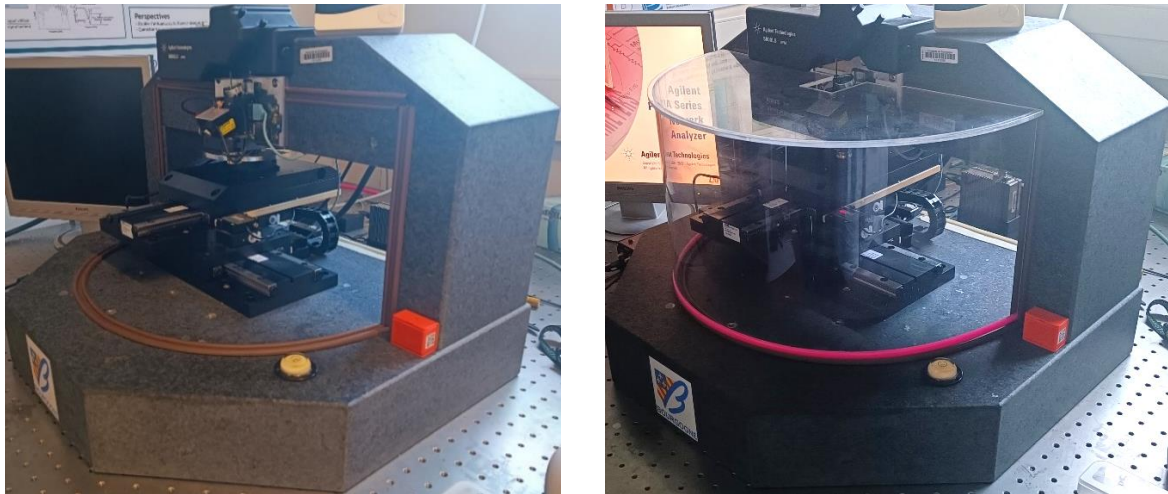


Figure 8 Photos du dispositif de microscopie micro-onde présent au laboratoire ICB.

Un signal micro-onde est envoyé directement depuis l'analyseur de réseau vectoriel et est transmis via un circuit résonant à une sonde AFM conductrice en contact avec l'échantillon à étudier.

La pointe conductrice est connectée à un levier en métal conducteur. Elle assure le double rôle d'une sonde AFM à l'échelle nanométrique et d'une antenne émettrice et réceptrice pour les signaux micro-ondes. Le signal se transmet de l'analyseur de réseau vectoriel vers la sonde conductrice, en contact avec l'échantillon en cours de caractérisation.

Les propriétés électriques de l'échantillon vont déterminer si l'échantillon absorbe partiellement ou réfléchit en partie le signal micro-onde. L'onde réfléchie parcourt la ligne de transmission jusqu'à l'analyseur de réseau vectoriel, où elle est analysée.

La plage de fréquences utilisables pour le système émetteur-récepteur est définie par l'ensemble pointe/levier/résonateur/câble coaxial et les interactions entre la pointe et l'échantillon. Seules les fréquences présentant des pertes maximales (pic d'absorption) sur le signal d'amplitude micro-onde, correspondant à une transmission maximale d'énergie en bout de pointe, sont utilisées.

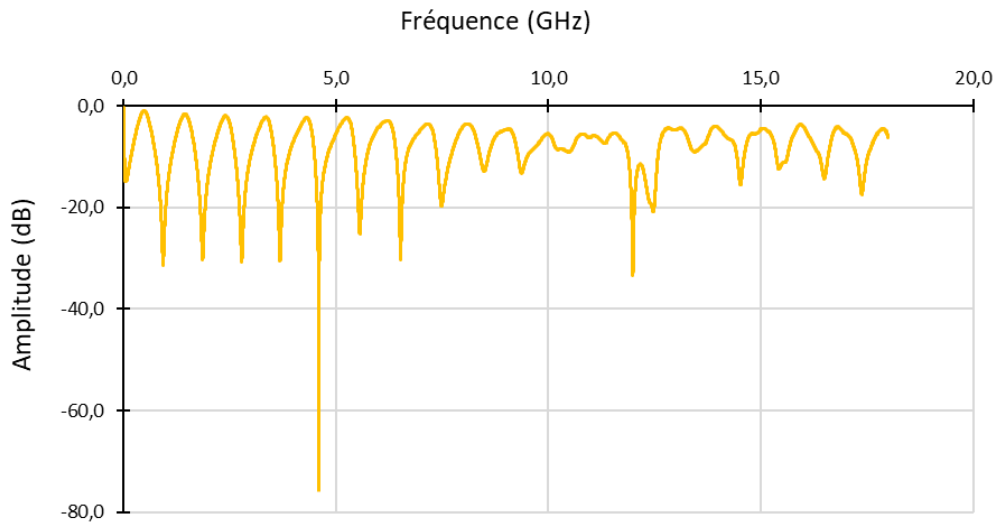


Figure 9 Spectre de l'amplitude dans l'air avec l'analyseur de réseau vectoriel Copper Mountain.

L'énergie transmise à la matière lors du contact pointe-surface peut interagir avec celle-ci. L'onde réfléchie est ensuite détectée par la pointe associée au levier. En l'absence de contact avec un échantillon, dans l'air, le spectre de l'amplitude de l'onde réfléchie est représenté à la Figure 9.

Les caractéristiques de la sonde AFM (pointe et levier) sont fondamentales pour la microscopie micro-onde. Elle doit être conductrice pour assurer la transmission des ondes micro-ondes jusqu'à l'extrémité de la pointe. Une représentation du levier avec la pointe est en Figure 10. Deux types de leviers rectangulaires sont disponibles commercialement :

- Modèle SCM (Scanning Capacitance Microscopy) [31]. Ce sont des leviers en silicium avec un revêtement conducteur de Platini-um-Iridium avec une constante de raideur comprise entre 0.1 et 3 N.m⁻¹. Le rayon de la pointe du levier est d'environ 25 nm. La hauteur de la pointe est de 10 µm minimum.
- Modèle RMN (Rocky Mountain Nanotechnology) [32]. Ce sont des leviers en platine pur sur un substrat en céramique avec un rayon de pointe de 8 nm et des constantes de raideurs de 0.3, 0.8, 10 ou 18 N.m⁻¹. La pointe possède une hauteur de 80 µm.

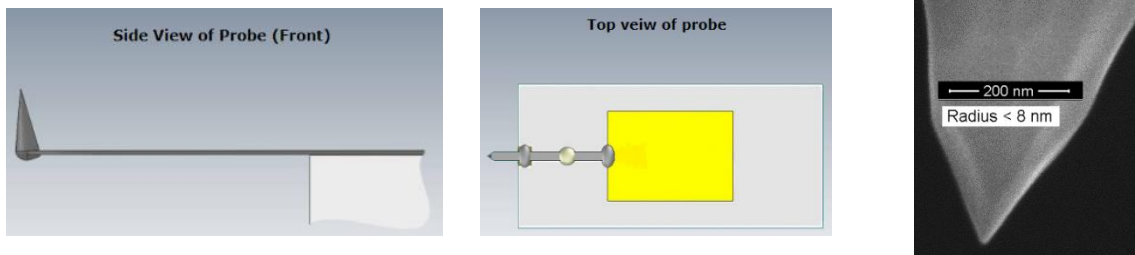


Figure 10 Représentation schématique d'un levier et photo de la pointe du levier [33]

La différence de hauteur entre les deux pointes va jouer un rôle primordial dans la qualité de la mesure du signal micro-onde. En fonction de la rugosité d'un échantillon, le levier conducteur peut se retrouver plus ou moins proche de la surface de l'échantillon. Entre l'échantillon et le levier des capacités parasites peuvent alors se créer, ce qui entraîne une perturbation de la mesure. Il est donc préférable d'utiliser des pointes de hauteur 80 μm afin d'éviter toute perturbation associée à des capacités parasites entre le levier et la surface conductrice au cours de la mesure.

1.2.2. Modes de fonctionnement

En microscopie micro-onde SMM, tout comme dans d'autres techniques basées sur la microscopie à force atomique, deux modes de mesures sont disponibles : le mode imagerie et le mode spectroscopie point par point.

1.2.2.1. Mode imagerie

Lors du mode imagerie (ou balayage), la pointe de la sonde AFM est en contact avec l'échantillon et balaye la surface de celui-ci. A chaque position de mesure durant le balayage, l'analyseur de réseau vectoriel enregistre la valeur du paramètre S_{11} . Dans cette configuration, l'enregistrement du signal micro-onde se réalise à une fréquence constante, générant ainsi des cartographies pour les différents paramètres mesurés à cette fréquence. L'aire d'analyse peut être d'une taille maximale de 80 x 80 μm^2 dans notre configuration.

Avec ce mode de fonctionnement, la microscopie micro-onde est capable de détecter des défauts sous la surface avec une résolution nanométrique comme le montre la Figure 11 [9].

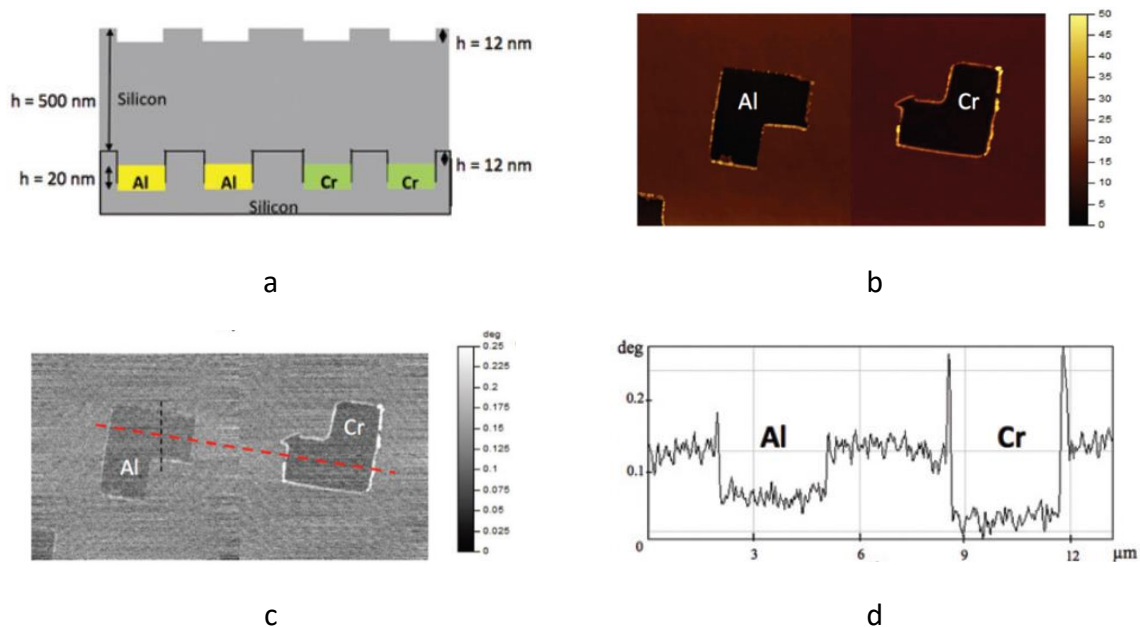


Figure 11 Échantillon calibré avec des motifs métalliques enfouis. (a) Schéma des motifs enfouis d'Al et de Cr. (b) Image AFM : topographie. Taille du balayage : $16 \times 8 \mu\text{m}$. Hauteur relative : 50 nm. (c) Image de phase SMM ($f = 1,971 \text{ GHz}$). Taille du balayage : $16 \times 8 \mu\text{m}$. (d) Coupe transversale de l'image de phase révélant la différence de phase entre les structures d'Al et de Cr. [9]

Cette précédente étude de Optasanu et al., nous montrait qu'il est possible de différencier de l'aluminium et du cuivre sous la surface grâce à la microscopie micro-onde. La Figure 11d nous montre que la délimitation de l'interface est nettement visible et la modification du signal de phase se fait sur quelques nanomètres. La microscopie micro-onde différencie plusieurs matériaux avec une résolution nanométrique.

1.2.2.2. Mode spectroscopique point par point

En mode spectroscopique point par point, la mesure se fait également en contact. La pointe entre en contact, et un spectre micro-onde est enregistré sur une plage de fréquence définie, pouvant s'étendre sur l'intégralité de la gamme de fréquences de l'analyseur de réseau vectoriel.

Après cette acquisition spectrale, la pointe est relevée, et l'échantillon est déplacé vers de nouvelles coordonnées de mesure. Ce mode permet la création de lignes de mesures ou de matrice de points de dimensions importantes, dépassant la résolution habituelle du balayage

AFM. Ce mode présente également l'avantage d'enregistrer simultanément de nombreuses fréquences d'intérêt.

1.2.3. Limites

1.2.3.1. Matériels

Le microscope micro-onde commercial fonctionnait dans une plage de fréquences de 0,3 à 12 GHz, définie par la bande passante du VNA Agilent N5230A. Pour des applications nécessitant des fréquences plus élevées à proximité de la surface (effet de peau), une alternative a été développée sur la base de l'analyseur vectoriel VNA Copper Mountain R180-02 [34]. Au-delà d'une plus grande bande passante (0.3 à 20 GHz) ce second VNA se distingue par une vitesse d'acquisition supérieure, une amélioration de la stabilité et un meilleur facteur de qualité. Ce nouvel analyseur de réseau vectoriel VNA a permis l'apparition de nouveaux pics de résonance, facilitant une analyse volumique plus précise de la surface. Toutefois, en raison de son incompatibilité avec le système Agilent, il fonctionne de manière indépendante, excluant ainsi le mode imagerie et permettant uniquement le mode spectroscopie point par point. Pour contrer ces inconvénients, nous réalisons une calibration de la ligne de mesure.

Une autre limitation supplémentaire concerne la ligne de transmission reliant l'analyseur de réseau vectoriel VNA à la pointe qui comprend plusieurs composants, notamment des câbles coaxiaux RF (radiofréquences), un coupleur radiofréquence SMA/SMA (SubMiniature version A), un shunt d'adaptation 50 Ω et un résonateur comportant le levier AFM. Afin de faciliter le remplacement du levier AFM, la tête et une partie de la ligne micro-onde peuvent être démontées. Lors de chaque montage/démontage, la ligne micro-onde peut prendre des positions légèrement différentes, entraînant des variations potentielles du signal micro-onde. Pour contrer ces inconvénients, nous réalisons une calibration de la ligne de mesure.

Une limite supplémentaire de nature mécanique intervient lors de l'utilisation du mode point par point. Dans ce mode opératoire, l'échantillon est positionné sous la sonde AFM et est déplacé grâce à une platine motorisée.

Malgré la résolution nanométrique de la sonde, assurant une grande sensibilité, il n'est pas possible d'obtenir une mesure avec un pas inférieur à 3 μm sans risque de perdre en fiabilité, ce qui peut constituer une limitation pour certaines applications.

1.2.3.2. Environnement

Les micro-ondes réagissent fortement à leur environnement et sont sensibles à des facteurs tels que la température, l'humidité relative et les rayonnements électromagnétiques. Les fluctuations de température influent la conductivité électrique des matériaux, affectant ainsi les valeurs mesurées. L'humidité provoque la création d'un ménisque d'eau entre la surface de l'échantillon et la sonde AFM. Comme l'eau a une forte capacité d'absorption des micro-ondes, cela constitue un problème majeur. Cela se traduit par une atténuation notable du signal, atteignant parfois plusieurs dizaines de décibels lorsque l'humidité relative approche les 70% HR.

Afin de remédier à ces potentiels problèmes, la salle de travail est équipée d'un système de climatisation et d'un déshumidificateur d'air, visant à maintenir des conditions stables (température de 22°C et humidité relative inférieure à 30%RH).

Enfin, en ce qui concerne les rayonnements électromagnétiques environnants, il est nécessaire de limiter les perturbations pendant les mesures, notamment en évitant l'utilisation de téléphone portable à proximité.

1.3. Conclusion

Disponible jusqu'en 2019, le microscope micro-onde SMM commercialisé par Agilent, s'est positionné en tant qu'instrument de métrologie de pointe. Sa singularité résidait dans son couplage novateur entre les ondes micro-ondes et la microscopie à force atomique (AFM), permettant ainsi la caractérisation topographique des propriétés électriques des échantillons à une échelle nanométrique.

En l'absence d'évolution et l'arrêt de sa commercialisation et du support technique, nous avons été amenés à développer l'analyse spectroscopique et à faire évoluer l'analyseur de réseau vectoriel et le système d'acquisition et de traitement des données.

Malgré ces avancées, il convient de noter que la microscopie micro-onde n'était pas dépourvue de limitations. Ces contraintes pouvaient parfois limiter la portée ou la précision

I. Synthèse bibliographique

des observations. Cependant des moyens peuvent être mis en place afin de limiter les contraintes.

Sa résolution en champ proche permettait une analyse approfondie des propriétés des ondes micro-ondes, permettant ainsi de sonder le volume de la matière à différentes profondeurs grâce à l'effet de peau. Cette caractéristique, combinée à la résolution latérale intrinsèque de la microscopie à force atomique, ouvrait de nouvelles perspectives de recherche pour la caractérisation approfondie des matériaux.

2. Métallurgie et diffusion d'éléments légers

2.1. Les métaux de transitions

Les deux matériaux qui ont été sélectionnés pour notre étude sont le Titane et le Zirconium. Ce sont deux métaux appartenant au groupe IV du tableau périodique des éléments. Ce sont des métaux de transition.

2.1.1 Le titane

Le titane a été découvert en 1791 par William Gregor sous la forme d'un minéral FeTiO_3 . Il a été nommé titane en référence aux Titans de la mythologie grecque tout en ignorant ses propriétés physico-chimiques. Il se classe au quatrième rang des métaux les plus présents dans la croûte terrestre [35], [36]. Les principales propriétés du Titane sont regroupées dans le tableau suivant :

Propriétés	Grandeurs associées
Symbole chimique	Ti
Numéro atomique	22
Masse atomique (g.mol^{-1})	47.867
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1668
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	3287
Conductivité thermique à 25°C ($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	16.7
Dureté (kgf.mm^{-2})	60
Module de Young (GPa)	110
Allongement à la rupture A%	27
Coefficient de poisson ν	0.34
Limite d'élasticité à T ambiante (MPa)	270

Tableau 1 Principales propriétés du Titane à température ambiante

I. Synthèse bibliographique

Le titane dans sa forme pure présente deux structures cristallines : la phase α adopte une structure hexagonale compacte (HCP) à température ambiante tandis que la phase β présente une structure cubique centrée (CC) [37], présente à haute température. (Figure 12).

La transformation allotropique de la phase α vers la phase β se produit à une température de 882 °C et est appelée température de transus β : T_β [38]. La transformation allotropique du titane est de type martensitique.

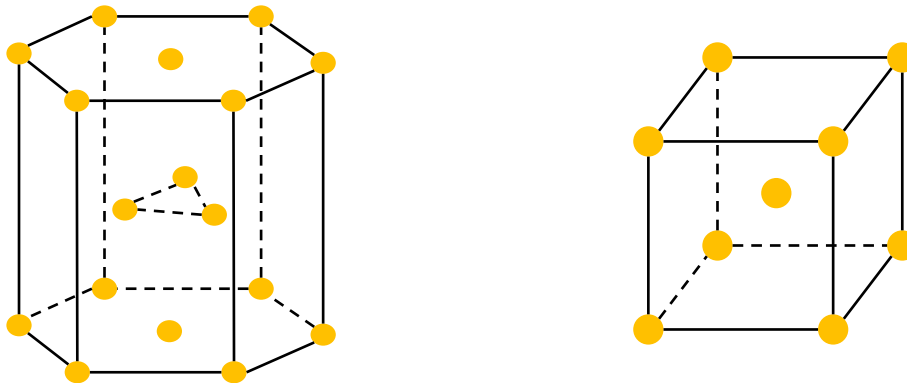


Figure 12 Représentation des structures hexagonale compacte de la phase α et cubique centrée de la phase β .

Les paramètres sont spécifiques pour chaque phase dans le Tableau 2 :

Phase	Fiche JCPDS	Paramètres de maille (nm)	Masse volumique (g/cm ³)
α	44-1294	a = 0,295 c = 0,468	4,84
β	44-1288	a = 0,331	4.25

Tableau 2 Paramètres des phases allotropiques du Ti

Les éléments d'addition présents dans le titane peuvent modifier les plages de stabilité des phases α et β , et peuvent être regroupés en quatre catégories :

- Les éléments alphaséens, tels que Al, C, O, N et B qui favorisent la stabilisation de la phase hexagonale α tout en augmentant la température de transus β .
- Les éléments bétagènes eutectoïdes, tels que Fe, Si, Mg et H, qui forment des précipités avec le titane.

I. Synthèse bibliographique

- Les éléments bétagènes isomorphes, tels que Mo, V, Nb, et Ta, qui sont solubles dans la phase β .
- Les éléments neutres, tels que Sn et Zr en substitution, qui peuvent contribuer à l'ancrage des dislocations et ainsi contribuer au durcissement du matériau.

Le titane, comme ses alliages, sont connus pour certaines de leurs caractéristiques comme leur très bonne tenue à la corrosion dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain (prothèse dentaire, osseuses et articulaires).

Bien que le titane pur possède des propriétés chimiques et mécaniques favorables, l'évolution vers des conditions plus exigeantes a conduit les industriels à concevoir des alliages plus avancés. Ces alliages ont principalement été élaborés pour renforcer les propriétés mécaniques, qu'il s'agisse d'applications à basse ou haute température.

Un des alliages de titane le plus utilisé dans l'industrie est le TA6V. Il est utilisé dans de nombreux secteurs industriels, notamment l'aéronautique, l'automobile, le biomédical et les équipements sportifs. Il contient environ 6% d'aluminium et 4% de vanadium avec quelques traces de carbone, de fer et d'azote. L'alliage TA6V correspond à ce que l'on nomme un alliage alpha-bêta. En effet, la présence d'aluminium permet de renforcer la phase alpha et de réduire la densité de l'alliage. La présence de vanadium stabilise la phase bêta (qui devient stable à basse température) et rend l'alliage plus ductile à chaud. Cela permet d'obtenir un métal avec une bonne réponse aux traitements thermiques, une bonne stabilité sous contraintes et une facilité à la mise en forme.

2.1.2. Le zirconium

Nous avons étudié dans le cadre de cette recherche un deuxième métal appartenant au groupe IV du tableau périodique des éléments : Le zirconium. Il est généralement utilisé dans le domaine nucléaire dans les gaines entourant le combustible nucléaire des réacteurs à eau pressurisée (PWR). Ses propriétés et ses comportements physico-chimique et mécanique ont fait l'objet de nombreuses études. Sa capacité à absorber l'oxygène est particulièrement utile dans notre perspective d'étudier la diffusion de l'oxygène. Les principales propriétés du Zr sont regroupées dans le Tableau 3 [39].

I. Synthèse bibliographique

Du point de vue de sa structure, le zirconium présente deux formes allotropiques à l'état solide, dont la stabilité est influencée par la température à laquelle il se trouve :

- La structure de la phase α est hexagonale compacte (HCP) et demeure stable à basse température (<860°C)
- La phase β adopte une structure cubique centrée (CC), stable à haute température (>860°C).

Propriétés	Grandeurs associées
Symbole chimique	Zr
Numéro atomique	40
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	91.2
Température de fusion (°C)	1854
Température d'ébullition (°C)	3600
Conductivité thermique à 25°C (W.m ⁻¹ K ⁻¹)	21.1
Dureté (HV)	140-160
Charge de rupture Rm à T ambiante (MPa)	300
Allongement à la rupture A%	35
Coefficient de poisson ν	0.3
Limite d'élasticité à T ambiante (MPa)	175

Tableau 3 Principales propriétés du Zirconium à température ambiante

Les paramètres de maille ainsi que les masses volumiques sont spécifiques à chaque phase. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau 4 :

Phase	Fiche JCPDS	Paramètres de maille (nm)	Masse volumique (g/cm ³)
α	05-665	a = 0.3232 c = 0.5147	6.506
β	34-657	a = 0.3609	6.046

Tableau 4 Paramètres des phases allotropiques du Zr pur

En fonction de la température, certaines propriétés mécaniques et thermiques vont évoluer. Par exemple, le module de Young E sera influencé par la température [40] :

$$E(T) = 96.6 [MPa] - T \times 0.0673 [MPa.\text{°C}^{-1}] \quad (36)$$

Avec T exprimé en °C et compris entre 22°C et 860°C

2.2. Solution solide

Une solution solide est le résultat de l'addition d'un ou de plusieurs éléments étrangers dans un métal pur.

Les atomes étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base :

- Soit en se substituant à ses atomes, on parle alors de solution solide de substitution,
- Soit en se plaçant aux interstices de son réseau, on parle alors de solution solide d'insertion. Seuls des atomes de faible diamètre, tel que C, N, O, H pourront conduire à ce type de solution solide.

Dans notre cas, lors de l'oxydation, une solution solide enrichie en oxygène va apparaître entre l'oxyde et le métal. En effet, l'oxygène va se placer dans les interstices du réseau du titane et du zirconium, ce qui va donner une solution solide d'insertion. Deux catégories de sites interstitiels sont présentes : les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

Chaque structure possède un nombre de sites par maille. Pour la structure cubique centrée il y a 12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques. De même pour la structure hexagonale compacte, 4 sites tétraédriques et 2 sites octaédriques par maille.

Le rayon R_i des sites interstitiels sans qu'il n'y ait déformation de la maille est dépendant du paramètre de la maille. Ce qui donne pour chaque site et chaque métal le Tableau 5 suivant [41], [42].

I. Synthèse bibliographique

	Ri (nm)	Ri (Titane)	Ri (Zirconium)
Structure cubique centrée β	Site tétraédrique $R_i = a \times \left(\frac{\sqrt{5}}{4} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \approx 0,126 \times a$	0.042 nm	0.046 nm
	Site octaédrique $R_i = a \times \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4} \right) \approx 0,067 \times a$	0.022 nm	0.024 nm
Structure Hexagonale compacte α	Site tétraédrique $R_i = a \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right) \approx 0,124 \times a$	0.037 nm	0.040
	Site octaédrique $R_i = a \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right) \approx 0,207 \times a$	0.061 nm	0.067

Tableau 5 Tableau récapitulatif des rayons en fonction des métaux et de la structure, avec a le paramètre de maille correspondant aux matériaux utilisés.

Par exemple, si nous considérons la taille des atomes d'oxygène O ou d'azote N, qui sont respectivement de 0.066 nm et 0.071 nm, ces derniers s'inséreront préférentiellement dans les sites octaédriques de la structure hexagonale mais plus difficilement dans les autres sites. C'est pourquoi ils ont une solubilité plus grande dans la phase hexagonale (environ 34 % at. pour l'oxygène et 23 % at. pour l'azote dans le titane) que dans la phase cubique (environ 5 % at. dans le titane). De plus, les structures vont être plus déformées par la présence d'azote que par la présence d'oxygène. Du fait de sa taille, l'azote va donc être plus fragilisant que l'oxygène pour le titane et le zirconium.

2.3. Oxydes et cinétique

2.3.1. Oxydations des métaux

Les métaux non nobles ont la prédisposition à regagner leur état naturel, c'est-à-dire à revenir à leur forme oxydée telle qu'elle existe dans le minerai. La vitesse de ce processus de retour dépend de la cinétique de la réaction d'oxydation, de la température, des caractéristiques

I. Synthèse bibliographique

physico-chimiques des produits résultant des réactions, ainsi que de l'état de surface du matériau.

Il est possible d'exprimer la réaction entre un métal M et l'oxygène présent dans l'air O_2 par l'équation chimique suivante [43]:



Malgré une loi décrivant une réaction chimique élémentaire, l'oxydation des alliages reste tributaire de nombreux facteurs, et les mécanismes d'oxydation peuvent s'avérer complexes [44],[45]. L'énergie libre associée à la formation d'un oxyde agit directement sur le processus d'oxydation. Pour que cet oxyde se forme, il est nécessaire que la pression d'oxygène pO_2 soit supérieure à la pression partielle de l'oxyde à l'état d'équilibre :

$$pO_2 \geq \exp \left\{ \frac{\Delta G^\circ(M_aO_b)}{RT} \right\} \quad (38)$$

Dans cette équation $\Delta G^\circ(M_aO_b)$ représente l'énergie libre engendrée par la réaction de l'oxyde.

Les diagrammes d'Ellingham/Richardson (Figure 13) [46], [47] présentent les énergies libres de formation des oxydes et les pressions partielles correspondantes, permettant ainsi d'obtenir des informations sur la plage de stabilité des oxydes à diverses températures et pressions partielles d'oxygène. Cependant, il est important de noter que les diagrammes d'Ellingham/Richardson ne fournissent pas d'indication sur les cinétiques d'oxydation.

I. Synthèse bibliographique

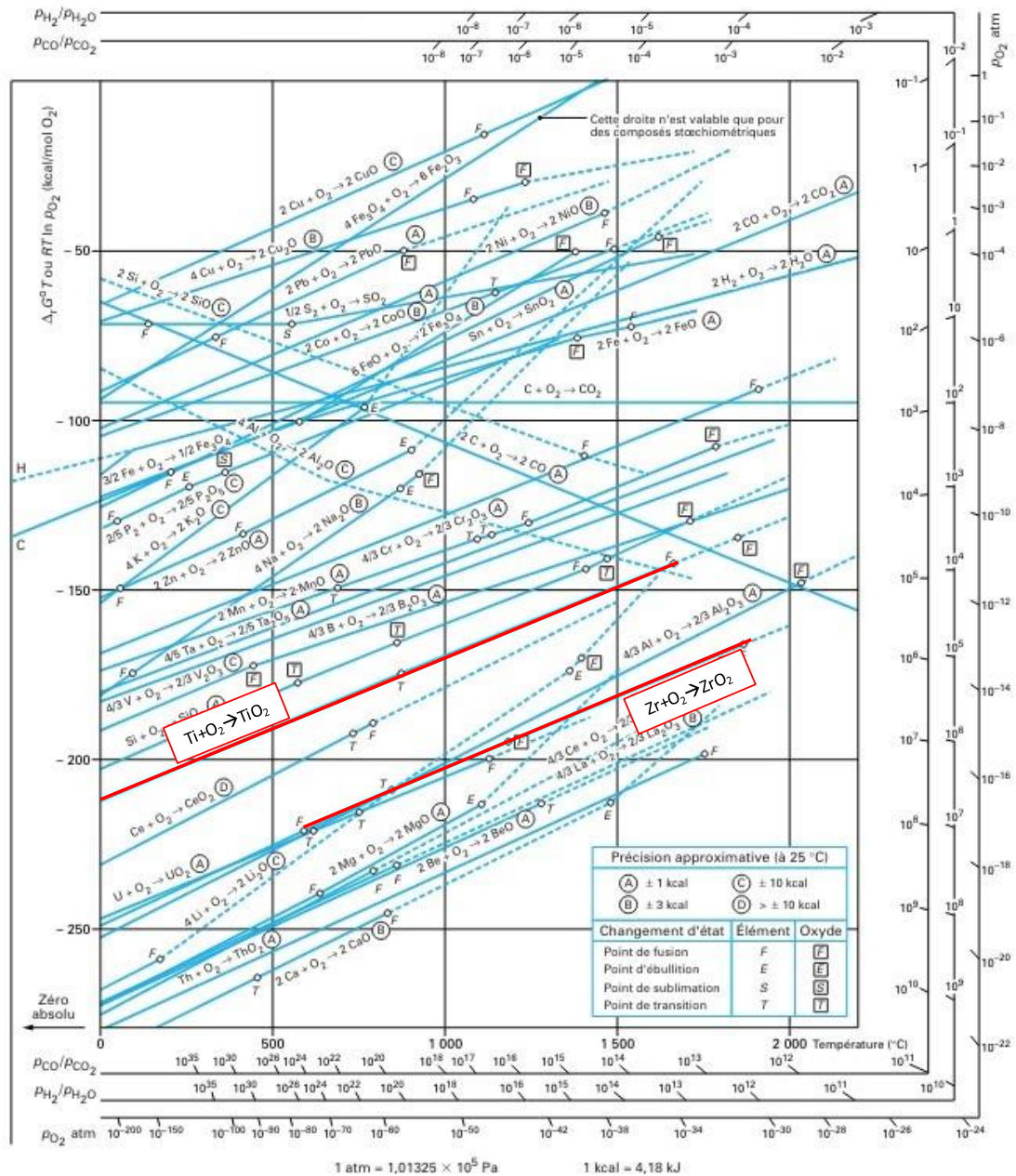


Figure 13 Diagramme d'Ellingham [43].

Dans le cas du Ti et du Zr, les pressions partielles sont extrêmement faibles, c'est pourquoi ces métaux sont toujours recouverts d'une couche d'oxyde dit natif. C'est une couche de passivation qui ralentit à l'extrême l'oxydation à basse température. En revanche, plus la température augmente, plus la cinétique d'oxydation est élevée.

2.3.2. Mécanismes des croissances de l'oxyde sur les métaux de l'études

La Figure 14 représente la formation de la couche d'oxyde qui dans le cas du titane et du zirconium est quasi-instantanée. Ensuite, Lorsqu'une couche d'oxyde se forme sur un métal, les mécanismes de croissance peuvent varier Figure 15.

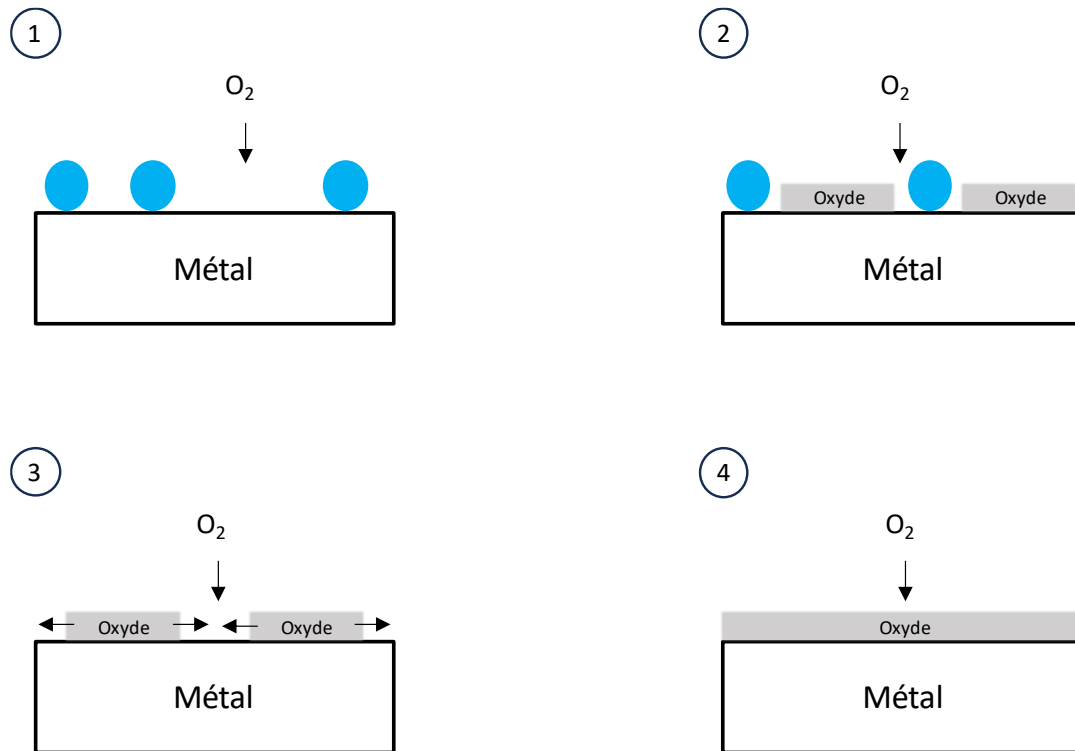


Figure 14 Représentation schématique de la formation de la couche d'oxyde.

L'oxydation d'un métal s'effectue en plusieurs étapes :

- Initialement, les molécules de dioxygène s'attachent à la surface du métal, puis elles se séparent en atomes et les premiers noyaux d'oxyde prennent forme (Nucléation de l'oxyde) (Figure 14).
- Ces noyaux grandissent de manière bidimensionnelle, ce qui entraîne la couverture complète de la surface métallique (Figure 14).
- Une fois qu'une couche d'oxyde continue est formée, son développement ne peut se faire que par la diffusion de particules ioniques dans la phase solide, soit à l'intérieur du réseau de l'oxyde, soit le long des interfaces entre les grains (Figure 15).

I. Synthèse bibliographique

Pour les cas du Ti et du Zr, les deux premières étapes sont très rapides, ce qui amène à la passivation du métal.

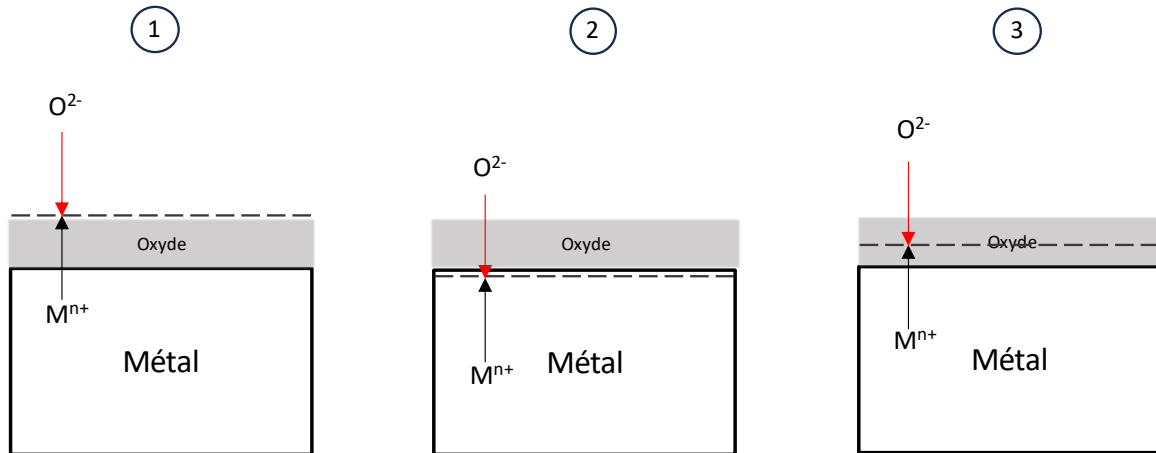


Figure 15 Illustration schématique de la croissance d'oxyde sur un métal 1 : par diffusion cationique, 2 : par diffusion anionique, 3 : par diffusion mixte.

Il existe trois situations permettant la croissance de la couche d'oxyde :

- La diffusion anionique. La migration des anions d'oxygène vers l'interface métal/oxyde entraîne une croissance de la couche d'oxyde au niveau de cette interface.
- La diffusion cationique. La croissance de la couche se produit à l'interface oxyde/gaz grâce à la diffusion des cations métalliques à travers la couche vers la surface.
- La diffusion mixte. La croissance de l'oxyde se fait au sein de l'oxyde lui-même grâce aux flux simultanés anionique et cationique

L'évaluation de la compatibilité entre le métal et la couche d'oxyde tient compte de divers paramètres :

- La différence de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde et le métal ce qui entrainera une adhérence plus ou moins grande de la couche d'oxyde, surtout lors de changements de température.
- La différence de volume molaire entre l'oxyde et le métal, appelé coefficient de Pilling-Bedworth (R_{pb}) [48] :

$$R_{pb} = \frac{V_{Ox}}{a * V_M} \quad (39)$$

I. Synthèse bibliographique

Avec V_{Ox} le volume molaire de l'oxyde ($m^3.mol^{-1}$), V_M le volume molaire du métal ($m^3.mol^{-1}$) et a le coefficient stœchiométrique du métal.

Si $R_{pb} < 1$ la couche d'oxyde n'est pas couvrante et poreuse [43] alors que si $R_{pb} \geq 1$ la couche sera compacte et pourra assurer une bonne protection [49]. En revanche, si $R_{pb} \gg 1$ la couche d'oxyde aura tendance à se fissurer, à s'écailler à cause de contraintes trop importantes [50].

Il est essentiel d'étudier ces cinétiques afin de comprendre les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde. Diverses lois décrivent ces cinétiques en fonction de la température, de la pression en oxygène et de la durée de la réaction. Les lois les plus couramment utilisées pour décrire les oxydations des métaux, sont illustrées sur la Figure 16 [51]. Il s'agit des lois logarithmique, parabolique et linéaire [46], [47], [48], [49], [51], :

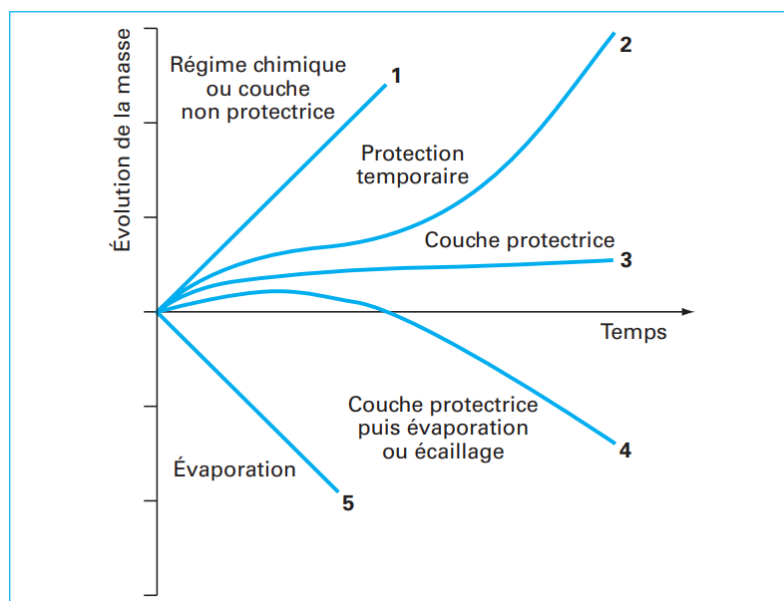


Figure 16 Représentation des lois cinétiques observables lors de la corrosion à haute température [51].

I. Synthèse bibliographique

Loi parabolique (courbe 3 Figure 16) : La loi parabolique est appliquée à de nombreux métaux, caractérisés par une réaction qui démarre rapidement puis ralentit au fil du temps. L'équation associée est :

$$x^2 = k_p \cdot t + C \quad (40)$$

x représente l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi que la quantité d'oxygène dissous par unité de surface, t est le temps d'oxydation, k_p représente la constante parabolique d'oxydation et C une constante.

Ce type de cinétique d'oxydation est, par exemple, observée sur l'alliage Ti-6Al-4V pour des températures comprises entre 300 °C et 400 °C [52].

Loi linéaire (courbe 1 et 5 Figure 16) : La cinétique linéaire d'oxydation est exprimée selon la loi suivante :

$$x = k_l \cdot t + C \quad (41)$$

Dans l'équation, k_l symbolise la constante linéaire d'oxydation et C représente une constante.

La cinétique linéaire se caractérise par une oxydation constante du matériau, ce qui diffère de la loi précédente. Cette loi est utilisée lorsqu'un écaillage récurrent de la couche d'oxyde est observé.

En revanche, la courbe 5 représente une cinétique linéaire décroissante, mettant en évidence une diminution constante de la masse, résultant de la volatilisation d'un composé gazeux.

Loi logarithmique :

$$x = k_{log} \log(t + t_0) + C \quad (42)$$

k_{log} correspond à la constante logarithmique d'oxydation et C est une constante.

Cette cinétique d'oxydation est observée sur l'alliage Ti-6Al-4V pour des températures situées entre 300 °C et 400 °C [53].

La courbe 2 et la courbe 4 présentent un changement de régime cinétique. Après une phase initiale de type parabolique, résultant de la croissance lente d'une couche protectrice, les deux courbes évoluent vers des régimes linéaires plus rapides. Dans le cas de la courbe 2, à la suite de cette transition cinétique, la couche devient poreuse en raison de la formation d'oxydes

non protecteurs. En revanche, le régime de la courbe 4 devient décroissant, ce qui indique la prédominance d'un phénomène de volatilisation ou d'écaillage.

Dans de nombreux cas, les courbes décrivant l'évolution de gain de masse au fil du temps peuvent être caractérisées par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k_n \times t \quad (43)$$

Δm est le gain en masse en mg, S la surface de l'échantillon en cm^2 , t le temps d'oxydation en seconde et k_n la constante d'oxydation (en $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) et n décrit la nature de la cinétique d'oxydation ($n=1$ pour une cinétique linéaire, $n=2$ pour parabolique).

La variation de la constante k_n en fonction de la température peut souvent être représentée par une loi d'Arrhenius :

$$k = k_0 \times e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (44)$$

Avec Ea l'énergie d'activation et k_0 un facteur pré exponentiel.

2.4. Diffusion

2.4.1. Généralités sur les mécanismes de diffusion

Le déplacement des atomes dans un monocristal se produit à travers deux mécanismes de diffusion distincts, à savoir le mécanisme lacunaire et le mécanisme interstitiel [54], [55].

La diffusion lacunaire se caractérise par le déplacement d'un atome vers un site vacant adjacent, alors que la diffusion interstitielle se caractérise par le déplacement d'un atome à travers les sites interstitiels adjacents de la structure cristalline. La diffusion interstitielle est généralement observée pour des atomes de faibles rayons atomiques, tels que l'oxygène. Dans un polycristal, les atomes peuvent également diffuser le long des joints de grains et des dislocations. Ce type de diffusion a souvent une énergie d'activation plus faible que celle des deux mécanismes précédents.

En considérant un système unidirectionnel avec un gradient de concentration dC/dx , un flux d'atomes s'établit dans la direction x , décrit par la première loi de Fick, [44], [45] :

$$j = -D \frac{dC}{dx} \quad (45)$$

Où D est le coefficient de diffusion en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et C la concentration de l'espèce considérée.

En régime permanent, lorsque le gradient de concentration évolue dans le temps, nous devons utiliser la seconde loi de Fick [44], [45] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (46)$$

Dans le cas où le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration, l'équation se simplifie sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (47)$$

Pour la diffusion dans une solide semi-infini avec une concentration de surface constante C_s , la résolution de cette équation prend la forme de :

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (48)$$

Où C_x représente la concentration de l'espèce qui diffuse pour une distance x après un temps t . Le terme C_0 correspond à la concentration initiale de l'espèce au cœur du solide. La fonction $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur.

Le coefficient de diffusion D exprime la cinétique de diffusion de l'espèce diffusante et varie en fonction de la température. Cette dépendance est souvent décrite par une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (49)$$

Où D_0 est un facteur pré-exponentiel, Q est l'énergie d'activation, généralement exprimé en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, R est la constante des gaz parfaits et T est la température en Kelvin. En traçant les valeurs de D en fonction de $1/T$, une estimation de l'énergie d'activation pour la diffusion peut alors être calculée par la pente donnée par $-Q/R$.

La longueur de diffusion comprend toute la zone où la concentration en oxygène est supérieure à 0.1% at.. En effet, c'est à partir de cette valeur qu'il y a des risques de fragilisation. La longueur de la zone de diffusion est évaluée par la relation :

$$L_{diff} = 4 \times \sqrt{Dt} \quad (50)$$

2.4.2. Diffusion de l'oxygène dans les métaux de l'étude

La diffusion de l'oxygène a un rôle important dans la prise de masse totale lors de l'oxydation à haute température. A l'intérieur du matériau, deux mécanismes de diffusion peuvent être activés de manière préférentielle : la diffusion "en volume" (généralement pour des températures supérieures à 600°C) et/ou la diffusion "aux joints de grains" (à des températures inférieures à 600 °C) [56].

La diffusion "en volume" implique la migration de l'oxygène à travers les interstices du réseau cristallin du métal.

L'importante solubilité de l'oxygène dans la phase α conduit à une forte concentration sous la couche d'oxyde appelée zone enrichie en oxygène dans le métal (ODZ pour Oxygen Diffusion Zone) [57]. L'ODZ peut être matérialisée par un contraste observable en microscopie optique [58]. Cependant, des recherches [59], [60] ont révélé que l'épaisseur mesurée ne correspond pas précisément à l'épaisseur de l'ODZ et tend à sous-estimer l'épaisseur de la zone enrichie en oxygène. L'ODZ amène également à un durcissement important de la structure. Cela est dû à l'insertion des atomes d'oxygène dans la maille α . Ce qui conduit à une distorsion du cristal avec une modification des paramètres de maille [61].

Le modèle de Wagner [62] appliqué à l'oxydation anionique (schématisé dans la Figure 17) explique la formation conjointe de la couche d'oxyde et de l'ODZ. Au niveau de la frontière entre le métal et l'oxyde, le métal présente une concentration maximale de solubilité C_{sol} en oxygène, puis présente un gradient de concentration le long de l'ODZ avant de retourner à la concentration initiale de C_0 . Il est important de noter que la solubilité maximale de l'oxygène est de 30% at. dans la phase α [63], [64]. Elle chute à 4% atomique dans la phase β (cubique centrée) [64].

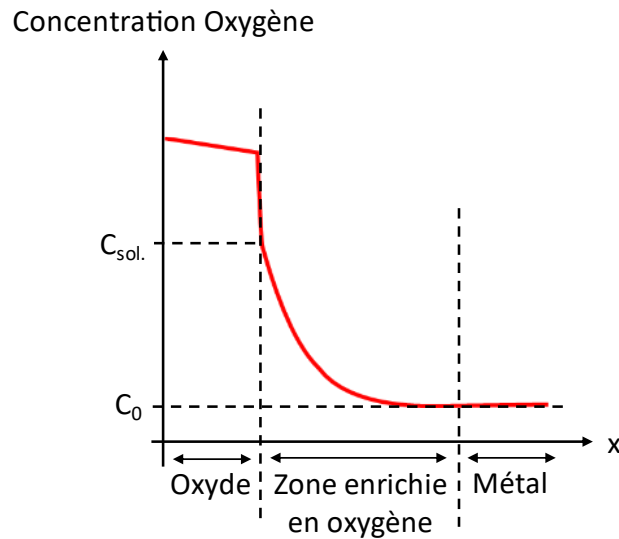


Figure 17 Illustration du profil de concentration en oxygène sur une section d'un échantillon oxydé conformément au modèle de Wagner [62].

Plusieurs recherches se sont concentrées sur l'établissement du coefficient de diffusion, que ce soit dans le contexte d'une diffusion aux joints de grains ou d'une diffusion en volume [64], [65], [66], [67], [68], [69], [70], [71], [72].

Une synthèse de valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium a été effectuée par Ritchie et al. [56] et est présentée dans la Figure 18. La figure 18a représente l'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en volume et aux joints de grain alors que la figure 18b ne prend en compte que le volume.

Une synthèse pour le titane a également été réalisée par Nakajima et Koiwa [70] qui est représentée dans la Figure 19. Cette synthèse a été faite dans la phase alpha et beta du Titane avec une étude du coefficient de diffusion en volume.

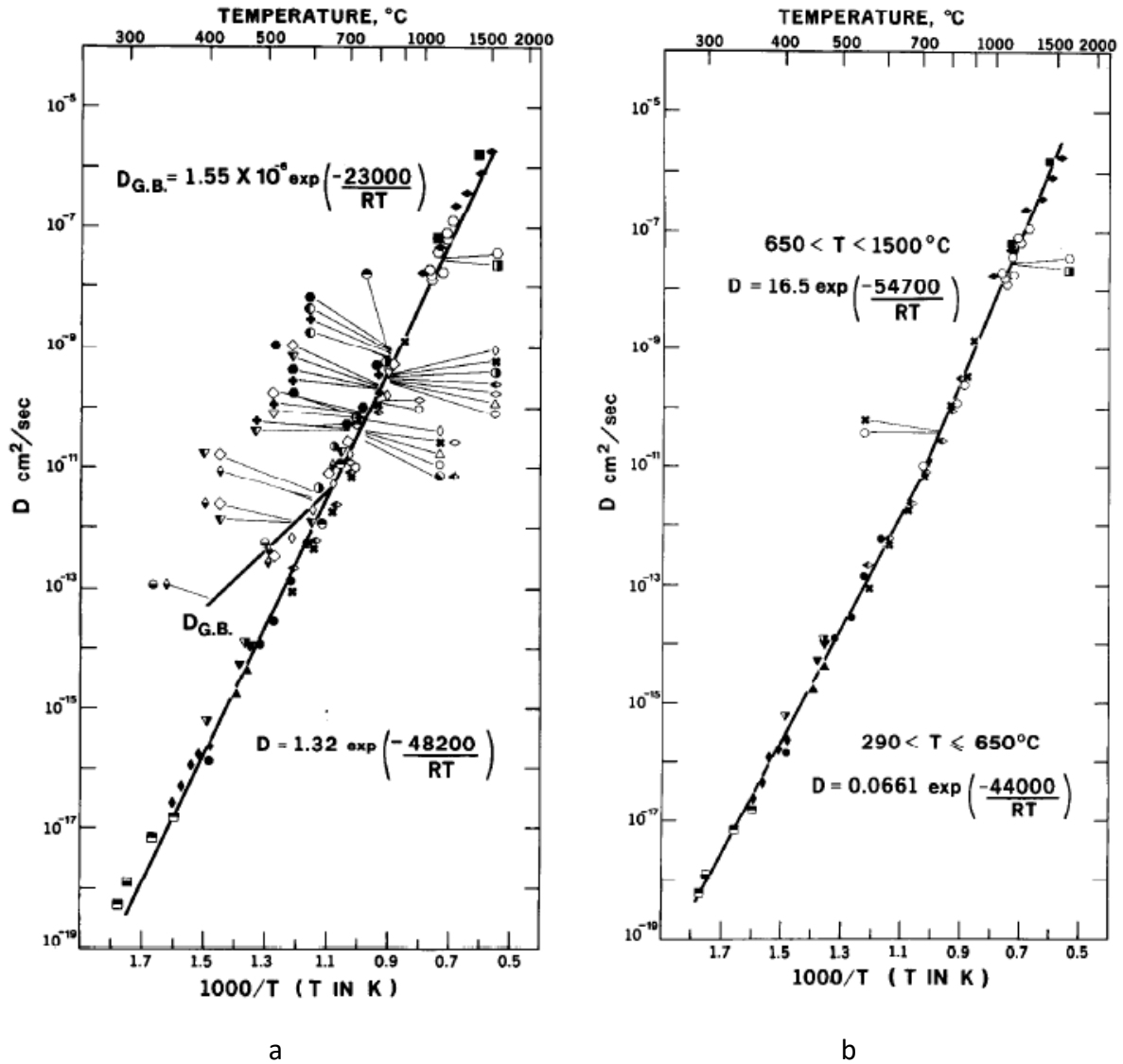


Figure 18 Evolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de la température a/ coefficient prenant en compte le volume et les joints de grain b/ coefficient de diffusion dans le volume [56].

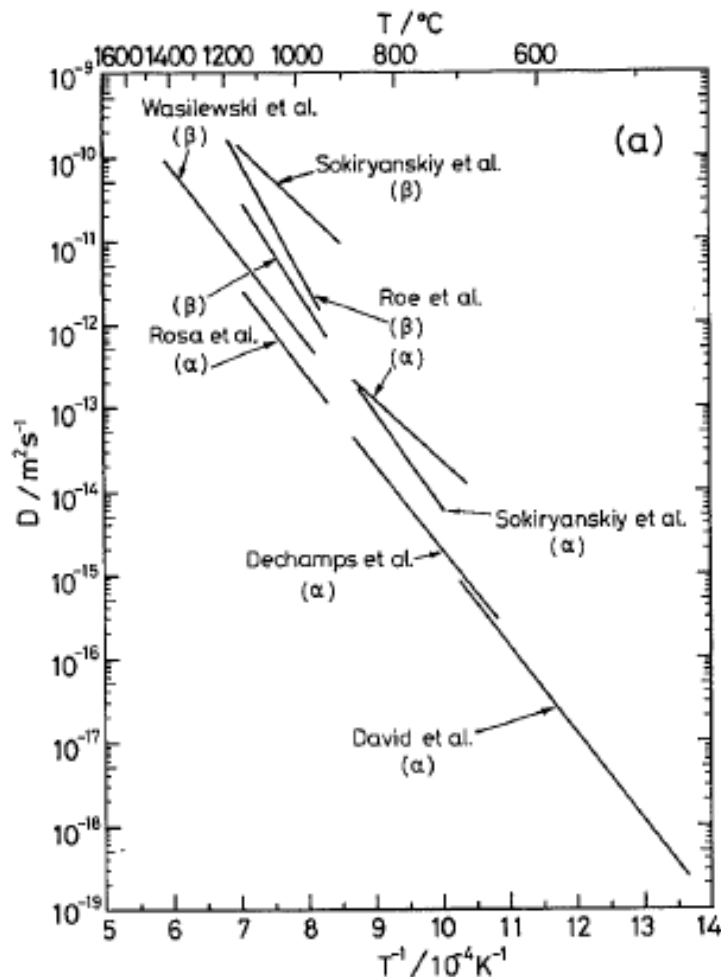


Figure 19 Coefficient de diffusion dans la phase alpha et beta du Ti selon la température [70].

2.4.3. Méthodes de mesures des coefficients de diffusion de l'oxygène

Diverses techniques sont employées dans la littérature pour déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les métaux composés principalement de la phase α . Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, nous retrouvons la microdureté, la métallographie (mesure de l'épaisseur de la couche α) et la mesure des profils de concentration en oxygène [73], [74], [75], [76], [77].

La méthode métallographique est une technique de préparation et d'analyse utilisée pour examiner la microstructure d'un matériau métallique. La métallographie nécessite la mesure des différentes épaisseurs de la couche alpha. Elle présente une imprécision car elle ne prend pas en compte l'intégralité de la zone de diffusion de l'oxygène. L'insertion de l'oxygène dans

la phase α provoque une modification de la dureté du matériau. Un profil de microdureté permet de repérer l'épaisseur affectée par l'enrichissement en oxygène, facilitant ainsi la mesure du coefficient de diffusion.

L'analyse des profils de concentration en oxygène par spectroscopie EDS (Spectroscopie à Dispersion d'Énergie) ou par spectroscopie AES (Spectroscopie électronique Auger) reste la méthode la plus directe, fournissant directement le taux d'oxygène et permettant ainsi de quantifier les profils de diffusion. La littérature offre la possibilité d'accéder à un état de l'art synthétisant les valeurs des coefficients de diffusions pour les métaux de transitions, tels que le titane [74], [78] et le zirconium [56].

2.5. Conséquences de la présence d'une zone enrichie en oxygène sur les propriétés mécaniques

L'oxygène peut être intégré en tant qu'élément mineur d'alliage pour améliorer la résistance mécanique au détriment de la ductilité. En revanche, une zone enrichie en oxygène à des taux importants est reconnue comme étant une zone "néfaste" pour les composants en raison de sa très faible ductilité. Lors de sollicitations mécaniques, cette couche enrichie en oxygène est propice à la formation de fissures intergranulaires et transgranulaires [79]. La zone enrichie présente un gradient de propriétés mécaniques induit par la diffusion de l'oxygène. Liu et al. [73] ont effectué une revue sur le sujet dans le titane.

La diffusion de l'oxygène dans la zone enrichie induit des modifications notables :

- Elle influe sur le paramètre de maille de la phase alpha [2], [80], entraînant une augmentation du volume de la maille et une importante augmentation de l'axe c par rapport à l'axe a (facteur 2) [38]. Cette variation accroît l'anisotropie mécanique du module de Young de l'alliage.
- Elle impacte la dureté [81], [82]. Des essais de dureté réalisés sur des alliages de titane α présentant différents teneurs en oxygène ont permis d'établir une corrélation entre la dureté (H) et la racine carrée de la teneur en oxygène selon l'équation :

$$H = H_0 + b[C]^{1/2} \quad (51)$$

H est la dureté pour une teneur en oxygène [C], H_0 représente la dureté de l'échantillon sans oxygène et b correspond à une constante dépendante du matériau.

- Elle influence les propriétés de traction en provoquant une importante baisse de la ductilité et une hausse de la limite d'élasticité [83]. Lee et al. [84] ont défini la relation entre le pourcentage équivalent en oxygène C et le module de Young pour l'alliage TA6V :

$$E(GPa) = E_0 + 13.5 \times C \quad (52)$$

E_0 étant le module de Young du matériau à une teneur nulle en oxygène et C la concentration en oxygène (5 pour 5%).

Plus récemment, des chercheurs ont montré que le module de Young et la dureté était également relié à la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène [85], [86], [87].

- Elle impacte la fatigue et le fluage. Plusieurs études ont démontré que la zone enrichie en oxygène conduit à une réduction de la durée de vie en fatigue des alliages de titane [79], [83], [88], [89], [90]. Gaddam et al. [88] ont souligné que les propriétés fragiles de la zone enrichie en oxygène sont des points d'initiation de fissures pouvant réduire la durée de vie en fatigue (jusqu'à plus de 50%) pour l'alliage Ti-6242.

2.6. Conclusion

Il a été présenté dans cette deuxième partie bibliographique une introduction sur les métaux de transition étudiée dans ce travail de recherche. Les phénomènes d'oxydation ont été abordés afin de mettre en avant le rôle de la diffusion de l'oxygène qui sera, par la suite étudiée. Pour les deux matériaux choisis dans cette étude, le titane et le zirconium, nous allons nous attacher à caractériser la zone enrichie en oxygène avec différentes techniques.

3. Synthèse

Bien qu'il existe une multitude de techniques de caractérisation pour l'étude non destructive du volume des matériaux, la plupart des techniques n'offrent pas une résolution suffisante pour permettre la détection à l'échelle nanométrique.

Les techniques conventionnelles offrant une grande sensibilité et une grande résolution spatiale ne permettent pas d'accéder aux informations sur la subsurface ou consistent en une analyse destructive de l'échantillon.

L'objectif de ce travail était d'assurer la continuité de l'analyse non destructive pour atteindre une résolution à l'échelle nanométrique afin de comprendre la propagation de l'oxygène dans les métaux.

Nous visons à développer une technique de détection avec une résolution à l'échelle nanométrique pour caractériser la zone enrichie en oxygène dans des échantillons métalliques. Afin de valider cette technique, il sera nécessaire de comparer les résultats à des techniques comme la nanoindentation et la NRA (Nuclear Reaction Analysis).

Les matériaux et méthodes employées vont être détaillés dans le chapitre suivant.

Dans ce travail, nous nous concentrerons sur la caractérisation par Scanning Microwave Microscopy d'échantillons de titane oxydés (Chapitre 3) et de zirconium (Chapitre 4) oxydés, présentant donc une solution solide enrichie en oxygène. Afin de valider nos résultats, les mesures par microscopie micro-onde seront comparées.

Chapitre II

Matériaux et Techniques expérimentales

II. Matériaux et Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, la présentation des matériaux de notre étude fait l'objet de la première partie.

La deuxième partie est consacrée à la préparation d'échantillon et aux essais d'oxydation. Les moyens utilisés pour la caractérisation sont détaillés dans la dernière partie.

1. Matériaux

Dans le cadre des travaux de thèse, deux grandes familles de métaux ont été étudiées.

La première famille est le titane et ses alliages. La famille des titanés est utilisée majoritairement dans le secteur de l'industrie aéronautique. Le titane commercialement pur de grade 2 est un titane de structure α . L'alliage de titane étudié est l'alliage Ti-6Al-4V (ou titane de grade 5 – ASTM B265). C'est un alliage avec une structure $\alpha+\beta$.

Le deuxième métal retenu pour nos recherches est le Zirconium pur. Il est majoritairement utilisé dans le milieu de l'industrie du nucléaire.

Il est important de débiter cette partie en présentant brièvement une comparaison des caractéristiques des matériaux employés dans cette recherche. Le Tableau 6 présente les propriétés importantes dans cette étude pour les trois matériaux utilisés : le titane « pur » (alliage α), l'alliage TA6V (alliage $\alpha+\beta$) et le zirconium « pur ».

	Ti pur	TA6V	Zr pur
Module de Young à 20°C (GPa)	100-110	110-120	90
Coefficient de poisson	0.35	0.31	0.38
Conductivité électrique (S.m ⁻¹)	2.34.10 ⁶	5.95.10 ⁵	2.27.10 ⁶
Perméabilité magnétique relative	1.00005	1.0001	1

Tableau 6 Principales propriétés des métaux utilisés dans cette étude.

1.1. Titane

Le titane a été commandé auprès du fournisseur GOODFELLOW. Nous avons choisi des feuilles de 2 mm d'épaisseur. Le fournisseur spécifie que la feuille a été laminée à froid puis recuite. Les données fournisseurs annoncent une pureté de 99,6%.

Les principaux éléments d'impureté sont : Mn, Cr, Al, Ni, V, Fe et C (< 500 ppm).

Un alliage de titane a également été étudié : l'alliage de titane Ti-6Al-4V (ou titane de grade 5 – ASTM B265). L'alliage nous a été gracieusement donné par Airbus Industries. Il a également été choisi sous forme de feuille de 2 mm d'épaisseur. Pour des raisons évidentes de confidentialité, ils ne nous donnent pas leur fournisseur.

De manière générale le TA6V est composé (en %massique) de : 5.5-6.75% Al, 3.5-4.5% V, Fe 0.4%, O 0.2%, Ti bal.

1.2. Zirconium

Le zirconium a été commandé sous forme de feuille de 100 x 100 x 2 mm auprès du fournisseur Goodfellow. La matière première est d'abord laminée pour obtenir le zirconium sous forme de feuille, ensuite le zirconium est recuit. Le taux de pureté annoncé par Goodfellow est de 99.2%. Les principales impuretés sont : Hf, O, C, Fe, Cr et N [91].

2. Préparations et essais d'oxydation

Dans cette partie, nous allons aborder dans un premier temps la préparation des échantillons avant les essais d'oxydation. La préparation des échantillons pour la caractérisation sera abordée dans la seconde partie.

2.1. Préparation des échantillons oxydation

Dans le cadre de l'étude sur la diffusion de l'oxygène, les échantillons devant subir une oxydation à haute température ont été découpés à l'aide d'une tronçonneuse Mecatome T201A.

La zone affectée par la découpe a été ensuite polie à l'aide d'une polisseuse Saphir 520, utilisant du papier SiC lubrifié à l'eau jusqu'au grade 600, afin d'atteindre une rugosité de surface similaire à celle de l'état industriel. Ensuite, les échantillons ont été nettoyés dans un bain à ultrasons en présence d'éthanol pour éliminer toute contamination de surface.

2.2. Traitements thermiques d'oxydation

Les traitements thermiques ont principalement servi à forcer la diffusion de l'oxygène dans les échantillons afin d'étudier le gradient de concentration d'oxygène en solution solide dans le métal.

L'oxydation peut être fait soit dans un four à moufle soit par analyse thermogravimétrique.

Dans le cas d'un four à moufle, l'oxydation se fait sous atmosphère ambiante en utilisant un four Lenton 1600. Le refroidissement des échantillons se fait le plus régulièrement four coupé (refroidissement lent) ou hors du four (refroidissement rapide).

L'analyse Thermo Gravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lors de son exposition à des températures élevées. Pour cela, Une thermobalance Themys (SETARAM / KEP Technologies) a été utilisée. Elle est équipée de deux thermocouples pour surveiller la température à la fois dans le four et sur l'échantillon. L'échantillon est suspendu par un fil de platine à l'intérieur de la thermobalance.

II. Matériaux et Techniques expérimentales

L'oxydation se produit dans le four grâce à un flux continu de gaz oxydant paramétrable. Pour le refroidissement, un système en circuit fermé de la marque JULABO est utilisé.

2.3. Préparation après oxydation pour la caractérisation

Avant toute préparation de l'échantillon, une prise de masse a été effectuée. Afin de protéger la couche d'un éventuel écaillage, d'abord un dépôt d'or a été réalisé sur les différentes faces de l'échantillon pour rendre la surface conductrice puis un deuxième dépôt a été effectué par électrolyse du cuivre en plongeant les échantillons dans une solution aqueuse de CuSO_4 et H_2SO_4 sous un courant de 0.35 mA/cm^2 (environ 30 minutes). Afin, d'observer le gradient de concentration d'oxygène en solution solide dans le métal, des coupes transverses ont été préparées : les échantillons ont été découpés en deux moitiés à l'aide d'une tronçonneuse Mecatome T201A puis enrobés en coupe transverse dans une résine à froid conductrice, comme le montre la Figure 20.

La caractérisation de l'échantillon nécessite une préparation métallographique. Cette procédure implique le polissage des échantillons jusqu'à obtenir une surface miroir à l'aide d'une polisseuse (Saphir 520).



Figure 20 Echantillon dans une résine conductrice.

Le polissage a été réalisé avec du papier SiC lubrifié à l'eau, allant du grade 800 au grade 2400. Ensuite, Les échantillons ont été polis à l'aide de disques en feutre lubrifiés avec une solution

II. Matériaux et Techniques expérimentales

diluée d'eau et de suspension diamantée (9 μm , 3 μm , 1 μm puis 0.03 μm). Différents disques en feutre ont été utilisés pour chaque solution afin d'éviter toute contamination.

Entre chaque changement de disque de polissage, la tête de la polisseuse ainsi que l'échantillon ont été rincés pour éliminer tout résidu du polissage précédent.

Pour s'assurer d'obtenir un polissage miroir optimal, les échantillons ont été placés sur une polisseuse vibrante VibroMet2 de Buehler. Cette polisseuse est équipée d'un disque en feutre lubrifié avec une solution d'OPS (suspension à la silice colloïdale) et d'eau distillée (10 micropipettes de solution + 1/2mm d'eau sur le plateau). Les échantillons ont été positionnés sur la polisseuse vibrante avec la solution pendant une période allant de 2 à 6 heures, en fonction de la qualité initiale du polissage.

La phase finale du processus de polissage consiste au nettoyage de l'échantillon, car la solution d'OPS peut laisser des résidus de silice colloïdale cristallisée. Cette opération se déroule en deux étapes : la première consiste à nettoyer la polisseuse vibrante, puis l'échantillon est replacé à l'intérieur avec uniquement de l'eau distillée pendant une période variant de 30 minutes à 1 heure.

Après avoir fini le polissage des échantillons, il se peut que la hauteur de la résine soit trop grande, entraînant parfois des faces non parfaitement parallèles. Pour résoudre ce problème, les résines sont déposées à l'atelier mécanique du laboratoire. A l'aide d'un tour à métaux, le réajustement de la longueur est effectué, ainsi que l'alignement des faces pour garantir un parallélisme. Pour finir, l'échantillon a été nettoyé aux ultrasons.

3. Méthodes de caractérisation

3.1. Microscopie à balayage SEM

La microscopie électronique à balayage (SEM – Scanning Electron Microscopy) repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons primaires et l'échantillon, appelée interaction rayonnement-matière. Les informations sont obtenues grâce à la collecte des électrons :

- Secondaires, émis par la surface de l'échantillon, permet d'identifier le contraste topographique (détecteur SE).
- Rétrodiffusés (Back-Scattered Electrons) génère une image caractérisée par un contraste chimique représentatif de la composition (détecteur BSE).

L'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie, EDS (ou EDX), se base sur la détection des émissions de photons X résultant de la désexcitation d'un électron, passant d'une couche électronique de haute énergie à une de plus basse énergie. Ce processus exploite le phénomène de fluorescence X, mais à une échelle locale. Cette technique, principalement qualitative, donne également accès à des informations quantitatives. L'interaction électron-matière se produit dans un volume délimité par ce qu'on appelle la « poire d'interaction » du faisceau d'électrons incident avec la matière, et cette zone est relativement importante, de l'ordre de quelques micromètres cubes.

L'efficacité de cette méthode dépend principalement de la densité électronique de l'atome. Plus le numéro atomique Z est élevé, plus la précision augmente. En fonction de la valeur énergétique, cette méthode permet d'identifier les éléments responsables de l'émission de rayonnement X.

Pour l'étude de la diffusion de l'oxygène, l'analyse EDS seule n'est pas suffisamment précise en raison de la faible valeur du numéro atomique de cet élément. Des analyses complémentaires plus spécifiques, telles que celle réalisées par faisceaux d'ions légers par microsonde nucléaire (décrites ultérieurement dans ce chapitre), seront nécessaires pour établir avec précision les distributions d'oxygène.

Les observations en microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy - SEM) ont été réalisées à l'aide d'un SEM Hitachi SU 8230 équipé d'un spectromètre EDS. Cet équipement a permis l'observation du gradient d'oxygène mais aussi de quantifier ce gradient.

3.2. Microscopie micro-onde SMM

Le microscope micro-onde (SMM – Scanning Microwave Microscopy) utilisée est la combinaison d'un microscope AFM 5600LS (Agilent technologies) et d'un analyseur de réseau vectoriel micro-onde (VNA N5230A, Agilent technologies).

La microscopie micro-onde permet l'acquisition simultanée de 3 grandeurs : la topographie de surface, le signal de phase et le signal d'amplitude du coefficient de réflexion Γ_L .

Si l'on reprend l'équation (32) du premier chapitre il est possible de remonter à l'amplitude et à la phase de Γ_L :

$$\Gamma_L = \Gamma_r + i\Gamma_i = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0} \quad (53)$$

Avec Z_0 impédance normalisée dans l'industrie à 50 Ω et Z_L l'impédance de l'échantillon.

L'impédance d'un échantillon peut être exprimée $Z_L = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}$ avec $\varepsilon = 1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}$ [6]

$$Z_L = \sqrt{\frac{\mu}{1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}}} \quad (54)$$

En remplaçant Z_L dans Γ_L (le développement est disponible en Annexe 1) on obtient :

$$\Gamma_L = \frac{\mu - Z_0^2 - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2 - i\frac{\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{\omega\varepsilon_0}}{(\sqrt{\mu} + Z_0)^2 + \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2} \quad (55)$$

Γ_L peut également s'écrire sous la forme $\Gamma_L = |\Gamma_L|e^{-i\varphi}$

φ est la phase mesurée et $|\Gamma_L|$ correspond au module de l'amplitude de la variation du coefficient de réflexion.

$$|\Gamma_L| = \sqrt{\frac{\left(\mu - Z_0^2 - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{-\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{\omega\varepsilon_0}\right)^2}{\left((\sqrt{\mu} + Z_0)^2 + \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2\right)^2}} \quad (56)$$

et

$$\varphi = \arctan \left(\frac{-\frac{\sigma Z_0 \sqrt{\mu}}{\omega \varepsilon_0}}{\mu - Z_0^2 - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega \varepsilon_0}\right)^2} \right) \quad (57)$$

Il est donc possible de remplacer par les valeurs des différentes propriétés d'un matériau, et ainsi obtenir la phase et le signal d'amplitude du coefficient de réflexion.

3.3. Nanoindentation

La nanoindentation fait partie de la catégorie des techniques d'indentation mécanique instrumentée [92]. Elle est utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques locales des matériaux, telles que la dureté, le module de Young, etc. Les propriétés les plus étudiées sont généralement le module de Young et la dureté.

Cette technique est qualifiée d'instrumentée [93] du fait qu'elle mesure en temps réel la force appliquée au contact et la profondeur de pénétration que cela induit tout au long des phases de chargement et de déchargement.

Lors des tests d'indentation, nous utilisons une pointe, connue sous le nom d'indenteur ou pénétrateur, dont la géométrie et les propriétés mécaniques sont parfaitement définies. Les indenteurs sont le plus souvent en diamant ou en saphir. Leur géométrie peut varier :

- Indenteur Berkovich (base triangulaire) ;
- Indenteur sphérique ;
- Indenteur conique ;
- Indenteur Vickers (base carrée) ;
- Indenteur coin-cube ;
- Poinçon plat.

Les courbes de charge/décharge sont utilisées pour extraire les propriétés mécaniques du matériau.

La première phase de charge consiste à enfoncer la pointe d'indentation jusqu'à la pénétration maximale h_{\max} , reflétant à la fois les contributions élastique et plastique.

II. Matériaux et Techniques expérimentales

La seconde phase de décharge correspond au retrait de la pointe d'indentation, créant ainsi une empreinte résiduelle sur l'échantillon de profondeur h_f .

La déformation élastique du matériau est illustrée par la courbe de décharge (Figure 21), avec une pente initiale (au début de la décharge) indiquant la raideur de contact $dP/dh = S$.

En utilisant cette raideur de contact S , il est possible de déterminer le module de Young et la dureté [94], [95].

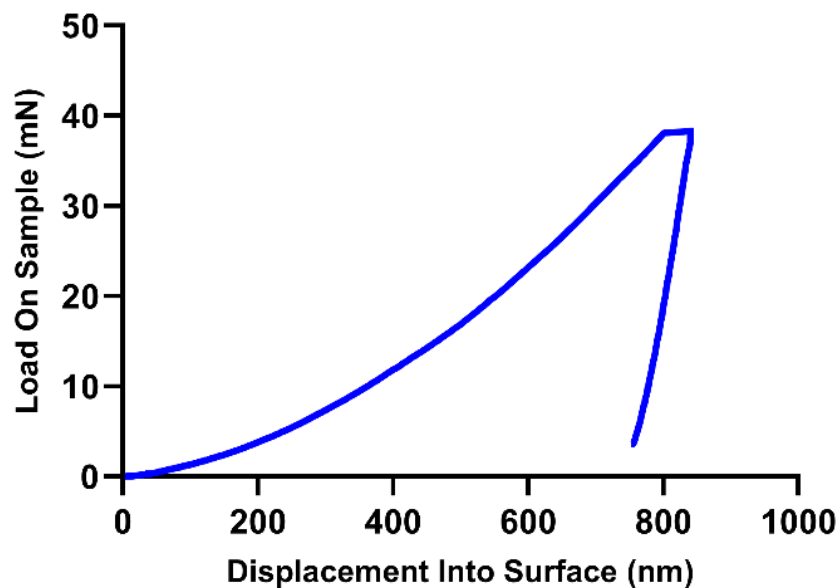


Figure 21 Exemple d'une courbe de charge/décharge pendant le processus d'indentation sur un échantillon de zirconium.

Equipement utilisé

Les mesures de nanoindentation ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire LASMIS (Laboratory of Mechanical & Material Engineering) de l'Université Technologique de Troyes (UTT). L'appareil utilisé était un Nano Indenter XP de MTS (Figure 22).

Afin de déterminer l'évolution du module de Young et de la dureté sur les échantillons oxydés, des profils de nanoindentation ont été réalisés à l'aide d'un Nano Indenter XP en utilisant le mode de mesure continue de la rigidité CSM (continuous stiffness measurement) [96].

La pointe utilisée dans ce dispositif est une pointe Berkovich calibrée au préalable sur du SiO_2 . Les indents étaient réalisées sur une profondeur de 800 nm.



Figure 22 Dispositif utilisé pour la caractérisation par nanoindentation.

Le mode CSM permet une mesure continue du module de Young réduit E_r et de la dureté H pendant le processus de pénétration grâce aux mesures de la rigidité de contact S , de la surface de contact projetée A_c et de la charge maximal P_{max} :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \text{et} \quad H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (58)$$

Avec β une constante d'une valeur de 1.034 pour un indenteur Berkovich. Cette constante sert à corriger les écarts liés à la géométrie de l'indenteur et tiens compte des problèmes d'axisymétrie et des déplacements latéraux.

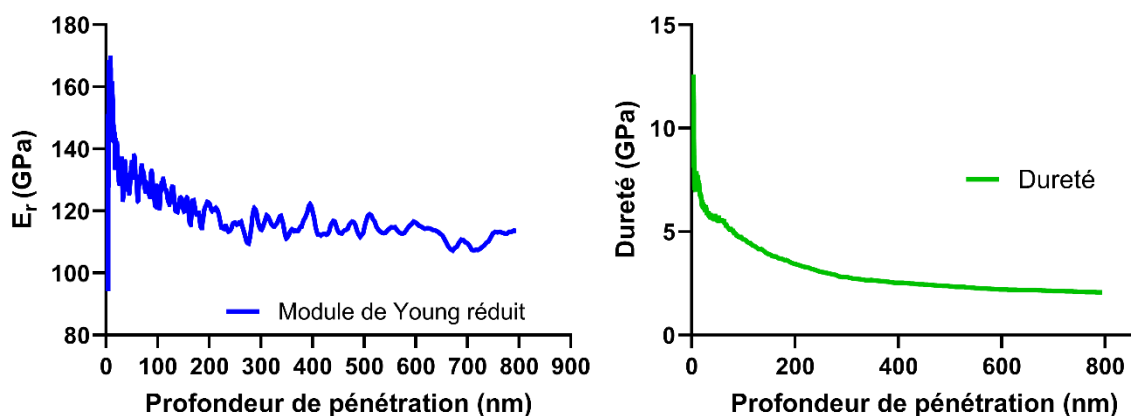


Figure 23 Graphique du module de Young réduit et de la dureté pendant la charge d'une indentation

II. Matériaux et Techniques expérimentales

En prenant en compte, pendant la charge entre 400 et 780 nm, les variations infinitésimales de la charge P sur la profondeur de pénétration h , il est possible d'obtenir le module de Young réduit et la dureté en fonction de la profondeur de pénétration (Figure 23). A partir de ces courbes, nous obtenons une dureté moyenne et un module de Young réduit moyen.

Le module de Young E peut ensuite être facile déduit du module de Young réduit grâce à l'équation :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (59)$$

Avec ν le coefficient de poisson, ν_i et E_i le coefficient de poisson et le module de Young pour l'indenteur.

Afin de vérifier la répétabilité de la mesure, cinq indents ont été réalisés pour déterminer la dureté moyenne et les valeurs du module de Young.

3.4. Analyse par faisceaux d'ions - microsonde nucléaire

La microsonde nucléaire utilise une méthode d'analyse par faisceaux d'ions (Ion Beam Analysis, IBA). C'est un outil d'analyse non destructif pour la caractérisation élémentaire d'échantillons à l'échelle micrométrique. Cette technique repose sur la détection et la spectrométrie des rayonnements émis par l'interaction entre l'échantillon et un faisceau de particules chargées : interaction matière/particules lourdes (deutons, protons ou ^3He). Ensuite, l'objectif est de recueillir, à l'aide de différents détecteurs, les rayonnements et les particules induits par cette interaction pour obtenir des informations détaillées sur l'échantillon [97], [98], [99]. La microsonde nucléaire permet à la fois une analyse qualitative et quantitative.

Le déplacement du faisceau sur l'échantillon permet de générer des cartographies en utilisant les spectres recueillis par les divers détecteurs. Grâce à une détection multicanal (détecteur + chaîne de mesure), il est possible de détecter les particules d'énergie émises et d'enregistrer le nombre d'événements se déroulant pendant la mesure.

II. Matériaux et Techniques expérimentales

L'analyse des spectres obtenus est relativement complexe et exige l'utilisation de logiciels spécifiques élaborés par le laboratoire Pierre Süe [100] (Pyrole, Rismin) ou commerciaux (SimNRA).

Ils existent plusieurs possibilités d'interaction entre le faisceau de particules incidentes et les noyaux des atomes de l'échantillon à analyser. Les différences entre ces interactions reposent sur le mode d'excitation et sur la nature des particules détectées. Il est possible d'utiliser cet appareil pour plusieurs analyses en utilisant différents détecteurs.

Le **détecteur PIXE** (Particle Induced X-ray Emission) fonctionne en détectant les rayons X émis par des atomes après une irradiation par un faisceau de particules chargées. En mesurant l'énergie et la quantité des rayons X émis, il est possible d'effectuer une analyse multi-élémentaire permettant l'identification et la quantification d'éléments dont le numéro atomique $Z > 11$.

Le **détecteur PIGE** (Particle Induced Gamma-ray Emission) repose sur la détection des rayons gamma émis lors de l'interaction entre la particule incidente chargée et les noyaux atomiques de l'échantillon. Principalement conçu pour détecter les éléments compris entre $3 < Z < 30$, ce détecteur est fréquemment utilisé simultanément avec le détecteur PIXE.

Le **détecteur RBS** (Rutherford Backscattering Spectroscopy) utilise les diffusions élastiques des particules incidentes avec un grand angle ($> 90^\circ$). Cette technique est fréquemment utilisée pour l'analyse des éléments de numéro atomique > 5 en surface et pour l'analyse isotopique des éléments. Ce détecteur est également utilisé pour le contrôle (épaisseur et composition) des matériaux multicouches.

Le **détecteur NRA** (Nuclear Reaction Analysis) repose sur la détection des particules chargées émises (particule alpha ou proton) pendant la réaction nucléaire entre les ions incidents et les noyaux des atomes de l'échantillon. Ce détecteur est utilisé pour quantifier et mesurer le profil de concentration des éléments « légers » ($Z < 15$). Cette méthode est contrainte aux basses énergies afin de limiter le nombre de voies de réactions et de garantir la pertinence de l'information extraite.

Cette technique présente néanmoins plusieurs inconvénients comme des installations lourdes et elle est relativement difficilement accessible. De plus, plus l'acquisition est longue,

II. Matériaux et Techniques expérimentales

meilleure est la résolution mais également plus il y a des risques d'implantation d'ions dans la profondeur du matériau.

Appareillage utilisé

Les analyses de microsonde nucléaire ont été réalisées au CEA de Saclay. Pour réaliser la mesure, l'équipement complet (Figure 24) comprend un accélérateur de particules type Van der Graaf, avec une tension maximale de 3.75 MeV et un système d'électroaimant optique (pour dévier, filtrer, mettre en forme, focaliser et dimensionner le faisceau incident), facilitant le guidage du faisceau vers la microsonde [100]. Les échantillons sont analysés sous vide secondaire.

Dans ces travaux, nous nous intéressons à la réaction de deutérons énergétiques légers (ici $2H^+$, dans le domaine du MeV) avec le matériau à caractériser. Dans cette expérience, nous utilisons des particules de deuteron accélérées à 0.9 MeV. La réaction qui nous intéresse est la réaction $^{16}O(d,p)^{17}O$ [101], analysée à partir de la spectroscopie des protons produits par cette réaction.

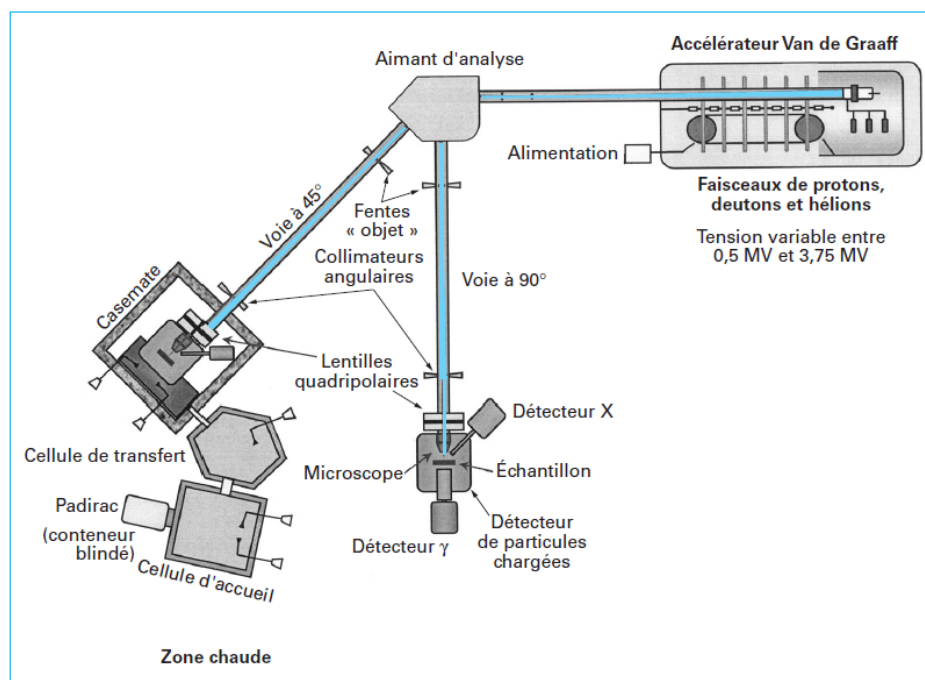


Figure 24 Principe de la microsonde nucléaire du CEA de Saclay [97].

II. Matériaux et Techniques expérimentales

Dans cette étude, seules les concentrations d'oxygène inférieures à 25 at. % ont été prises en compte afin d'éviter les régions qui pourraient contenir partiellement des oxydes. La taille du spot utilisé pour les mesures de l'ANR était de $3.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$.

Ainsi, en dessous de 25 % de teneur en oxygène, le spot ne sonde que la solution solide sans risque de chevaucher une zone d'oxyde.

De plus, étant donné que la taille du spot est relativement grande il faut que la longueur de diffusion L_{diff} soit assez grande (dizaine de microns) pour que l'analyse soit pertinente.

3.6. Spectroscopie de photoélectron XPS

La spectroscopie de photoélectron X (XPS ou ESCA) fournit une analyse chimique approfondie de la surface sur une épaisseur variant de 0.5 à 5 nanomètres en fonction des conditions de mesure. Cette méthode permet diverses caractérisations de la surface, incluant une analyse qualitative, quantitative, ainsi que la détermination de la nature des liaisons présentes [102], [103]. Cette technique consiste à générer et à diriger un faisceau de rayons X (photons) à la surface de l'échantillon. Ensuite, cette méthode s'appuie sur l'effet photoélectrique externe généré par l'interaction entre les photons incidents et les électrons du matériau, présents en extrême surface de la pièce à analyser (jusqu'à 5 nm).

Les analyses effectuées par XPS sont conduites au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, au sein de la plateforme ARCEN (Applications, recherches et caractérisations à l'échelle nanométrique). Le spectromètre de photoémission utilisé était un Versaprobe ULVAC-PHI. Les rayons X utilisés étaient générés par une source d'aluminium émettant la radiation $\text{AlK}\alpha_1$ (1486.6 eV) avec une puissance 41.6 W. le spot d'analyse est d'environ $10 \mu\text{m}$. Plusieurs balayages ont été réalisés afin de diminuer le rapport signal sur bruit.

Cette technique a été utilisée dans le but de caractériser une éventuelle pollution de surface après caractérisation par microsonde nucléaire. Afin de connaître l'épaisseur de pollution un décapage a été réalisé après la première analyse. Le décapage a été effectué avec un faisceau d'argon (Ar^+). Après décapage, une implantation d'ions argon est possible.

3.6. Méthode de mesure expérimentale de la longueur de diffusion

Après les caractérisations, nous avons mesuré les longueurs de diffusion obtenues à partir de nos profils expérimentaux. Pour assurer la cohérence des résultats, nous avons suivi un protocole constant dans chaque mesure.

La mesure de la longueur de diffusion est effectuée depuis l'interface métal/oxyde jusqu'à la zone de stabilisation (Figure 25). Pour cela, nous avons calculé la moyenne des points dans la région de l'oxyde ($Moyenne_{max}$) et la moyenne des valeurs dans la partie linéaire à la fin des courbes ($Moyenne_{min}$). Nous avons ensuite déterminé la différence entre ces deux moyennes et appliqué un coefficient correctif de 1 %. La dernière valeur prise en compte (V_{min}) est donc définie par l'équation suivante :

$$V_{min} = Moyenne_{min} + 1\% (Moyenne_{max} - Moyenne_{min}) \quad (60)$$

La valeur maximale est déterminée à partir de l'interface métal/oxyde, sauf dans le cas de la microsonde nucléaire où la valeur maximale correspond à la position où la concentration atteint 25 % en atomes d'oxygène.

Ainsi, la longueur de diffusion (L_{diff}) est définie par la différence de profondeur entre la position de la valeur minimale et celle de la valeur maximale :

$$L_{diff} = P_{Vmin} - P_{Vmax} \quad (61)$$

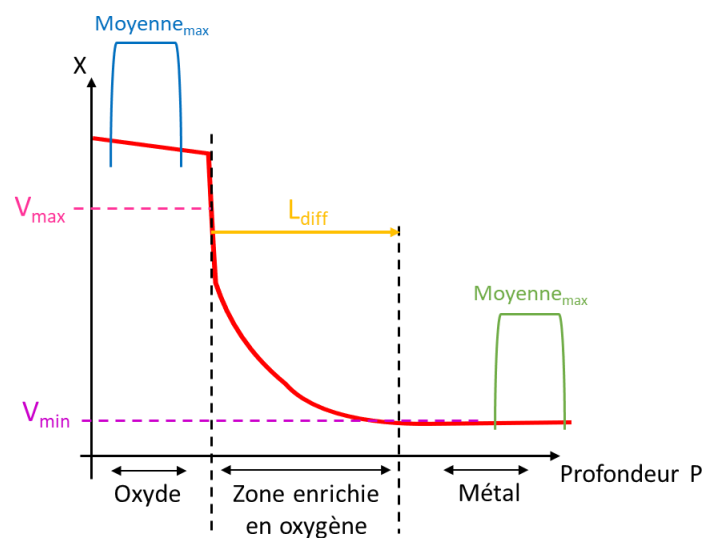


Figure 25 Représentation schématique de la mesure expérimentale de la longueur de diffusion

Chapitre III

Etudes préliminaires

III. Etudes préliminaires

Les études préliminaires se décomposent en deux parties distinctes. Dans un premier temps, ces études ont été consacrées à l'optimisation de la méthodologie de mesure. Dans un second temps, les études ont été orientées vers l'analyse individuelle de chaque signal.

1. Optimisation de la mesure par balayage

L'étude des caractéristiques d'échantillons par microscope micro-onde (SMM) requiert une attention particulière aux divers paramètres susceptibles d'influencer la précision des mesures. Etudier les différents paramètres facilitera l'élaboration d'un protocole optimal à suivre afin d'assurer la robustesse des mesures tout au long de l'étude.

Parmi les paramètres influençant les mesures, l'effet capacitif parasite du levier émerge comme un élément critique. Cet effet est généré par la présence de capacités parasites entre différentes parties du levier et l'échantillon, perturbant entre autres les forces électrostatiques lors de l'interaction entre la pointe du microscope et la surface de l'échantillon mais également les forces de Laplace due à l'humidité. La déflexion du levier est directement influencée par la force d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon. Outre l'effet capacitif parasite, le choix du sens de balayage constitue un autre élément crucial dans la réalisation des mesures. Une fois le sens de balayage déterminé, l'orientation de l'échantillon par rapport à ce sens de balayage devient un facteur essentiel. L'orientation de l'échantillon par rapport au levier introduit également une variabilité dans les capacités parasites en fonction de l'endroit où le levier surplombe l'échantillon.

Ainsi, cette étude s'attache à explorer en détail ces paramètres, soulignant leur impact sur les mesures et soulignant l'importance du choix pour garantir la fiabilité et la reproductibilité des résultats.

1.1. Les effets capacitifs parasites du levier

L'effet capacitif parasite d'un levier AFM se produit en raison de la présence de capacités parasites entre différentes parties du levier et l'échantillon. Les forces appliquées vont

III. Etudes préliminaires

entraîner une modification de la déflexion du levier et induire une modification du signal capacitif. La force d'interaction entre le levier et l'échantillon (Figure 26), lors du fonctionnement de l'AFM, est soumise à des influences électrostatiques. Les capacités parasites agissent comme des perturbateurs en introduisant des interférences capacitives dans le système. Comprendre et atténuer ces effets capacitifs parasites devient essentiel pour assurer une bonne méthodologie, ainsi qu'une interprétation précise des caractéristiques des échantillons étudiés.

La déflexion du levier (illustrée dans les situations 1, 2, et 3 de la Figure 26) est influencée par la force d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon. Ces situations se caractérisent respectivement par une déflexion nulle (situation 1), une déflexion positive (situation 3) et une déflexion négative (situation 2) du levier.

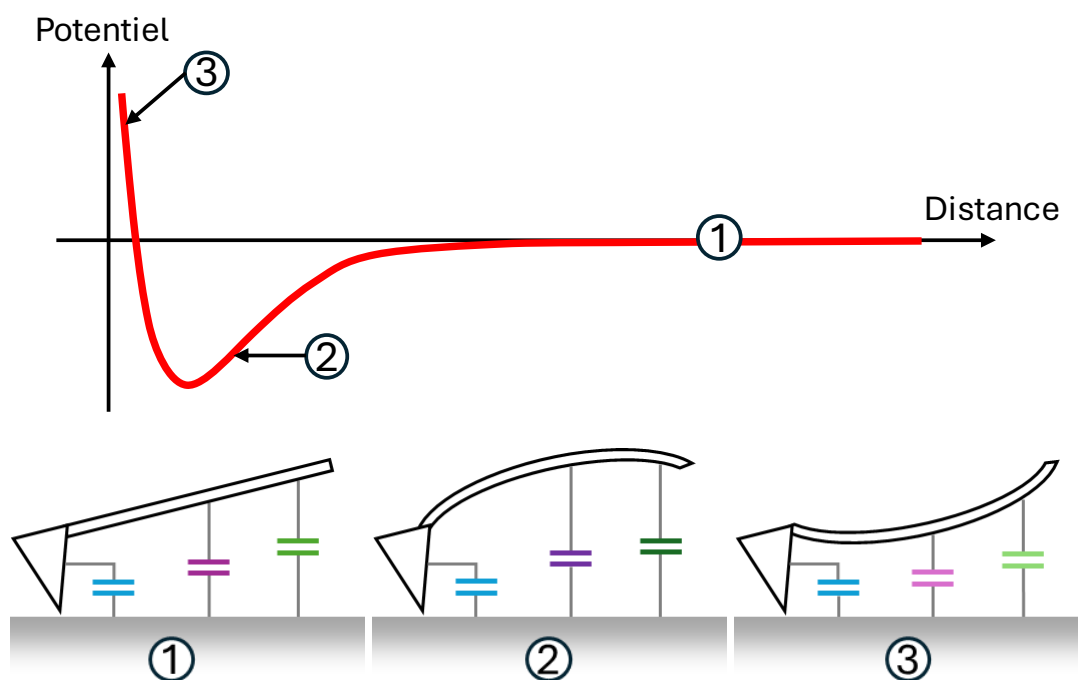


Figure 26 Courbe représentative de la force d'interaction entre la pointe et la surface de l'échantillon avec les différentes déflexions possible du levier 1/ pas de déflexion 2/ déflexion négative 3/ déflexion positive du levier

Dans la situation 1, nous observons une interaction pointe-échantillon insuffisante pour entraîner une déflexion du levier. Il s'agit de la ligne de base, marquant l'absence de force et définissant la force nulle. Lorsqu'une certaine distance est atteinte, le gradient de la force d'interaction pointe-échantillon devient supérieur à la constante de raideur du levier. Cette

III. Etudes préliminaires

situation provoque une déflexion vers le bas du levier, générant ainsi une force négative. Cela se traduit par le contact de la pointe avec la surface (situation 2). Une fois le point de contact atteint, la force d'interaction commence à augmenter, provoquant ainsi une déflexion positive du levier due à la répulsion (situation 3).

La manière dont la pointe est approchée affectera la déflexion du levier et, par conséquent, induira des valeurs de capacité différentes. En effet, tout changement dans la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon influencera la déflexion du levier de manière plus ou moins prononcée.

Une variation de la valeur de consigne entraînera un changement de la force d'interaction de la sonde AFM lors du contact entre la pointe et l'échantillon et induira des changements dans les valeurs mesurées. Prenons l'exemple de quatre mesures effectuées sur un échantillon métallique, avec des valeurs de la force de consigne correspondant à une variation de la déflexion, exprimée en volts, variant de -0.65 V à 2.2 V. La Figure 27 illustre des mesures sur le métal pour les quatre forces d'interaction, à une fréquence de 9 GHz. Cette variation du point de consigne induit une différence d'amplitude de 1dB dans la mesure (Figure 27).

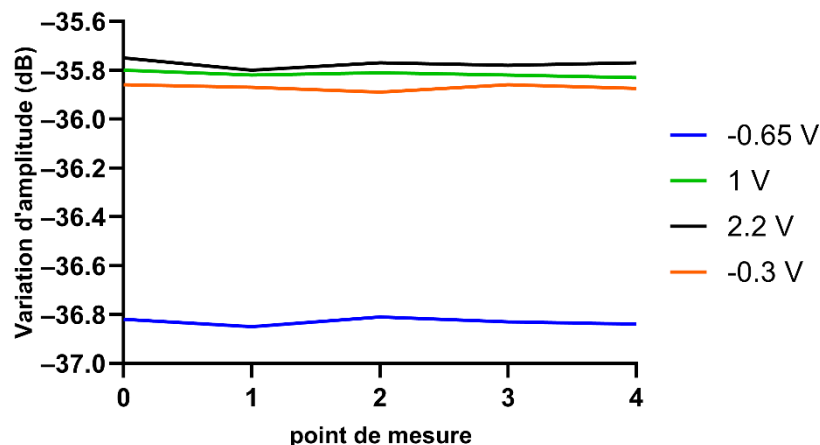


Figure 27 Prise de mesure sur un échantillon métallique pour des valeurs de consigne variables à une fréquence de 9GHz

L'écart observé dans les mesures s'explique principalement par une modification des capacités parasites induite par le levier.

En se basant sur la Figure 26, considérer une valeur de consigne de -0.65 V revient à se positionner dans la situation où la pointe présente une déflexion négative. Il est donc essentiel de faire un choix judicieux pour la valeur de consigne afin d'assurer la précision des résultats

et d'éviter les fluctuations des valeurs mesurées sur un même échantillon due aux variations des capacités parasites.

Le choix de la valeur de consigne a donc été définie comme étant +0.75 V par rapport à la valeur de déflexion du levier à environ 1 cm au-dessus de l'échantillon quel que soit le matériau. Cela correspond à une force d'appui d'environ 5 nN.

1.2. Influence de la direction du balayage

Les tests ont également mis en évidence l'importance du choix de la direction du balayage dans la réalisation des mesures. Deux orientations de balayage sont possibles :

- Balayage A (scan angle = 0) : vue de profil avec un mouvement de droite à gauche (illustrée en Figure 28a). C'est un balayage longitudinal par rapport au levier.
- Balayage B (scan angle = 90) : vue de face avec un déplacement de droite à gauche (Figure 28b). C'est un balayage transversal rapport au levier.

En se plaçant dans le cas du balayage A, le levier sera sujet à des déflexion variables en fonction de la direction du balayage. Une représentation de la déflexion du levier en fonction du déplacement est faite dans la Figure 29. Lorsque le levier se déplace vers la gauche, la déflexion sera négative, tandis qu'elle sera positive en se déplaçant vers la droite.

Les modifications de la déflexion du levier induiront des variations de capacité à chaque « ligne » de balayage, provoquant des perturbations dans la mesure. Les différences de capacité parasite à chaque mouvement du levier rendent la mesure réalisée en balayage beaucoup moins fiable.

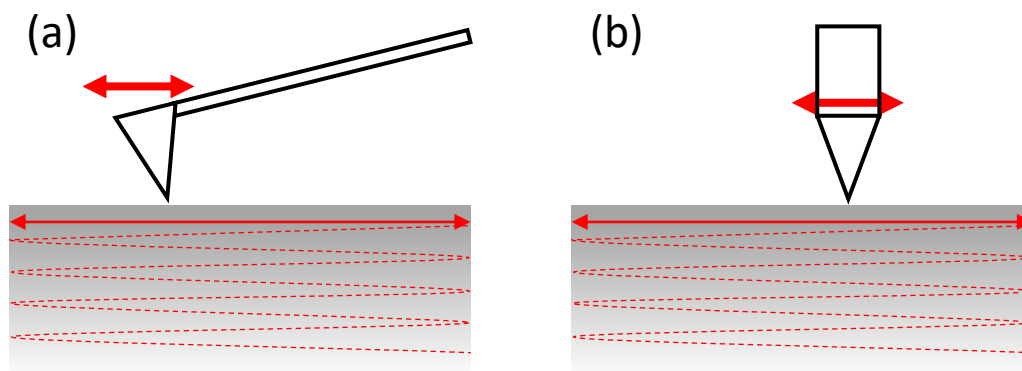


Figure 28 Représentation schématique de la direction de balayages possibles lors des mesures (de gauche à droite balayage longitudinal (a) et balayage transversal (b)).

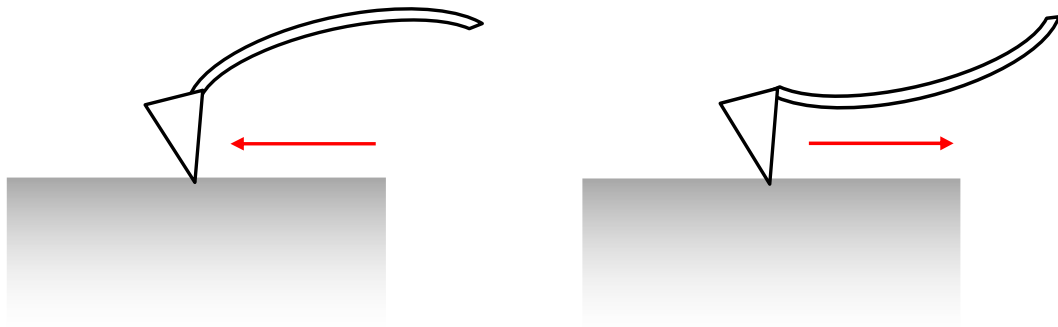


Figure 29 Représentation de la déflexion du levier lors du déplacement dans le cas du balayage A (Buckling)

En considérant que nous réalisons une mesure en utilisant le sens du balayage B (Figure 28b), le déplacement droite gauche ne va pas exercer la même influence au niveau de la déflexion du levier. En effet, le déplacement ne va pas influencer la déflexion du levier, maintenant ainsi constantes toutes les capacités résultantes de l'interaction entre le levier et l'échantillon. Bien que de légères forces latérales puissent éventuellement se manifester, elles n'ont pas d'impact significatif sur la mesure (Figure 30).

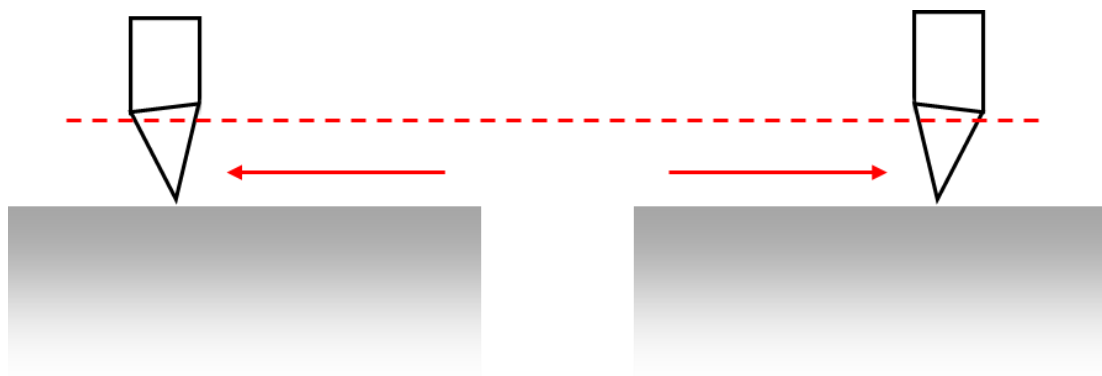


Figure 30 Représentation de la déflexion du levier dans le cas du balayage B

Pour minimiser les capacités parasites et garantir la fiabilité de la mesure, il est donc préconisé d'effectuer un balayage transversal, comme illustré dans le cas B de la Figure 28.

III. Etudes préliminaires

Afin de confirmer la validité de la théorie, les deux orientations de balayage mentionnées précédemment ont fait l'objet d'essais expérimentaux sur deux types d'échantillons métalliques (Ti et TA6V). Les résultats sont présentés dans la Figure 31.

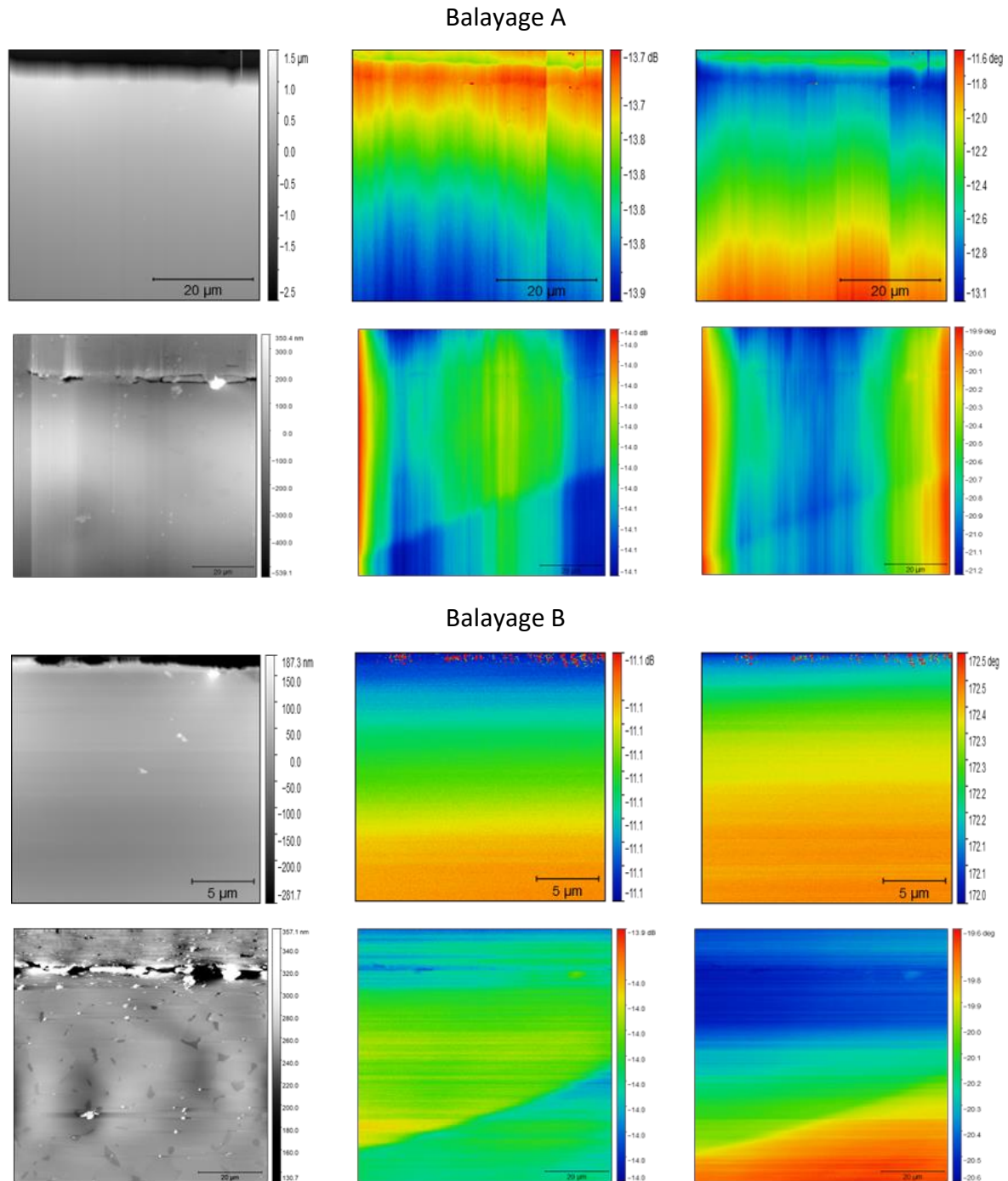


Figure 31 Résultats expérimentaux mettant en évidence l'effet du sens de balayage. Les deux premières lignes de résultats représentent le sens de balayage A pour des échantillons de Ti (ligne 1) et de TA6V (ligne 2). Les deux lignes suivantes correspondent au balayage B pour l'échantillon de Ti (ligne 3) et de TA6V (ligne 4). La première colonne présente la cartographie du signal de topographie mesurée, suivi par le signal d'amplitude puis le signal de phase micro-onde. Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 9,2 GHz.

Le premier sens de balayage génère des résultats fortement perturbés et bruités. Sur les différentes cartographies, des lignes verticales apparaissent, entraînant une dégradation de la qualité de la cartographie. Ces cartographies, obtenues dans cette direction de balayage, s'avèrent peu exploitables.

En revanche, dans le deuxième sens de balayage, bien que nous observions également quelques lignes horizontales perturbatrices, celle-ci n'impactent pas de manière significative la lecture des cartographies. Notamment, sur la cartographie de topographie, les grains de l'alliage de titane sont discernables. Ces cartographies, plus nettes, se révèlent donc exploitables pour une analyse plus approfondie.

1.3. Influence de l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction de balayage

Après avoir déterminé la direction de balayage de la pointe, la réflexion se tourne désormais vers l'orientation de l'échantillon par rapport à cette direction, qui est tout aussi important dans notre cas.

Nos mesures ont été effectuées sur des échantillon oxydés, en coupe transverse, ce qui implique que la zone d'analyse peut contenir l'interface métal/oxyde. Au niveau de cette interface, ainsi que dans la zone enrichie en oxygène, la rugosité peut être différente du reste de l'échantillon. La question qui se pose est de savoir si la topographie de l'échantillon, par rapport à la direction de balayage, peut influencer la mesure. Les deux orientations possibles de l'échantillon sont parallèles ou perpendiculaires à la direction de balayage (représenté en Figure 32).

Deux séries de tests ont été réalisées. Dans la première série, l'échantillon a été placé parallèlement à la direction de balayage. Dans la seconde série, l'échantillon a été pivoté de 90° par rapport à la précédente position, comme indiqué dans la Figure 32. Cette seconde série de tests a été réalisée sur les mêmes échantillons (Ti et TA6V) que ceux utilisés dans le test précédent évaluant l'impact de la direction de balayage. Les résultats sont représentés dans la Figure 33.

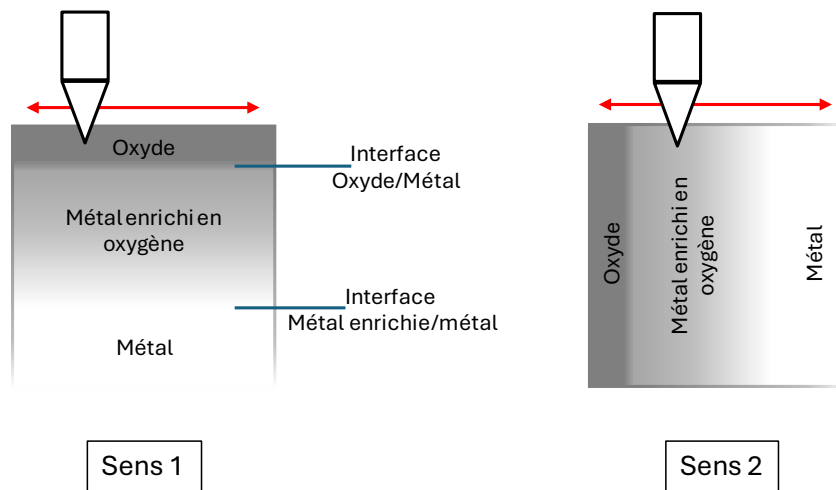


Figure 32 Représentation schématique des différents sens de l'échantillon possible

La traversée systématique de la zone d'interface entre le métal et l'oxyde à chaque ligne du balayage génère des perturbations dans la mesure, comme illustré dans les deux dernières lignes de résultats de la Figure 33. En effet, lorsque nous examinons les cartographies de topographie, l'interface oxyde/métal est discernable et diffère du reste de l'échantillon. Cette observation peut s'expliquer par la présence de fissures et/ou un écaillage de la couche d'oxyde, entraînant une rugosité plus prononcée dans cette zone.

Il est donc essentiel de considérer l'impact significatif du sens de l'échantillon lors des mesures. Dans l'idéal, il est recommandé de positionner l'échantillon de manière à réduire au minimum la rugosité le long des lignes de balayage.

Cette approche méthodique vise à optimiser la qualité des mesures en réduisant les perturbations, conduisant ainsi à des cartographies plus nettes et plus propices à une analyse approfondie.

Les résultats ont permis de définir le sens de l'échantillon optimal c'est-à-dire placer l'échantillon de façon que l'interface métal/oxyde soit parallèle à la direction de balayage.

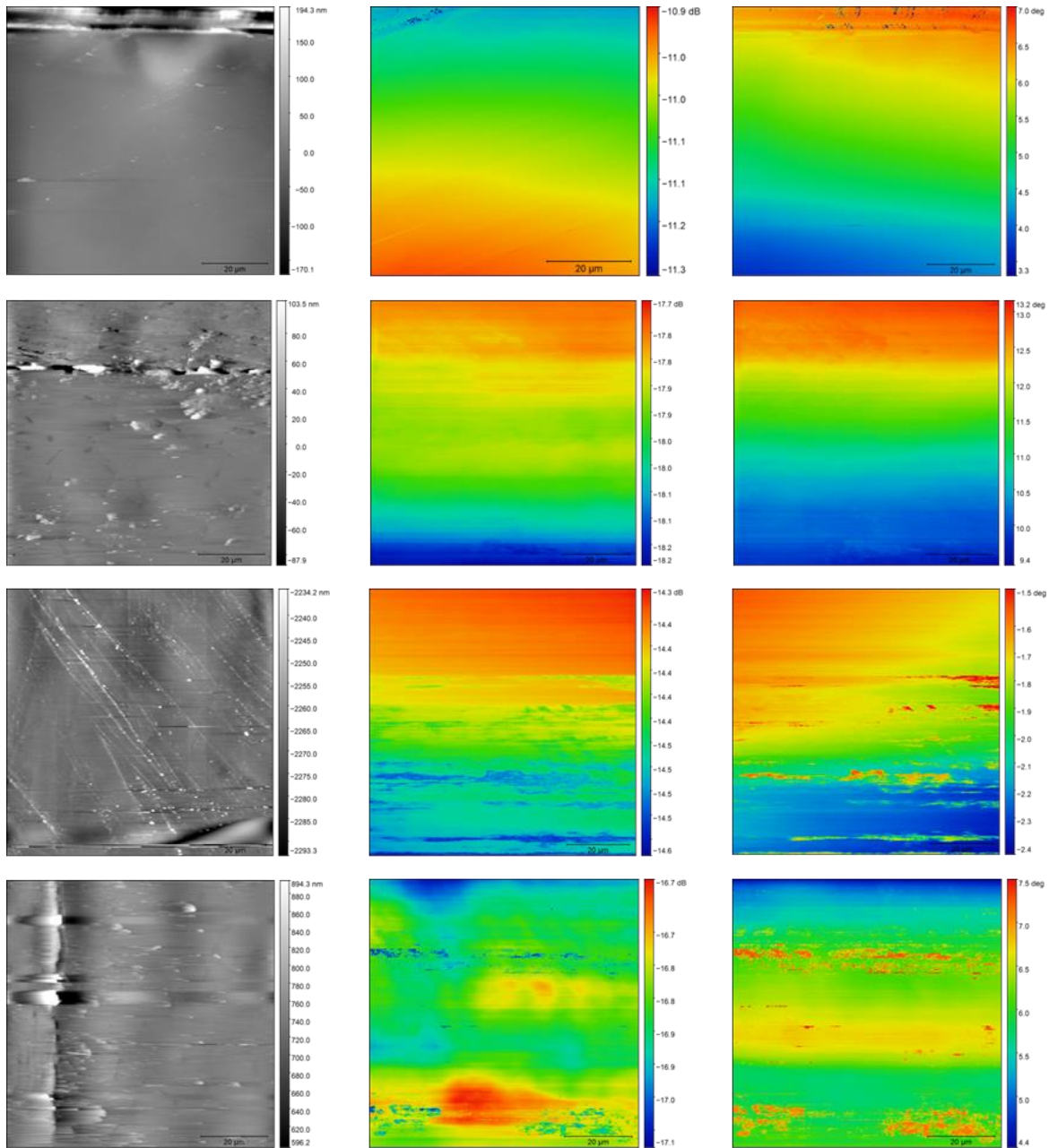


Figure 33 Résultats expérimentaux évaluant l'influence du positionnement de l'échantillon par rapport à la direction de balayage. Les deux premières lignes de résultats représentent le sens 1 de l'échantillon de Ti (ligne 1) et de TA6V (ligne 2). Les deux lignes suivantes correspondent au sens 2 de l'échantillon de Ti (ligne 3) et de TA6V (ligne 4). La première colonne présente la cartographie du signal de topographie mesurée, suivi par le signal d'amplitude et enfin le signal de phase. Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 9,2 GHz.

1.4. Influence de l'orientation de l'échantillon par rapport au levier

Un dernier aspect à prendre en compte lors de la prise de mesure concerne le positionnement de l'échantillon par rapport au levier du microscope micro-onde.

III. Etudes préliminaires

En fonction de l'orientation de l'échantillon, le levier surplombe des éléments différents, ce qui induit des variations dans les capacités parasites. Deux situations sont également envisageables : le levier peut être positionné au-dessus de la résine ou au-dessus du cœur de l'échantillon, précisément au niveau de la partie métallique, illustrée en Figure 34.

Après avoir fait les tests, aucune différence n'a été observée. Les deux configurations paraissent donc valides et équivalentes. Cependant, dans un souci de maintenir une homogénéité des capacités parasites tout au long de l'étude, une seule configuration (Figure 34 schéma a) sera maintenue constante.

Cette approche vise à garantir une constance dans les conditions expérimentales, assurant ainsi la fiabilité et la reproductibilité des mesures effectuées.

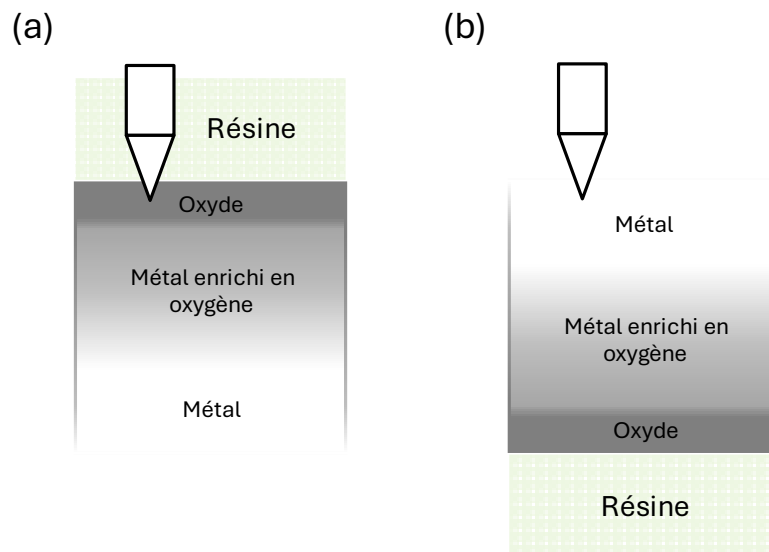


Figure 34 schéma des différents placements de l'échantillon

1.5. Conclusion

En conclusion, l'étude des effets capacitifs parasites du levier dans le contexte de la microscopie micro-onde a révélé un impact significatif de la force sur la précision des mesures. La déflexion du levier, dépendante de la force d'interaction avec la surface de l'échantillon, conduit à des situations distinctes (déflexion nulle, positive, et négative), chacune influencée par des changements dans la force d'interaction. La sélection de la valeur de consigne représente donc un aspect important dans l'utilisation du microscope micro-onde. Elle influe directement sur la précision des mesures obtenues. Elle joue un rôle déterminant pour

III. Etudes préliminaires

atténuer les variations observées dans les valeurs mesurées sur un même échantillon. Ces variations sont souvent attribuées aux fluctuations des capacités parasites qui peuvent varier en fonction de la valeur de consigne employée.

Par ailleurs, la direction de balayage et le placement de l'échantillon sont également des paramètres importants. Les tests expérimentaux démontrent l'importance du choix du sens de balayage, pour minimiser les capacités parasites afin d'obtenir des mesures fiables. De plus, l'orientation de l'échantillon par rapport au sens de balayage et au levier impacte la qualité des mesures. La traversée de l'interface métal/oxyde génère des parasites, montrant l'importance de l'orientation de l'échantillon pour garantir des résultats exploitables. Maintenir la même orientation tout au long de l'étude est important pour assurer la cohérence des conditions expérimentales et la fiabilité des mesures.

Après avoir évalué les différentes possibilités, toutes les mesures de diffusion d'oxygène vont être réalisées avec une valeur de consigne en déflexion de +0.75 V par rapport à la valeur de déflexion du levier (force répulsive augmentée).

La même configuration sera utilisée avec un même sens de balayage et un échantillon placé toujours de la même manière par rapport à la pointe (comme illustrée en Figure 34a). Cela va permettre une uniformisation du protocole et des mesures de caractérisation de la zone enrichie en oxygène des différents métaux étudiés.

2. Différenciation des grandeurs mesurées par microscopie micro-onde

Cette partie est dédiée à l'analyse des signaux obtenus par microscopie micro-onde : le signal d'amplitude et le signal de phase. Il a été établi dans des études précédentes [9], [28], que les variations du signal de phase sont étroitement liées à des variations de composition de l'échantillon. En d'autres termes, les changements dans la composition de l'échantillon se reflètent dans les variations du signal de phase détectées par la sonde micro-onde.

Cette corrélation entre le signal de phase et la composition de l'échantillon offre une opportunité précieuse pour caractériser les matériaux et comprendre leur structure interne.

Contrairement au signal de phase, les variations du signal d'amplitude semblent principalement être associées à des changements dans les propriétés mécaniques de l'échantillon.

Dans le cadre du projet ANR Omicron (référence ANR-19-CE42-0007) [4], la technique de microscopie micro-onde a été appliquée pour analyser de petites pièces métalliques servant dans la conception de micro-contacteurs. Ces micro-contacteurs se composent de plusieurs éléments, notamment un dôme, un actionneur et de divers autres composants électroniques, comme illustré dans la Figure 35a. Les petites pièces métalliques étudiées ici sont les dômes du micro-contacteur en acier (AISI 301) d'un diamètre de 5 mm et d'une épaisseur de 75 μm , comme le montre la Figure 35b.

Lorsque nous examinons des pièces de petite taille ou de formes complexes, les méthodes traditionnelles d'évaluation des contraintes résiduelles, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la méthode du trou incrémental ou les méthodes de déflexion, peuvent présenter des limitations. Les dômes métalliques des micro-contacteurs présentent des dimensions réduites tant en termes de largeur (quelques mm) que d'épaisseur et une forme convexe.

Néanmoins, il est important de contrôler le champ de contraintes tout au long des processus de fabrication pour optimiser les procédés et les performances du produit fini.

Dans cette perspective, le projet ANR OMICRON vise à approfondir la compréhension des contraintes résiduelles présentes au sein de ces petits composants.

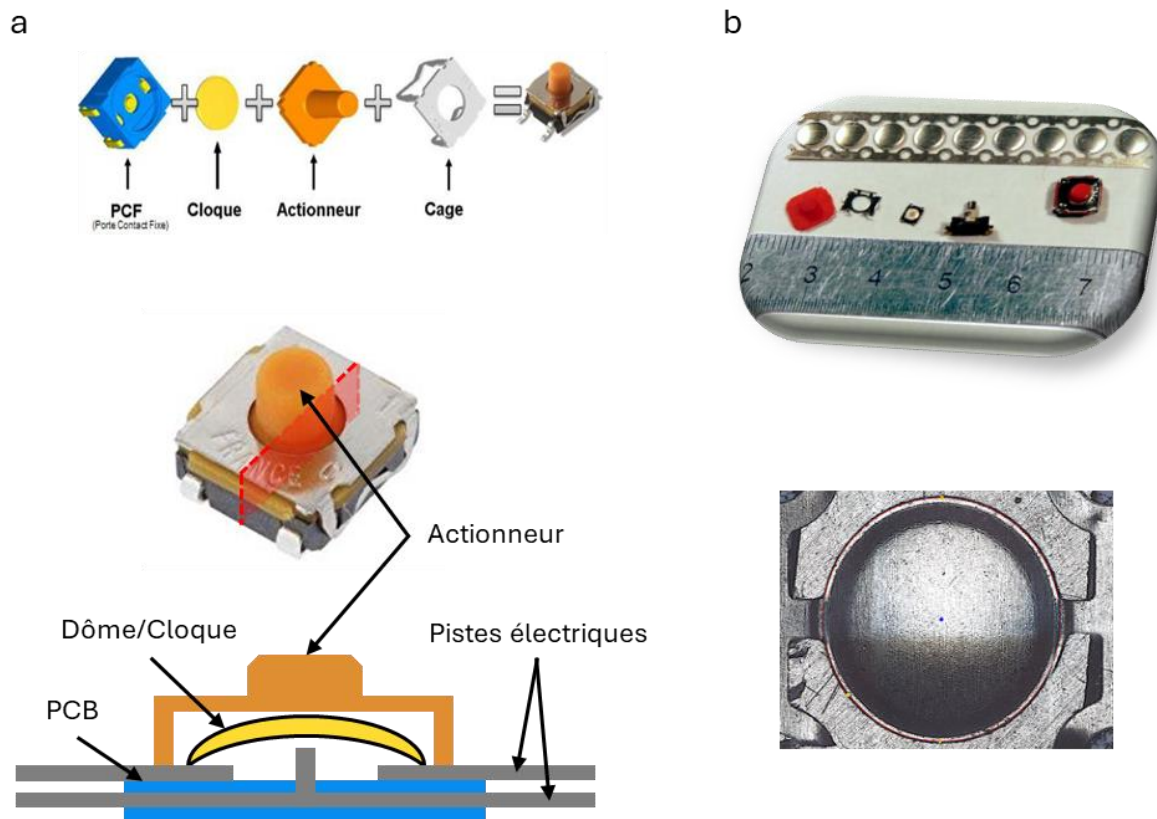


Figure 35 a) Schéma de composition d'un micro-contacteur [104] et b) illustration d'un dôme

La microscopie micro-onde a été utilisée pour examiner le dôme à différentes phases de son processus de fabrication.

Afin d'établir une comparaison entre les données obtenues par microscopie micro-onde et l'état mécanique réel de la pièce, des simulations numériques ont été menées par l'entreprise C&K Components fournissant les échantillons, en utilisant la méthode des éléments finis avec le logiciel Abaqus. Ces simulations ont permis de modéliser les différentes étapes de fabrication du dôme afin de déterminer son profil de contraintes en utilisant une loi élastoplastique. Le résultat de la simulation de contrainte dans l'échantillon est représenté dans la Figure 36, où un profil de contraintes a été tracé à partir d'une coupe effectuée le long du rayon du dôme. La simulation a été faite à une profondeur d'environ $4\ \mu\text{m}$. Cette simulation permet de mettre en évidence la distribution des contraintes dans l'ensemble de la pièce après le processus d'estampage. Nous remarquons que l'estampage conduit à une répartition non homogène des contraintes à travers la pièce.

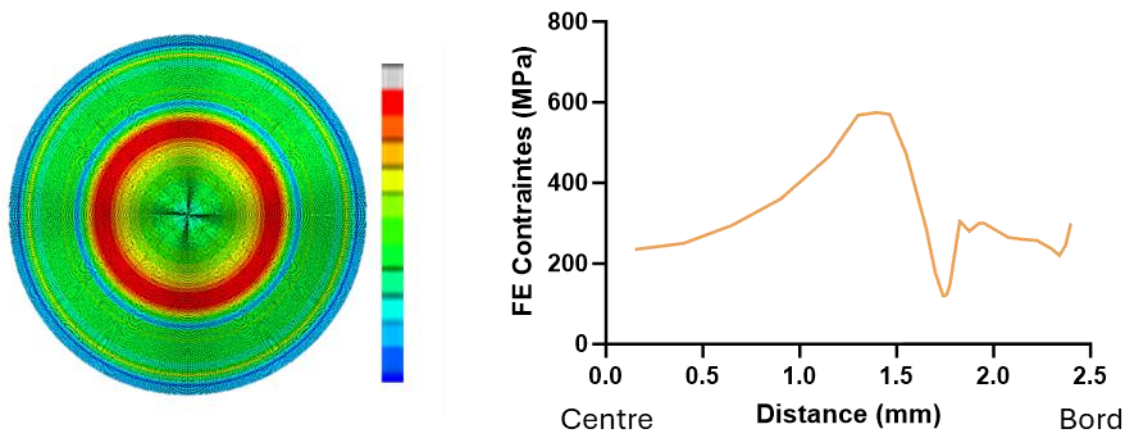


Figure 36 Simulation par éléments finis sur Abaqus d'un dôme après estampage et profil d'une coupe sur le rayon de la simulation

La caractérisation par microscopie micro-onde a été effectuée sur deux dômes : l'un après un estampage (déformation plastique) et l'autre après un recuit (recuit à 200°C pendant quelques minutes – données confidentielles). Le recuit permet de reproduire le cycle thermique que subit le dôme pendant la soudure lors de l'assemblage de toutes les pièces du micro-contacteur.

Cette étude vise à vérifier si les résultats obtenus par microscopie micro-onde concordent avec la simulation par éléments finis, en se concentrant principalement sur le signal d'amplitude du dôme estampé. Le dôme ayant subi un recuit devrait ne pas avoir le même signal d'amplitude. En effet, lors du recuit, une relaxation partielle ou totale des contraintes est prévue, ce qui devrait entraîner une modification de l'état de contraintes dans l'échantillon et donc du signal d'amplitude.

Dans le cadre de cette étude, la méthodologie de mesure adoptée est la méthode point par point, dont les détails sont exposés dans le chapitre 1 (partie 1.2). Cette approche a été jugée la plus pertinente en raison de la complexité de la topographie de l'échantillon et de l'étendue de la zone d'analyse, dépassant les 80 x 80 μm , rendant ainsi la méthode par balayage inadéquate. A chaque point de mesure, l'ensemble du spectre de fréquences micro-ondes (allant de 0.8 à 18 GHz) est enregistré. Les mesures sur l'ensemble du dôme ont été divisées en deux parties distinctes, comme illustré dans le schéma de la Figure 37. Pour commencer, des mesures ont été effectuées sur la périphérie du dôme, avec un déplacement angulaire de

III. Etudes préliminaires

15 degrés entre chaque point de mesure et une distance de 50 μm entre chaque cercle de mesure. Par la suite, les mesures ont été faites sur la partie centrale du dôme, avec un espacement de 30 degrés entre chaque point et toujours une distance de 50 μm entre chaque cercle de mesure. Les données de chaque point sont collectées automatiquement grâce à un programme mis au point par N. Pocholle dans le cadre de sa thèse de doctorat [104].

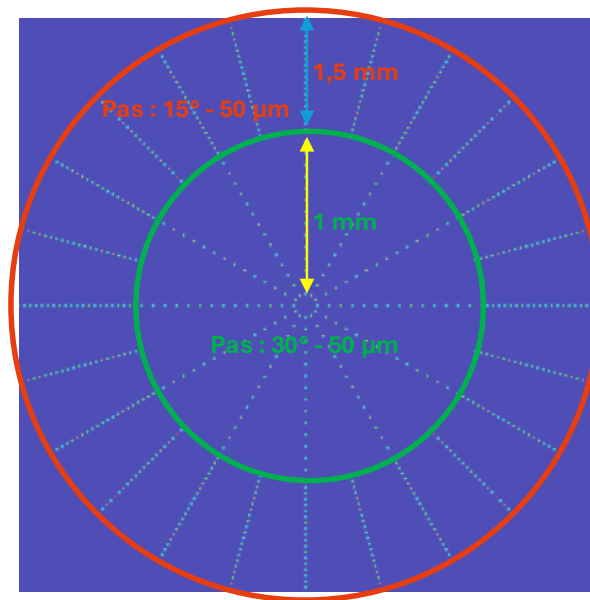


Figure 37 Schéma de mesure d'un dôme de micro-contacteur

Cette automatisation permet une économie de temps considérable dans l'acquisition, notamment pour les dômes qui représentent l'acquisition de plus de 1000 points de mesure. Après l'extraction des données, les cartographies du signal de phase et du signal d'amplitude pour chaque fréquence sont reconstruites en utilisant le logiciel Gwyddion (Free and Open Source software covered by GNU General Public License) [105].

Dans la Figure 38, les cartographies du signal de phase et du signal d'amplitude sont affichées pour trois fréquences différentes, chacune sélectionnée respectivement au début, au milieu et à la fin du spectre de fréquences. Ces trois fréquences sélectionnées correspondent à des niveaux de pénétration variables dans l'échantillon, offrant ainsi une vue détaillée à différentes profondeurs :

- 8 μm , 4 μm et 3.3 μm .

III. Etudes préliminaires

Les cartographies du signal d'amplitude sont présentées au-dessus des cartographies du signal de phase. Pour les cartographies du signal d'amplitude à haute fréquence et à basse fréquence, qui correspondent respectivement à près de la surface et plus en profondeur du dôme, le signal d'amplitude est relativement uniforme sur l'ensemble du dôme.

Cependant, à une fréquence de 9.4 GHz, correspondant à une profondeur d'environ 4 μm , la répartition du signal d'amplitude devient nettement plus irrégulière. Des variations du signal d'amplitude sont observées sur certaines circonférences du dôme, ce qui contraste avec l'uniformité observée à d'autres fréquences. Les variations du signal de phase sont également plus dispersées mais ne suivent pas de schéma de répartition spécifique.

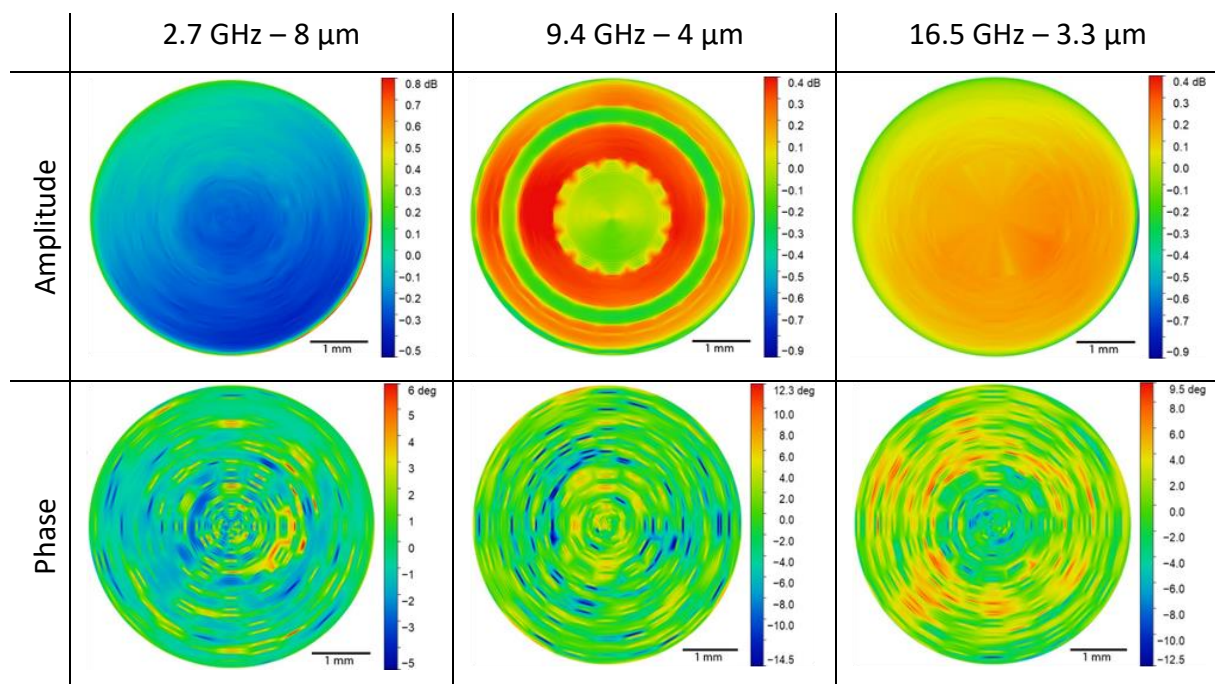


Figure 38 Mesures de variation d'amplitude et de phase micro-onde sur le dôme d'un micro-contacteur à différentes fréquences

Après analyses des cartographies, la réponse en amplitude présente des différences significatives par rapport à la réponse en phase. Ainsi, le signal de phase et le signal d'amplitude fournissent deux informations différentes et potentiellement complémentaires sur l'échantillon étudié.

Une attention plus particulière sur la cartographie du signal d'amplitude à une fréquence de 9.54 GHz révèle une variation qui semble correspondre à celle obtenue par la méthode des éléments finis faite sur Abaqus à une profondeur comparable à laquelle nous réalisons nos

III. Etudes préliminaires

investigations. Pour mieux évaluer cette similitude, des coupes ont été réalisées sur les cartographies afin de comparer les profils obtenus, comme le montrera la Figure 39.

Lors de la comparaison des profils extraits des deux cartographies (SMM et Abaqus), il est important de constater que les deux profils suivent des trajectoires relativement similaires, avec des variations correspondantes. Cette concordance permet donc d'apporter une indication supplémentaire sur la nature de l'information obtenue par le signal d'amplitude. Le signal d'amplitude mesuré par microscopie micro-onde fournit une information sur les propriétés mécaniques de l'échantillon, ici sur les contraintes présentes dans le matériau.

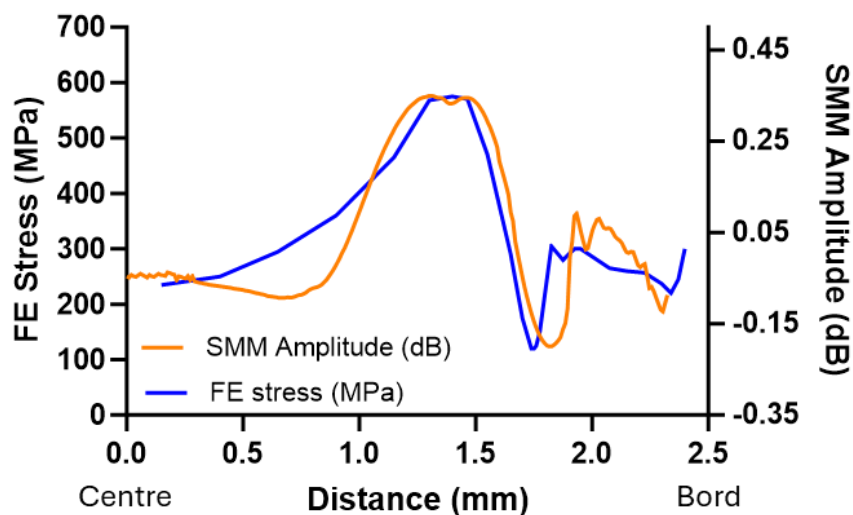


Figure 39 Comparaison entre le profil de variations du signal d'amplitude mesurée par SMM et le profil fait par simulation avec la méthode des éléments finis sur Abaqus

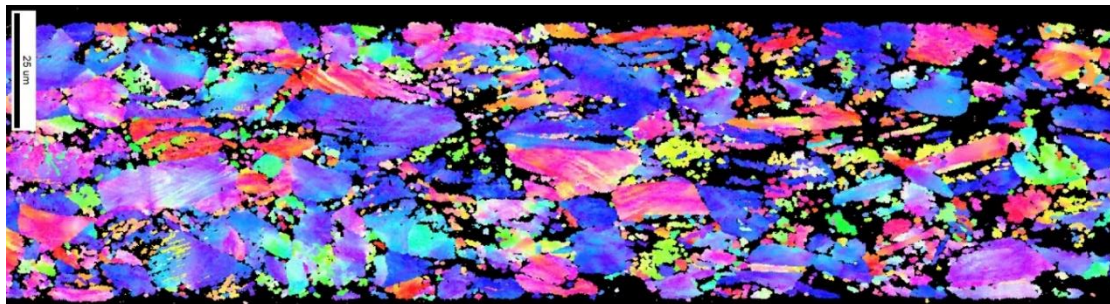
Le dôme a ensuite été enrobé dans une résine à froid sur la tranche pour permettre une caractérisation par EBSD (diffraction d'électrons rétrodiffusés). Les résultats de cette analyse sont présentés dans la Figure 40.

La méthode EBSD, permet, d'obtenir une cartographie de l'orientation des grains (a) et en déduire une cartographie de composition des phases cristallographique (b) avec un pas de 250 nm.

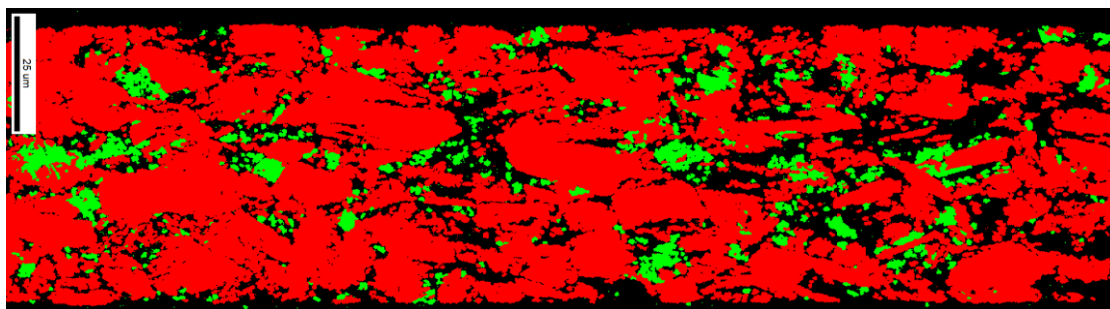
III. Etudes préliminaires

L'analyse de composition phasique révèle une proportion d'environ 10.4 % de Martensite et 89.6 % d'Austénite sur toute la cartographie. L'Austénite et la Martensite sont de plusieurs points de vue très différentes. L'austénite est une solution de carbone dans l'allotrope γ du fer alors que la martensite est une solution solide d'insertion sursaturée en carbone dans le fer α (Ferrite) mais de même composition que l'austénite initiale. La transformation austénite-martensite est une modification du réseau cristallin (faible déplacement des atomes de fer), sans diffusion des atomes de carbone. La structure devrait passer de l'austénite vers la ferrite mais le carbone empêche cette transformation et produit de la martensite. D'un point de vue électromagnétique, l'austénite est paramagnétique contrairement à la martensite qui est ferromagnétique.

Afin de valider l'hypothèse des travaux précédents [9], [28], [29] concernant le signal de phase micro-onde et sa corrélation avec la composition chimique, une étude comparative entre les résultats EBSD et le signal de phase est en cours.



(a)



(b)

Figure 40 Cartographie EBSD d'un dôme en coupe transverse (a) l'orientation des grains (IPF) (b) la composition phasique (rouge : austénite ; vert : martensite)

III. Etudes préliminaires

Le deuxième dôme analysé par microscopie micro-onde a subi un traitement thermique, ce qui laisse présager des résultats différents. Les cartographies des signaux micro-ondes correspondantes sont exposées dans la Figure 41. Pour assurer une comparaison adéquate avec les résultats du dôme précédent, les mêmes fréquences ont été sélectionnées.

Les variations du signal d'amplitude sont considérablement réduites (d'un facteur 2 jusqu'à un facteur 5 pour les fréquences de 16.5 et 2.7 GHz) par rapport au dôme brut. Un traitement thermique, va engendrer une relaxation des contraintes, entraînant une forte réduction de ces dernières. Si dans le premier cas, le signal d'amplitude représente bien les variations de contraintes cela peut donc expliquer que sur le deuxième dôme nous avons une forte diminution des variations du signal d'amplitude.

A chaque fréquence, le signal d'amplitude reste homogène sur la quasi-totalité de la surface du dôme contrairement au signal mesuré sur le premier dôme. En revanche, les variations du signal de phase sont relativement comparables aux résultats du premier dôme. La gamme de valeurs et les variations observés sont semblables.

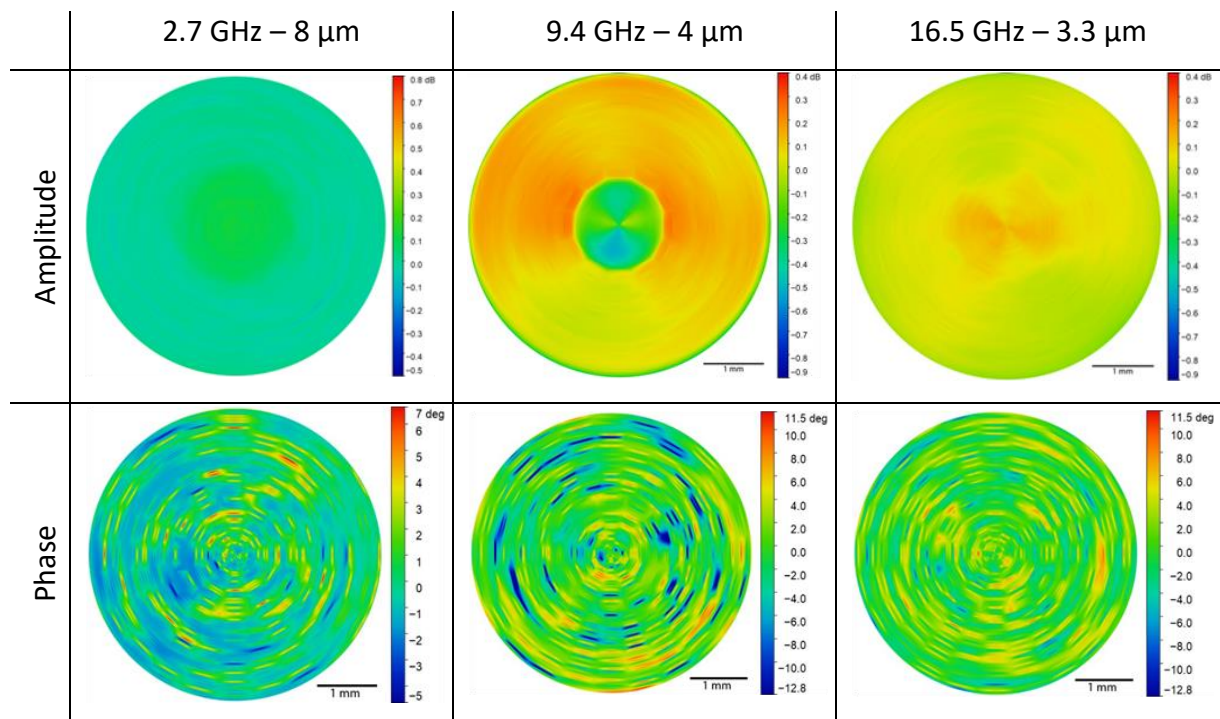


Figure 41 Mesures de variation d'amplitude et de phase micro-onde sur le dôme recuit d'un micro-contacteur à différentes fréquences

III. Etudes préliminaires

Etant donné que les deux échantillons sont constitués du même matériau et que le traitement thermique n'altère pas la composition chimique du dôme, il est logique de retrouver des variations similaires du signal de phase pour les deux dômes.

Les résultats obtenus lors de cette étude fournissent des informations cruciales sur les relations entre les caractéristiques mesurées par la microscopie micro-onde (SMM) et les propriétés physiques ainsi que la composition de l'échantillon.

L'analyse des variations du signal d'amplitude révèle des changements significatifs qui sont directement liés à l'état mécanique de l'échantillon.

En revanche, le signal de phase ne semble pas être influencé par ces propriétés physiques, mais plutôt par des facteurs liés à la composition chimique de l'échantillon.

Cette distinction entre les deux signaux permet une analyse plus approfondie de l'échantillon étudié.

En conclusion, cette étude des signaux obtenus par microscopie micro-onde (SMM) sur un dôme de micro-contacteur met en évidence des relations cruciales entre ces signaux et les propriétés physico-chimique de l'échantillon. Les variations du signal d'amplitude mesurées par le microscope micro-onde sont principalement associées aux changements dans les propriétés physiques de l'échantillon. Ces variations dans le signal d'amplitude fournissent des indications précieuses sur les caractéristiques mécaniques de l'échantillon, ce qui en fait un outil essentiel pour caractériser ses propriétés physiques. En revanche, les variations du signal de phase détectées par le microscope micro-onde montrent qu'elles sont étroitement liées aux variations de composition de l'échantillon.

Ainsi, cette distinction entre le signal d'amplitude et le signal de phase fournit deux types d'informations complémentaires permettant une analyse approfondie de l'échantillon étudié.

3. Conclusion

En conclusion, l'étude approfondie des effets capacitifs parasites du levier dans le cadre de la microscopie micro-onde révèle un impact significatif sur la précision des mesures. La déflexion du levier, dépendante de la force d'interaction avec la surface de l'échantillon, engendre des situations distinctes, chacune influencée par les variations de la force d'interaction. La sélection de la valeur de consigne joue un rôle crucial dans l'utilisation du microscope micro-onde, car elle influence directement la précision des mesures obtenues sur un même échantillon. De plus, l'orientation du balayage et du sens de l'échantillon sont également des paramètres importants, comme démontré par les tests expérimentaux, pour minimiser les capacités parasites et obtenir des mesures fiables.

Maintenir la même orientation tout au long de l'étude est essentiel pour assurer la cohérence des conditions expérimentales et la fiabilité des mesures. En prenant en compte ces éléments, toutes les mesures de diffusion d'oxygène seront réalisées avec une valeur de consigne en déflexion de +0.75 V par rapport à la valeur de déflexion du levier, en utilisant le même sens de balayage et en plaçant toujours l'échantillon de la même manière par rapport à la pointe.

Les résultats de cette étude mettent en évidence l'importance des relations entre les caractéristiques mesurées par la microscopie micro-onde (SMM) et les propriétés physico-chimiques de l'échantillon. L'analyse des variations du signal d'amplitude révèle des changements significatifs qui sont directement liés aux propriétés physiques de l'échantillon, fournissant ainsi des indicateurs précieux sur ces propriétés. En revanche, le signal de phase semble plutôt influencé par des facteurs liés à la composition chimique de l'échantillon, ce qui en fait un indicateur sensible des modifications de cette composition.

Le signal d'amplitude renseigne sur l'état mécanique de l'échantillon.

Le signal de phase reflète principalement sa composition chimique.

Cette distinction entre le signal d'amplitude et le signal de phase permet une analyse approfondie de l'échantillon étudié. En conclusion, cette étude sur les signaux obtenus par microscopie micro-onde (SMM) sur un dôme de micro-contacteur souligne l'importance de ces deux types d'informations complémentaires, fournissant ainsi des indications précieuses sur l'échantillon.

Chapitre IV

Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

Jusqu'à présent, la caractérisation du gradient de concentration d'oxygène en solution solide dans les métaux s'avère compliquée. En effet, il est possible de caractériser cette zone par différentes techniques (EDS/WDS, microdureté, EPMA, NRA, ...) mais la quantification n'est pas toujours précise.

Nous nous sommes engagés dans cette étude en optant pour l'utilisation de la microscopie micro-onde, une méthode novatrice, pour caractériser ce phénomène. Cette approche sera ensuite comparée à des techniques conventionnelles.

Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur l'analyse des résultats obtenus par chaque technique individuellement.

Dans un second temps, nous entreprendrons une comparaison des données recueillies par ces différentes techniques. Cette démarche nous permettra de mieux appréhender les résultats obtenus par microscopie micro-onde et ainsi d'obtenir une caractérisation pertinente du gradient de concentration d'oxygène en solution solide dans les métaux.

Dans le cadre de cette étude, nous avons sélectionné trois échantillons pour caractérisation par les différentes techniques :

- **Echantillon n°1** : Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures

Cet échantillon de titane a été soumis à un processus d'oxydation à une température de 700°C pendant une durée de 115 heures. Cette condition expérimentale a été choisie pour avoir un profil de concentration suffisamment grand afin de faciliter les mesures.

- **Echantillon n°2** : Alliage titane TA6V oxydé à 700°C pendant 115 heures

Le TA6V est alliage de titane soumis au même processus d'oxydation que l'échantillon 1. Cette fois-ci, l'alliage est utilisé pour évaluer comment la présence d'autres éléments influence le gradient de concentration d'oxygène en solution solide dans le métal.

- **Echantillon n°3** : Alliage titane TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures

Contrairement aux deux premiers échantillons, cet alliage de titane a été oxydé à une température légèrement plus élevée de 750°C et pour une durée de 100 heures. De

plus, il est important de souligner que cet échantillon a déjà été soumis à une analyse dans une étude antérieure [29]. Sa réutilisation dans cette étude présente un intérêt particulier car elle nous permettra de vérifier la reproductibilité des résultats après plusieurs années.

1. Procédure d'oxydation

Les échantillons 1 et 2 ont été soumis à un processus d'oxydation dans un four à moufle sous atmosphère de laboratoire. Chaque échantillon a été préalablement perforé pour permettre la suspension dans le four à l'aide d'une tige en céramique, assurant ainsi une exposition homogène à l'air environnant, comme illustré dans la Figure 42. Cette suspension favorise également la circulation de l'oxygène autour de l'échantillon, contribuant ainsi à un processus d'oxydation uniforme.

Après la phase d'oxydation (four coupé), les échantillons ont été retirés doucement pour minimiser le choc thermique pour un refroidissement hors du four, à l'air libre, comme le montre également la Figure 42.

Dans notre cas, le profil de diffusion de l'oxygène va s'étendre sur plusieurs dizaines de micromètres de profondeur sous la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon. À l'interface entre le métal et l'oxyde, la concentration en oxygène atteint une valeur significative de 33 % atomique.

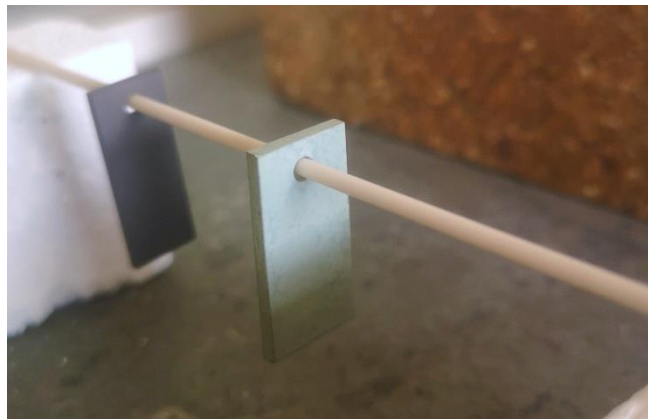


Figure 42 Echantillons après oxydation de TA6V (gauche) et de Ti pur (droite)

2. Résultats des différentes méthodes de caractérisation

Diverses techniques ont été réalisées pour caractériser la solution solide enrichie en oxygène :

- La microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS)
- La nanoindentation
- La microsonde nucléaire (analyse par faisceaux d'ions haute énergie) et l'analyse des réactions nucléaires.
- La microscopie micro-onde

La Figure 43 illustre l'emplacement de la zone de mesure, qui se trouve dans le métal juste après l'interface métal oxyde. Le gradient de concentration en oxygène dans la solution solide métallique correspondant à cette zone.

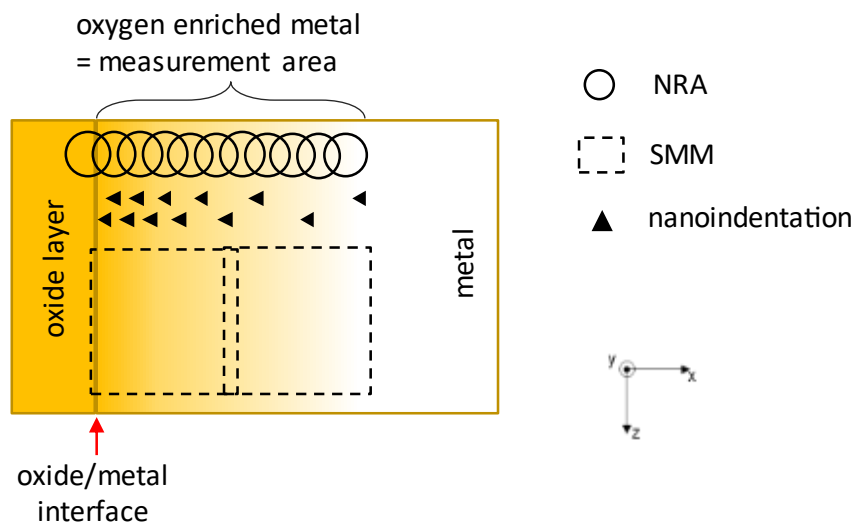


Figure 43 Schéma de la zone d'étude

2.1. Microscopie électronique à balayage - EDS

Une analyse par spectrométrie EDS (Energy dispersive X-ray Spectroscopy) a été réalisée afin d'observer la composition chimique des différents échantillons étudiés. Les échantillons ont été analysés en section transverse, après polissage miroir. Les résultats de cette analyse, concernant les deux types de compositions étudiées, sont illustrés dans la Figure 44.

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

Cette méthode offre une première estimation sur la présence d'oxygène dans l'échantillon, mais elle ne permet pas une analyse approfondie de la quantité d'oxygène.

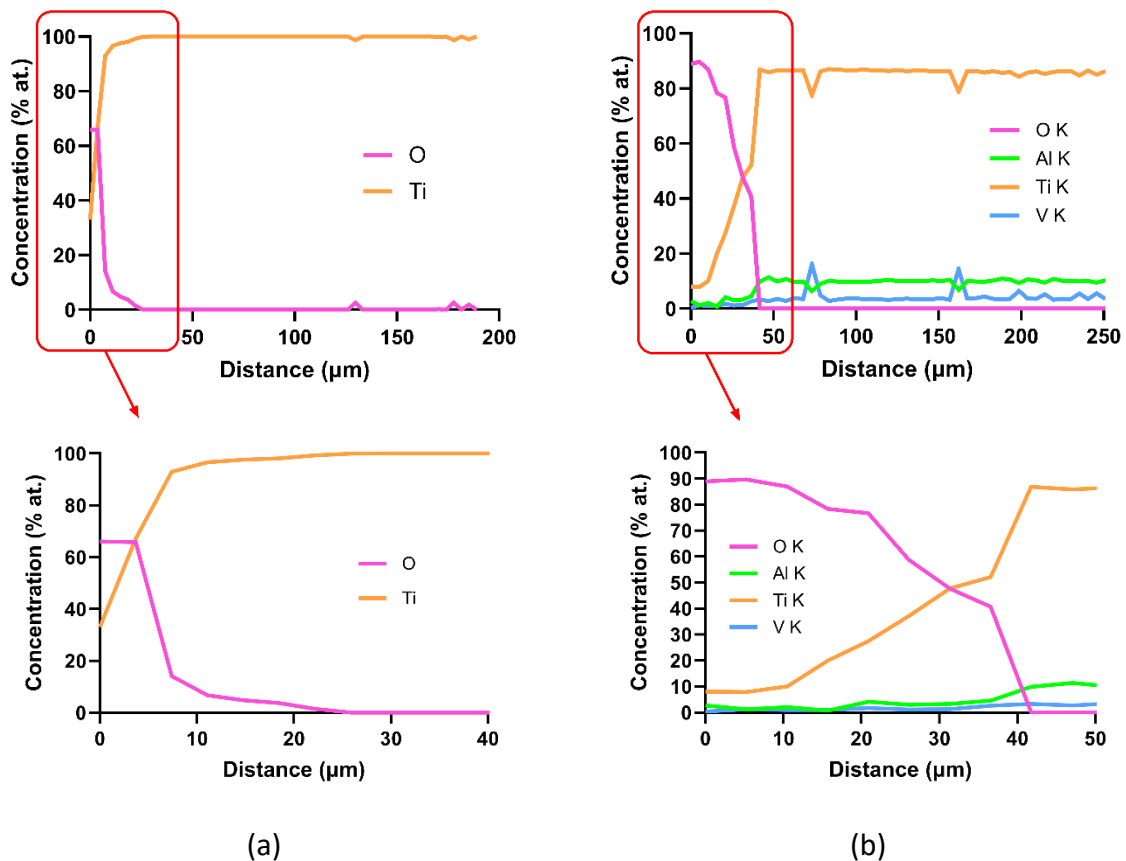


Figure 44 Profil EDS réalisé en coupe transverse (a) d'un échantillon de Titane oxydé à 700°C pendant 115 heures (b) d'un échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures

En effet, la technique EDS n'est pas très précise pour la quantification des éléments légers tels que l'oxygène. Malgré cela, elle fournit une approximation initiale de la longueur de diffusion ainsi que de la quantité d'oxygène présente dans les échantillons.

Pour le titane, les résultats indiquent une présence d'oxygène sur une profondeur d'environ 25 μm, avec une décroissance rapide de la concentration.

En revanche, pour l'alliage de titane TA6V, la décroissance de la concentration en oxygène est moins prononcée, et l'oxygène est détecté sur une profondeur d'environ 40 μm.

Ces observations initiales suggèrent des différences significatives dans la distribution de l'oxygène entre les deux types de compositions.

2.2. Microsonde nucléaire

L'analyse par faisceaux d'ions a été réalisée au laboratoire NIMBE du CNRS/CEA Saclay à l'aide d'un accélérateur linéaire Van der Graaff pouvant atteindre une énergie maximale de 3,7 MeV. Un micro-faisceau d'ions deutérium (deuteron) a été accéléré à une énergie de 1,45 MeV. Le faisceau de section $2,5 \times 3,5 \mu\text{m}^2$ a balayé la zone d'intérêt de l'échantillon. L'échantillon a été analysé en section transverse. Il a été enrobé, et poli miroir. Les deuteron passant suffisamment près d'un noyau d'oxygène peuvent donner une réaction nucléaire avec une certaine probabilité, appelée section efficace (probabilité très faible étant donnée la faible taille des deuteron et des noyaux atomiques). Pour notre étude nous avons utilisé la réaction notée $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ de l'oxygène. La notation indique qu'un atome de l'isotope 16 de l'oxygène interagit avec un deuteron pour produire un atome de l'isotope 17 de l'oxygène dans le premier état d'excitation et émettre un proton avec une certaine énergie (connue dans la littérature). Cette méthode de détermination des concentrations de l'oxygène repose sur l'enregistrement du nombre d'événements enregistrés pour l'énergie des protons donnée (caractéristique de la réaction), à une certaine position sur l'échantillon. Ce nombre d'événements est proportionnel au nombre d'atomes d'oxygène présents dans l'échantillon à cette position et à la probabilité de cette réaction nucléaire de se produire (section efficace). Des échantillons de calibration, avec des concentrations connues en oxygène sont utilisés pour calibrer la chaîne électronique de mesure.

L'oxyde (rutile TiO_2 dans notre cas) contient 66,7 % atomique d'oxygène. Près de l'interface oxyde/métal, le métal est enrichi en oxygène sous forme de solution solide. Près de l'interface métal/oxyde, le spot ayant une taille micrométrique peut interagir en même temps avec l'oxyde et le métal enrichi. Ainsi, la concentration moyenne serait une moyenne pondérée entre celle de l'oxyde et du métal. En revanche, pour des teneurs en oxygène inférieures à environ 25 % atomique, étant données nos longueurs de diffusion, le spot n'interroge que la solution solide, sans risque de chevauchement avec une zone d'oxyde. Par conséquent, seules les concentrations d'oxygène en dessous de 25 % atomique seront être prises en compte plus loin, afin d'éviter les interférences entre mesures sur oxyde et sur métal.

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

Pour la quantification, des étalons tels que SiO_2 , TiN et C ont été utilisés pour calibrer les mesures [106]. Ainsi, le profil de concentration en oxygène dans la solution solide a pu être obtenu pour l'échantillon n°3 par microsonde nucléaire, comme illustré dans la Figure 45. Le profil représenté est la moyenne sur une largeur de 200 μm .

En se référant à la littérature, des profils NRA ont déjà été effectués sur un échantillon de titane oxydé 100 h à 700°C et de TA6V oxydé 100 h à 750°C [29]. Les résultats de cette précédente étude indiquent une longueur de diffusion d'environ 55 μm pour du titane pur oxydé à 700°C pendant 100 h. En ce qui concerne l'alliage de titane TA6V de notre étude oxydé 100 h à 750°C, la longueur de diffusion est logiquement supérieure, mesurée à environ 81 μm , en utilisant la méthode expliquée dans le chapitre 2.

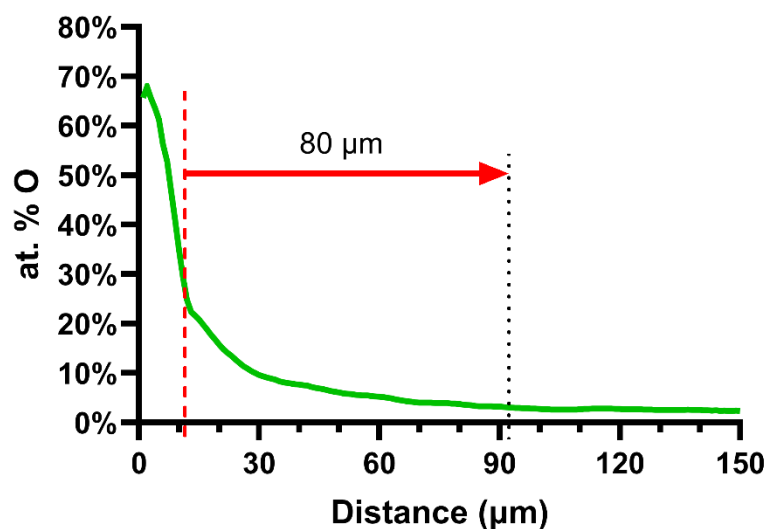


Figure 45 Graphique de l'évolution du pourcentage atomique (at. %) d'oxygène mesuré par NRA sur un échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.

2.3. Nanoindentation

L'évaluation de la dureté et du module de Young du gradient de concentration d'oxygène dans la solution solide a été obtenue par nanoindentation (Nanoindenter XP, MTS), fonctionnant en mode de mesure continue de la rigidité (CSM) [92], [95], [96].

L'indenteur Berkovich utilisé a été préalablement étalonné sur du SiO_2 . Les indents réalisés ont une profondeur de 800 nm. Une matrice d'indents a été réalisée sur la coupe transverse de l'échantillon. Pour chaque ligne de mesure, des indents espacés de 10 μm ont été effectués

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

afin de calculer les valeurs moyennes de dureté et du module de Young. Chaque valeur présentée dans ce chapitre correspond donc à la moyenne de 5 indents effectués pendant le processus de chargement entre 400 nm et 780 nm.

La Figure 46 présente les résultats pour les trois échantillons observés, analysés en section transverse, tout comme pour les analyses EDS et par microsonde nucléaire. Cette figure met en évidence une corrélation linéaire entre le profil de dureté et le profil du module de Young. L'évolution des deux grandeurs vers le cœur des matériaux diminue de manière similaire pour

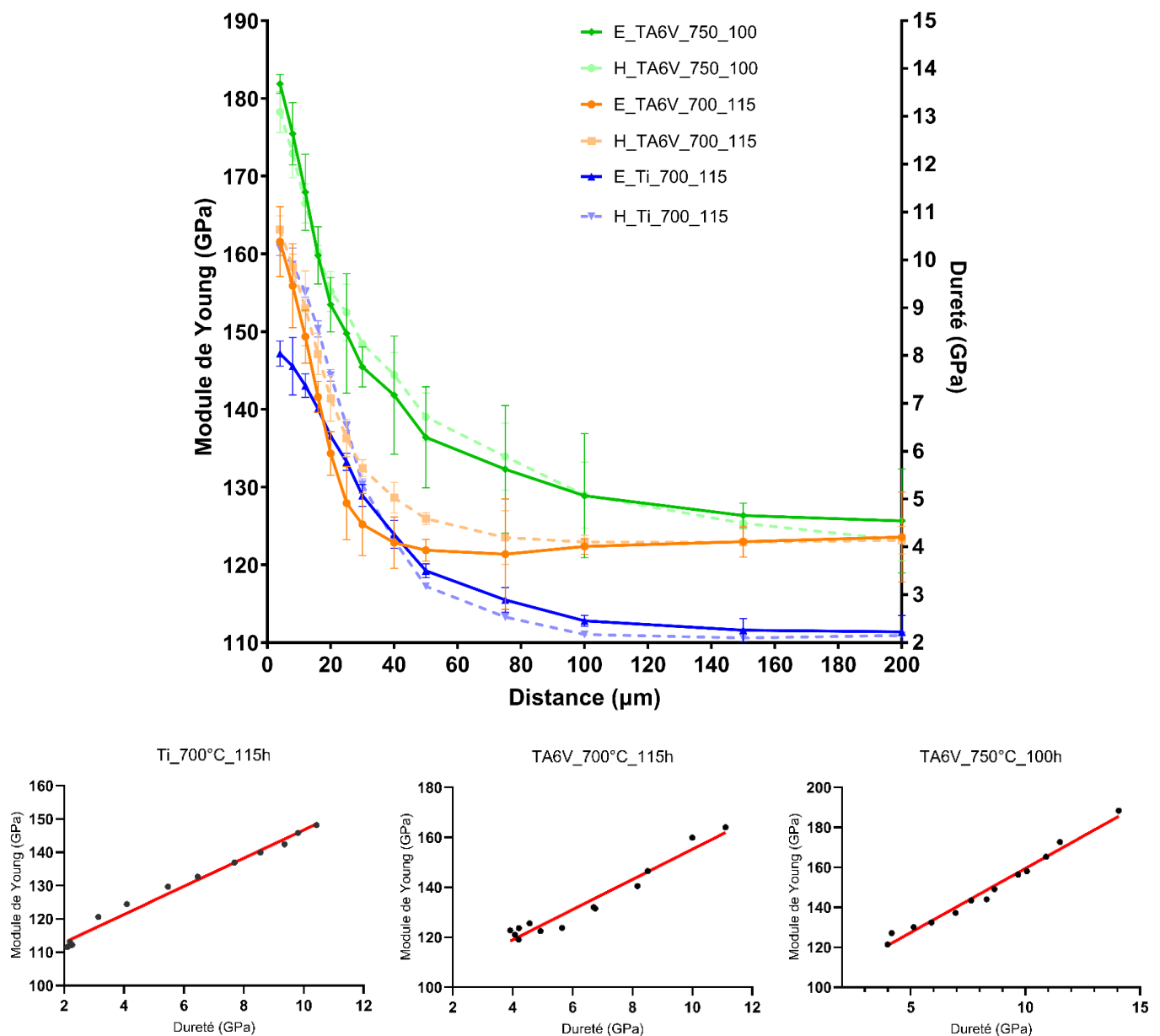


Figure 46 Graphique de l'évolution du module de Young E (trait plein) et de la dureté H (pointillé) mesuré par nanoindentation sur un échantillon de TA6V oxydée à 750°C pendant 100 heures (vert), TA6V oxydée à 700°C pendant 115 heures (orange) et Ti oxydée à 700°C pendant 115 heures (bleu). L'interface oxyde/métal est à l'origine du graphique (0 μm)

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

chacun des trois échantillons. Dans la suite de cette étude, nous ne comparerons que les résultats du module de Young avec les résultats des autres techniques de caractérisation, bien que les comparaisons soient également valables avec la dureté.

Par ailleurs, nous remarquons également que la profondeur impactée par la diffusion de l'oxygène dans la solution solide pour les deux échantillons (n°1 et 2) ayant subi la même oxydation (à savoir 700°C pendant 115 heures) est de 87 μm pour le TA6V et de 98 μm pour le titane. Une fois la zone impactée par la dissolution d'oxygène dépassée, les grandeurs se stabilisent autour des valeurs de référence, soit environ 110 GPa pour le titane et 125 GPa pour le TA6V. Ces valeurs sont cohérentes avec les données fournies par les fabricants.

D'après la nanoindentation, la longueur de diffusion de l'oxygène dans le TA6V pour une oxydation de 100 heures à 750°C est d'environ 115 μm . Nous constatons que la longueur de diffusion de l'oxygène affectant l'échantillon est plus grande d'environ 35 μm que celle obtenue lors de la caractérisation par microsonde nucléaire obtenu précédemment dans les travaux de Optasanu et al. [29]. Cela peut être dû au fait que les propriétés mécaniques ne sont pas impactées de la même manière que la composition chimique lors de la diffusion d'oxygène dans la solution solide.

2.4. Microscopie micro-onde

Les mesures de microscopie micro-onde ont été réalisées en utilisant un analyseur de réseau vectoriel (VNA N5230A, Agilent Technology) associées avec un microscope à force atomique (AFM 5600LS, Agilent Technology) [3], [9], [28], [29]. Les sondes employées dans cette étude étaient des sondes AFM RMN-25PT400B, caractérisées par une constante de raideur nominale d'environ 0.3 N/m (Rocky Mountain Nanotechnology). Les spectres de phase et d'amplitude ont été enregistrés en mode Analyse.

En mode Analyse, une fréquence fixe a été sélectionnée pour balayer la zone à étudier. La fréquence choisie détermine la profondeur de pénétration des micro-ondes, ce qui permet de l'ajuster en fonction de la profondeur souhaitée.

Une fois la fréquence déterminée, une zone de 80 x 80 μm^2 a été balayée, et les données suivantes ont été enregistrées :

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

- Topographie (Figure 47a)
- Amplitude du signal micro-onde réfléchi (Figure 47b)
- Déphasage entre l'onde incidente et l'onde réfléchie (Figure 47c)

Ces mesures ont permis d'obtenir une caractérisation détaillée de la structure et des propriétés électromagnétiques de la région étudiée, offrant ainsi des informations précieuses sur la distribution de l'oxygène dans la solution solide métallique.

La fréquence sélectionnée pour l'analyse par Spectroscopie Micro-onde est de 7,57 GHz. Cette fréquence spécifique correspond à une profondeur de pénétration δ (effet de peau) d'environ 7,5 μm dans le matériau étudié.

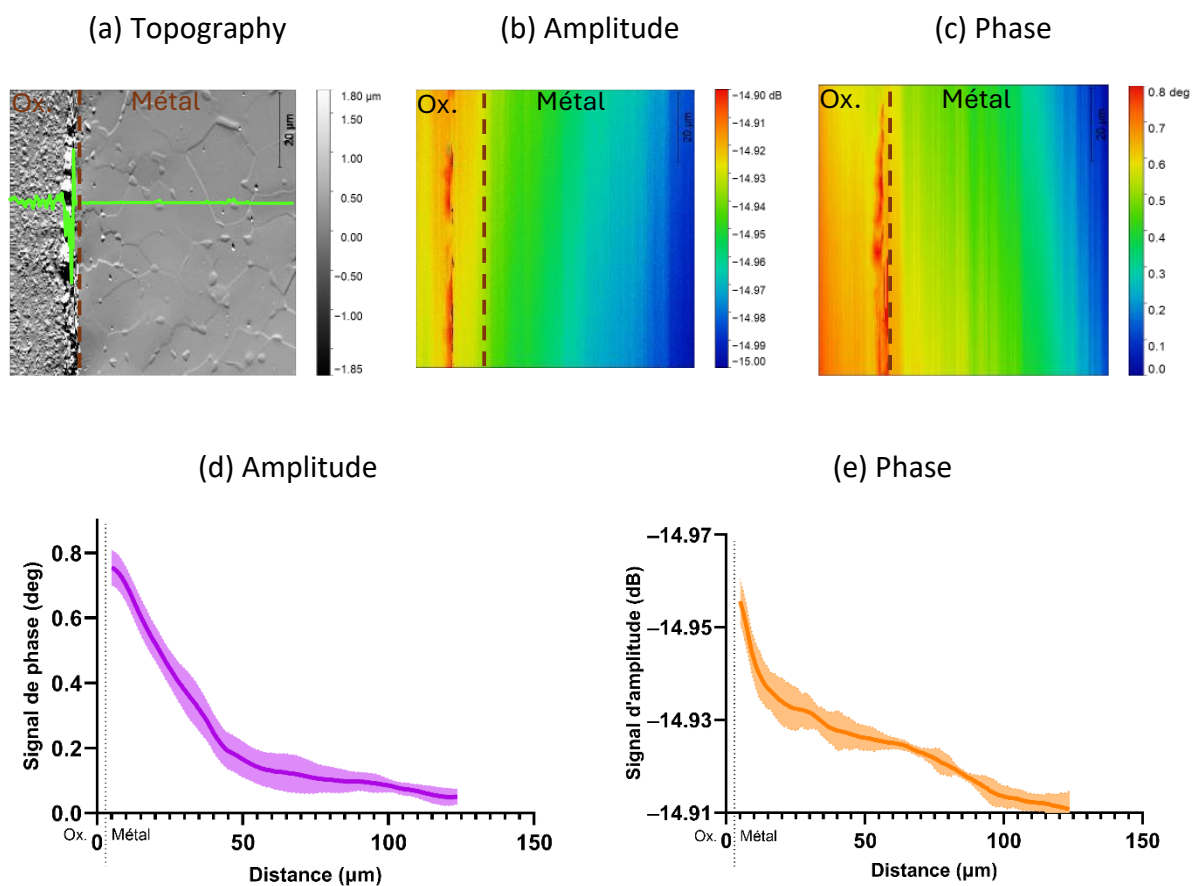


Figure 47 Analyse de la section transverse par microscopie à balayage à micro-onde du TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures à la fréquence de résonance de 7,57 GHz. (a) Topographie SMM (80*80 μm^2) et réponses correspondantes (b) en amplitude et (c) en phase. Représentation graphique des valeurs moyennes (d) en amplitude et (e) en phase à 7,57 GHz.

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

Il est crucial de noter que la fréquence d'analyse (donc cette profondeur) est choisie de manière que les profils ne soient pas altérés par le processus de polissage. En d'autres termes, cette fréquence permet de sonder la région d'intérêt à une profondeur garantissant des mesures précises et représentatives de la structure et des propriétés électromagnétiques de la zone étudiée.

Toutes les données acquises ont été sauvegardées sous forme d'images. Pour chaque image de dimension $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, le pas de mesure était de 150 nm, avec un temps d'acquisition de 15 minutes. Des mesures d'amplitude et de phase par Spectroscopie Micro-onde ont été effectuées sur deux zones adjacentes de 80 micromètres afin d'obtenir l'intégralité des profils présentés dans les Figure 47d et Figure 47e.

Les profils graphiques d'amplitude et de phase ont été obtenus en extrayant la moyenne de 5 lignes de coupe sur les réponses correspondantes. Une étude sur la répétabilité des mesures au sein d'une même image a été réalisée pour garantir la fiabilité des résultats. Ainsi, chaque profil présenté dans cette étude représente la variation moyenne du déphasage (Figure 47e) et en amplitude (Figure 47d) induite par l'insertion d'oxygène dans la solution solide métallique. Cela permet d'obtenir une représentation précise et exhaustive de la distribution de l'oxygène dans le matériau étudié.

Une mesure micro-onde a également été réalisée au centre de l'échantillon (Figure 48).

Il est intéressant de noter que les topographies observées dans la Figure 47 et Figure 48 présentent des similitudes dans la zone métallique.

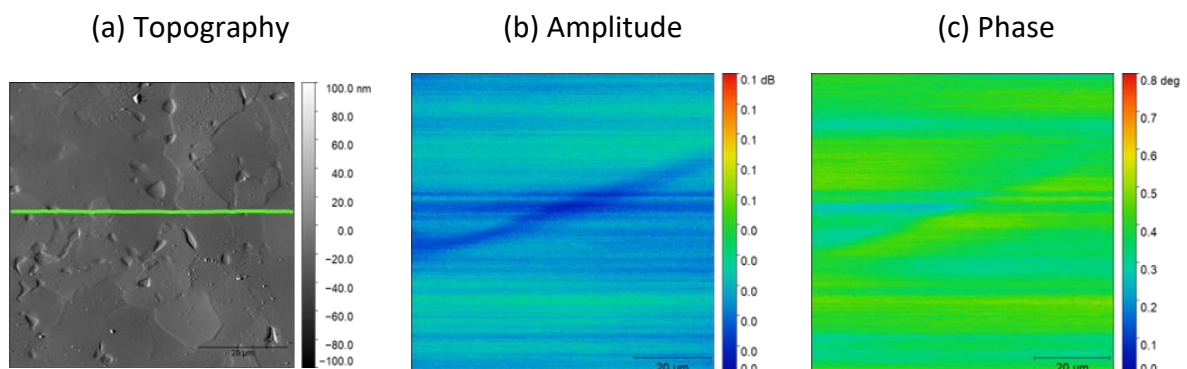


Figure 48 Analyse SMM au centre l'échantillon, en section transverse, de Ti-6Al-4V oxydé à 750°C pendant 100 heures à la fréquence de résonance $f= 7,75 \text{ GHz}$. (a) Image de topographie SMM ($80 \times 80 \mu\text{m}^2$) (signal de topographie en vert) et réponse (b) en amplitude et (c) en phase correspondante.

Cependant, les images de phase et d'amplitude révèlent que les informations obtenues par la mesure micro-onde ne sont pas intrinsèquement liées à la topographie de l'échantillon. Cette observation suggère que les caractéristiques détectées par la Spectroscopie Micro-onde sont spécifiquement associées à des variations dans la composition ou la structure de la solution solide métallique, plutôt qu'à des irrégularités de surface.

Pour les échantillons oxydés à 700°C pendant 115 heures, à la fois le titane pur et le TA6V, des mesures par microscopie micro-onde ont été effectuées de manière similaire à l'échantillon précédent. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 49 pour le titane pur et Figure 50 pour l'échantillon de TA6V.

De même que pour le premier échantillon, les mesures ont permis d'obtenir trois cartographies distinctes : la topographie, le signal de phase et le signal d'amplitude.

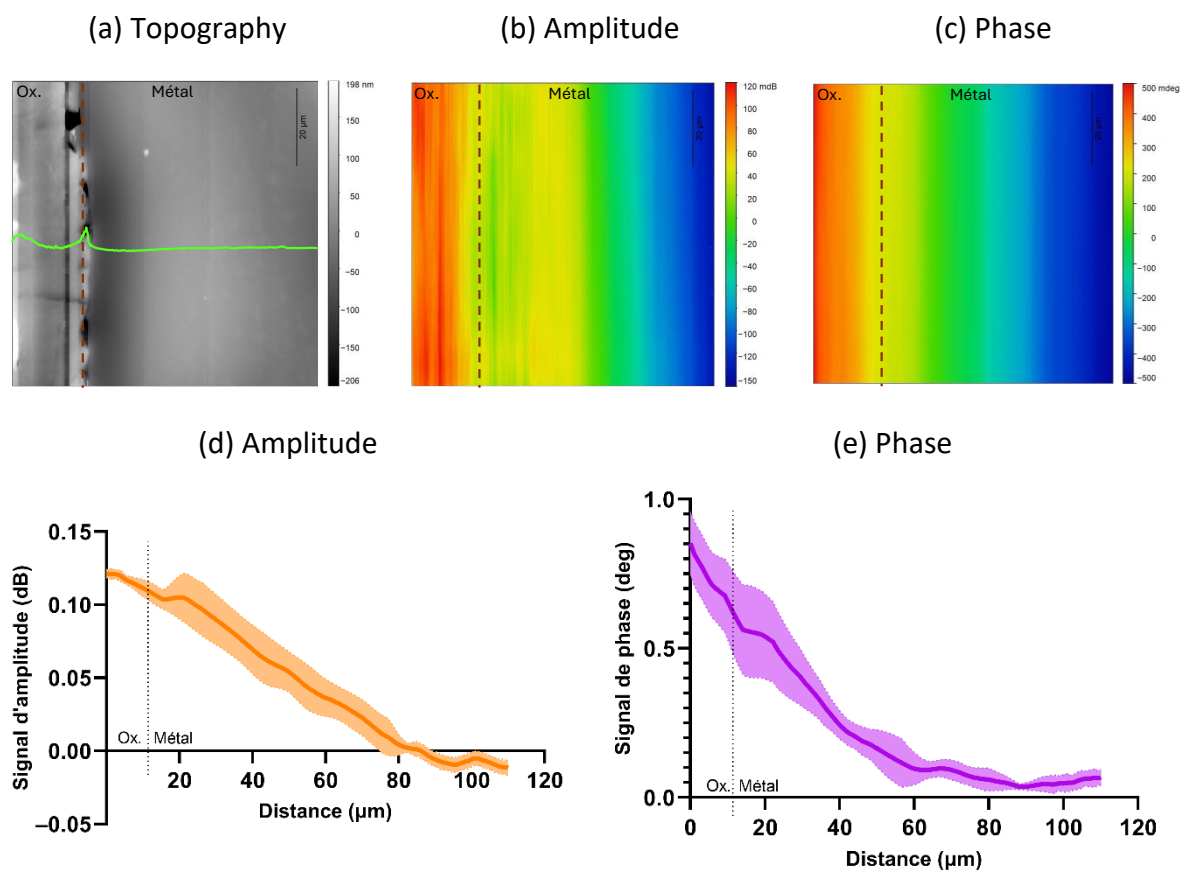


Figure 49 Analyse par microscopie à balayage à micro-onde du Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures à la fréquence de résonance de 12,35 GHz. (a) Topographie SMM (80*80 µm²) et réponses correspondantes (b) en amplitude et (c) en phase. Représentation graphique des valeurs moyennes (d) en amplitude et (e) en phase à 12,35 GHz. La plage correspond à l'écart-type.

Il est également important de souligner que ces réponses ne sont que peu ou pas du tout influencées par la topographie de l'échantillon. Dans les deux cas, les profils obtenus par microscopie micro-onde révèlent des résultats comparables à ceux observés pour le premier échantillon (TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures). Cette cohérence entre les différents échantillons confirme la reproductibilité des observations et renforce la fiabilité des résultats obtenus par microscopie micro-onde.

De plus, une observation intéressante est que le signal de phase et le signal d'amplitude sont différents donc décorrélés, ce qui suggère que ces deux paramètres fournissent bien des informations complémentaires sur la distribution de l'oxygène dans la solution solide métallique.

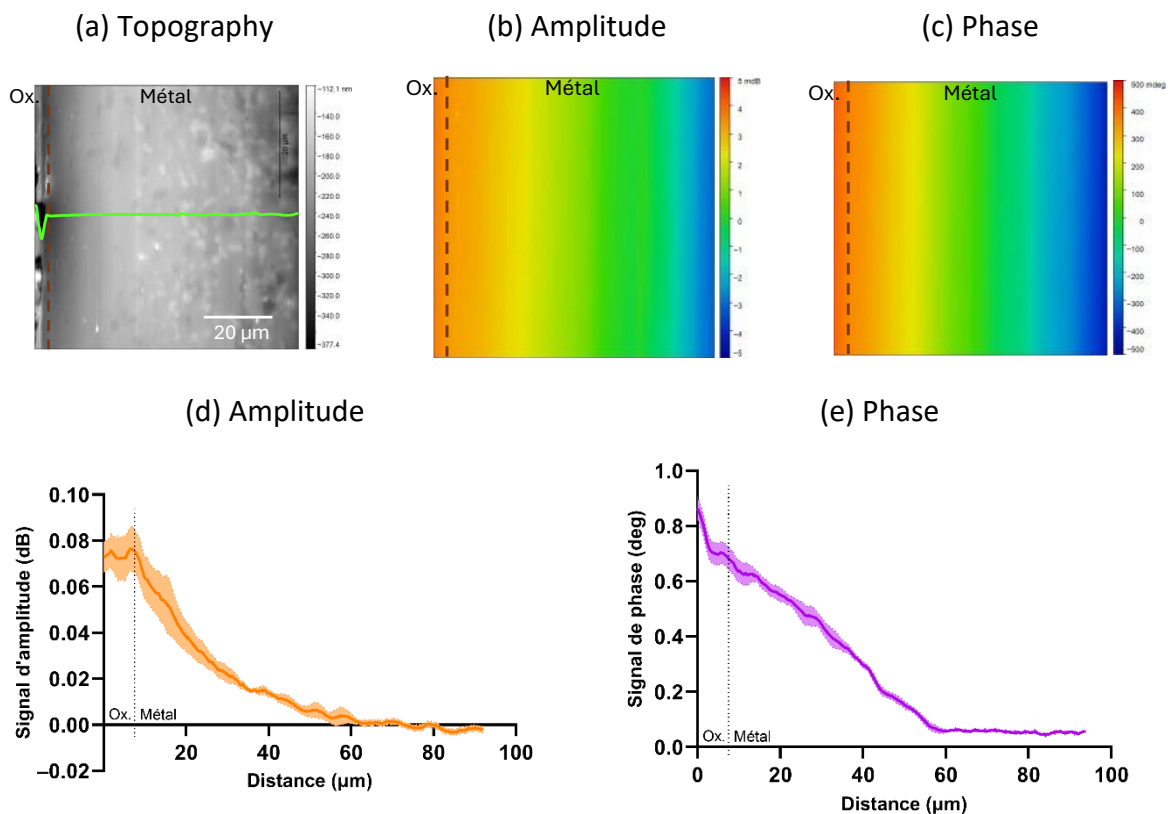


Figure 50 Analyse par microscopie à balayage à micro-onde du TA6V à 700°C pendant 115 heures à la fréquence de résonance de 11,93 GHz. (a) Topographie SMM (80*80 µm²) et réponses correspondantes (b) en amplitude et (c) en phase. Représentation graphique des valeurs moyennes (d) en amplitude et (e) en phase à 11,93 GHz. La plage correspond à l'écart-type.

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

En résumé, les observations des résultats obtenus pour les trois échantillons montrent des similitudes entre les profils de concentration d'oxygène, ceux de dureté et de module de Young ainsi que ceux de microscopie micro-onde. La prochaine partie va permettre d'investiguer sur ses similitudes.

3. Analyse entre les différentes méthodes de caractérisation

Les mesures réalisées sur les échantillons avec chaque technique de caractérisation seront maintenant comparées aux signaux de microscopie micro-onde dans le but de trouver une corrélation significative. Cette comparaison permettra d'établir des liens entre les informations obtenues par les différentes méthodes d'analyse. En effet, en confrontant les résultats de la microscopie micro-onde avec ceux des techniques plus traditionnelles telles que la microsonde nucléaire, la nanoindentation et l'analyse EDS, nous pourrons mieux comprendre les variations dans la distribution de l'oxygène dans la solution solide métallique.

Cette approche comparative nous permettra d'évaluer la capacité de la microscopie micro-onde à caractériser avec précision le gradient de concentration d'oxygène en solution solide dans les métaux, ce qui est essentiel pour de nombreuses applications industrielles et technologiques. En identifiant les corrélations entre les données obtenues par les différentes méthodes, nous pourrons également mettre en évidence les avantages et les limites de chaque technique.

3.1. Comparaison entre microsonde nucléaire et microscopie à balayage

La microsonde nucléaire (NRA) et la spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) sont deux techniques pouvant être utilisées pour obtenir la concentration en oxygène dans un échantillon métallique, mais elles diffèrent dans leur principe de fonctionnement et leurs capacités analytiques.

Lorsque nous comparons les deux profils de concentration en oxygène obtenus par ces deux techniques (Figure 51), des différences apparaissent. Dans le profil EDS, nous observons une chute abrupte de la concentration en oxygène de 40 % at. à quasiment 0 % at. sur une distance très courte.

En revanche, le profil issu de la microsonde nucléaire est beaucoup plus détaillé et permet de détecter des faibles quantités d'oxygène. La quantification de l'oxygène est généralement difficile par EDS. Le signal pour les éléments légers provient de la surface mais celui-ci va être

influencé par les contaminations de surface. La technique EDS reste plus accessible, plus simple et moins coûteuse que la microsonde nucléaire.

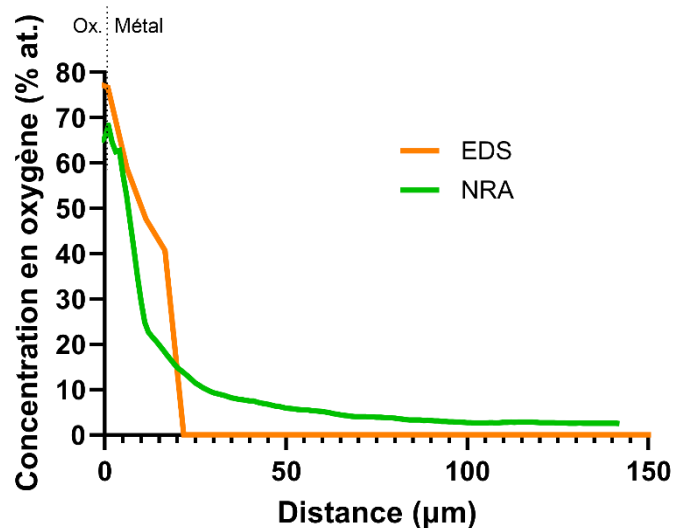


Figure 51 comparaison entre le profil de concentration en Oxygène (% at.) obtenu par NRA et par EDS sur l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.

La microsonde nucléaire est donc généralement privilégiée pour des analyses haute résolution et détaillées de la distribution de l'oxygène dans les échantillons métalliques, tandis que la technique EDS est souvent utilisée pour des analyses plus rapides et moins exigeantes en termes d'équipement pour une estimation qualitative de la composition élémentaire.

3.2. Comparaison entre la nanoindentation et la microsonde nucléaire

La microsonde nucléaire et la nanoindentation sont deux techniques d'analyse complémentaires qui fournissent des informations sur des aspects différents à l'échelle micrométrique : la composition chimique pour la technique NRA, tandis que la nanoindentation évalue les propriétés mécaniques.

La comparaison de ces deux techniques peut mettre en évidence l'impact du profil de concentration en oxygène dans la solution solide sur les propriétés mécaniques du matériau. La Figure 52 illustre cette comparaison entre le module de Young et la concentration en oxygène dans la solution solide. Nous observons que la variation du module de Young en

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

fonction de la profondeur n'est pas la même que la variation de la concentration en oxygène. Ces deux signaux empiriques ne présentent donc pas de relation linéaire.

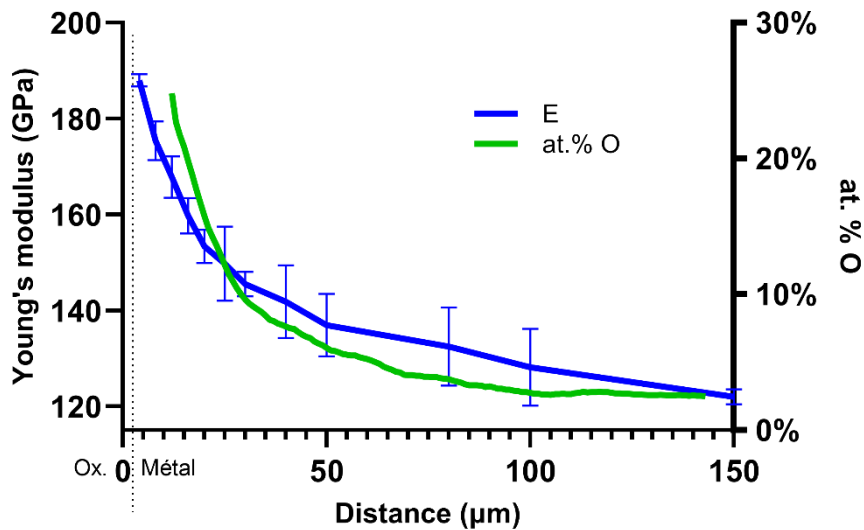


Figure 52 Représentation graphique de la comparaison entre la concentration d'oxygène mesuré par NRA (vert) et la module de Young mesuré par nanoindentation (bleu) dans la solution solide métallique de l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures et la fonction de calibration.

Cette comparaison suggère que la distribution de l'oxygène dans la solution solide métallique peut influencer les propriétés mécaniques du matériau, mais que cette relation n'est pas directement proportionnelle. D'après plusieurs recherches antérieures [85], [107], [108], la dureté est reliée à la racine carrée de la concentration atomique. Dans notre cas la dureté et le module de Young sont linéaires. Nous avons tracé la dureté et le module de Young en fonction de la racine carrée dans la Figure 53.

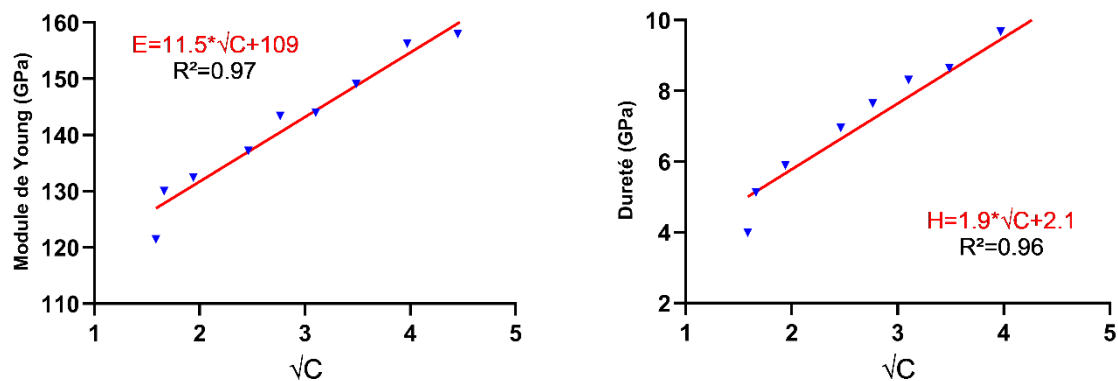


Figure 53 Courbes d'étalonnage du module de Young et de la dureté en fonction de la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène dans la solution solide métallique de l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.

Ces courbes d'étalonnage correspondent bien à des relations linéaires avec une valeur d'ordonnée à l'origine proche de la valeur théorique du matériau sans présence d'oxygène ($E \approx 110\text{GPa}$ et $H \approx 3\text{GPa}$). Expérimentalement nous retrouvons donc bien la droite attendue par la littérature.

3.3. Comparaison des signaux micro-ondes

Les deux signaux mesurés par microscopie micro-onde sont comparés dans la Figure 54.

Ils mettent en évidence une différence de variation entre le signal de phase et le signal d'amplitude. Ces deux signaux distincts fournis par la microscopie micro-onde présentent des variations qui ne suivent pas une tendance linéaire entre eux. Cette observation indique que le signal d'amplitude ne fournit pas les mêmes informations que le signal de phase. Ainsi, la microscopie micro-onde nous permet de recueillir deux signaux distincts, offrant deux informations distinctes dans le cadre d'une seule caractérisation.

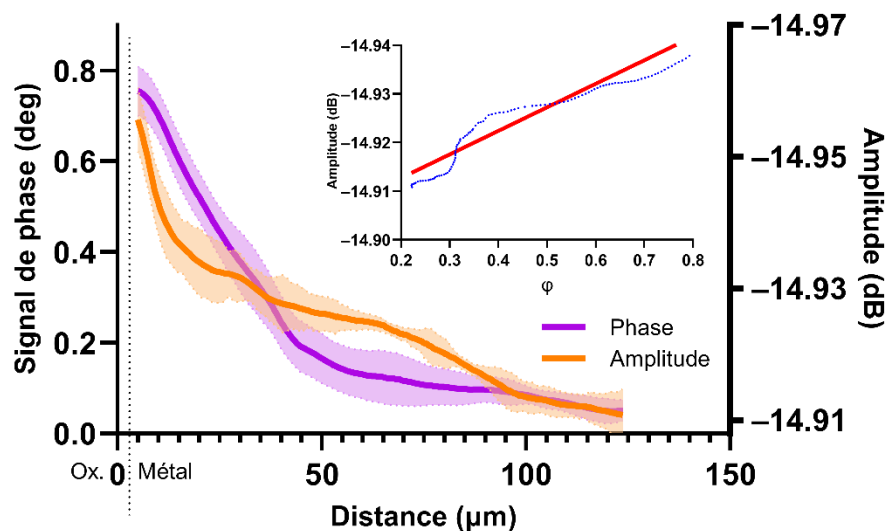


Figure 54 Représentation graphique du profil de phase et du profil d'amplitude mesurés par microscopie micro-onde à une fréquence de 7,57 GHz pour l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.

De même, pour les échantillons oxydés à 700°C pendant 115 heures, à la fois le titane pur et le TA6V, la comparaison entre les deux signaux mesurés par microscopie micro-onde (phase et amplitude) a été effectuée.

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

Les comparaisons obtenues sont présentées dans la Figure 55 pour le titane pur et Figure 56 pour l'échantillon de TA6V.

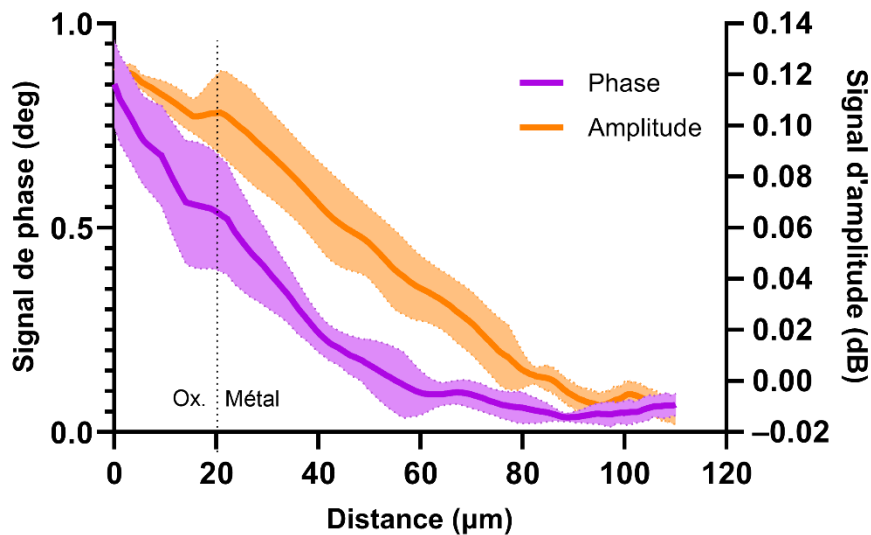


Figure 55 Représentation graphique du profil de phase et du profil d'amplitude mesurés par microscopie micro-onde à une fréquence de 12,35 GHz pour l'échantillon de Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures.

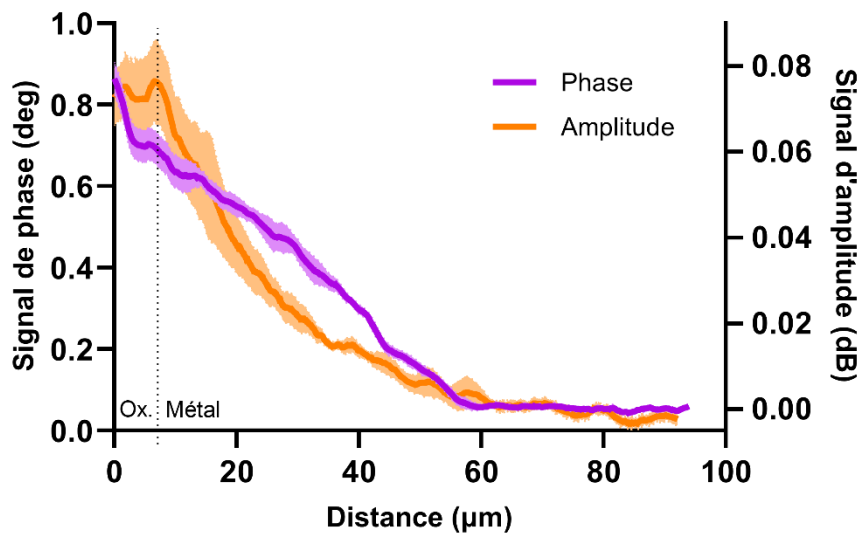


Figure 56 Représentation graphique du profil de phase et du profil d'amplitude de l'échantillon de TA6V oxydé à 700°C pendant 115 heures mesurés par microscopie micro-onde à une fréquence de 11,93 GHz.

Nous observons bien également que les signaux de phase et les signaux d'amplitude ne suivent pas la même décroissance. Ces deux signaux sont donc bien sensibles à des propriétés différentes du matériaux.

Par conséquent, ces deux signaux mesurés par microscopie micro-onde seront ensuite comparés aux autres techniques (NRA et nanoindentation) afin de définir clairement la nature du signal d'amplitude et du signal de phase. En examinant les variations de ces signaux par rapport à la concentration en oxygène et au module de Young, notre objectif est d'identifier d'éventuelles corrélations entre les propriétés électromagnétiques et mécaniques induites par la présence d'oxygène dans la solution solide métallique. Cette approche permettra une caractérisation plus complète et précise de la distribution de l'oxygène et de l'impact sur les propriétés mécaniques du matériau.

3.4. Comparaison des techniques NRA et SMM

La Figure 57a et la Figure 57b comparent les signaux d'amplitude et de phase mesurés par microscopie micro-onde avec la concentration d'oxygène présent dans le matériau mesuré par microsonde nucléaire. Dans la Figure 57a, la comparaison entre les mesures NRA et le signal de phase des micro-ondes dans la région enrichie en oxygène révèle une diminution concordante des deux profils. Les légères différences observées peuvent s'expliquer par des variations locales dues à une répartition non uniforme des éléments de l'alliage de titane. De plus, la résolution spatiale plus élevée du microscope micro-onde par rapport à la microsonde nucléaire entraîne une diminution moins prononcée du signal micro-onde près de l'interface. En effet, tandis que la taille du spot de la microsonde nucléaire est de $3,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $1 \mu\text{m}$, les mesures par microscopie micro-onde sont extraites d'une coupe réalisée sur une image de $80 \mu\text{m} \times 160 \mu\text{m}$ composées de 512 points \times 1024 points, avec un pas de mesure tous les 156 nm, offrant ainsi une meilleure résolution.

Pour comparer les résultats de microscopie micro-onde et de microsonde nucléaire, chaque point de mesure de la microscopie a été associé au point de mesure correspondant par microsonde, avec un pas de $1 \mu\text{m}$. Cela peut expliquer les légères divergences entre les deux mesures. De plus, comme le signal de NRA a été moyenné sur une largeur de $200 \mu\text{m}$, sa décroissance est plus monotone.

Grâce aux cartographies, la précision de la localisation de l'interface métal/oxyde est un avantage significatif de la technique de microscopie micro-onde.

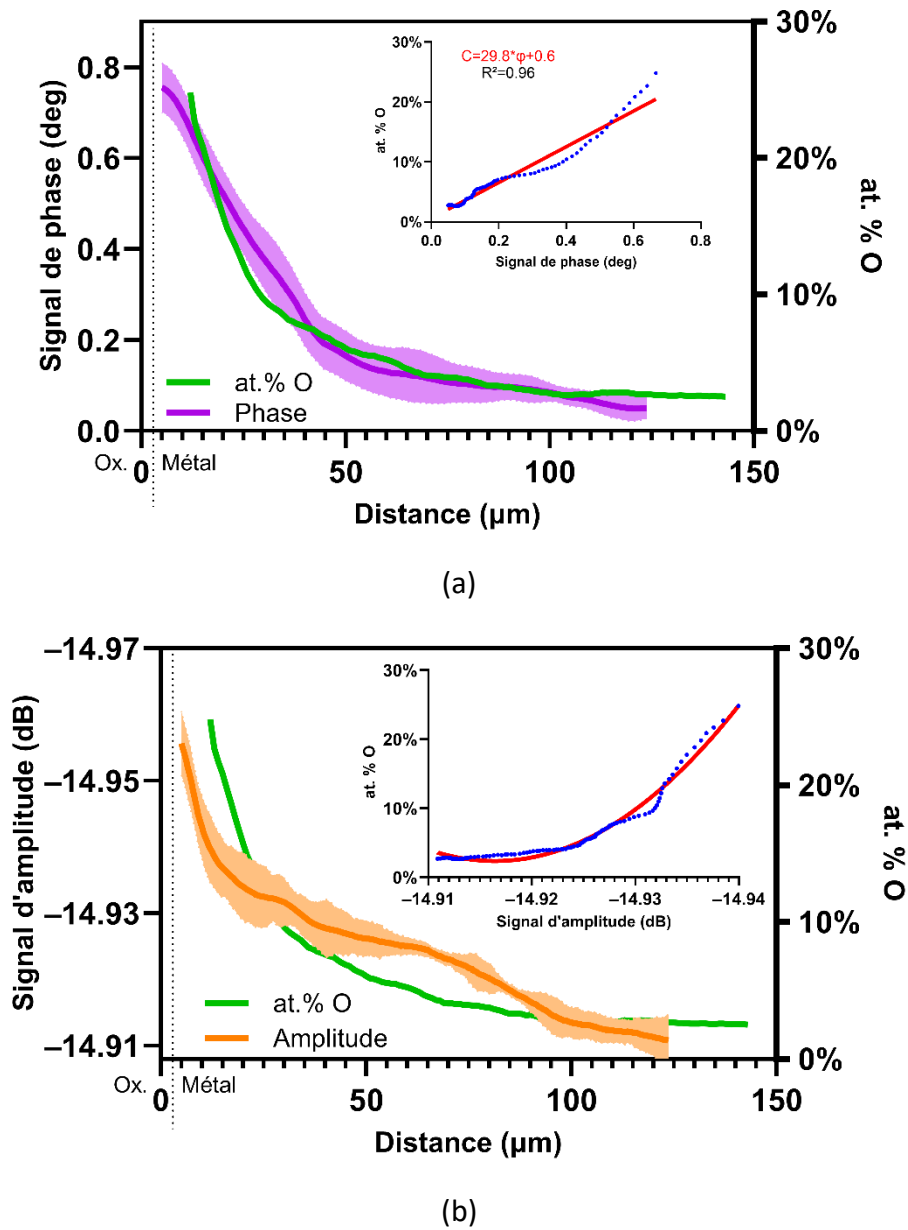


Figure 57 Représentation graphique de la comparaison entre le profil de concentration en oxygène pour un l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures obtenu par microsonde nucléaire (vert) et les signaux mesurés par microscopie micro-onde (a) signal de phase (violet) et (b) signal d'amplitude (orange).

Concernant la relation entre la teneur en oxygène et le signal de phase, une tendance linéaire semble se dégager.

L'équation obtenue est :

$$at.\% O = 29,8 \pm 0,6 \times \varphi + 0,6 \pm 0,2 \quad (62)$$

avec un coefficient de détermination (R^2) de 0,96. Cette fonction d'étalonnage permet une évaluation directe de la concentration en oxygène dissous dans le matériau à partir des mesures du signal de phase des micro-ondes.

Dans des travaux antérieurs sur le TA6V oxydé à 750°C 100h [29], la relation linéaire entre le pourcentage atomique d'oxygène et le signal de phase donnait une relation équivalente avec une pente d'une valeur de 48.

En revanche, dans la Figure 57b, la comparaison entre la concentration en oxygène mesurée par la microsonde nucléaire et le signal d'amplitude des micro-ondes dans la zone enrichie en oxygène montre une décroissance non linéaire. Cette observation indique que la variation de la concentration en oxygène mesurée par microsonde ne suit pas la même loi de dépendance que l'amplitude en fonction de la profondeur.

Cette non-linéarité est cohérente avec les caractéristiques des signaux de phase et d'amplitude des micro-ondes.

En conclusion, la comparaison entre les mesures effectuées par microscopie micro-onde et la microsonde nucléaire permet de mettre en évidence plusieurs aspects importants. Tout d'abord, malgré des variations locales dues à une répartition non uniforme des éléments d'alliage, les profils de concentration en oxygène obtenus par NRA et par le déphasage des micro-ondes présentent une corrélation générale. Cependant, la résolution spatiale plus fine du microscope micro-onde offre une localisation plus précise de l'interface métal/oxyde, soulignant ainsi l'avantage de cette technique.

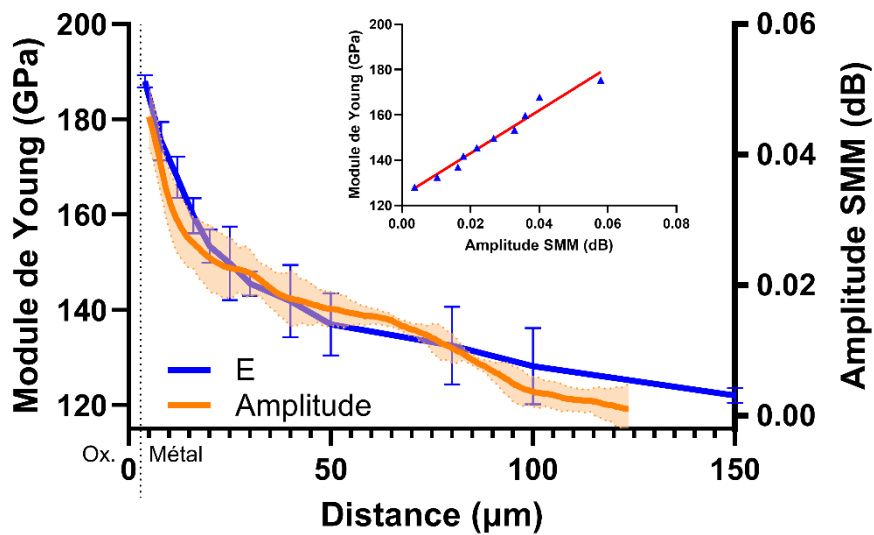
En outre, la relation linéaire entre la teneur en oxygène et le déphasage des micro-ondes, établie avec un coefficient de détermination élevé, permet une estimation directe de la concentration en oxygène dissous dans le matériau à partir des mesures micro-ondes.

3.5. Comparaison du module de Young avec les signaux micro-ondes

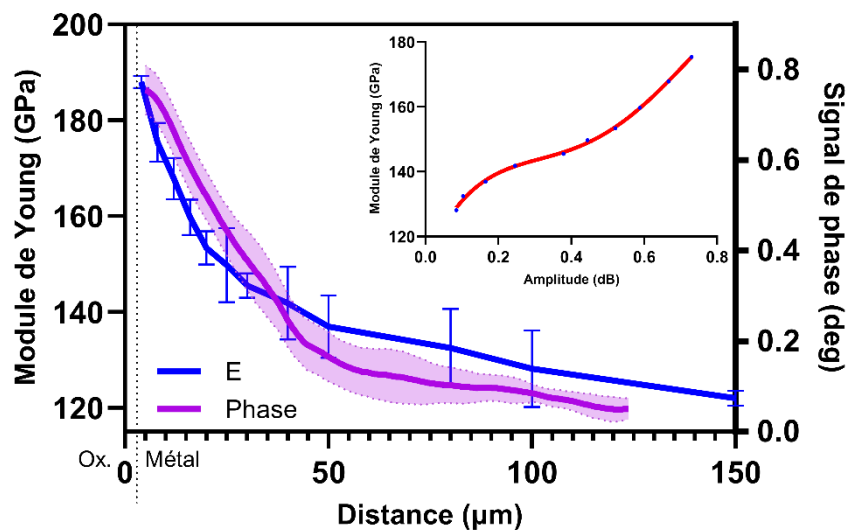
Les mesures par microscopie micro-onde ont également été comparées aux mesures par nanoindentation. L'évolution du module de Young mesuré par nanoindentation dans la solution solide enrichie en oxygène a été comparée au signal d'amplitude mesuré par microscopie micro-onde comme présenté dans la Figure 58a.

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

Cette comparaison met en évidence une linéarité entre les mesures des deux techniques. Empiriquement, il existe une dépendance linéaire entre le signal d'amplitude des micro-ondes et le module de Young par nanoindentation. Le signal d'amplitude des micro-ondes permettrait donc d'obtenir par comparaison le module de Young qui est une propriété mécanique du matériau.



(a)



(b)

Figure 58 Représentation graphique du (a) profil d'amplitude SMM (orange) et du module de Young (bleu) avec insertion d'une fonction d'étalonnage. (b) déphasage SMM et mesures par nanoindentation (bleu) avec insertion d'une dépendance linéaire pour l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures.

Cela permet d'obtenir une fonction de calibration entre le module de Young et le signal d'amplitude :

$$E = 945,5 \pm 58 \times A + 124,2 \pm 1,7 \quad (63)$$

Avec A le signal d'amplitude en dB et E le module de Young en GPa.

Comme les signaux de phase et d'amplitude n'ont pas la même loi de dépendance linéaire et que l'amplitude a une loi de dépendance avec le module de Young, il serait cohérent que le déphasage et le module de Young ne suivent pas le même profil. Le module de Young et la phase sont comparés pour vérifier cette hypothèse dans la Figure 58b. Elle montre qu'il n'y a pas de linéarité entre le déphasage des micro-ondes et le module d'élasticité comme nous le confirmerons sur les autres échantillons.

De plus, les résultats des mesures de microscopie micro-onde réalisées sur les échantillons de titane (Ti) et d'alliage TA6V oxydés à 700°C pendant 115 heures ont été comparés avec les mesures de nanoindentation, comme présenté dans les Figure 59 et la Figure 60.

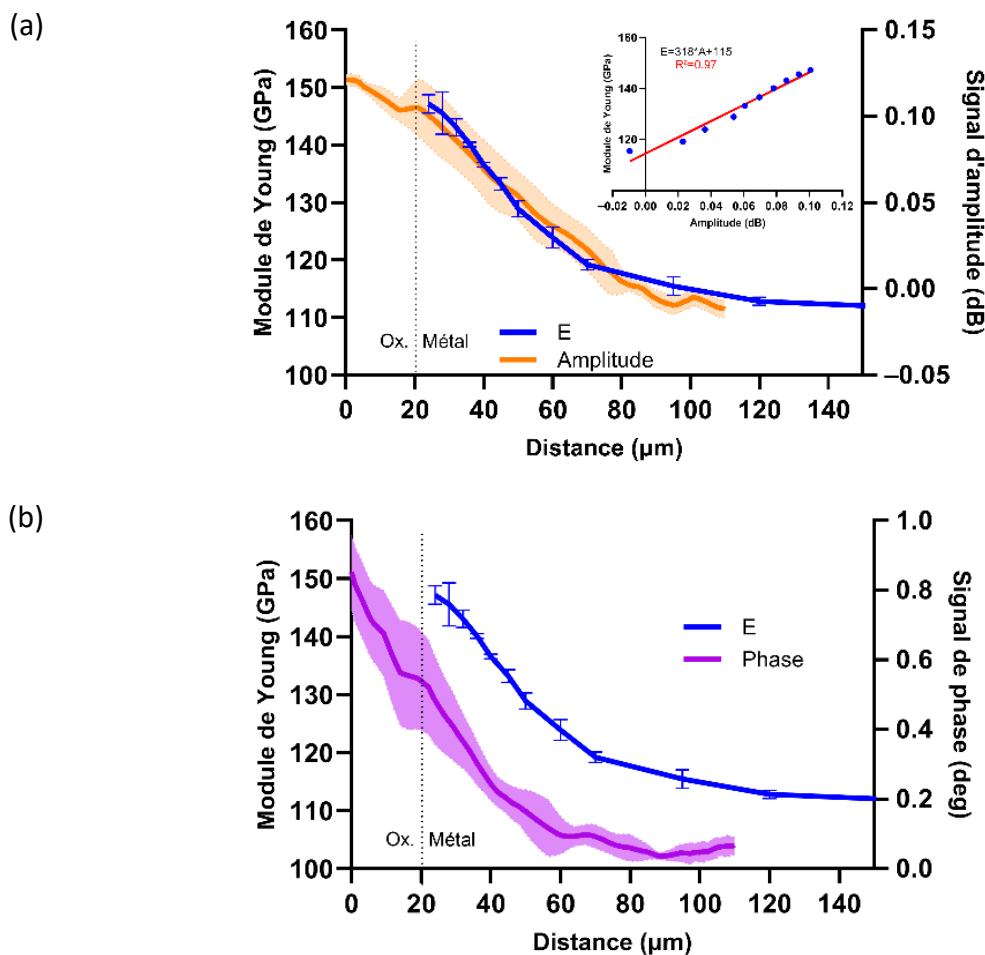


Figure 59 Représentation graphique du (a) profil d'amplitude SMM (orange) et du module de Young (bleu) avec insertion d'une fonction d'étalonnage. (b) déphasage SMM et mesures par nanoindentation (bleu) avec insertion d'une dépendance linéaire pour l'échantillon de Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures.

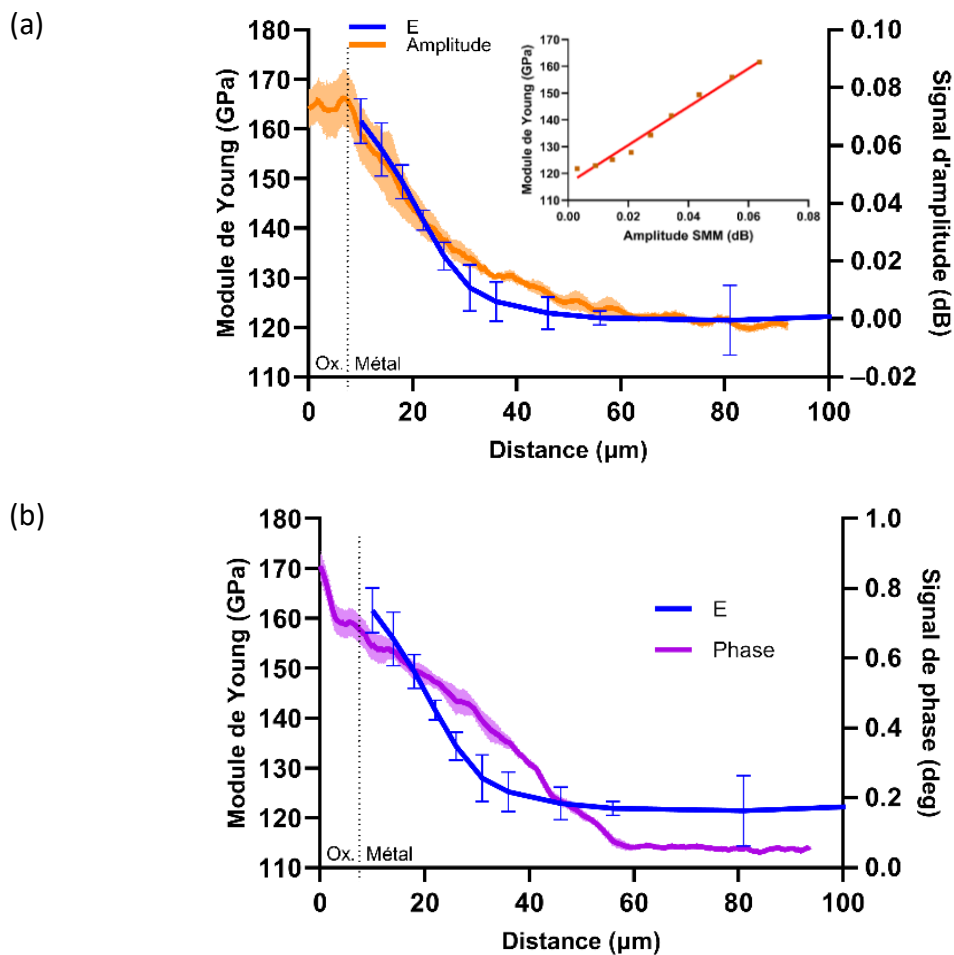


Figure 60 Représentation graphique du (a) profil d'amplitude SMM (orange) et du module de Young (bleu) avec insertion d'une fonction d'étalonnage. (b) déphasage SMM et mesures par nanoindentation (bleu) avec insertion d'une dépendance linéaire pour l'échantillon de TA6V oxydé à 700°C pendant 115 heures.

La Figure 59b pourrait suggérer qu'il existe une linéarité entre le signal de phase et le module de Young, toutefois, cela semble être une singularité de cet échantillon et cette tendance n'est pas confirmée par la Figure 60b.

Les conclusions issues de ces analyses sont significatives : les amplitudes des signaux de microscopie micro-onde sont directement liées à la mesure du module de Young, indiquant ainsi une corrélation entre ces paramètres.

En revanche, il n'y a pas de corrélation linéaire observable entre la phase des signaux de micro-onde et le module de Young.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, nous montrons le potentiel de la microscopie à micro-onde (SMM) qui est une technique permettant d'identifier avec précision les zones enrichies sous la surface oxydée ainsi que l'emplacement de l'interface oxyde/métal avec une résolution à l'échelle nanométrique. En effet, dans le Tableau 7, nous pouvons voir que les différentes techniques utilisées permettent de déterminer la longueur de diffusion de l'oxygène dans la solution solide métallique. Les mesures étant faites expérimentalement sur des profils expérimentaux cela reste un ordre de grandeurs, qui reste très proche des valeurs théoriques calculé.

Echantillons / Méthodes	Ti 700°C 115h (L_{diff} μm)	TA6V 700°C 115h (L_{diff} μm)	TA6V 750°C 100h (L_{diff} μm)
L_{diff} théorique	~ 70 [61]	~ 65 [85]	~ 100 [85]
NRA			~ 81
Nanoindentation	~ 98	~ 87	~ 115
Phase SMM	~ 66	~ 52	~ 112
Amplitude SMM	~ 71	~ 67	~ 115

Tableau 7 Ordre de grandeurs des longueurs de diffusion de l'oxygène mesurés avec les différentes techniques

En utilisant des échantillons de titane (pur et alliage), nous avons observé une dépendance linéaire entre le signal d'amplitude micro-onde et le module de Young, ce qui révèle une corrélation entre les propriétés électriques et certaines propriétés mécaniques (dureté et module de Young) de l'échantillon (Tableau 8). Cette corrélation peut fournir des informations précieuses sur le comportement et les caractéristiques du matériau.

IV. Etude de la diffusion d'oxygène dans le titane et TA6V

	Relation de proportionnalité entre module de Young et signal d'amplitude micro-onde
Ti 700°C 115h	$E(GPa) = 115 \pm 1,5 + 318 \pm 21 \times A$
TA6V 700°C 115h	$E(GPa) = 116,3 \pm 1,3 + 714,8 \pm 37 \times A$
TA6V 750°C 100h	$E(GPa) = 124,2 \pm 1,7 + 945,5 \pm 58 \times A$

Tableau 8 Relations de proportionnalité entre le module de Young et le signal d'amplitude micro-onde pour les différents échantillons étudiés

De manière similaire, une relation linéaire a été observée entre le déphasage des micro-ondes et la concentration d'oxygène présente sur l'échantillon de TA6V oxydé 100h à 750°C :

$$at. \% O = 0,6 \pm 0,2 + 29,8 \pm 0,6 \times \varphi \quad (64)$$

Cela suggère que les changements de propriétés électriques induits par l'oxygène dans le matériau peuvent être détectés et quantifiés à l'aide de la microscopie à micro-onde.

Cette capacité à établir une relation linéaire permet à la microscopie micro-onde d'estimer indirectement la concentration d'oxygène dissous dans le matériau. Cette technique se révèle particulièrement utile pour étudier la diffusion et la répartition de l'oxygène dans les solutions solides, fournissant ainsi des données cruciales sur la longueur de diffusion dans des environnements enrichis en oxygène.

Chapitre V

Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

Après avoir caractérisé des échantillons de titane commercialement pur et d'alliage de titane (TA6V) [109], nous avons étudié des échantillons de zirconium pur. La démarche de caractérisation était celle décrite au chapitre 4. Elle va être appliquée sur quatre échantillons de zirconium ayant subi des traitements différents.

Le zirconium s'oxyde d'une manière semblable au titane, en suivant un mécanisme anionique d'oxydation : les ions O^{2-} se déplacent dans l'oxyde, de lacune (d'oxygène) en lacune. Arrivés à l'interface métal/oxyde, une partie de la quantité d'oxygène participe à former des nouveaux oxydes alors que l'autre partie continue sa diffusion dans le métal de site octaédrique en site octaédrique (dans la maille hexagonale compacte du Zr).

Les échantillons de zirconium ont été oxydés en analyse thermo-gravimétrique (ATG) à 650°C, en utilisant deux durées et deux atmosphères oxydantes différentes. La montée et descente en température ont été effectuées avec une rampe de 50°C/min. L'oxydation a été réalisée sous air sec provenant d'une bouteille avec un débit de 40 ml/min et sous oxygène à un débit de 20 ml/min. Cette étude porta sur les quatre échantillons suivants :

- Echantillon 1 : Zr 650°C 18h sous atmosphère d'oxygène
- Echantillon 2 : Zr 650°C 72h sous atmosphère d'oxygène
- Echantillon 3 : Zr 650°C 18h sous atmosphère d'air
- Echantillon 4 : Zr 650°C 72h sous atmosphère d'air

L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique pour l'oxydation à haute température présente des avantages par rapport à l'oxydation avec un four à moufle classique. Cela permet d'obtenir la prise de masse de l'échantillon au cours du temps (Figure 61), ce qui peut s'avérer important pour certaines études. A première vue, les résultats montrent une cinétique d'oxydation parabolique au départ suivie d'un régime linéaire. Le régime parabolique indique une croissance lente de la couche protectrice au départ, suivie d'une croissance plus rapide avec une couche susceptible de se fissurer plus facilement en raison de la formation de porosités.

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

Un focus sur les courbes de prise de masse issues d'analyse thermogravimétrique révèle le premier régime parabolique, en accord avec la théorie.

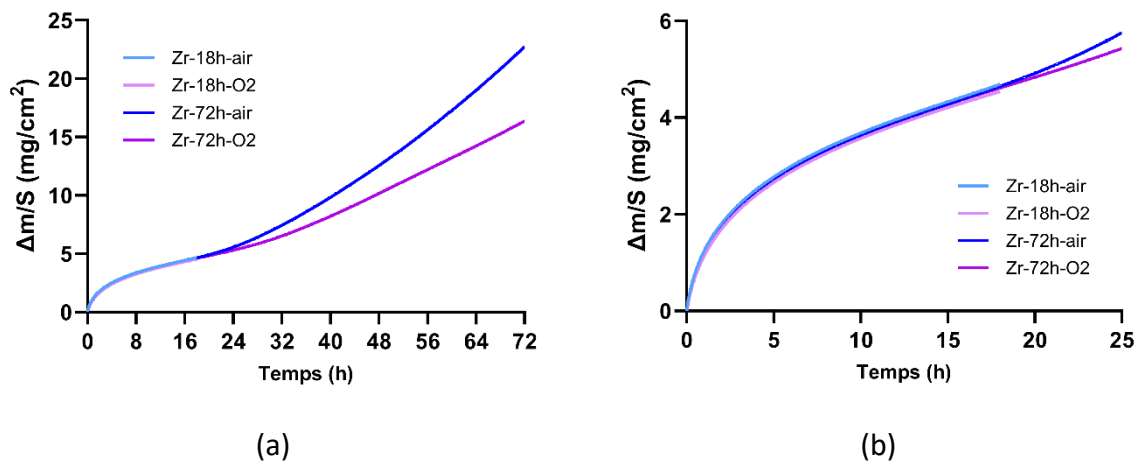


Figure 61 Prise de masse par unité de surface (mg/cm^2) des échantillons de Zirconium oxydés à $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Une prise de masse parabolique est la signature d'un mécanisme d'oxydation basé sur la diffusion à travers une couche protectrice qui grossit progressivement. Ainsi, la vitesse d'oxydation (la pente de la courbe) diminue progressivement. Le changement de régime vers un régime linéaire (avec vitesse d'oxydation constante) voire une accélération de la vitesse d'oxydation (augmentation de la pente de la courbe) s'effectue aux alentours de 20-25 heures. Ce régime est dû à une fissuration de la couche d'oxyde qui facilite l'accès de l'atmosphère oxydante vers l'interface métal/oxyde et qui augmente donc le flux d'oxygène, en accélérant l'oxydation. Nous observons également une prise de masse plus importante sous flux d'air à partir de 20 heures.

La comparaison de ces quatre échantillons de zirconium, soumis à des conditions d'oxydation différentes en termes de flux et de durées, permettra d'identifier les différences de comportement de l'oxydation et de la diffusion de l'oxygène dans la solution solide.

En identifiant et en caractérisant les différences observées, nous pourrions établir des corrélations entre les conditions d'oxydation et les propriétés résultantes de la couche d'oxyde. Ces informations seront nécessaires pour étalonner la technique de caractérisation par microscopie micro-onde, qui permettra de fournir des détails physico-chimiques à une échelle plus fine (échelle nanométrique).

1. Résultats des différentes méthodes de caractérisation

Nous utiliserons les mêmes techniques de caractérisation que celle utilisées dans le chapitre 4, à savoir : la nanoindentation, la microsonde nucléaire et la microscopie micro-onde, pour étudier les quatre échantillons de zirconium. Ces trois méthodes permettront de caractériser la solution solide de zirconium enrichie en oxygène situé après l'interface oxyde/métal.

1.1. Microsonde nucléaire

La microsonde nucléaire a été utilisée pour caractériser les quatre échantillons de zirconium oxydés à 650°C. Cette technique a permis de déterminer le pourcentage atomique d'oxygène présent dans la solution solide enrichie en oxygène (Figure 62). Cette figure, représente l'évolution moyenne et l'écart-type sur 6 mesures. De plus, elle a fourni des informations sur la longueur de diffusion de l'oxygène dans ces quatre échantillons.

Grâce à cette méthode, nous pouvons observer que la longueur de diffusion de l'oxygène est de l'ordre de 12 μm (sous air) et de 16 μm (sous oxygène) pour une durée d'oxydation de 18 heures, et de 23 (sous air) et de 29 μm (sous oxygène) pour une durée d'oxydation de 72 heures. Ces valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs attendues par le calcul, qui sont d'environ 24 μm et 48 μm respectivement. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous prenons que les valeurs inférieures à 25% at. Les valeurs théoriques ont été calculées en utilisant la formule suivante :

$$L_{diff} = 4 \times \sqrt{Dt} \quad (65)$$

Avec t le temps d'oxydation en seconde et D le coefficient de diffusion ($5,6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$) [56].

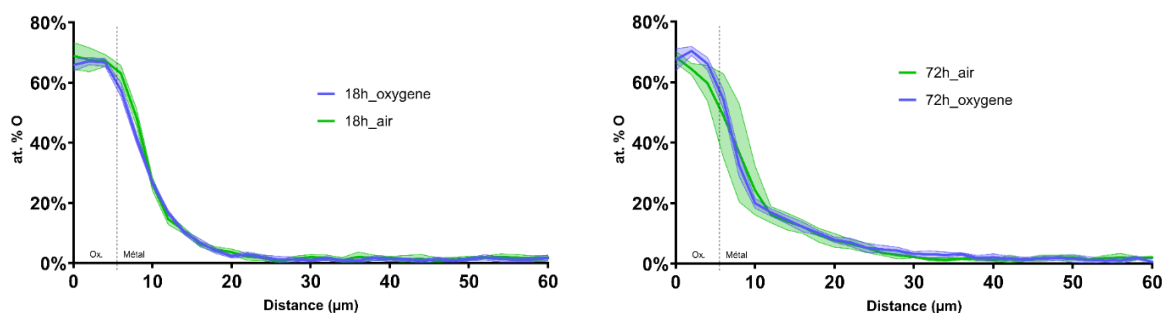


Figure 62 Graphique de l'évolution du pourcentage atomique (at. %) d'oxygène mesuré par NRA sur les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C avec la plage des écarts-types. La ligne en pointillés noir correspond à l'interface métal oxyde.

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

Cette caractérisation par microsonde nucléaire confirme ainsi la validité des résultats en matière de longueur de diffusion de l'oxygène dans des échantillons de zirconium. Cependant, nous avons observé une différence de quelques μm sur la longueur de diffusion entre les échantillons oxydés sous air et ceux oxydés sous oxygène, ce qui suggère qu'une atmosphère sous flux d'oxygène entraîne une longueur de diffusion de l'oxygène légèrement plus grande dans le zirconium à cette température.

Après l'analyse par microsonde nucléaire, nous avons réalisé les autres types de caractérisation. Nous avons fait une observation intéressante lors de l'observation à la caméra du microscope micro-onde. Une zone spécifique sur chaque échantillon était clairement visible, correspondant précisément à la taille de la zone caractérisée par microsonde nucléaire.

Pour mieux comprendre la nature de ces zones, des analyses au microscope électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) ont été réalisées (Figure 63).

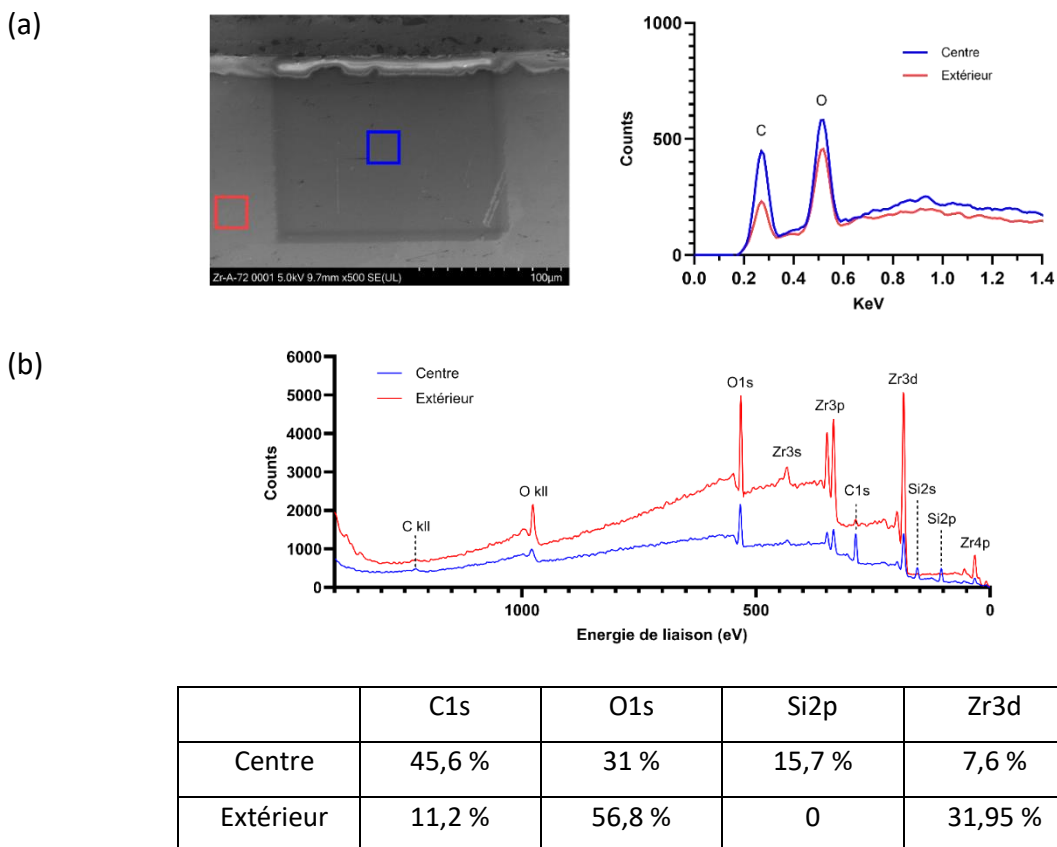


Figure 63 Caractérisation du dépôt à la suite de la caractérisation par microsonde nucléaire sur un échantillon de Zirconium oxydé 72 heures à 650°C sous atmosphère d'air (a) par MEB (b) par XPS.

Les résultats de ces analyses ont révélé que ces zones observées étaient liées à un dépôt de carbone formé lors de la caractérisation par microsonde nucléaire. En comparant les spectres obtenus à l'intérieur et à l'extérieur de ces zones impactées, il est notable que la concentration de carbone est significativement plus élevée à l'intérieur de ces zones.

Une des explications possibles de ce dépôt est que lors du balayage de l'échantillon par le faisceau haute énergie celui-ci a localement chauffé, ce qui a augmenté la réactivité des zones impactées avec le carbone en provenance de la résine d'enrobage.

Après une légère abrasion, le dépôt de Carbone n'était plus présent. Afin de garantir des caractérisations précises et non perturbées lors des analyses suivantes, les échantillons ont été repolis par polissage vibrant afin d'éliminer les dépôts de carbone.

1.2. Nanoindentation

Après polissage, la nanoindentation a été réalisée uniquement dans la solution solide de zirconium enrichie en oxygène, dans les mêmes conditions que celles présentées au chapitre 4, utilisant le mode CSM avec des indents de 800 nm à l'aide d'une pointe Berkovich. Les mesures représentent la moyenne de cinq indents espacées de 10 μm . La zone de chargement prise en compte pour les mesures se situe également entre 400 nm et 780 nm. Les résultats du module de Young E et de la dureté H sont présentés dans la Figure 64, incluant une comparaison entre les quatre échantillons.

Dans cette figure, une corrélation est observée entre le module de Young et de la dureté, pour les quatre échantillons. L'effet de la diffusion de l'oxygène dans la solution solide de zirconium se traduit de manière similaire sur le module de Young et la dureté. En d'autres termes, la présence d'oxygène augmente aussi bien les valeurs de la dureté que les valeurs du module de Young dans la solution solide de zirconium.

Cette caractérisation montre également que l'oxygène impacte les propriétés mécaniques sur une profondeur de 30 μm (sous air) et de 27 μm (sous oxygène) pour les échantillons oxydés pendant 18 heures, et de 40 μm (sous air) et de 34 μm (sous oxygène) pour les échantillons oxydés pendant 72 heures à 650°C. Ces valeurs de longueurs de diffusion correspondent aux valeurs calculées théoriquement.

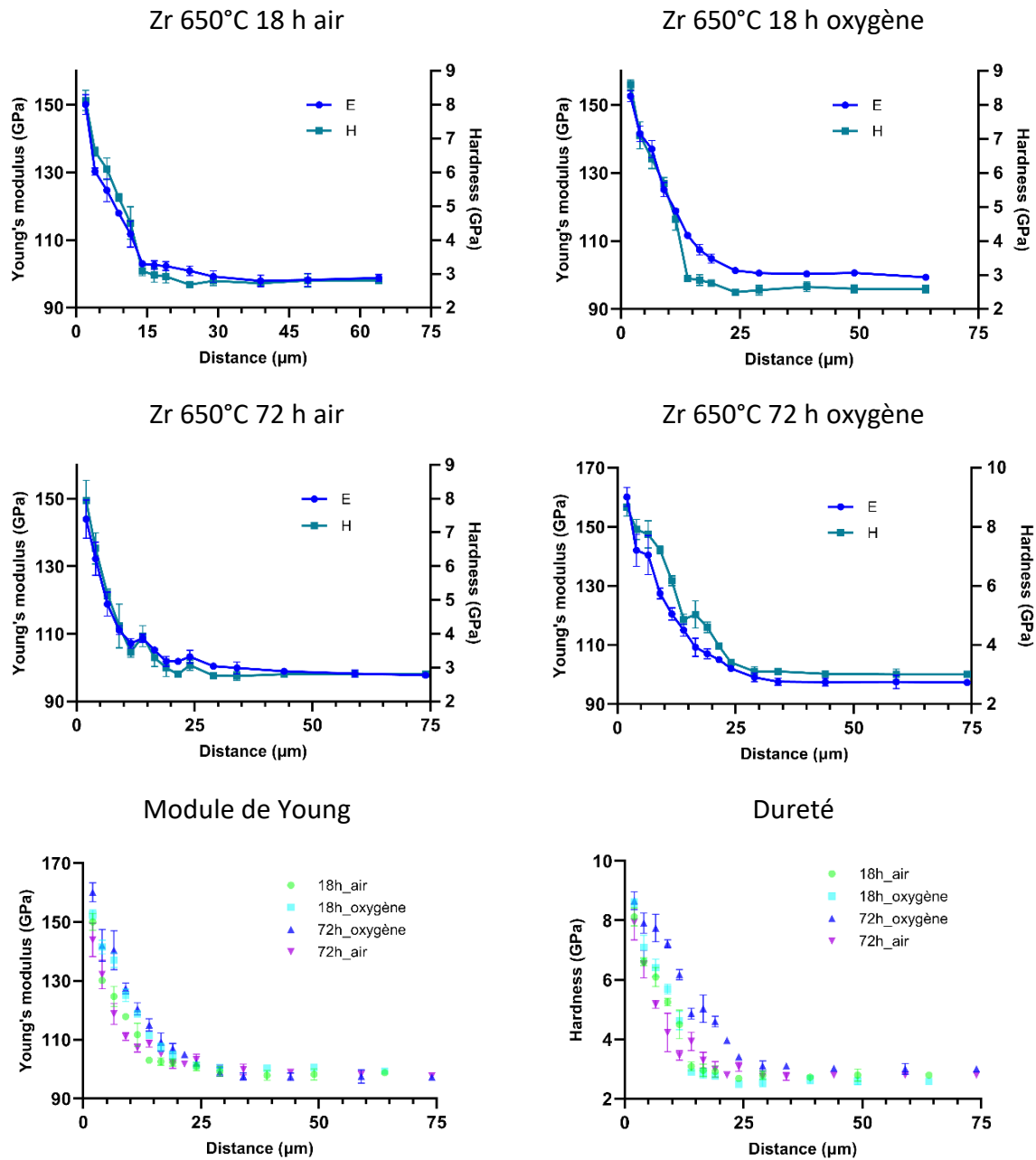


Figure 64 Graphique de l'évolution du module de Young E (trait plein) et de la dureté H (pointillé) mesuré par nanoindentation sur la solution solide de Zirconium enrichie en oxygène pour les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C. L'interface oxyde/métal est à l'origine des graphiques (0 μm)

Il est également remarqué que l'oxydation sous oxygène pendant 72 heures a un impact plus significatif sur les propriétés mécaniques, avec une augmentation plus marquée des valeurs du module de Young et de la dureté près de l'interface métal/oxyde.

À la suite de cette caractérisation, une cartographie de nanoindentation a été effectuée à l'aide d'un nanoindenteur Femto Tools (FT-I04). Les cartographies représentent une matrice

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

de points de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec un pas de $2,5 \mu\text{m}$. Cette méthode permet d'obtenir pour chaque échantillon une cartographie du module de Young et de la dureté, ainsi que les profils moyens, comme illustré dans la Figure 65.

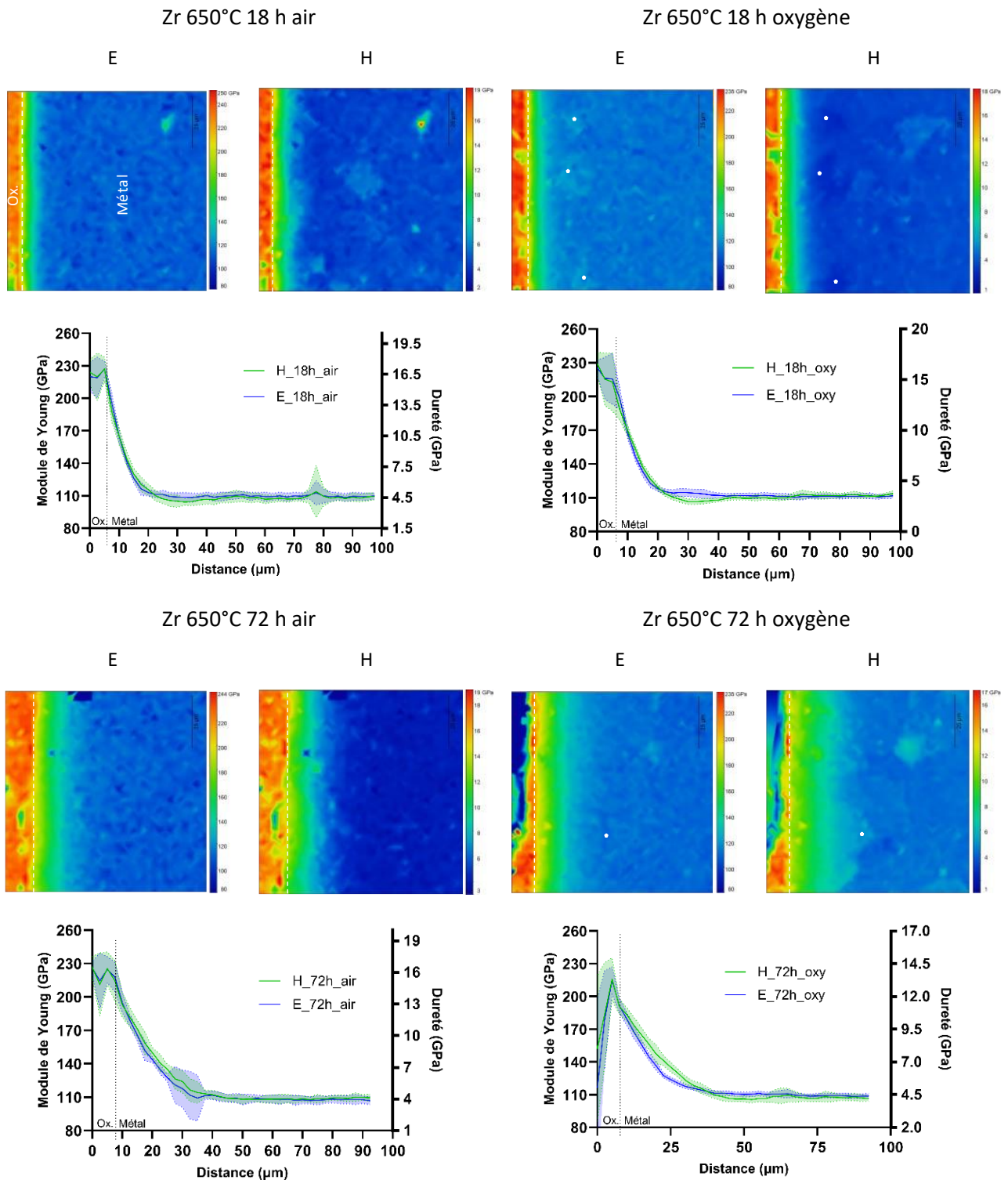


Figure 65 Cartographies par nanoindentation sur les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C . La ligne en pointillé représente l'interface métal/oxyde

Les étoiles blanches sur les cartographies mettent en évidence l'anisotropie du matériau. En effet, nous observons des zones avec une dureté plus faible et un module de Young plus élevé pour les échantillons oxydés 18 heures alors que pour les échantillons oxydés 72 heures nous observons le contraire.

Grâce à ces cartographies, il est possible d'observer l'évolution des propriétés mécaniques (module de Young et dureté) associée à l'insertion d'oxygène dans la solution solide, avec un impact plus important pour les échantillons oxydés pendant 72 heures.

De plus, l'impact de cette diffusion d'oxygène s'étend sur environ 25 μm et 40 μm , respectivement pour les durées de 18 et 72 heures. Cette longueur correspond à celle déterminée précédemment par la première technique de nanoindentation.

Ces deux analyses des propriétés mécaniques par nanoindentation montrent l'importance de la diffusion d'oxygène sur les caractéristiques du zirconium.

Elle confirme également la cohérence des observations entre les deux méthodes mais aussi avec le calcul théorique de la longueur de diffusion.

1.3. Microscopie micro-onde

Les mesures du signal de phase et du signal d'amplitude ont été effectuées par microscopie micro-onde avec une pointe AFM RMN-25PT400B (Rocky Mountain Nanotechnology) ayant une constante de raideur d'environ 0,3 N/m. Les signaux de phase et d'amplitude ont été enregistrés en mode imagerie avec une fréquence fixe de 6,5 GHz sélectionnée pour balayer la zone à étudier. Pour chaque échantillon, huit zones (de 70 x 70 μm pour les échantillons oxydés 72 heures et de 65 x 65 μm pour ceux de 18 heures), ont été analysées sur les différents bords de l'échantillon. Dans chaque zone, trois sections ont été réalisées. Ainsi, les profils de microscopie micro-onde présentés dans ce chapitre représentent la moyenne des 24 profils mesurés sur la coupe transversale pour chaque échantillon. Chaque profil présenté dans cette étude illustre la variation moyenne du déphasage (Figure 66) et en amplitude (Figure 67) induite par l'insertion d'oxygène dans la solution solide métallique de zirconium pour les quatre échantillons. Cette approche permet d'obtenir une représentation précise et

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

exhaustive de la distribution de l'oxygène dans le matériau étudié, en fournissant des informations détaillées sur les variations locales de phase et d'amplitude. Ces données sont importantes pour évaluer la profondeur et l'étendue de la diffusion d'oxygène dans le matériau.

La Figure 66 présente le signal de phase moyen avec sa zone d'écart-type fait sur 24 mesures sur chacun des quatre échantillons oxydés.

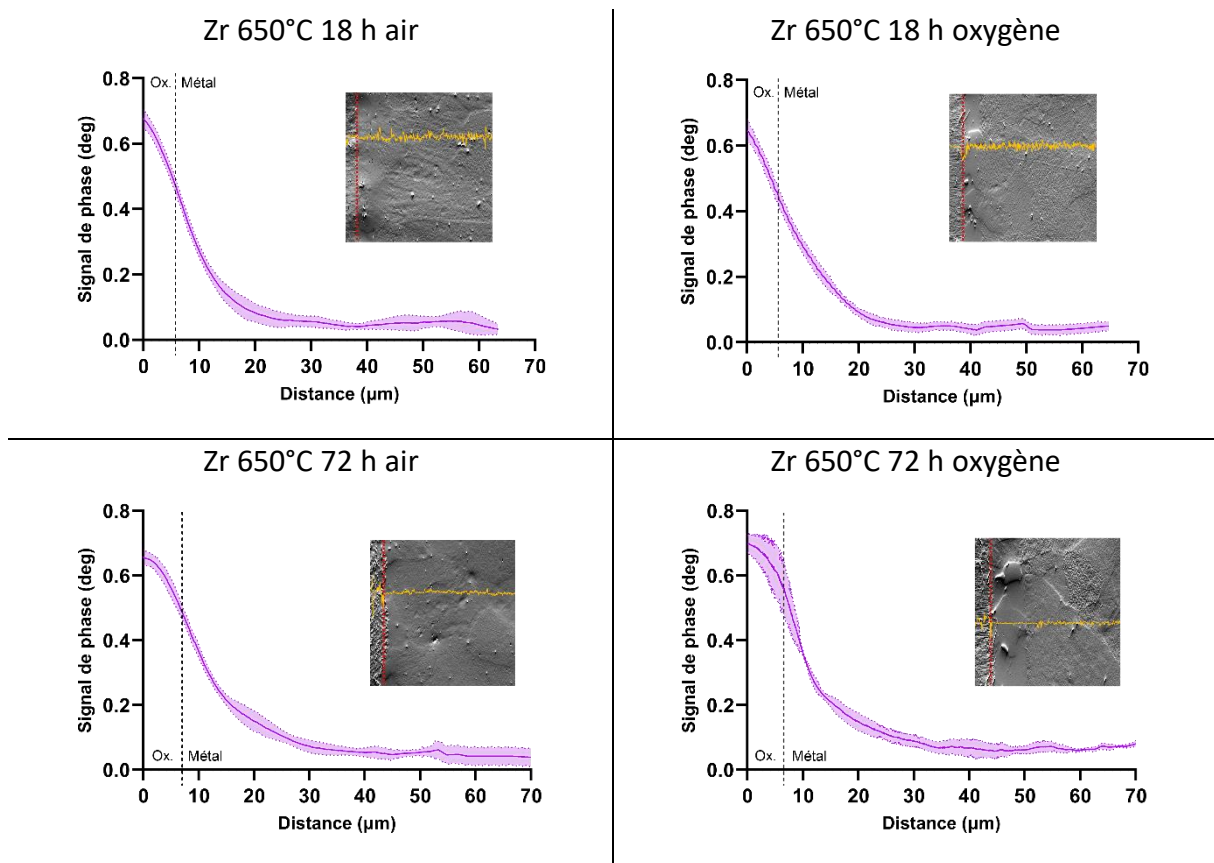


Figure 66 Graphique de l'évolution du signal de phase mesurée par microscopie micro-onde sur les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C. La plage d'erreur correspond à l'écart type sur les 24 mesures. La cartographie représente la topographie avec l'interface métal/oxyde en pointillé rouge.

Pour les échantillons oxydés pendant 18 heures, qu'ils soient exposés à l'air ou à l'oxygène, nous observons une variation du signal de phase sur 22 μm , suivie d'une stabilisation. Pour toutes les mesures, la longueur de la décroissance est prise en compte à partir de l'interface métal/oxyde.

En revanche, pour les échantillons oxydés pendant 72 heures, la décroissance du signal de phase se produit sur une distance plus grande : 38 μm (sous air) et 49 μm (sous oxygène).

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

Les signaux d'amplitude micro-ondes illustrés dans la Figure 67 présentent également une décroissance. La décroissance du signal d'amplitude se produit sur 31 μm et 24 μm (sous air et sous oxygène) pour les échantillons oxydés 18h, et sur 40 μm et 41 μm (sous air et sous oxygène) pour les échantillons oxydés 72 heures. La cohérence des résultats observés entre les différents échantillons confirme la reproductibilité des observations et renforce la fiabilité des résultats obtenus dans le chapitre précédent.

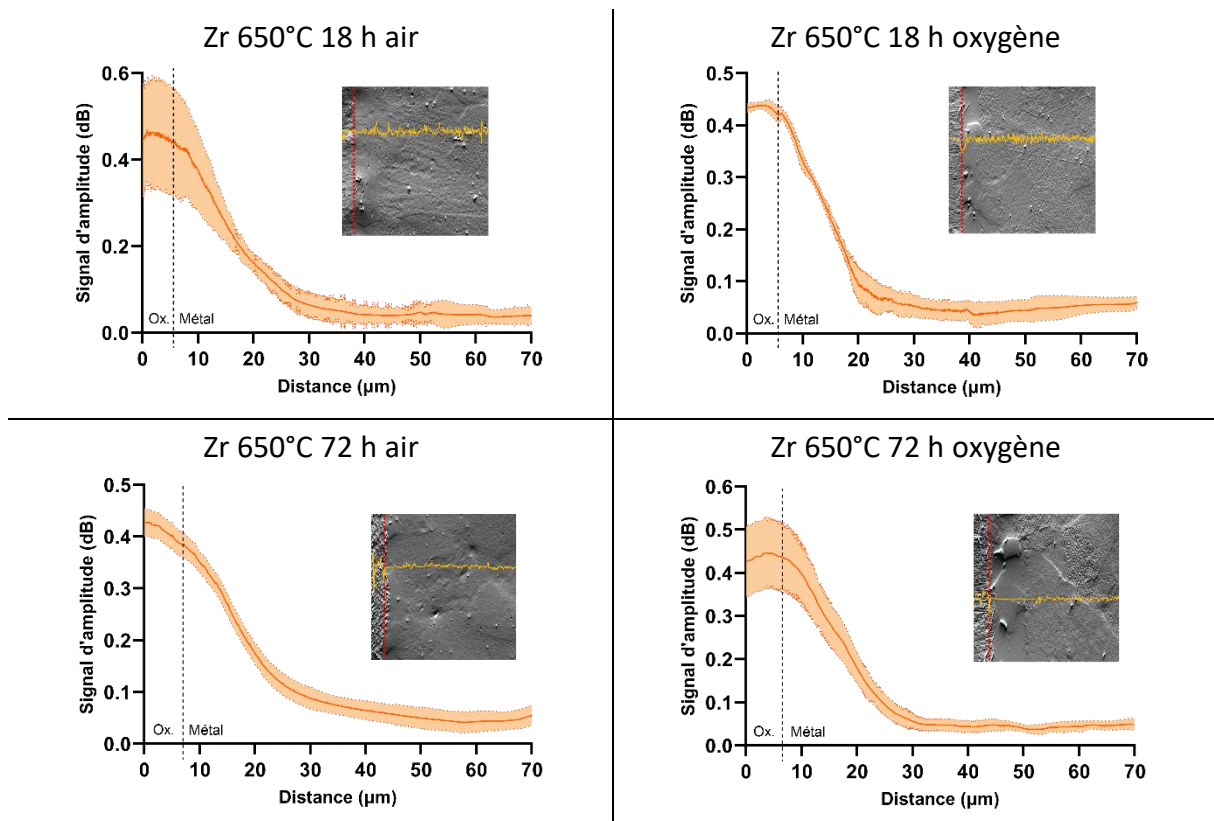


Figure 67 Graphiques de l'évolution du signal d'amplitude mesuré par microscopie micro-onde sur les échantillons de Zirconium oxydés à 650°C. La plage d'erreur correspond à l'écart type sur les 24 mesures. La cartographie représente la topographie avec l'interface métal/oxyde en pointillé rouge.

Les résultats obtenus pour les quatre échantillons de zirconium oxydés à 650 °C confirment ainsi la pertinence de l'utilisation de la microscopie micro-onde pour caractériser l'insertion de l'oxygène dans la solution solide métallique des échantillons. Ces observations suggèrent que la diffusion de l'oxygène dans la solution solide du zirconium induit des variations distinctes dans le signal de phase et le signal d'amplitude en fonction de la durée d'oxydation. Les échantillons oxydés pendant 72 heures montrent une pénétration plus profonde de l'oxygène, ce qui se traduit par une décroissance sur une distance plus importante par rapport aux échantillons oxydés pendant 18 heures.

1.4. Comparaison entre résultats des différentes techniques

Les résultats des diverses techniques présentent une certaine cohérence avec des grandeurs de longueur de diffusion relativement proches, récapitulées dans le Tableau 9. Théoriquement, Les longueurs de diffusion sont de 24 μm et 48 μm , respectivement pour les échantillons de 18 heures et 72 heures. En effet, quelle que soit la méthode employée, nous observons une décroissance des mesures sur une profondeur de 25 μm pour les échantillons oxydés pendant 18 heures. En revanche, pour les échantillons oxydés 72 heures la profondeur varie légèrement plus d'une technique à une autre et est plus faible que la valeur théorique. Les variations entre les techniques pour la mesure de la longueur de diffusion sont plus grandes. Elle se situe entre 35 μm et 45 μm .

		L _{diff} (μm) oxydation 18 heures		L _{diff} (μm) oxydation 72 heures	
		Sous air	Sous oxygène	Sous air	Sous oxygène
Théorique		24		48	
NRA		12	16	23	29
Nanoindentation 1	E	30	28	41	34
	H	24	26	38	44
Nanoindentation 2	E	22	31	43	43
	H	19	19	38	35
SMM - Phase		23	21	38	45
SMM - Amplitude		31	23	40	41

Tableau 9 Longueur de diffusion mesurée pour les différentes techniques utilisées pour des oxydations de 18 et 72 heures.

Cette cohérence des observations entre les différentes méthodes de caractérisation renforce la confiance dans la validité des résultats obtenus dans le chapitre précédent, malgré des variations entre les techniques plus grandes pour les échantillons de 72 heures.

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

Elle confirme que les variations observées dans les propriétés mécano-chimiques et électromagnétiques des échantillons de zirconium sont directement liées à la diffusion d'oxygène dans la solution solide métallique, et que cette pénétration se produit de manière similaire, indépendamment de la technique de mesure utilisée.

2. Analyse entre les différentes méthodes de caractérisation

De manière similaire au chapitre précédent, les mesures effectuées sur les échantillons à l'aide de chaque technique de caractérisation seront désormais comparées les unes aux autres dans le but de trouver ou non une corrélation significative.

Cette démarche comparative visera à établir des liens entre les données obtenues par les différentes méthodes d'analyse. Elle nous permettra de déterminer dans quelle mesure la microscopie micro-onde est capable de caractériser avec précision le gradient de concentration d'oxygène dans solution solide dans le zirconium.

En confrontant les résultats de la microscopie micro-onde avec ceux des autres techniques, nous chercherons à identifier des tendances communes ou des variations cohérentes dans les données. Cette approche comparative nous permettra d'évaluer la fiabilité et la validité des informations fournies par la microscopie micro-onde en ce qui concerne la diffusion d'oxygène dans la solution solide de zirconium.

2.1. Comparaison entre nanoindentation et microsonde nucléaire

La comparaison des résultats obtenus par nanoindentation et par microsonde nucléaire permettra d'évaluer si la diffusion d'oxygène affecte de manière similaire les propriétés chimiques et mécaniques du zirconium. La Figure 68 illustre cette comparaison du module de Young et de la concentration atomique d'oxygène dans la solution solide enrichie en oxygène pour les quatre échantillons.

Lorsque nous examinons ces deux mesures, nous constatons que la décroissance n'est pas la même. Cette observation suggère que la distribution de l'oxygène dans la solution solide métallique peut influencer les propriétés mécaniques du matériau, mais que cette relation n'est pas linéaire. En effet, une étude antérieure [85] a démontré que les propriétés mécaniques présentent une corrélation linéaire par rapport à la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène :

$$HV_x = HV_m + b \times \sqrt{(C_x - C_o)} \quad (66)$$

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

Avec HV_x représente la microdureté de la solution solide enrichie en oxygène, HV_m la microdureté du matériau d'origine (sans oxygène ajouté), b un coefficient et C_x la concentration d'oxygène et C_0 la concentration d'oxygène dans le matériau d'origine (qu'on considère comme négligeable car de l'ordre de la dizaine de ppm).

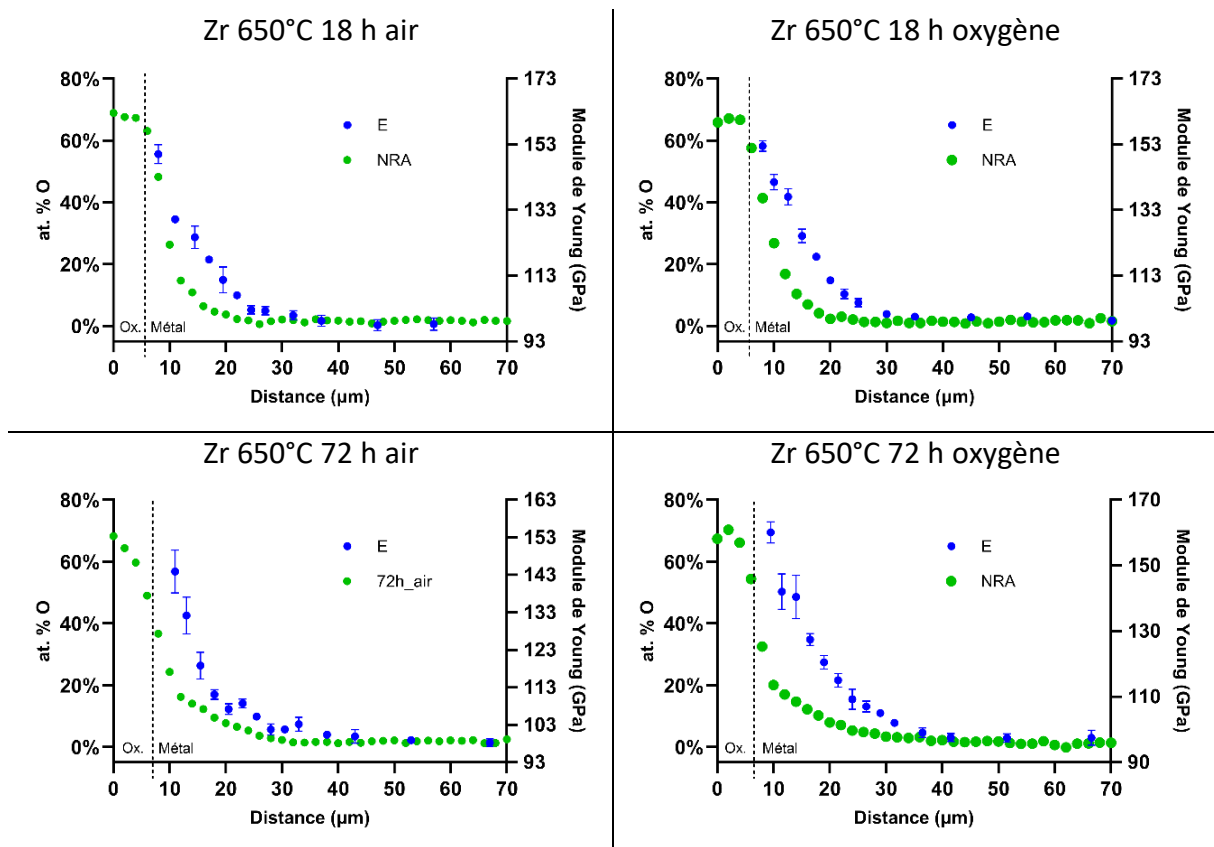


Figure 68 Représentation graphique de la comparaison entre la concentration d'oxygène mesuré par NRA (vert) et le module de Zr mesuré par nanoindentation (bleu).

Cette relation met en évidence une relation entre la concentration d'oxygène dans la solution solide métallique et une des propriétés mécaniques du zirconium. En utilisant cette relation, il est possible d'estimer l'impact de la diffusion d'oxygène sur la dureté du matériau.

Dans notre cas, étant donné que la dureté et le module de Young sont proportionnels, en traçant soit la dureté, soit le module de Young en fonction de la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène ($\sqrt{[O]} \text{ (at. \%)}$), nous obtenons une droite présentée dans la Figure 69.

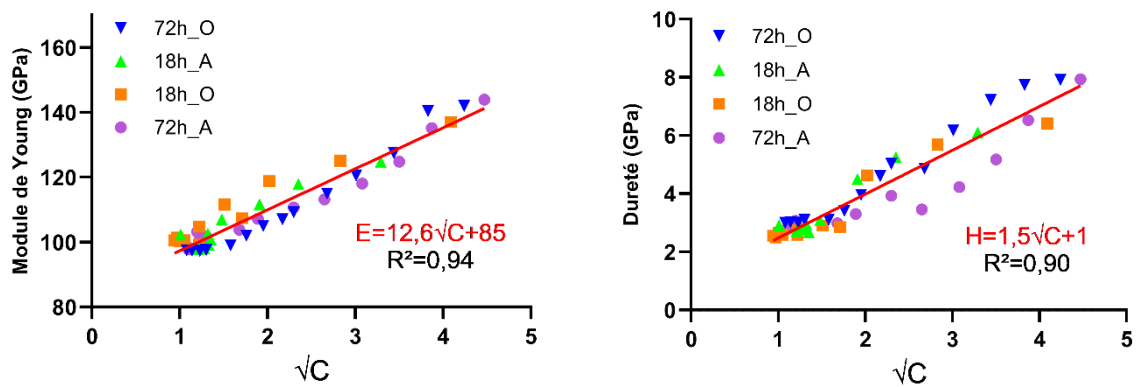


Figure 69 Représentation graphique du module de Young et de la dureté en fonction de la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène

Dans cette figure, seules les valeurs inférieures à 20 % atomique d'oxygène ont été prise en compte sous la forme de valeurs sans pourcentage c'est-à-dire que par exemple pour une concentration de 17 % at. d'oxygène nous avons pris la valeur 17. Nous retrouvons bien une ordonnée à l'origine de la droite correspondante au module de Young du matériau non oxydé (aux alentours de 90 GPa).

2.2. Comparaison des signaux micro-ondes SMM

Pour chaque échantillon de zirconium, la comparaison des deux signaux mesurés par microscopie micro-onde dans la Figure 70 révèle une différence dans leur variation entre le signal de phase et le signal d'amplitude.

Cette observation suggère que ces deux paramètres distincts, fournissent des informations complémentaires sur la diffusion de l'oxygène en solution solide dans le zirconium.

La décorrélation entre ces deux signaux renforce ainsi l'utilisation de la microscopie micro-onde en tant qu'outil de caractérisation essentiel pour étudier la diffusion d'oxygène dans les matériaux.

Nous retrouvons les mêmes tendances que celle prouvées au chapitre 4. En effet, le fait que le signal de phase et le signal d'amplitude répondent différemment à la présence d'oxygène indique que chacun donne un renseignement distinct et significatif sur la diffusion de l'oxygène dans la solution solide de zirconium.

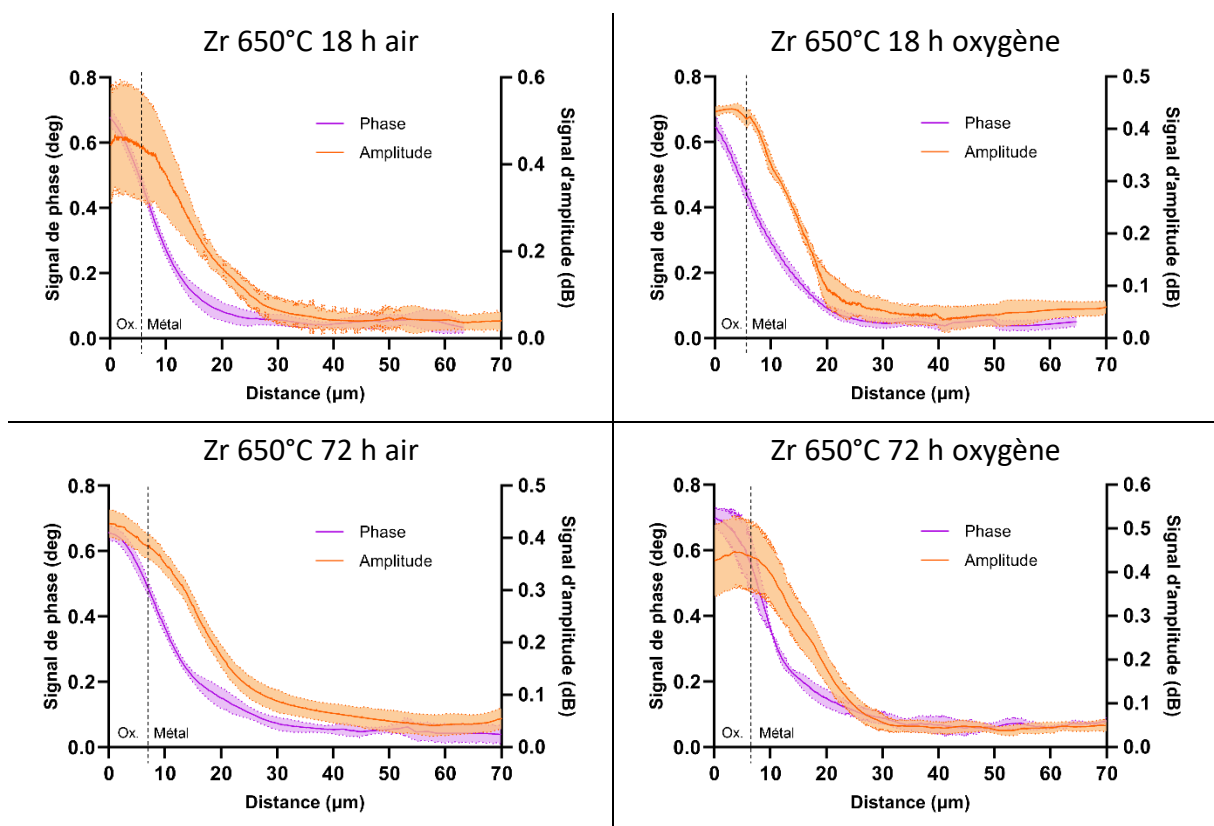


Figure 70 Représentation graphique de la comparaison des signaux micro-onde (amplitude orange, phase violet).

Tout comme dans le chapitre précédent, nous prévoyons de comparer ces deux signaux mesurés par microscopie micro-onde avec les données obtenues par NRA et nanoindentation. L'objectif principal est de définir clairement la nature distincte du signal d'amplitude et du signal de phase.

Cette approche globale nous permettra d'obtenir une caractérisation plus exhaustive et précise de la relation entre la distribution de l'oxygène et son impact sur les propriétés mécaniques du matériau.

2.3. Comparaison de la concentration en oxygène avec les signaux SMM

Les Figure 71 et Figure 73 présentent une comparaison des signaux d'amplitude et de phase mesurés par microscopie micro-onde avec la concentration atomique d'oxygène présente dans le matériau mesuré par microsonde nucléaire.

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

Dans la Figure 72, la comparaison entre les mesures de NRA et le signal de phase des micro-ondes dans la zone enrichie en oxygène révèle une diminution cohérente des deux profils. Cette concordance suggère une corrélation significative entre la concentration d'oxygène et la propriété de phase électromagnétique du matériau évaluées par la microscopie micro-onde.

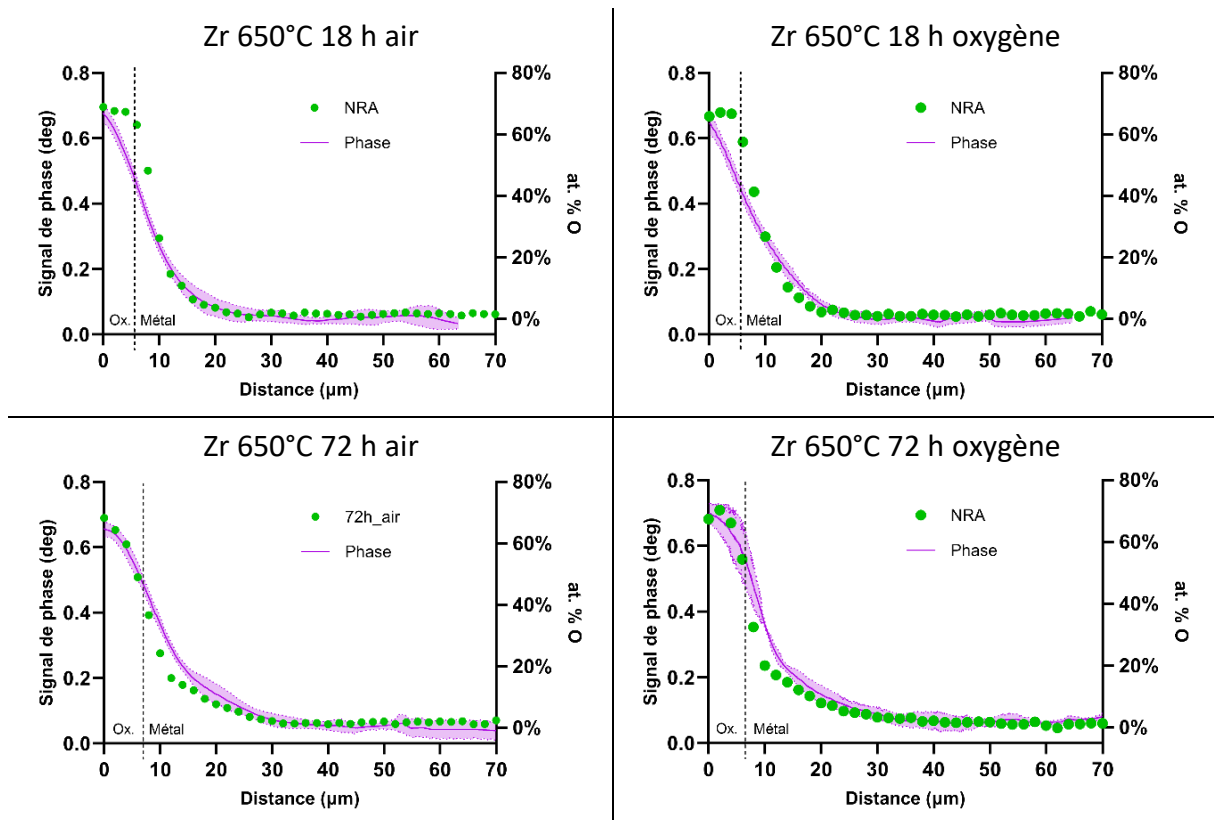


Figure 71 Représentation graphique de la comparaison entre la concentration atomique d'oxygène mesuré par NRA (vert) et le signal de phase micro-onde (violet).

Pour comparer les résultats obtenus par microscopie micro-onde et par microsonde nucléaire, les courbes du signal de phase en fonction de la concentration atomique d'oxygène sont tracés pour des concentrations inférieures à 20 % atomique en prenant en compte les points situés dans la longueur de diffusion. Nous obtenons un modèle linéaire. La qualité de l'ajustement linéaire est évaluée par le coefficient de détermination R^2 .

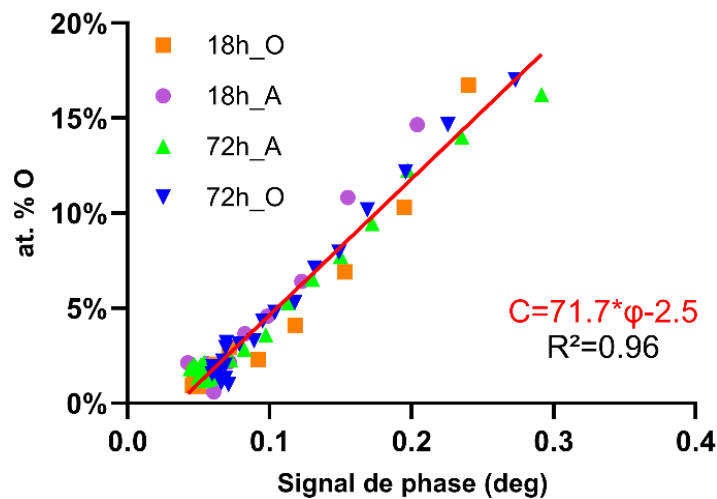


Figure 72 Représentation graphique de la concentration atomique d'oxygène en fonction du signal de phase micro-onde.

Cette fonction va être importante pour l'étalonnage, permettant d'évaluer directement la concentration atomique en oxygène présent dans le matériau à partir des mesures du signal de phase des micro-ondes. En utilisant la relation linéaire entre le signal de phase et la concentration d'oxygène, il sera donc possible de quantifier avec précision la présence d'oxygène dans le matériau, offrant ainsi une nouvelle méthode pour l'analyse de la distribution de l'oxygène dans la solution solide métallique.

En revanche, dans la Figure 73, la comparaison entre la concentration atomique en oxygène mesurée par la microsonde nucléaire et le signal d'amplitude des micro-ondes dans la zone enrichie en oxygène révèle une décroissance non linéaire. Cette observation suggère que la variation de la concentration en oxygène mesurée par microsonde ne suit pas la même loi de dépendance que l'amplitude en fonction de la profondeur. Cette non-linéarité est cohérente avec les caractéristiques non linéaires entre les signaux de phase et d'amplitude des micro-ondes.

Cette divergence dans la relation entre la concentration d'oxygène et le signal d'amplitude indique que l'amplitude du signal de microscopie micro-onde ne peut pas être directement utilisée pour quantifier la concentration en oxygène dans le matériau.

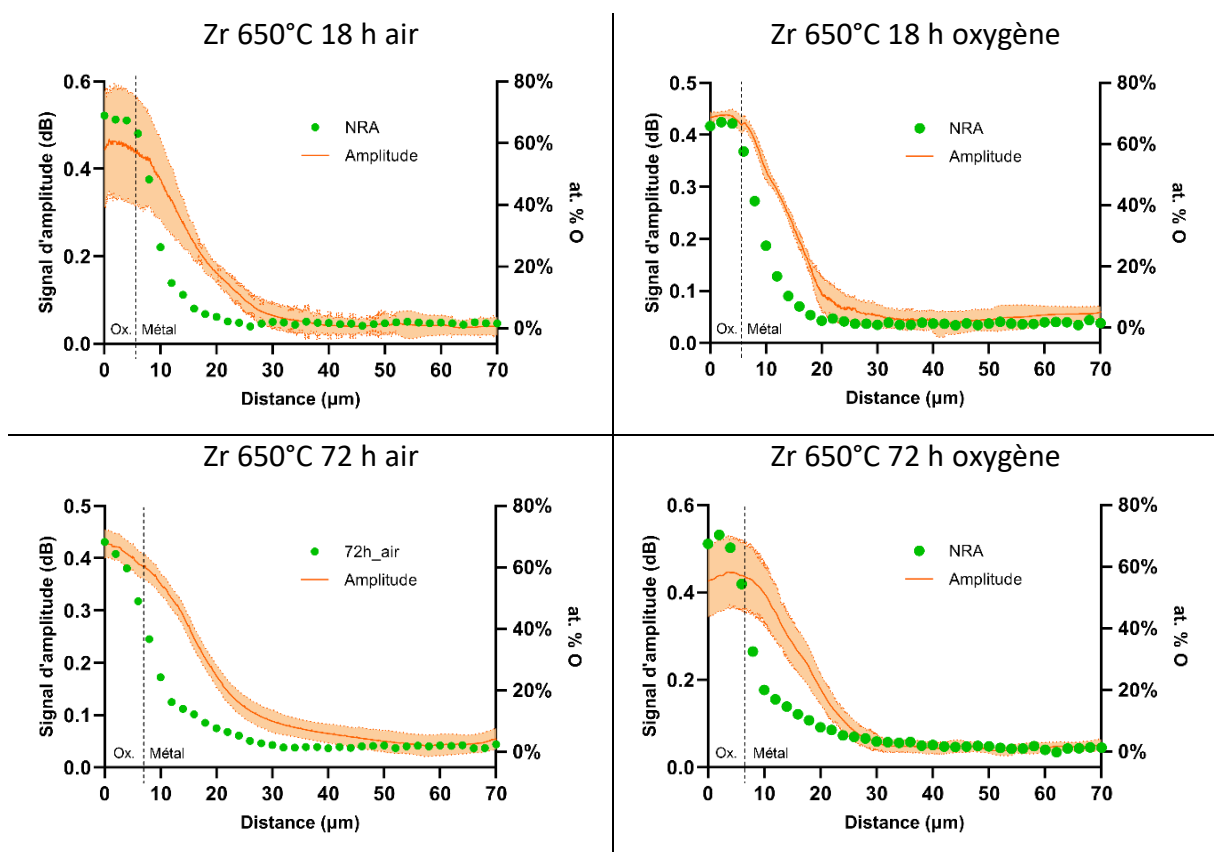


Figure 73 Représentation graphique de la comparaison entre la concentration d'oxygène mesuré par NRA (vert) et le signal d'amplitude micro-onde (orange).

La comparaison entre les mesures effectuées par microscopie micro-onde et la microsonde nucléaire met donc en évidence plusieurs aspects importants.

Tout d'abord, une corrélation générale est observée entre les profils de concentration atomique en oxygène obtenus par NRA et par le déphasage du signal micro-onde. Cette relation linéaire établie permet une estimation directe de la concentration atomique en oxygène dans le matériau à partir des mesures de la microscopie micro-onde. Cette capacité d'estimation directe offre une méthode prometteuse pour évaluer la distribution de l'oxygène dans la solution solide métallique avec une bonne résolution.

Par ailleurs, la comparaison avec l'amplitude du signal micro-onde révèle une décroissance non linéaire de la concentration atomique en oxygène.

Nous retrouvons donc les deux mêmes comportements de dépendance que lors des observations sur le titane dans le chapitre 4. Cela permet donc de consolider l'utilisation de la microscopie micro-onde pour caractériser la solution solide métallique enrichie en oxygène.

2.4. Comparaison du module de Young avec les signaux SMM

Les données obtenues par microscopie micro-onde ont également été comparées aux mesures issues de la nanoindentation.

Dans un premier temps, l'évolution du module de Young mesurée par nanoindentation dans la solution solide enrichie en oxygène a été comparée avec le signal d'amplitude mesuré par microscopie micro-onde en Figure 74. Cette comparaison met en évidence une corrélation entre les mesures des deux techniques.

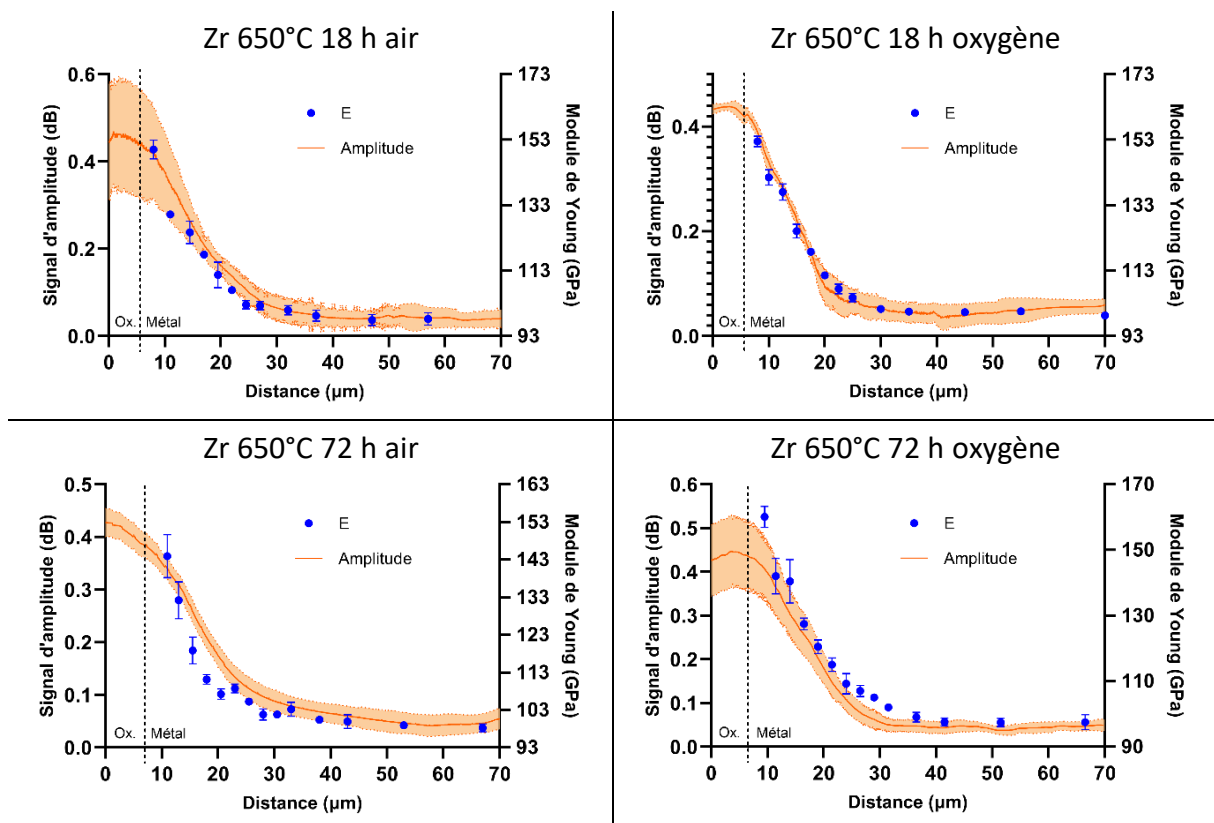


Figure 74 Représentation graphique de la comparaison entre le signal d'amplitude micro-onde mesuré par SMM (orange) et le module de Young mesuré par nanoindentation (bleu).

Afin de voir cette corrélation, le module de Young en fonction du signal de phase est tracé. Ce tracé permet d'obtenir une droite et son équation, présentées dans la Figure 75. Le coefficient de détermination R^2 évalue la qualité de l'ajustement linéaire.

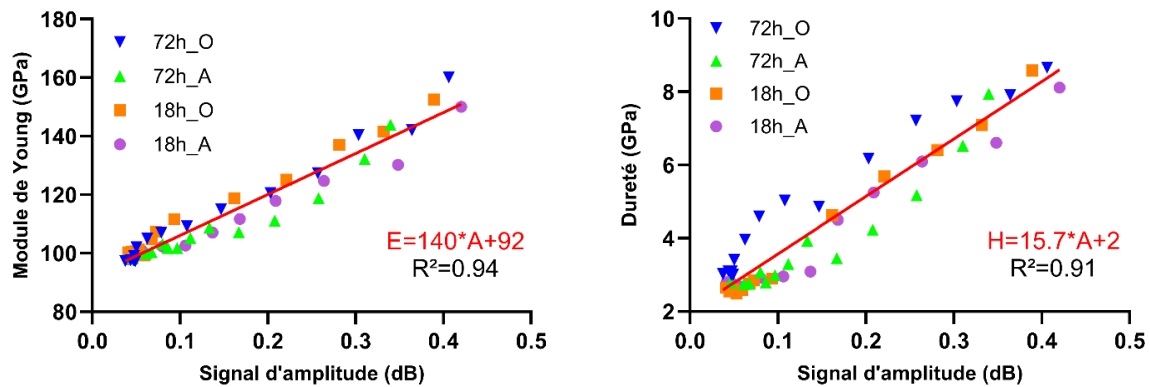


Figure 75 Représentation graphique du module de Young (E) et de la dureté (H) en fonction du signal d'amplitude micro-onde (A).

La comparaison du signal d'amplitude micro-onde et du module de Young permet d'obtenir une fonction d'étalonnage. Ces relations linéaires permettent de fournir un moyen de quantifier le module de Young et la dureté dans la solution solide enrichie en oxygène en utilisant la microscopie micro-onde. Pour le graphique représentant la dureté fonction du signal d'amplitude, on remarque une excellente linéarité pour les échantillons oxydés 18 heures contrairement aux échantillons oxydés 72 heures où celle-ci est beaucoup moins bonne. Cela suggère que d'autres phénomènes peuvent influencer, à des temps d'oxydation longs, sur la valeur de la dureté. Une des explications pourrait être le grossissement des grains et la diminution de la densité de dislocations à la suite du recuit long à haute température. Cet aspect mériterait d'être approfondi ultérieurement.

Nous remarquons également, que les valeurs des échantillons oxydés sous air se trouvent en dessous de la droite linéaire alors que les échantillons oxydés sous oxygène se trouvent au-dessus. Cela montre que l'atmosphère oxydante, présence d'azote ou non, peut également exercer une influence sur les valeurs. L'influence de l'atmosphère oxydante est un paramètre qu'il faudra approfondir par la suite.

Pour finir, il faut rappeler le fait que les mesures SMM et de nanoindentation n'ont pas été faites sur les mêmes zones, et que par conséquent des hétérogénéités locales pourraient également être à l'origine de ces écarts.

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

Dans un second temps, nous avons comparé le signal de phase avec le module de Young dans la Figure 76. Conformément à nos attentes, le signal de phase et le module de Young ne montrent pas de similarité aussi marquée qu'avec le signal d'amplitude. Cette observation est cohérente avec les conclusions antérieures que nous avons évoquées. Ainsi, il n'y a aucune relation linéaire discernable entre le signal de phase micro-onde et le module de Young mesuré par nanoindentation.

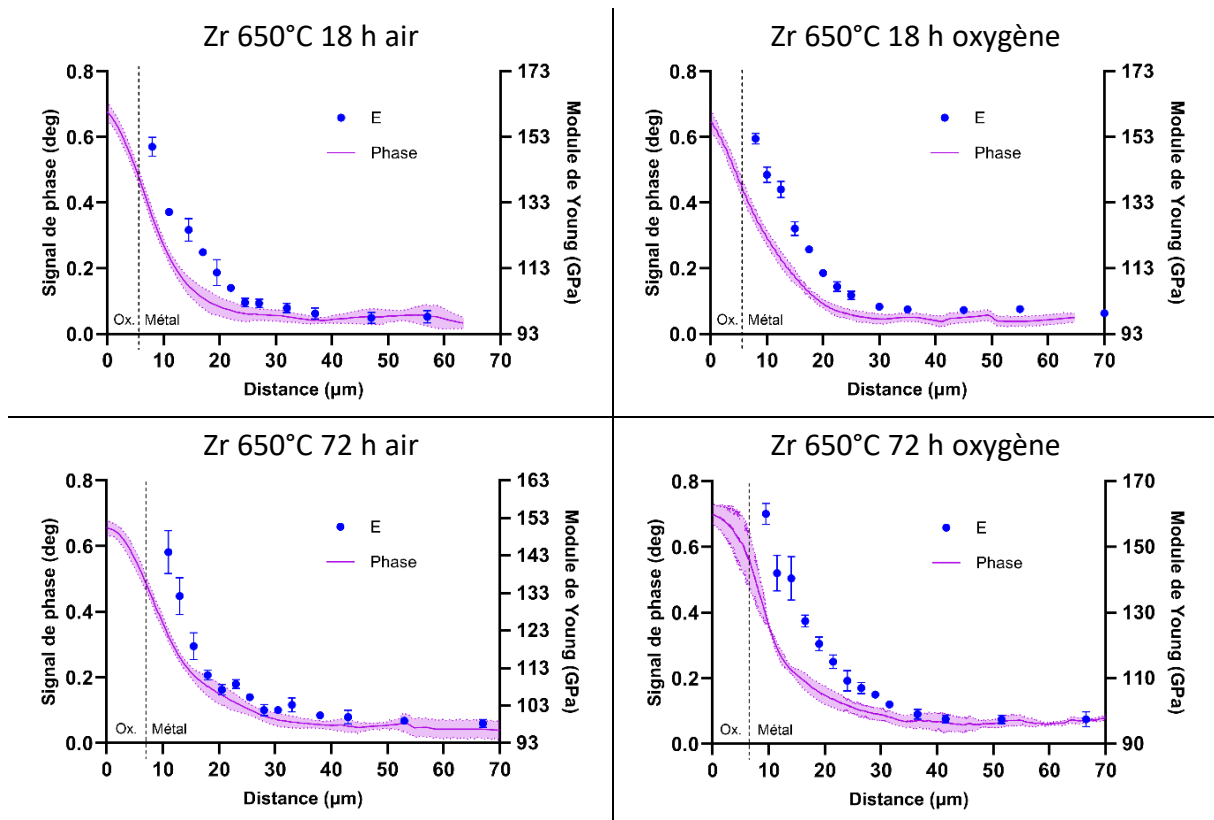


Figure 76 Représentation graphique de la comparaison entre le signal de phase micro-onde mesuré par SMM (violet) et la module de Young mesuré par nanoindentation (bleu).

Ces deux comparaisons entre les signaux micro-ondes SMM et la nanoindentation, montre deux aspects qui peuvent être mis en avant.

- Premièrement, les signaux d'amplitude sont étroitement liés à la mesure du module de Young et de la dureté, avec une corrélation linéaire entre les deux mesures.
- En revanche, les signaux de phase micro-onde semblent linéairement décorrélés du module de Young mesuré par nanoindentation. Cette absence de corrélation linéaire semble indiquée que le signal de phase ne peut pas être directement utilisé pour estimer le module de Young du matériau.

3. Relation entre mesure SMM et propriétés mécano-chimiques du Zirconium

Grâce aux comparaisons effectuées dans la section précédente, des relations linéaires ont été établies. Tout d'abord, une corrélation linéaire a été identifiée entre le module de Young et le signal d'amplitude micro-onde, ainsi qu'entre le signal de phase micro-onde et la concentration atomique d'oxygène. Ces deux relations linéaires permettront d'effectuer une première conversion entre les décibels en amplitude et les mégapascals du module de Young. De même, elles permettront de réaliser une conversion entre les degrés du signal de phase et les pourcentages atomiques d'oxygène. Ces équations fourniront des outils précieux pour

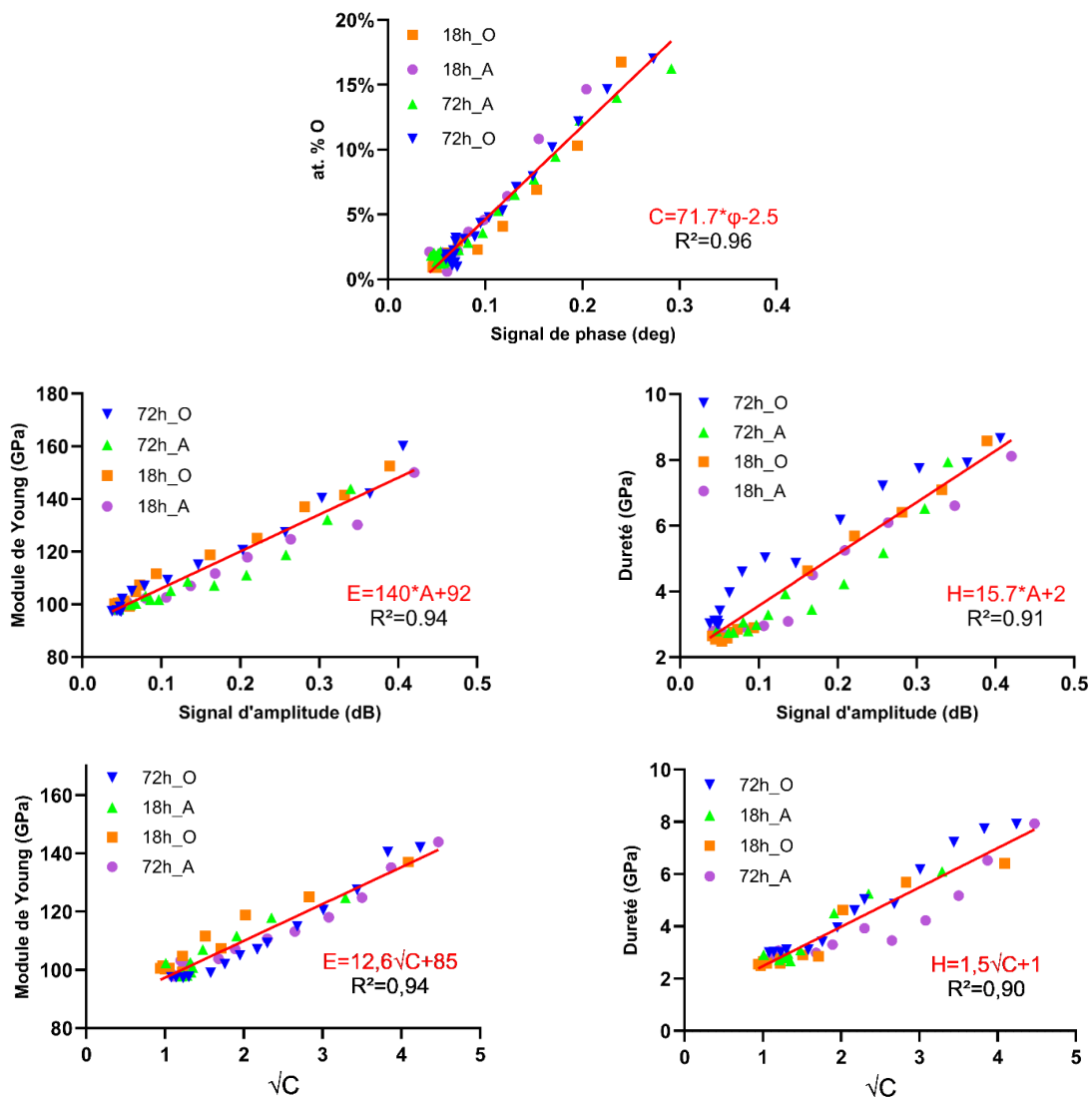


Figure 77 Compilation des différentes figures précédentes montrant la linéarité entre les paramètres SMM et les propriétés physico-chimiques ainsi que la linéarité entre les propriétés physique et chimique des échantillons de Zirconium oxydés.

V. Etude de la diffusion d'oxygène dans le zirconium

interpréter les données mesurées par microscopie micro-onde en termes de propriétés mécaniques et de propriétés chimiques du matériau. La Figure 77 est une compilation des différentes linéarités observée lors de la comparaison des résultats entre les différentes techniques de caractérisation.

Grâce à ces droites cela permet d'avoir une première estimation avec :

$$E = 140 \pm 4,9 \times A + 92 \pm 0,9 \quad (67)$$

$$H = 15,7 \pm 0,7 \times A + 2 \pm 0,1 \quad (68)$$

$$C = 71,7 \pm 1,7 \times \varphi - 2,5 \pm 0,2 \quad (69)$$

E est le module de Young en GPa, H la dureté en GPa, A le signal d'amplitude en dB, C le pourcentage de concentration atomique d'oxygène et φ le signal de phase en deg.

Ces équations permettent d'obtenir des correspondances entre signaux SMM et propriétés mécano-chimiques :

- 1 dB \approx 232 GPa \pm 5,8 (pour le module de Young)
- 1 dB \approx 18 GPa \pm 0,8 (pour la dureté)
- 1 deg \approx 74 % \pm 2,7 % at. oxygène

Dans un second temps, une relation linéaire a été observée entre le module de Young et la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène ainsi qu'entre la dureté et la racine carrée de la concentration atomique d'oxygène. L'ordonnée à l'origine de ces équations correspond respectivement au module de Young et à la dureté initiale du matériau, qui dans notre cas est le zirconium. La relation moyenne des quatre échantillons de zirconium est :

$$E = 12,6 \pm 0,5 \times \sqrt{C} + 85 \pm 1,2 \quad (70)$$

$$H = 1,5 \pm 0,1 \times \sqrt{C} + 0,98 \pm 0,16 \quad (71)$$

Comme le signal d'amplitude évolue de manière linéaire en fonction du module de Young, et que le signal de phase est linéaire par rapport à la concentration atomique d'oxygène, une analogie peut être établie entre ces deux signaux micro-ondes.

4. Conclusions

Dans ce chapitre, l'étalonnage de la mesure micro-onde a été possible grâce à l'étude de quatre échantillons de zirconium oxydés. Chaque échantillon a été étudié sur 8 zones différentes, ce qui représentent 24 cartographies faites dans les mêmes conditions opératoires. Cette étude a donc permis de vérifier la répétabilité de la mesure.

Cette démarche a également permis de montrer le potentiel de la microscopie micro-onde (SMM) qui est une technique permettant d'identifier avec précision les zones enrichies sous la surface oxydée avec une résolution à l'échelle nanométrique.

Les différentes comparaisons ont permis de mettre en évidence des linéarités entre :

- La concentration atomique d'oxygène et le signal de phase micro-onde
- Le module de Young, la dureté et le signal d'amplitude micro-onde

De plus, on a constaté une linéarité entre :

- Le module de Young et la racine carrée de la concentration
- La dureté et la racine carrée de la concentration

Cela permet donc à la technique de microscopie micro-onde d'estimer indirectement et simultanément les propriétés mécano-chimiques (concentration atomique d'oxygène, module de Young et dureté) présente dans la solution solide métallique.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de caractériser la diffusion de l'oxygène au sein d'une solution solide métallique en utilisant la microscopie micro-onde. Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre du projet ANR Omicron (Contrôle non destructif de changements micromécaniques locaux par champ proche micro-onde). L'importance de cette recherche réside dans sa capacité à offrir des solutions précises et non invasives pour surveiller et analyser les modifications structurelles internes des matériaux métalliques soumis à des conditions sévères et température.

La microscopie micro-onde est une technique basée sur la combinaison d'un microscope à force atomique et d'un analyseur de réseau vectoriel micro-onde allant de 0,3 à 18 GHz. L'association des mesures électromagnétiques de l'analyseur de réseau vectoriel (VNA) et de la résolution nanométrique de la pointe du microscope à force atomique (AFM) permet une caractérisation localisée à l'intérieur d'un échantillon.

Une étude préliminaire a été menée pour garantir une cohérence et une fiabilité des mesures. Ce travail a impliqué l'analyse de différents paramètres comme les effets capacitifs parasites du levier, la direction de balayage ainsi que l'orientation de l'échantillon. Cette première investigation a également permis de distinguer avec précision les différences entre les deux signaux micro-onde (amplitude et phase).

Pour évaluer la pertinence de l'utilisation de la microscopie micro-onde pour la caractérisation de solutions solides enrichies en oxygène, cette technique a été comparée à d'autres méthodes de caractérisation physico-chimique, notamment la microsonde nucléaire (NRA) et la nanoindentation.

La microscopie micro-onde a été employée pour examiner de manière détaillée la diffusion de l'oxygène dans des métaux tels que le Titane (Ti), l'alliage de titane TA6V et le Zirconium (Zr), tous enrichis en oxygène. Cette technique innovante permet une résolution spatiale élevée, permettant l'observation des phénomènes à l'échelle nanométrique.

Les choix des matériaux étudiés, à savoir le Titane, l'alliage de titane TA6V et le Zirconium, reposent sur leur importance industrielle et leur comportement particulier face à l'oxydation. Les études menées ont révélé que la microscopie micro-onde possède une sensibilité remarquable aux variations locales des propriétés des matériaux, offrant ainsi une méthode précise pour détecter de ces changements.

Cette sensibilité a été illustrée par l'analyse de la diffusion d'un élément chimique léger, l'oxygène, dans le métal, en observant les variations du signal de phase. De plus, la technique micro-onde a révélé son potentiel pour mesurer les changements de certains états mécaniques des matériaux induits par la présence d'oxygène, à travers les variations observées dans le signal d'amplitude.

Sur les échantillons étudiés, des relations linéaires ont été établies grâce aux comparaisons effectuées entre les différentes méthodes de caractérisation. Ces relations sont entre :

- La concentration atomique d'oxygène et le signal de phase micro-onde (Figure 78a)
- Le module de Young, la dureté et le signal d'amplitude micro-onde (Figure 78b)

De plus, des linéarités ont également été observées entre :

- La dureté et la racine carrée de la concentration (Figure 78c)
- Le module de Young et la racine carrée de la concentration (Figure 78d)

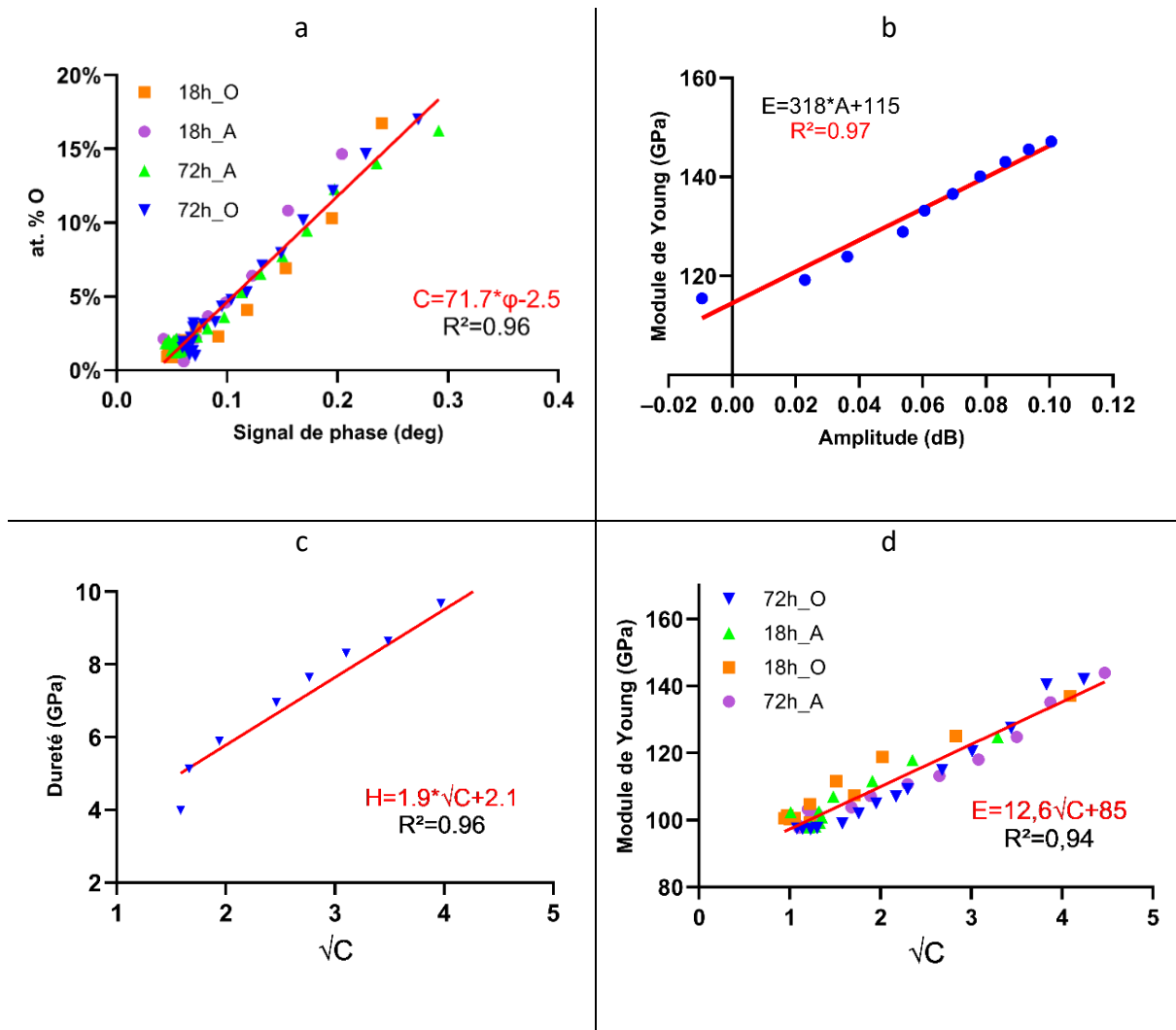


Figure 78 Courbes d'étalonnage a/ de la concentration atomique d'oxygène en fonction du signal de phase micro-onde dans les solutions solide de zirconium enrichies en oxygène. b/ du module de Young et de l'amplitude dans la solution solide métallique de l'échantillon de Ti oxydé à 700°C pendant 115 heures. c/de la dureté en fonction de la racine carré de la concentration atomique d'oxygène dans la solution solide métallique de l'échantillon de TA6V oxydé à 750°C pendant 100 heures. d/ du module de Young et de la dureté en fonction de la racine de la concentration atomique d'oxygène dans les solutions solide de zirconium enrichies en oxygène.

Ces relations permettent de passer d'une grandeur à une autre et de relier le signal d'amplitude à la racine carrée du signal de phase, Figure 79. Bien que le signal d'amplitude augmente avec la racine carrée du signal de phase, sans point d'inflexion notable, les résultats ne permettent pas de conclure à une dépendance linéaire entre les deux signaux. La droite en pointillé rouge pourrait correspondre à une dépendance linéaire mais celle-ci reste subjective. Cela suggère qu'il existe potentiellement d'autres paramètres à considérer.

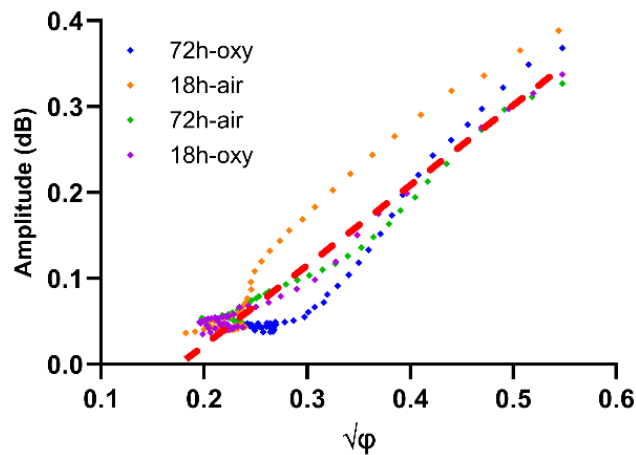


Figure 79 Variation du signal d'amplitude en fonction de la racine carré du signal de phase micro-onde pour les échantillons de zirconium oxydés

Les futures études consisteront à développer un étalonnage du microscope micro-onde pour différentes catégories de matériaux métalliques.

Cet étalonnage est essentiel pour établir des correspondances fiables et reproductibles entre les variations du signal d'amplitude et des valeurs mécaniques exprimées en MPa, ainsi qu'entre les variations du signal de phase et des valeurs de concentration atomique d'éléments légers. Pour réaliser cet étalonnage, il sera nécessaire de caractériser un large éventail de matériaux métalliques, chacun possédant des propriétés chimiques et mécaniques distinctes.

L'objectif ultime de ces études est de créer une base de données complète permettant aux utilisateurs de la microscopie micro-onde de quantifier de manière indirecte, mais précise, les concentrations en éléments légers et les variations de certaines propriétés mécaniques (dureté et module de Young) dans divers matériaux métalliques.

Actuellement, un nouveau développement applicatif de la méthode de microscopie micro-onde est en cours, se focalisant sur l'étude de la diffusion de l'azote sur des échantillons nitrurés. Cette extension permettra d'utiliser la technique pour la détection d'autres éléments chimiques légers, enrichissant ainsi les capacités analytiques de la microscopie micro-onde.

L'hydrogène serait également un candidat très intéressant, étant connu pour désorber très rapidement lorsqu'il est localisé en surface. La plupart des techniques actuelles nécessitent du vide, et l'utilisation de la microscopie micro-onde pourrait permettre d'imager l'hydrogène lorsqu'il est en profondeur dans un échantillon.

Enfin, grâce aux informations collectées lors d'une caractérisation par microscopie micro-onde, il est possible d'obtenir simultanément des renseignements sur la composition chimique et sur l'impact physique dû à la modification chimique, le tout avec une résolution nanométrique (avec un pas de 150 nm).

La microscopie micro-onde s'affirme comme une méthode de caractérisation subsurfacique avancée, dotée d'une résolution spatiale élevée. Elle ouvre ainsi la voie à de nouvelles perspectives pour la quantification simultanée et indirecte de la concentration en oxygène dans une solution solide métallique enrichie, ainsi que pour l'analyse de l'impact de cette concentration sur les propriétés mécaniques. Cette approche permet d'explorer en détail et simultanément les phénomènes de diffusion d'éléments légers et leurs impacts sur les propriétés mécaniques des matériaux métalliques enrichis, positionnant la microscopie micro-onde comme un outil prometteur pour l'analyse et le contrôle des matériaux métalliques.

Un autre projet ANR débuté en 2024 utilisera la technique micro-onde pour la compréhension des processus physico-chimiques induits lors de la compression de poudres.

Articles dans des revues à comité de lecture

- M. Garnier et al., « Submicronic-Scale Mechanochemical Characterization of Oxygen-Enriched Materials », *Nanomaterials* 2024, 14, 628. <https://doi.org/10.3390/nano14070628>
- M. Garnier et al., « Local probe microwave spectroscopy study of physico-chemical properties induced by oxygen diffusion in Zirconium », en cours de rédaction

Communications internationales

- M. Garnier et al., « Mechanochemical characterization of oxygen enriched materials », *Congès international High-Temperature Corrosion and Protection of Materials*, Les Embiez, juin 2024.

Conférences invitées

- « Caractérisation par microscopie micro-onde de la diffusion d'oxygène dans des matériaux métalliques : composition chimique et module d'élasticité » GDR COncORD, 07/07/23, Prix Jeunes Chercheurs 2023 catégorie doctorant.

Communications nationales

- « Caractérisation simultanée de la couche de diffusion enrichie en oxygène et du module d'élasticité de métaux par microscopie micro-onde » Workshop Expert'Labs SimIV, 16/06/23
- « Etude par microscopie micro-onde de l'oxydation d'un échantillon de TA6V », JED Journée de l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, Juin 2022

Enseignement

2021/2022 – 64h de travaux pratiques en L2 et M2

- 28h TP Optique
- 18h TP Electromagnetisme
- 18h Progen – (Création et accompagnement d'un projet de 60h pour 3 étudiants)

2022/2023 – 66h travaux pratiques en L1, L2 et M2

- 20h TP Physique général
- 28h TP Optique
- 18h Progen – (Création et accompagnement d'un projet de 60h pour 3 étudiants)

Bibliographie

- [1] J. Favergeon, « Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages : conséquences cinétiques, texturales et mécaniques, apports expérimentaux et de modélisation », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2001.
- [2] J. Baillieux, D. Poquillon, et B. Malard, « Observation using synchrotron X-ray diffraction of the crystallographic evolution of α -titanium after oxygen diffusion », *Philosophical Magazine Letters*, vol. 95, n° 5, p. 245-252, mai 2015, doi: 10.1080/09500839.2015.1014876.
- [3] C. Plassard *et al.*, « Detection of defects buried in metallic samples by scanning microwave microscopy », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 12, p. 121409, mars 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.121409.
- [4] E. Bourillot, « Contrôle non destructif de changements micromécaniques locaux par champ proche micro-onde », Agence nationale de la recherche. Consulté le: 8 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://anr.fr/Projet-ANR-19-CE42-0007>
- [5] I. Royaud, R. Carles, et M. Fontana, *Spectroscopies vibrationnelles: théorie, aspects pratiques et applications*. 2020.
- [6] P. Lorrain et D. r Corson, *CHAMPS ET ONDES ELECTROMAGNETIQUES*. Paris: Armand Colin, 1979.
- [7] S. M. Anlage, V. V. Talanov, et A. R. Schwartz, « Principles of Near-Field Microwave Microscopy », in *Scanning Probe Microscopy*, S. Kalinin et A. Gruverman, Éd., New York, NY: Springer New York, 2007, p. 215-253. doi: 10.1007/978-0-387-28668-6_8.
- [8] J. M. Osepchuk, « Microwave Power Applications », *IEEE TRANSACTIONS ON MICROWAVE THEORY AND TECHNIQUES*, vol. 50, n° 3, 2002.
- [9] V. Optasanu *et al.*, « High-resolution characterization of the diffusion of light chemical elements in metallic components by scanning microwave microscopy », *Nanoscale*, vol. 6, n° 24, p. 14932-14938, 2014, doi: 10.1039/C4NR04017A.
- [10] J. D. Jackson et R. F. Fox, « *Classical Electrodynamics, 3rd ed .* », *American Journal of Physics*, vol. 67, n° 9, p. 841-842, sept. 1999, doi: 10.1119/1.19136.
- [11] M. Tabib-Azar, D.-P. Su, A. Pohar, S. R. LeClair, et G. Ponchak, « 0.4 μm spatial resolution with 1 GHz ($\lambda=30$ cm) evanescent microwave probe », *Review of Scientific Instruments*, vol. 70, n° 3, p. 1725-1729, mars 1999, doi: 10.1063/1.1149658.
- [12] J. R. Mosig, J.-C. E. Besson, M. Gex-Fabry, et F. E. Gardiol, « Reflection of an open-ended coaxial line and application to nondestructive measurement of materials », *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. IM-30, n° 1, p. 46-51, mars 1981, doi: 10.1109/TIM.1981.6312437.

- [13] J. M. Pond, K. R. Carroll, J. S. Horwitz, D. B. Chrisey, M. S. Osofsky, et V. C. Cestone, « Penetration depth and microwave loss measurements with a YBa₂Cu₃O_{7-δ} / LaAlO₃ / YBa₂Cu₃O_{7-δ} trilayer transmission line », *Applied Physics Letters*, vol. 59, n° 23, p. 3033-3035, déc. 1991, doi: 10.1063/1.105784.
- [14] R. G. Bosisio, M. Giroux, et D. Couderc, « Paper Sheet Moisture Measurements by Microwave Phase Perturbation Techniques * », *Journal of Microwave Power*, vol. 5, n° 1, p. 25-34, janv. 1970, doi: 10.1080/00222739.1970.11688743.
- [15] E. Ash et G. Nicholls, « Super-resolution aperture scanning microscope », *Nature*, vol. 237, 1972.
- [16] Y. Manassen, « Scanning Probe microscopy and magnetic resonance », *Advanced Materials*, vol. 6, n° 5, p. 401-404, mai 1994, doi: 10.1002/adma.19940060514.
- [17] Z. Zhang, P. C. Hammel, et P. E. Wigen, « Observation of ferromagnetic resonance in a microscopic sample using magnetic resonance force microscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 68, n° 14, p. 2005-2007, avr. 1996, doi: 10.1063/1.115619.
- [18] K. Wago, D. Botkin, C. S. Yannoni, et D. Rugar, « Paramagnetic and ferromagnetic resonance imaging with a tip-on-cantilever magnetic resonance force microscope », *Applied Physics Letters*, vol. 72, n° 21, p. 2757-2759, mai 1998, doi: 10.1063/1.121081.
- [19] T. Dargent *et al.*, « An interferometric scanning microwave microscope and calibration method for sub-fF microwave measurements », *Review of Scientific Instruments*, vol. 84, n° 12, p. 123705, déc. 2013, doi: 10.1063/1.4848995.
- [20] W. Han, « Introduction to Scanning Microwave Microscopy », *Application note*, 2008.
- [21] L. Michalas *et al.*, « De-embedding techniques for nanoscale characterization of semiconductors by scanning microwave microscopy », *Microelectronic Engineering*, vol. 159, p. 64-69, juin 2016, doi: 10.1016/j.mee.2016.02.039.
- [22] S. Hommel, N. Killat, A. Altes, T. Schweinboeck, et F. Kreupl, « Determination of doping type by calibrated capacitance scanning microwave microscopy », *Microelectronics Reliability*, vol. 76-77, p. 218-221, sept. 2017, doi: 10.1016/j.microrel.2017.06.050.
- [23] S. Hommel, N. Killat, T. Schweinboeck, A. Altes, et F. Kreupl, « Resolving trapping effects by scanning microwave microscopy », *Microelectronics Reliability*, vol. 92, p. 179-181, janv. 2019, doi: 10.1016/j.microrel.2018.11.018.
- [24] G. Gramse, M. Kasper, L. Fumagalli, G. Gomila, P. Hinterdorfer, et F. Kienberger, « Calibrated complex impedance and permittivity measurements with scanning microwave microscopy », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 14, p. 145703, avr. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/14/145703.
- [25] J. Hoffmann, G. Gramse, J. Niegemann, M. Zeier, et F. Kienberger, « Measuring low loss dielectric substrates with scanning probe microscopes », *Applied Physics Letters*, vol. 105, n° 1, p. 013102, juill. 2014, doi: 10.1063/1.4886965.

- [26] K. Lai, W. Kundhikanjana, M. A. Kelly, et Z. X. Shen, « Calibration of shielded microwave probes using bulk dielectrics », *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 12, p. 123105, sept. 2008, doi: 10.1063/1.2990638.
- [27] S. Berweger *et al.*, « Microwave Near-Field Imaging of Two-Dimensional Semiconductors », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 2, p. 1122-1127, févr. 2015, doi: 10.1021/nl504960u.
- [28] E. Bourillot *et al.*, « Solid Solution Characterization in Metal by Original Tomographic Scanning Microwave Microscopy Technique », in *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*, 1^{re} éd., Wiley, 2015, p. 65-72. doi: 10.1002/9781119093404.ch8.
- [29] V. Optasanu *et al.*, « Characterization of Oxygen-Enriched Layers of TA6V, Titanium, and Zirconium by Scanning Microwave Microscopy », *Oxid Met*, vol. 88, n° 3-4, p. 531-542, oct. 2017, doi: 10.1007/s11085-016-9678-0.
- [30] L. Convert *et al.*, « Laser textured titanium surface characterization », *Applied Surface Science*, vol. 586, p. 152807, juin 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152807.
- [31] « Bruker, Scanning Capacitance Mode (SCM) ». Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.brukerafmprobes.com/c-289-scanning-capacitance-mode-scm.aspx>
- [32] « R.M.Nanotechnology », Rocky Mountain Nanotechnology. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.rmnano.com/technical-data>
- [33] « RMNanotechnology-Materials », Rocky Mountain Nanotechnology. Consulté le: 15 juillet 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.rmnano.com/materials>
- [34] « R180 1-Port 18 GHz Analyzer », Copper Mountain Technologies. Consulté le: 6 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://coppermountaintech.com/vna/r180-1-port-vna/>
- [35] B. D. Gélas, M. Armand, L. Séraphin, et R. Tricot, « Titane et alliages de titane », *Techniques de l'ingénieur*, 1976.
- [36] Y. Combres, « Propriétés du titane et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur*, août 2015, doi: 10.51257/a-v1-m4780.
- [37] A. Kanjer, « De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliage de titane », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2017.
- [38] J. Bailleux, « Effets de l'oxydation sur le comportement mécanique de structures minces en alliages de titane », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2015.
- [39] P. Barberis, « Propriétés du zirconium et du hafnium », *Techniques de l'ingénieur*, n° m4785, 2015.
- [40] L. Raceanu, « Contribution à l'étude des interactions entre contraintes résiduelles et dissolution d'oxygène dans un solide déformable réactif », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2013.

- [41] N. Pétigny-Putigny, « Comparaison de l'oxydation de deux alliages de zirconium par diffraction des rayons X in-situ et ex-situ : texture, phase, contrainte », These de doctorat, Dijon, 1998. Consulté le: 7 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/1998DIJOS060>
- [42] G. Lütjering et J. C. Williams, *Titanium*, Springer. 2007. Consulté le: 7 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-73036-1>
- [43] L. Antoni et A. Galerie, « Corrosion sèche des métaux - Mécanismes », *Techniques de l'ingénieur*, déc. 2003, doi: 10.51257/a-v1-m4221.
- [44] HUNTZ-AUBRIOT A.-M. et PIERAGGI B., *Oxydation des matériaux métalliques*. 2003.
- [45] P. Kofstad, « High Temperature Oxidation of Metals », *John Wiley & Son, New York, Materials and Corrosion*, vol. 18, n° 10, p. 956-957, 1967, doi: 10.1002/maco.19670181017.
- [46] P. Kofstad, « High-temperature oxidation of titanium », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 12, n° 6, p. 449-464, juin 1967, doi: 10.1016/0022-5088(67)90017-3.
- [47] H.J.T. ELLINGHAM, « Transactions and Communications », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 63, n° 5, p. 125-160, mai 1944, doi: 10.1002/jctb.5000630501.
- [48] C. Xu et W. Gao, « Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys », *Material research innovations*, vol. 3, 2000.
- [49] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des métaux*. 1993.
- [50] P. Sarrazin, A. Galerie, et J. Fouletier, *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique*, EDP sciences. 2000.
- [51] V. Parry, « Corrosion sèche des métaux - Méthodes d'étude », *Techniques de l'ingénieur*, 2015.
- [52] H. L. Du, P. K. Datia, D. B. Lewis, et J. S. Burnell-Gray, « AIR OXIDATION BEHAVIOUR OF Ti-6Al-4V ALLOY BETWEEN 650 AND 850°C », *Corrosion Science*, vol. 36, n° 4, p. 631, 1994.
- [53] P. Kofstad, K. Hauffe, et H. Kjøllesdal, « Investigation on the oxidation mechanism of titanium », *Acta CHam Scand*, vol. 12, 1958.
- [54] J. Philibert, *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides.*, Les Editions de Physique., vol. 23. 1985. Consulté le: 7 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/crat.2170230506>
- [55] P. Shewmon, *Diffusion in solids*, Wiley&Sons. 1991.
- [56] I. G. Ritchie et A. Atrens, « The diffusion of oxygen in alpha-zirconium », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 67, n° 3, p. 254-264, août 1977, doi: 10.1016/0022-3115(77)90097-6.

- [57] K. S. McReynolds et S. Tamirisakandala, « A Study on Alpha-Case Depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo », *Metall Mater Trans A*, vol. 42, n° 7, p. 1732-1736, juill. 2011, doi: 10.1007/s11661-011-0710-3.
- [58] H. Guleryuz et H. Cimenoglu, « Oxidation of Ti-6Al-4V alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 472, n° 1-2, p. 241-246, mars 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.04.024.
- [59] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, et M.-L. Antti, « Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 48, p. 012002, déc. 2013, doi: 10.1088/1757-899X/48/1/012002.
- [60] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, et M.-L. Antti, « Oxidation and alpha-case formation in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy », *Materials Characterization*, vol. 99, p. 166-174, janv. 2015, doi: 10.1016/j.matchar.2014.11.023.
- [61] D. David et E. A. Garcia, « ETUDE DE LA DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LE TITANE ALPHA OXYDE ENTRE 700 °C ET 950 °C », *Journal of the Less Common Metals*, 1979.
- [62] J. Unnam, R. N. Shenoy, et R. K. Clark, « Oxidation of commercial purity titanium », *Oxid Met*, vol. 26, n° 3-4, p. 231-252, oct. 1986, doi: 10.1007/BF00659186.
- [63] P. Kofstad, « High temperature corrosion », *Elsevier Applied Science Publishers, Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, 1988.*, 1988.
- [64] C. J. Rosa, « Oxygen Diffusion in Alpha and Beta Titanium in the Temperature Range of 932°C to 1142°C », *METALLURGICAL TRANSACTIONS*, vol. 1, 1970.
- [65] L. Ritchie, H. E. Rosinger, et A. Atrens, « Anelastic relaxation and the diffusion of oxygen in alpha-zirconium », *Journal of Nuclear Materials*, 1976.
- [66] B. Cox et J. Pemsler, « Diffusion of oxygen in growing zirconium films », *Journal of Nuclear Materials*, 1968.
- [67] E. de Paula, E. Silva, J. Com-Nougé, G. Beranger, et P. Lacombe, « Relation entre la cinétique de vieillissement après déformation du zirconium-alpha et la diffusion anisotrope de l'oxygène à courte distance », *Scripta Metallurgica*, 1971.
- [68] D. David, G. Amsel, P. Boisot, et G. Béranger, « A Study of the Diffusion of Oxygen in Alpha-Zirconium by Means of Nuclear Microanalysis », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, n° 3, p. 388-396, mars 1975, doi: 10.1149/1.2134221.
- [69] G. Beranger et P. Lacombe, « Contribution à l'étude de la cinétique de l'oxydation du zirconium alpha et de la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde », *Journal of Nuclear Materials*, 1965.
- [70] H. Nakajima et M. Koiwa, « Diffusion in titanium », *ISIJ International*, vol. 31, n° 18, 1991.
- [71] R. Perez, H. Nakajima, et F. Dymont, « Diffusion in alpha-Ti and Zr », *Materials transactions*, vol. 44, 2003.

- [72] D. A. Venkatu et L. E. Poteat, « Diffusion of Titanium in Single Crystal Rutile », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 5, 1970.
- [73] Z. Liu et G. Welsch, « Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys », *Metall Trans A*, vol. 19, n° 3, p. 527-542, mars 1988, doi: 10.1007/BF02649267.
- [74] B. Sefer, « Oxidation and alpha-case phenomena in titanium alloys used in aerospace industry: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V », Thesis, Luleå University of Technology, 2014.
- [75] M. Gobel, V. A. C. Haanappel, et M. F. Stroosnijder, « On the Determination of Diffusion Coefficients of Oxygen in One-Phase Ti (α -Ti) and Two-Phase Ti-4Nb (α - and β -Ti) by Micro-Hardness Measurements », *Oxidation of Metals*, vol. 55, 2001.
- [76] F. Claisse et P. Koenig, « Thermal and forced diffusion of oxygen in β -titanium », *Acta metallurgica A*, vol. 6A, 1975.
- [77] O. N. Carlson, F. A. Schmidt, et R. R. Lichtenberg, « Investigation of reported anomalies in the electrotransport of interstitial solutes in titanium and iron », *Metall Trans A*, vol. 6, n° 4, p. 725-731, avr. 1975, doi: 10.1007/BF02672292.
- [78] Z. Liu et G. Welsch, « Literature Survey on Diffusivities of Oxygen, Aluminum, and Vanadium in Alpha Titanium, Beta Titanium, and in Rutile », *Metall Trans A*, vol. 19, n° 4, p. 1121-1125, avr. 1988, doi: 10.1007/BF02628396.
- [79] R. W. Evans, R. J. Hull, et B. Wilshire, « The effects of alpha-case formation on the creep fracture properties of the high-temperature titanium alloy IMI834 », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 56, n° 1-4, p. 492-501, janv. 1996, doi: 10.1016/0924-0136(96)85109-0.
- [80] S. Yamaguchi, K. Hiraga, et M. Hirabayashi, « Interstitial order-disorder transformation in the Ti-O solid solution. IV. A neutron diffraction study », *Journal of the physical society of japan*, vol. 28, n° 14, p. 1017, 1970.
- [81] J. Kratochvil et H. Conrad, « Strengthening of alpha titanium by interstitial solutes », *Scripta Metallurgica*, vol. 4, n° 10, p. 815-824, oct. 1970, doi: 10.1016/0036-9748(70)90067-0.
- [82] H. Conrad, « Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium », *Progress in Materials Science*, vol. 26, n° 2-4, p. 123-403, janv. 1981, doi: 10.1016/0079-6425(81)90001-3.
- [83] H. Fukai, H. Iizumi, K. Minakawa, et C. Ouchi, « The Effects of the Oxygen-enriched Surface Layer on Mechanical Properties of alpha+beta Type Titanium Alloys », *ISIJ International*, vol. 45, n° 1, 2005.
- [84] Y. T. Lee et G. Welsch, « Young's Modulus and Damping of Ti-6Al-4V Alloy as a Function of Heat Treatment and Oxygen Concentration », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 128, p. 77, 1990.

- [85] N. Vaché et D. Monceau, « Oxygen Diffusion Modeling in Titanium Alloys: New Elements on the Analysis of Microhardness Profiles », *Oxid Met*, vol. 93, n° 1-2, p. 215-227, févr. 2020, doi: 10.1007/s11085-020-09956-9.
- [86] D. Texier, « Effect of oxygen dissolution on the mechanical behavior of thin Ti-6Al-4V specimens oxidized at high temperature: Experimental and modeling approach », *Corrosion Science*, 2024.
- [87] D. Texier, T. Richeton, H. Proudhon, A. Dziri, Q. Sirvin, et M. Legros, « Increase in elastic and hardness anisotropy of titanium with oxygen uptake due to high temperature oxidation: A multimodal framework using high speed nanoindentation mapping », *Materials Characterization*, vol. 216, p. 114244, oct. 2024, doi: 10.1016/j.matchar.2024.114244.
- [88] R. Gaddam, M.-L. Antti, et R. Pederson, « Influence of alpha-case layer on the low cycle fatigue properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 599, p. 51-56, avr. 2014, doi: 10.1016/j.msea.2014.01.059.
- [89] A. Rosen et A. Rottem, « The effect of high temperature exposure on the creep resistance of Ti-6AlV alloy », *Materials science and engineering*, vol. 22, p. 23, 1976.
- [90] C. E. Shamblen et T. K. Redden, « AIR CONTAMINATION AND EMBRITTLEMENT OF TITANIUM ALLOYS », in *The Science, Technology and Application of Titanium*, Elsevier, 1970, p. 199-208. doi: 10.1016/B978-0-08-006564-9.50027-0.
- [91] « Zirconium Goodfellow ». Consulté le: 7 mai 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.goodfellow.com/fr/zirconium-foil-1000192465>
- [92] J. Hay, « INTRODUCTION TO INSTRUMENTED INDENTATION TESTING », *Experimental Techniques*, vol. 33, n° 6, p. 66-72, nov. 2009, doi: 10.1111/j.1747-1567.2009.00541.x.
- [93] J. Hay et G. Pharr, « Instrumented Indentation Testing », *Mechanical Testing and evaluation ASM Handbook*, vol. 8. p. 232, 2000.
- [94] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 1, 2004.
- [95] W. C. Oliver et G. M. Pharr, « An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments », *J. Mater. Res.*, vol. 7, n° 6, p. 1564-1583, juin 1992, doi: 10.1557/JMR.1992.1564.
- [96] J. Hay, P. Agee, et E. Herbert, « CONTINUOUS STIFFNESS MEASUREMENT DURING INSTRUMENTED INDENTATION TESTING », *Experimental Techniques*, vol. 34, n° 3, p. 86-94, janv. 2010, doi: 10.1111/j.1747-1567.2010.00618.x.
- [97] P. Berger et G. Revel, « Microsonde nucléaire - Principe et appareillage », *Techniques de l'ingénieur*, sept. 2005, doi: 10.51257/a-v3-p2563.
- [98] P. Berger et G. Revel, « Microsonde nucléaire - Applications », *Techniques de l'ingénieur*, sept. 2005, doi: 10.51257/a-v1-p2564.

- [99] P. Trocellier et P. Berger, « Nuclear Reaction Spectroscopy », in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1^{re} éd., R. A. Meyers, Éd., Wiley, 2009. doi: 10.1002/9780470027318.a6208.pub2.
- [100] L. Daudin, H. Khodja, et J.-P. Gallien, « Development of “position–charge–time” tagged spectrometry for ion beam microanalysis », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 210, p. 153-158, sept. 2003, doi: 10.1016/S0168-583X(03)01008-5.
- [101] G. Amsel, G. Béranger, B. De Gélas, et P. Lacombe, « Use of the Nuclear Reaction O16(d, p)O17 to Study Oxygen Diffusion in Solids and its Application to Zirconium », *Journal of Applied Physics*, vol. 39, n° 5, p. 2246-2255, avr. 1968, doi: 10.1063/1.1656538.
- [102] G. Hollinger, « Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS », *Techniques d'analyse*, avr. 1986, doi: 10.51257/a-v1-p2625.
- [103] T. Minh Duc, « Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation », *Techniques d'analyse*, juin 1998, doi: 10.51257/a-v2-p2625.
- [104] N. Pocholle, « Analyses ultrasonores et micro-ondes appliquées à l'imagerie et à la spectroscopie haute résolution », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2023.
- [105] « Gwyddion – Free SPM (AFM, SNOM/NSOM, STM, MFM, ...) data analysis software ». Consulté le: 8 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://gwyddion.net/>
- [106] L. Lavisse *et al.*, « Tracking the role of nitrogen in the improvement of the high temperature oxidation resistance of titanium by mechanical treatments », *Corrosion Science*, vol. 197, p. 110080, avr. 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2021.110080.
- [107] J. Baillieux, D. Poquillon, et B. Malard, « Relationship between the volume of the unit cell of hexagonal-close-packed Ti, hardness and oxygen content after α -case formation in Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo–0.1Si alloy », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 49, n° 1, p. 175-181, 2016, doi: 10.1107/S1600576715022906.
- [108] S. Zabler, « Interstitial Oxygen diffusion hardening — A practical route for the surface protection of titanium », *Materials Characterization*, vol. 62, n° 12, p. 1205-1213, déc. 2011, doi: 10.1016/j.matchar.2011.10.012.
- [109] M. Garnier *et al.*, « Submicronic-Scale Mechanochemical Characterization of Oxygen-Enriched Materials », *Nanomaterials*, vol. 14, n° 7, Art. n° 7, janv. 2024, doi: 10.3390/nano14070628.

Annexe 1 : Expression du signal de phase et du signal d'amplitude micro-onde

Si l'on reprend l'équation 31 du premier chapitre il est possible de remonter à l'amplitude et à la phase de Γ_L :

$$\Gamma_L = \Gamma_r + i\Gamma_i = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0}$$

Avec Z_0 impédance normalisée dans l'industrie à 50Ω et Z_L l'impédance de l'échantillon.

L'impédance d'un échantillon peut être exprimé $Z_L = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}$ avec $\varepsilon = 1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}$

$$Z_L = \sqrt{\frac{\mu}{1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}}}$$

Si l'on remplace Z_L dans Γ_L :

$$\Gamma_L = \frac{\sqrt{\frac{\mu}{1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}} - Z_0}}{\sqrt{\frac{\mu}{1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}} + Z_0}}$$

On met au même dénominateur $\left(\sqrt{1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}}\right)$

$$\Gamma_L = \frac{\sqrt{\mu} - Z_0 \sqrt{1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}}}{\sqrt{\mu} + Z_0 \sqrt{1 - \frac{\sigma}{i\omega\varepsilon_0}}}$$

On remplace $-\frac{1}{i}$ par i

$$\Gamma_L = \frac{\sqrt{\mu} - Z_0 \sqrt{1 + \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0}}}{\sqrt{\mu} + Z_0 \sqrt{1 + \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0}}}$$

Nous pouvons simplifier l'équation en faisant l'approximation du développement limité à l'ordre 1 de :

$$(1 + x)^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{1}{2}x$$

Avec $x = \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0}$

Ce qui donne :

$$\sqrt{1 + \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0}} = 1 + i \frac{\sigma}{2\omega\varepsilon_0}$$

$$\Gamma_L = \frac{\sqrt{\mu} - Z_0 \left(1 + \frac{i\sigma}{2\omega\varepsilon_0}\right)}{\sqrt{\mu} + Z_0 \left(1 + \frac{i\sigma}{2\omega\varepsilon_0}\right)}$$

$$\Gamma_L = \frac{\sqrt{\mu} - Z_0 - \frac{i\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}}{\sqrt{\mu} + Z_0 + \frac{i\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}}$$

Afin d'écrire le résultat sous la forme $\Gamma_L = \Gamma_r + i\Gamma_i$, on multiplie par le conjugué du dénominateur :

$$\Gamma_L = \frac{\sqrt{\mu} - Z_0 - \frac{i\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}}{\sqrt{\mu} + Z_0 + \frac{i\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}} \times \frac{\sqrt{\mu} + Z_0 - \frac{i\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}}{\sqrt{\mu} + Z_0 - \frac{i\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}}$$

$$\Gamma_L = \frac{\mu + Z_0\sqrt{\mu} - \frac{i\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{2\omega\varepsilon_0} - Z_0^2 - Z_0\sqrt{\mu} + \frac{i\sigma Z_0^2}{2\omega\varepsilon_0} - \frac{i\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{2\omega\varepsilon_0} - \frac{i\sigma Z_0^2}{2\omega\varepsilon_0} - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2}{\mu + Z_0\sqrt{\mu} - \frac{i\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{2\omega\varepsilon_0} + Z_0\sqrt{\mu} + Z_0^2 - \frac{i\sigma Z_0^2}{2\omega\varepsilon_0} + \frac{i\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{2\omega\varepsilon_0} + \frac{i\sigma Z_0^2}{2\omega\varepsilon_0} + \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2}$$

$$\Gamma_L = \frac{\mu - Z_0^2 - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2 - \frac{i\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{\omega\varepsilon_0}}{\mu + 2Z_0\sqrt{\mu} + Z_0^2 + \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2} = \frac{\mu - Z_0^2 - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2 - \frac{i\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{\omega\varepsilon_0}}{(\sqrt{\mu} + Z_0)^2 + \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2}$$

Si on développe et met au même dénominateur les différents termes on obtient :

$$\Gamma_L = \frac{4\mu\omega^2\varepsilon_0^2 - 4Z_0^2\omega^2\varepsilon_0^2 - Z_0^2\sigma^2}{4\mu\omega^2\varepsilon_0^2 + 8Z_0\sqrt{\mu}\omega^2\varepsilon_0^2 + Z_0^2\sigma^2} - i \frac{16\omega^3\varepsilon_0^3\sqrt{\mu}Z_0\sigma}{4\mu\omega^2\varepsilon_0^2 + 8\omega^2\varepsilon_0^2Z_0\sqrt{\mu} + 4Z_0\omega^2\varepsilon_0^2 + Z_0^2\sigma^2}$$

$$\Gamma_r = \frac{\mu - Z_0^2 - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2}{(\sqrt{\mu} + Z_0)^2 + \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2}$$

$$\Gamma_i = \frac{-\frac{\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{\omega\varepsilon_0}}{(\sqrt{\mu} + Z_0)^2 + \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2}$$

Γ_L peut également s'écrire sous la forme $\Gamma_L = |\Gamma_L|e^{-i\varphi}$

φ est la phase mesurée et $|\Gamma_L|$ correspond au module de l'amplitude de la variation du coefficient de réflexion

Le module et l'argument s'écrivent sous la forme suivante :

$$|\Gamma_L| = \sqrt{\Gamma_r^2 + \Gamma_i^2}$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{\Gamma_i}{\Gamma_r}\right)$$

En remplaçant les parties réelles et imaginaires on obtient :

$$|\Gamma_L| = \frac{\sqrt{\left(\mu - Z_0^2 - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{-\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{\omega\varepsilon_0}\right)^2}}{\sqrt{\left((\sqrt{\mu} + Z_0)^2 + \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2\right)^2}}$$

et

$$\varphi = \arctan\left(\frac{-\frac{\sigma Z_0\sqrt{\mu}}{\omega\varepsilon_0}}{\mu - Z_0^2 - \left(\frac{\sigma Z_0}{2\omega\varepsilon_0}\right)^2}\right)$$