

Identification de couplages mécano-chimiques dans un multimatériau Ni/Cu

Olivier Arnould – François Hild

LMT Cachan

ENS Cachan/CNRS UMR 8535/Université Pierre et Marie Curie-Paris VI

61, avenue du Président Wilson

94235 Cachan Cedex – France

Tél. : 33(0)1 47 40 22 42 / Fax. : 33(0)1 47 40 22 40 / E-mail. : arnould@lmt.ens-cachan.fr

Tél. : 33(0)1 47 40 21 92 / Fax. : 33(0)1 47 40 22 40 / E-mail. : hild@lmt.ens-cachan.fr

RÉSUMÉ. L'étude porte sur des soufflets de pressostat de haute précision composés d'un sandwich nickel/cuivre/nickel à grains ultra-fins obtenu par électrodéposition et soudé au laser sur des supports en acier inoxydable. La tenue en service sur plusieurs dizaines d'années de tels composants nécessite la prévision des modes de vieillissement. Ceux-ci reposent sur des couplages multiphysiques impliqués dans l'évolution des caractéristiques principales du composant (i.e., sa raideur et son étanchéité). Nous nous focaliserons plus particulièrement sur les couplages mécano-chimiques qui font intervenir des phénomènes tels que la diffusion (e.g., présence d'une interface initiale entre les couches de nickel et de cuivre) à l'échelle microscopique et le comportement et/ou les sollicitations (thermo)mécaniques du matériau à l'échelle macroscopique. Certaines interactions entre ces différents phénomènes sont étudiés et identifiés à l'aide d'études expérimentales, numériques ou analytiques. Les études expérimentales reposent, entre autres, sur la mesure de courbes de diffusion à l'aide d'une sonde EDS dans un microscope électronique à balayage associé à une méthode de déconvolution spécifique.

MOTS-CLÉS : couplages, vieillissement, diffusion, recristallisation, comportement mécanique, microsonde, déconvolution.

1. Introduction : contexte général de l'étude et couplages multiphysiques

L'étude porte sur un pressostat de haute précision. Son fonctionnement repose sur un soufflet (Fig. 1a) permettant de transformer une différence de pression en un déplacement. Les caractéristiques critiques du soufflet sont sa faible raideur et son étanchéité élevée. Ainsi, ce composant est obtenu par électrodéposition sous forme d'un sandwich nickel/cuivre/nickel (Fig. 1b) sur une préforme en aluminium (mandrin) qui est ensuite dissoute dans un bain d'hydroxyde de potassium.

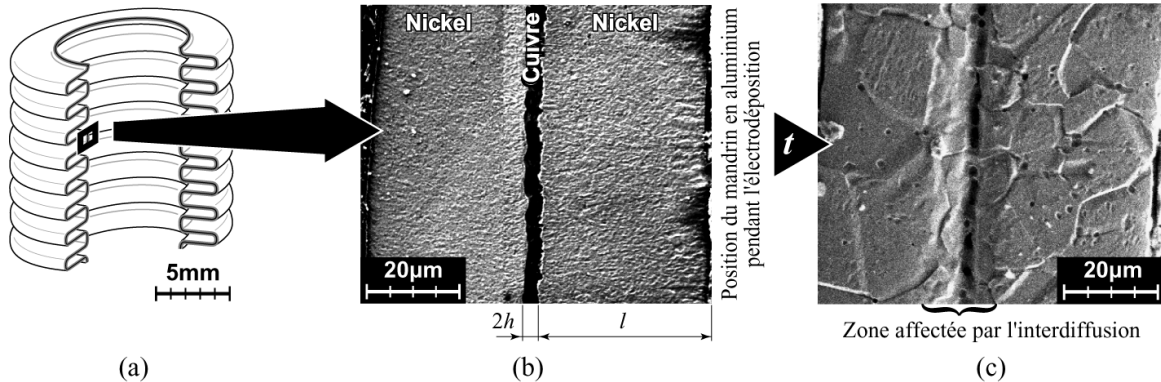


Figure 1. a) Vue en coupe du soufflet. b) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage après attaque chimique (Banovic *et al.*, 1998) révélant la structure granulaire ultra-fine des dépôts électrolytiques de nickel. La demi-épaisseur de cuivre est notée h et l'épaisseur des couches de nickel l . c) Micrographie obtenue au microscope électronique à balayage après attaque chimique de la structure recristallisée du nickel après vieillissement pendant un temps t (vieillessement accéléré par élévation de température : $780^{\circ}\text{C} - 15\text{min}$ / une structure équivalente est obtenue au niveau des soudures du soufflet avec ses supports). On notera en particulier l'interaction forte entre la diffusion et la recristallisation.

Le nickel se déposant sous forme de colonies de quelques micromètres de diamètre composées de grains ultra-fins de quelques centaines de nanomètres (Fig. 1b, Banovic *et al.*, 1998) extrêmement texturés (Cao *et al.*, 1999), il permet d'obtenir les caractéristiques en raideur mais pas en étanchéité. C'est pourquoi une mince couche de cuivre est déposée en position médiane des sections droites du soufflet. Cette configuration permet de minimiser l'effet adoucissant du cuivre sur la raideur du composant car les sections droites de celui-ci sont sollicitées principalement en flexion. La tenue en service de ce composant nécessite la prévision des modes de vieillissement de cet assemblage de matériaux dans l'environnement général du composant. De nombreux modes de vieillissement sont probables et reposent sur différents couplages multiphysiques dont les principaux sont répertoriés sur la figure 2 (Arnould *et al.*, 2002/1). Nous nous limiterons ici à un mode de caractérisation d'une partie du couplage comportement mécanique/diffusion et à l'évolution du comportement thermo-mécanique du soufflet sous l'effet de l'interdiffusion.

2. Mesures du vieillissement par diffusion : déconvolution des mesures par microsonde

Le principe de la mesure repose sur l'utilisation d'une (micro)sonde EDS (*i.e.*, Energy Dispersive Spectroscopy) dans un microscope électronique à balayage. Cette technique de mesure de la concentration chimique élémentaire est basée sur l'émission de rayons X caractéristiques par les atomes ionisés par le faisceau d'électrons incident du microscope électronique (Reed, 1993). Le volume d'analyse concerné par cette technique est de l'ordre du micromètre cube (l'écart-type du signal de mesure sera noté σ par la suite). Cette mesure peut permettre de déterminer la concentration chimique élémentaire moyenne dans le volume d'analyse si tous les processus physiques (comme l'absorption ou la fluorescence X) sont pris en compte. Ainsi, il est classique d'obtenir la concentration chimique élémentaire pour des matériaux homogènes (Reed, 1993). Or les profondeurs typiques de pénétration par interdiffusion (*i.e.*, $\sqrt{2\langle D \rangle t}$ où D est le coefficient de diffusion qui dépend de la concentration) du nickel et du cuivre pour l'assemblage étudié sont de l'ordre du micromètre, la concentration chimique élémentaire n'est donc pas constante dans le volume d'analyse et il faut effectuer un traitement spécifique des courbes de variation de l'intensité du rayonnement X en fonction de l'abscisse pour en extraire les courbes d'évolution de la concentration locale (*i.e.*, courbes de diffusion) nécessaires à la

détermination du coefficient de diffusion (élevé dans le cas présent du fait de la microstructure particulière, voir (Grabovetskaya et al., 1997)).

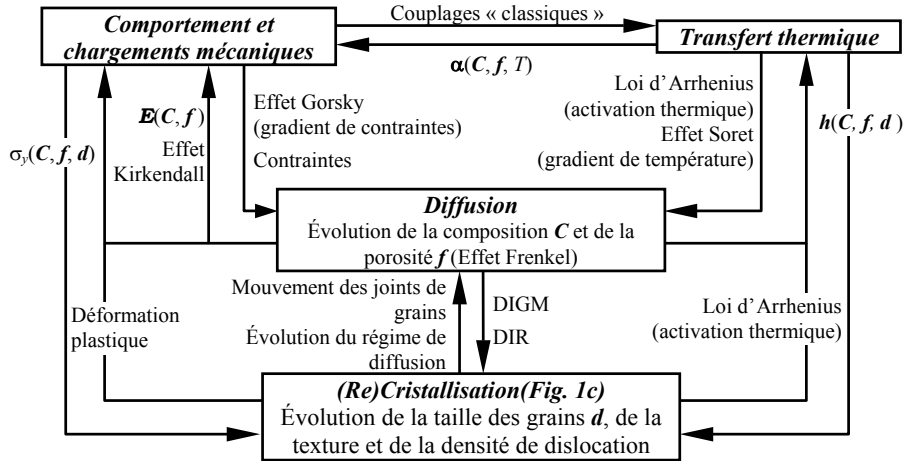


Figure 2. Vue générale des couplages supposés entre les transferts thermiques, le comportement mécanique, la diffusion et la recristallisation. DIGM est l'abréviation de « Diffusion-Induced Grain Migration » et DIR de « Diffusion-Induced Recrystallisation ». α représente le tenseur des coefficients de dilatation, h celui de conduction thermique et E celui des modules élastiques. σ_y représente la limite élastique et sa possible anisotropie (pour plus de détails voir (Arnould et al., 2002/1)).

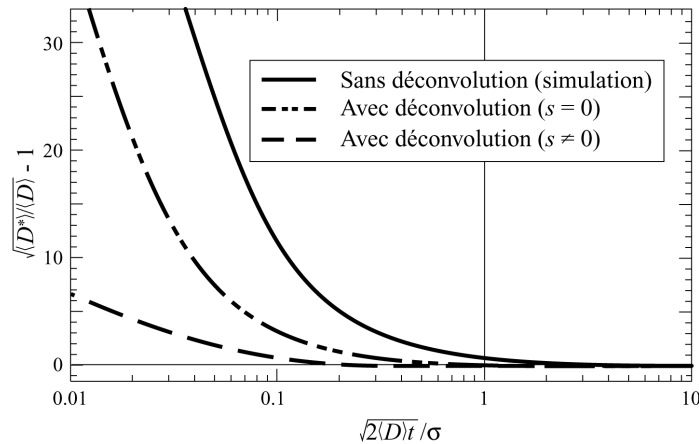


Figure 3. Erreur entre le coefficient de diffusion moyen réel, $\langle D \rangle$, et le coefficient de diffusion moyen apparent, $\langle D^* \rangle$, en fonction du rapport entre la profondeur de diffusion réelle moyenne, $\sqrt{2\langle D \rangle}t$, et l'écart type de la zone de mesure, σ , pour un couple de diffusion nickel/cuivre.

Une technique de déconvolution a été développée. Elle est basée sur une identification inverse de la courbe de concentration réelle à partir de la comparaison, au sens des moindres carrés, de la simulation de l'intensité X émise, $I(C)$, avec la mesure réelle, I_m . Il est, de plus, nécessaire de régulariser cette mesure par une fonctionnelle adéquate (*i.e.*, portant sur les dérivées secondes de la courbe de concentration). Ainsi, la déconvolution est obtenue en minimisant (Demoment et al., 2001 ; Arnould et al., 2002/2 et 3)

$$\mathcal{T}_\lambda(C) = \sum_{i=1}^N \frac{(I_i^m - I(C_i))^2}{\sigma_n^2} + \lambda \sum_{i=1}^N \Phi \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Big|_i, s \right) ; \Phi(u, s) = \frac{s^2 u^2}{s^2 + u^2}, \quad [1]$$

où N représente le nombre de points de mesure, σ_n l'écart type (moyen) du bruit de mesure, C représente le vecteur de composante C_i (concentration au point de mesure de coordonnées x_i), λ le paramètre, à déterminer, de régularisation et s un seuil. Pour $u < s$, la fonction Φ a un comportement quadratique et asymptotique sinon. L'utilisation de ce type de fonction (dite L_{20}) permet « d'autoriser » quelques points anguleux sur la courbe de concentration. La fonctionnelle de l'équation [1] n'étant pas convexe, celle-ci est minimisée en utilisant une méthode de recuit simulé qui permet d'échapper à d'éventuels minima locaux (à condition que les paramètres

régissant celui-ci soient bien choisis). Enfin, le paramètre λ est obtenu en utilisant une Validation Croisée Généralisée (Demoment *et al.*, 2001). La figure 3 présente le gain obtenu grâce à cette technique de déconvolution sur l'estimation des coefficients de diffusion. Elle permet d'augmenter la résolution de l'analyse par microsonde « classique » d'un facteur dix.

3. Evolution du comportement élastique au cours du temps

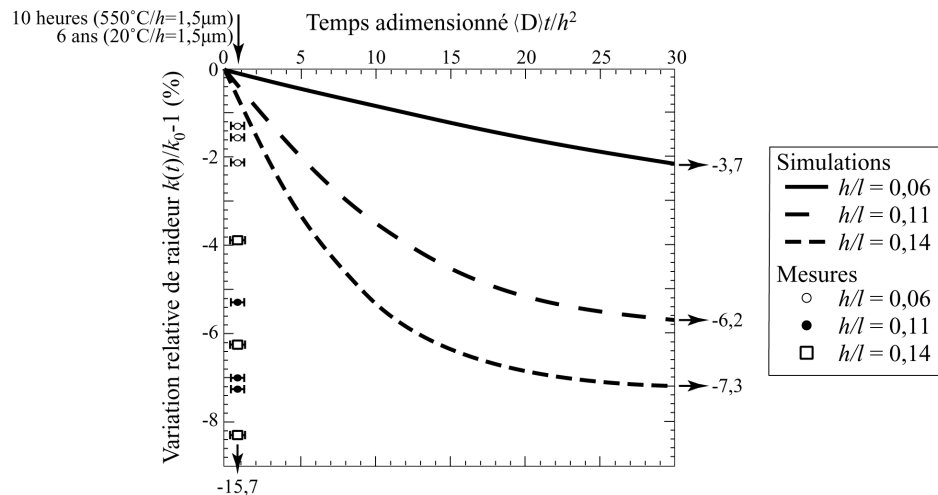


Figure 4. Evolution relative de la raideur des soufflets en fonction du temps par simulation de vieillissement par diffusion et par mesures sur des composants vieillis à température ambiante pendant six ans (Sénéchal, 2002).

L'évolution du comportement élastique du matériau ou plus précisément de la raideur du soufflet sous l'effet de l'interdiffusion du couple nickel/cuivre peut être évaluée à partir des courbes de concentration chimique moyenne (Arnould *et al.*, 2002/1). En effet, en discrétisant les courbes de concentration en un ensemble de couches à concentration chimique constante, il est possible de déterminer le comportement homogène équivalent avec une homogénéisation de type composite stratifié à couche isotrope si le comportement de chaque couche (*i.e.*, pour une concentration donnée) est connu. Or, la diffusion se produisant à des températures très faibles, le mécanisme principal de diffusion est de type intergranulaire (Philibert, 1991). Ainsi, dans les couches initiales de nickel, les grains de nickel se retrouvent entourés de cuivre à leur joint et inversement dans la couche de cuivre. C'est pourquoi le comportement de chaque couche est approché avec un schéma d'homogénéisation auto-cohérent à trois phases (Christensen *et al.*, 1979) dont chacune des bornes correspond soit aux couches de nickel soit à la couche de cuivre initiale. Enfin, la raideur globale du soufflet est approchée en modélisant celui-ci par un ensemble de disques en composite stratifié à couches isotropes dont les lisières intérieures et extérieures sont encastées. En négligeant l'évolution du coefficient de Poisson avec la concentration et en utilisant un schéma de déformation du premier degré de la théorie classique des stratifiés (Berthelot, 1996), la raideur à l'instant t est donnée par (Timoshenko, 1978)

$$k(t) \propto \int_{x=-l}^l E(x,t)x^2 dx, \quad [2]$$

où $E(x,t)$ représente la distribution du module d'élasticité dans l'épaisseur du soufflet obtenue à l'instant t à partir de l'homogénéisation auto-cohérente à trois phases. Le résultat est présenté sur la figure 4 où la variation relative de la raideur d'un soufflet est donnée en fonction d'un temps adimensionné et du rapport entre la demi-épaisseur de la couche de cuivre, h , et l'épaisseur des couches de nickel, l . En effet, ce rapport dépend de l'âge du soufflet (évolution de la technique d'électrodéposition) et des dimensions de celui-ci et a un effet primordial sur le vieillissement par diffusion (*i.e.*, plus h/l est grand et plus l'effet du vieillissement est important). Sur ce graphique sont également reportés des essais sur des soufflets de diverses dimensions qui ont été testés après six ans de vieillissement « statique » à température ambiante (Sénéchal, 2002). La barre d'erreur associée au temps a pour origine l'indétermination du coefficient de diffusion pour des produits Dt très faibles alors que celle qui correspond à la variation de raideur est directement issue de l'expérience. Il est intéressant de remarquer que, plus le rapport h/l est grand, plus la dispersion sur la raideur augmente. Ainsi, l'effet de la diffusion sur le comportement élastique des soufflets ne suffit pas pour expliquer les pertes de raideur observées expérimentalement.

4. Conclusions

L'étude en cours porte sur la prévision des modes de vieillissement d'un assemblage de nickel et de cuivre. Le vieillissement est basé sur différents couplages physiques qu'il est nécessaire d'identifier et de quantifier. Le vieillissement par interdiffusion des espèces chimiques a été évalué grâce à l'utilisation de diverses techniques d'homogénéisation qui se basent sur des courbes de diffusion obtenues par microanalyse dans un microscope électronique à balayage. L'utilisation correcte de cette dernière méthode nécessite la déconvolution des signaux de mesure. Ceci a été obtenu par une déconvolution régularisée qui permet « d'améliorer » la résolution de la mesure (dans notre cas d'un facteur dix). Néanmoins, l'effet du vieillissement par diffusion n'est pas suffisant pour expliquer complètement la perte de raideur constatée sur les soufflets. D'autres voies d'investigations sont en cours comme la forte recristallisation du nickel (Fig. 1c ; Czerwinski *et al.*, 1999) et son effet sur le comportement élasto(plastique) du composant (comprenant les zones de soudures avec des supports en acier inoxydable). De plus, des études complémentaires sur le couplage contrainte/diffusion (Nazarov, 2000 ; Opposits *et al.*, 1998) sont en cours d'investigation expérimentale. Il sera, de plus, nécessaire de mieux connaître par la suite le couplage recristallisation/diffusion (Mishin *et al.*, 1992) afin de séparer correctement chacun de ces effets sur le comportement mécanique. Enfin, des essais de fatigue à très grand nombre de cycles sont actuellement en développement et doivent permettre de caractériser les problèmes de dégradation de l'étanchéité des soufflets au cours du temps avec couplages ou non avec les phénomènes décrits précédemment.

5. Bibliographie

- Arnould O., Hild F., « Long-term life of Ni/Cu bellows: effect of diffusion on the thermomechanical properties », *Defect and Diffusion Forum*, Scitec Publications, vol. 203-205, 2002, p. 61-80.
- Arnould O., Hild F., « EPMA measurements of diffusion profiles at the submicrometre scale », *Mikrochimica Acta*, vol. 139(1-4), 2002, p. 3-10.
- Arnould O., Hild F., « Specific effects and deconvolution in submicrometre EPMA : application to binary diffusion », *X-Ray Spectrometry*, soumis.
- Banovic S.W., Barmak K., Marder A.R., « Microstructural characterization and hardness of electrodeposited nickel coatings from sulphamate bath », *Journal of Materials Science*, vol. 33, 1998, p. 639-645.
- Berthelot J.M., *Matériaux composites – Comportement mécanique et analyse des structures*, Masson, Paris, France, 1996.
- Cao Y., Czerwinski F., Szpunar J.A., « Texture development during electrocrystallization of nickel », *Comptes rendus de la conférence ICOTOM 12*, Montréal, Canada, 1999, NRC-CNRC Research Press, Ottawa, Canada, p. 1445-1449.
- Christensen R.M., Lo K.H., « Solution for effective shear properties in the three phase sphere and cylindrical models », *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, vol. 27, 1979, p. 315-330. Voir aussi erratum vol. 34, 1986, p. 639.
- Czerwinski F., Zielinska-Lipiec A., Szpunar J.A., « Texture transformation in Ni electrodeposits applied for CD-Rom stampers », *Comptes rendus de la conférence ICOTOM 12*, Montréal, Canada, 1999, NRC-CNRC Research Press, Ottawa, Canada, p. 1351-1356.
- Demoment G., Idier J., Giovannelli J.F., Mohammad-Djafari A., « Problèmes inverses en traitement du signal et de l'image », *Les Techniques de l'Ingénieur*, vol. TE, 2001, p. 5231-1 – 5231-25.
- Grabovetskaya G.P., Ratochka I.V., Kolobov Y.R., Puchkareva L.N., « A comparative study of grain-boundary diffusion of copper in ultrafine-grained and coarse-grained nickel », *The Physics of Metals and Metallography*, vol. 83(3), 1997, p. 310-313.
- Mishin Y., Razumovskii I.M., « A model for diffusion along a moving grain boundary », *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 40, 1992, p. 839-845.
- Nazarov A.A., « Internal stress effect in submicrocrystalline metals », *Philosophical Magazine Letters*, vol. 80(4), 2000, p. 221-227.
- Opposits G., Szabo S., Beke D.L., Guba Z., Szabo I.A., « Diffusion-induced bending of thin sheet diffusion couples », *Scripta Materialia*, vol. 39(7), 1998, p. 977-983.
- Philibert J., *Atom movements and mass transport in solids*, Les Editions de la Physique, Les Ulis, France, 1991.
- Reed S.J.B., *Electron microprobe analysis*, 2^{ème} édition, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1993.
- Sénéchal L., communications privées, AER, 2002.
- Timoshenko S.P., *Résistance des matériaux*, Tome 2, Dunod, Paris, France, 1978.