
Etude des propriétés thermomécaniques et du phénomène de fissuration périodique des films d'oxyde à haute température

Cas du système Ni (111)/NiO (001)

Nicolas Vallino* — Laurent Lahoche** — Jean-Marc Roelandt*
Vladimir Lorman*** — Sergei Rochal****

* UTC, Laboratoire Roberval UMR 6066
F-60259 Compiègne
roelandt@utc.fr

** Université de Picardie Jules Verne, Laboratoire Roberval UMR 6066,
F-80025 Amiens
laurent.lahoche@u-picardie.fr

*** LPM, CNRS
Université de Montpellier 2, Faculté de Physique

**** Université de Rostov sur le Don
Faculté de Physique, Russie

RÉSUMÉ. Nous présentons un modèle pour le calcul des champs de contraintes et déformations aux interfaces métal-oxyde créés lors de leur formation. Il est basé sur une analyse cristallographique et thermodynamique de l'interface. Le modèle numérique associé a permis de valider la démarche sur un essai de flexion d'éprouvette oxydée sur une face. Il a également été utilisé pour définir les états initiaux dans le cadre de l'étude du phénomène de fissuration périodique d'éprouvette oxydée en traction.

ABSTRACT. We present a model for the calculation of stress and strain fields in the nickel oxide film during an oxidation process. It is based on a crystallographic and thermodynamic analysis of the interface. A numerical approach permitted to validate our model. The comparison of the experimental data obtained by performing a dissymmetrical oxidation with the numerical results is in good agreement. The model has also been used to define the initial states of a 2D or 3D numerical model which compute the behavior of the coated cracked metallic/oxide structure in the presence of cracks under mechanical load.

MOTS-CLÉS : oxydation du nickel, épitaxie, modèle de croissance, transitions de phases, théorie de Landau, fissuration périodique, remaillage, méthode des éléments finis.

KEYWORDS: nickel oxidation, epitaxy, oxidation growth model, the Landau theory of phase transitions, periodic cracking, remeshing, finite element method.

1. Introduction

Les couches d'oxyde qui croissent sur des composants métalliques exposés à des environnements à hautes températures agissent comme des barrières de diffusion et protègent le métal d'une dégradation trop rapide. D'ailleurs, divers revêtements céramiques sont utilisés dans l'aéronautique ou le nucléaire. Dans ces applications, la fonction première du revêtement est la protection du substrat métallique contre la chaleur et la corrosion. Cependant, les oxydes sont en général fragiles et les contraintes mécaniques provenant de diverses sources sont une menace pour la tenue des couches et peuvent causer leur fissuration, voire leur décollement.

Nous présentons un modèle numérique prenant en compte l'aspect physique et cristallographique du système composite métal/oxyde et permettant de prévoir la génération éventuelle de fissures traversantes dans la couche d'oxyde.

La section suivante est consacrée à l'analyse cristallographique du système étudié : croissance de l'oxyde de Nickel NiO sur la surface (111) du Nickel. Cette analyse est basée sur des observations réalisées en microscopie électronique et par la méthode de diffraction des électrons lents. L'étude de la structure de l'interface nous a permis de quantifier les déformations de croissance. Nous présentons ensuite un modèle de comportement issu de la théorie des transitions de phases de Landau permettant de décrire les phénomènes observés comme la nature « duplex » de la couche d'oxyde. Les auteurs suggèrent aux lecteurs ne possédant pas de bonnes connaissances en cristallographie et en thermodynamique de passer directement à la section 3, au début de laquelle est proposé un résumé de la section 2.

Dans la section 3, nous utilisons les résultats de cette analyse physique pour construire un modèle numérique unidimensionnel de croissance d'oxyde. Ce modèle permet le calcul des contraintes résiduelles présentes dans le système considéré pendant et après l'oxydation. Nous avons simulé la flexion d'une éprouvette métallique subissant une oxydation non symétrique et comparé les résultats numériques à ceux d'une étude expérimentale.

La dernière section est dédiée à la simulation des phénomènes de fissuration des couches d'oxyde. Nous utilisons un modèle aux éléments finis bidimensionnels prenant en compte l'état initial du système déterminé par le modèle unidimensionnel. Dans ce modèle 2D, nous avons introduit des procédures numériques qui permettent de prendre en compte les différentes singularités liées à la présence de fissures dans le système bimatériau étudié. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans ce travail au phénomène de fissuration périodique des couches minces en traction. Nous avons appliqué notre modèle associé à un critère en contrainte pour étudier la fissuration des couches minces et en particulier l'évolution des distances entre fissures en fonction des efforts appliqués.

2. Modèle théorique de croissance

2.1. Aspects généraux et observations expérimentales

Le processus de formation d'un oxyde peut être décrit à travers les étapes suivantes : adsorption des molécules d'oxygène à la surface et dissociation en atomes, ionisation du métal à l'interface métal-oxyde, puis formation d'oxyde par réaction de ces cations avec l'oxygène. Dans le cas du système Ni/NiO, l'oxydation est plutôt de type *cationique* pour laquelle la croissance est contrôlée par la diffusion des cations métalliques de l'interface métal-oxyde vers l'interface oxyde-gaz où la réaction d'oxydation se produit : l'oxyde croît vers l'extérieur.

Dans le cas du système étudié, on peut observer, selon la température d'élaboration, différentes morphologies de l'oxyde dans l'épaisseur : la couche est soit homogène et unique dans toute son épaisseur, soit hétérogène et duplex. Dans le cas d'une structure duplex, une fine couche interne constituée de grains d'oxyde de nickel très fins, de structure équiaxe, se développe à la surface du substrat métallique. Au cours de l'oxydation, une couche d'oxyde externe formée de gros grains basaltiques vient s'ajouter à la couche interne (figure 1).

Cette structure duplex a été mise en évidence expérimentalement (Sheasby, 1992 ; Atkinson, 1979 ; Evans, 1972). Elle engendre une distribution complexe des contraintes dans la couche d'oxyde et influence le niveau de contraintes moyen dans le revêtement.

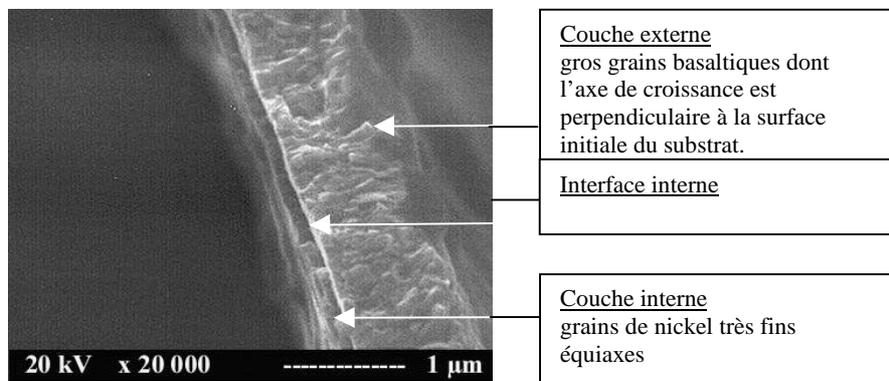


Figure 1. Structure duplex de la couche d'oxyde

Plusieurs études expérimentales ont été menées à l'aide de la *méthode de diffraction des électrons lents* (LEED) dans des intervalles de température allant de 30°C à 500°C afin de caractériser la nature structurale des premières couches d'oxyde créées (Christensen, 1986 ; Saiki, 1989 ; Wang, 1993). Les résultats obtenus expérimentalement montrent l'existence de *surstructures ordonnées*. En

effet, l'interaction de l'oxygène avec la surface du nickel engendre la formation de structures variables suivant la température d'oxydation. Aux basses températures ($< 200^{\circ}\text{C}$), les clichés de diffraction réalisés par Christensen ont révélé, outre les pics relatifs aux deux structures, l'existence de nouvelles tâches de diffraction satellites caractéristiques d'une structure modulée de *symétrie plane rectangulaire* créée par la superposition du réseau « carré » du NiO (001) et du réseau « hexagonal » du Ni (111) comme le montre la figure 2. Le réseau du nickel et de l'oxyde (dans les plans considérés) sont donc *commensurables*. Le domaine de stabilité de cette phase ordonnée est compris dans un intervalle d'épaisseur de la couche Δh^{ox} et dans un intervalle de température ΔT_{ox} bien définis.

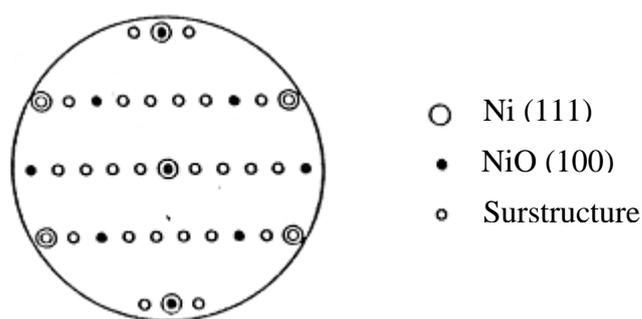


Figure 2. Les différentes structures révélées à partir des figures de diffraction

Le développement de contraintes dans l'oxyde est lié principalement à la croissance de la couche par l'intermédiaire des effets de volume, des relations d'épitaxie existant entre le métal et l'oxyde, des transformations de phase dans la couche d'oxyde, des discontinuités de propriétés mécaniques aux interfaces et des imperfections pouvant exister à la surface du substrat. Dans la suite, nous décrivons comment sont prises en compte ces différentes sources de contraintes dans notre modèle.

2.2. Analyse cristallographique et thermodynamique

Nous présentons la démarche entreprise dans le but d'identifier le comportement thermomécanique de l'interface métal/oxyde. Nous mettons en évidence l'apparition d'une transformation de phase conduisant à la mise en ordre d'une phase de haute symétrie, ce mécanisme microscopique particulier permettant le relâchement des déformations de croissance et justifiant l'apparition d'une structure duplex. Les différentes étapes de l'étude sont résumées sur la figure 3. La méthode développée dans cet article est générale ; elle a d'ailleurs été récemment appliquée avec succès à d'autres types de systèmes (Lahoche, 2002).

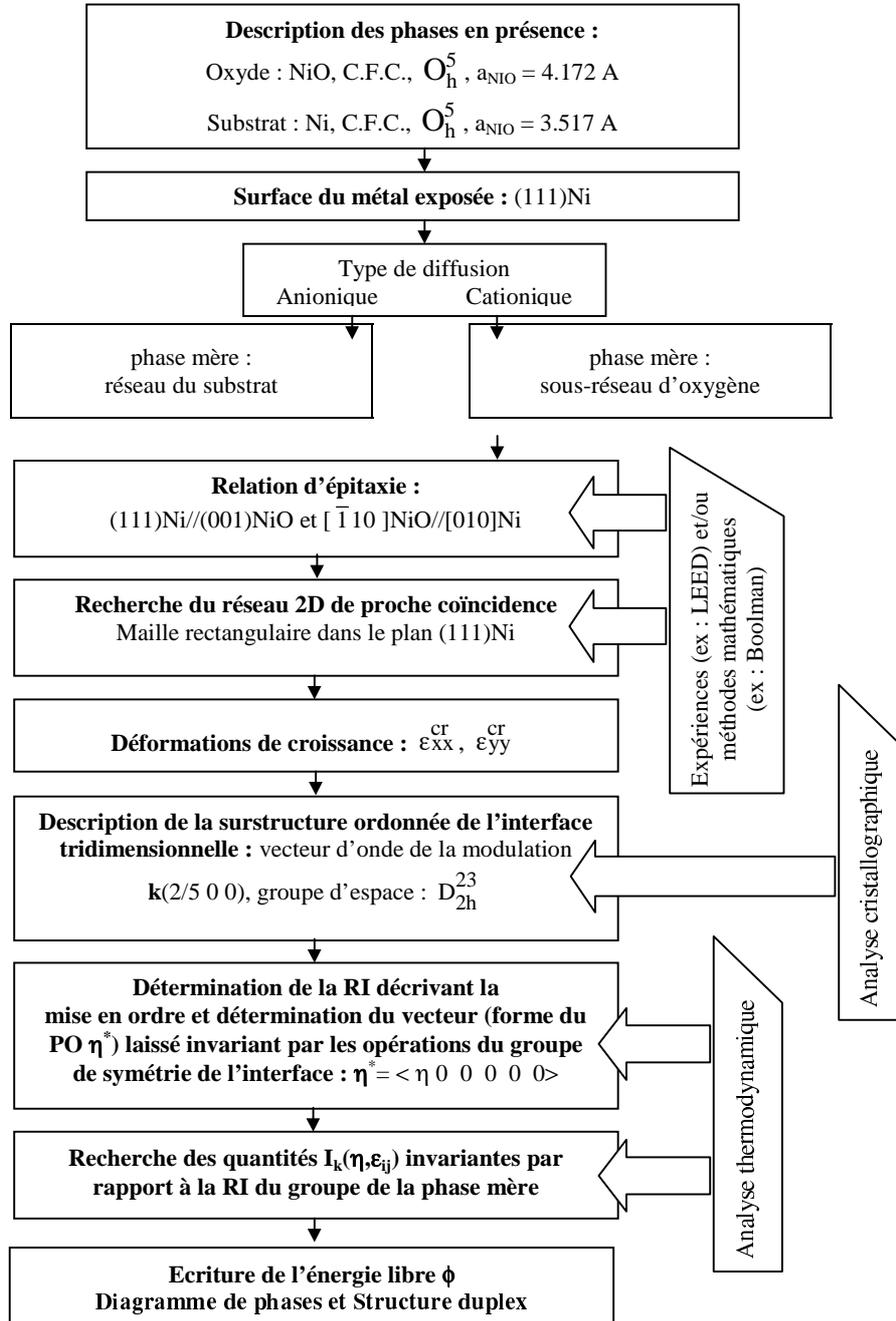


Figure 3. Organigramme des différentes étapes de l'analyse

L'ensemble des connaissances obtenues sur la structure des phases en présence ainsi que leur affiliation permet l'élaboration d'un modèle, à un seul paramètre, apte non seulement à décrire la phase ordonnée de l'interface et désordonnée de l'oxyde mais également à les mettre en relation par le mécanisme de mise en ordre des structures. Ce modèle se base sur une distribution particulière des atomes de nickel à l'interface 3D. En fonction de la valeur du paramètre, il est possible de décrire la structure des phases en présence et les couplages entre les différents phénomènes en compétition : ancrage bidimensionnel, mise en ordre, entropie.

2.2.1. Analyse cristallographique : description de la surstructure et déformations de croissance

Dans le cas de l'épitaxie considérée (111)Ni/(001)NiO, traduisant la désorientation relative des réseaux du nickel (paramètre de maille $a^{\text{Ni}} = 3,517 \text{ \AA}$ – groupe d'espace O_h^5) et de son oxyde NiO (paramètre de maille $a^{\text{NiO}} = 4,172 \text{ \AA}$ – groupe d'espace O_h^5), tous deux cubiques faces centrées, on montre que l'accolement des deux réseaux s'accompagne de l'apparition d'une microstructure particulière comme nous l'avons indiquée à la section 2.1. Son étude structurale permet l'identification de sa symétrie : il s'agit d'une phase rectangulaire dans le plan (111) du nickel ou (001) de l'oxyde. Dans la direction (Ox), à une longueur de maille T_1 du réseau de l'interface correspondent $9\sqrt{2}/2$ longueurs de maille conventionnelle du réseau de Ni (hexagonal dans le plan d'oxydation) et 5 longueurs de maille conventionnelle du réseau de NiO(001). Dans la direction (Oy), à une longueur de maille T_2 du réseau de l'interface correspond $\sqrt{6}/2$ longueurs de maille conventionnelle du réseau de Ni et 1 longueur de maille conventionnelle du réseau de NiO (figure 4).

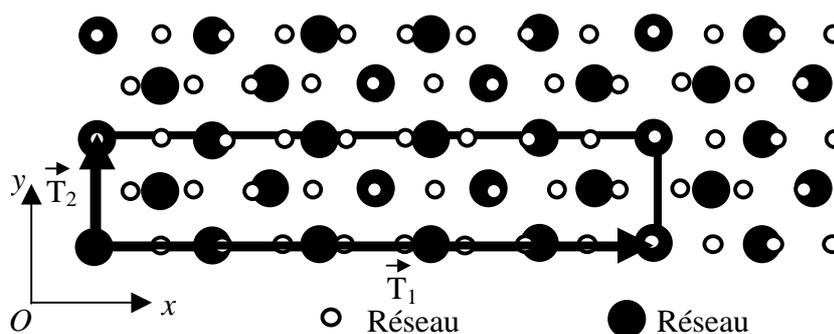


Figure 4. La structure de l'interface

La nouvelle modulation, de vecteur d'onde $\mathbf{k} (2/5 \ 0 \ 0)$ dans le repère cartésien, s'interprète comme une mise en ordre des ions métalliques sur les interstices du sous-réseau d'oxygène de l'oxyde (matrice d'oxygène) de symétrie cubique faces

centrées (groupe d'espace O_h^5); celui-ci adhère dès le début du processus d'oxydation cationique (caractérisé par la « montée » des ions métalliques au sein de la matrice d'oxygène, appelée face mère – origine des paramètres structuraux) à la surface du substrat de façon cohérente, cette « compatibilité » indiquant la continuité du milieu.

Dans la *phase désordonnée* (matrice d'oxygène/oxyde), tous les sites métalliques sont équivalents (même probabilité d'occupation des sites) : permuter entre eux deux atomes de nickel/lacune occupant deux sites équivalents ne modifie en rien la structure. Les sites sont indiscernables.

Dans la *phase ordonnée de l'interface*, les sites ne sont plus tous équivalents, certains sites étant préférentiellement occupés par les atomes de nickel. Le groupe de symétrie de la phase ordonnée comporte donc moins d'éléments de symétrie (la symétrie d'un réseau cristallin est l'ensemble – le groupe – des transformations des coordonnées : rotations, réflexions et translations) laissant invariantes les probabilités d'occupation des sites du cristal. Il s'agit d'une structure orthorhombique dont le groupe d'espace est D_{2h}^{23} .

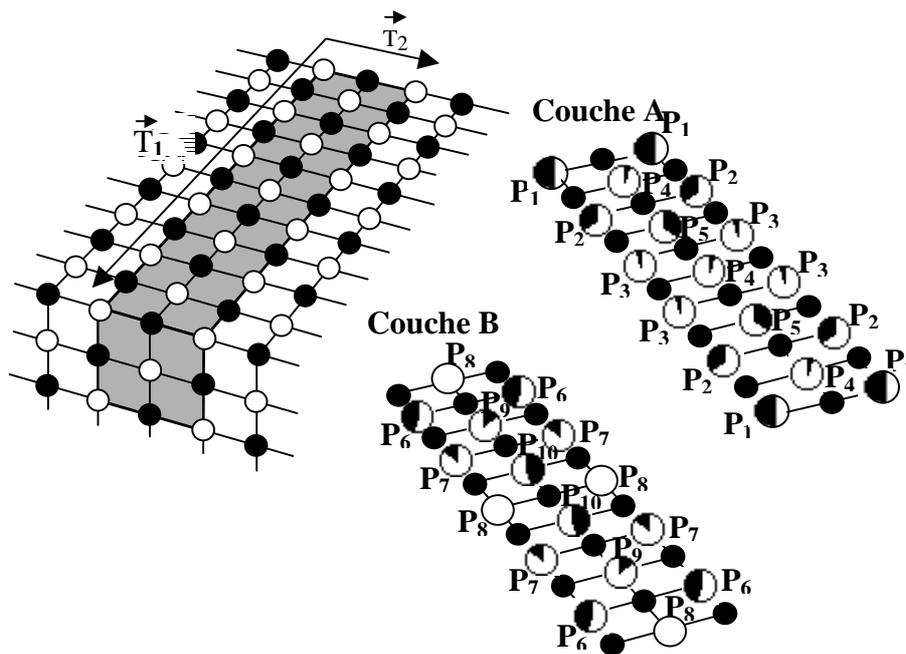


Figure 5. Les deux couches formant la structure de l'interface et variation des probabilités d'occupation des sites de la matrice d'oxygène par les ions métalliques

Sur la figure 5, nous avons représenté la variation des probabilités d'occupation des différents sites par les ions métalliques et ceci pour les deux couches A et B (l'empilement de ces deux arrangements atomiques constitue la structure de l'interface ordonnée). Les cercles pleins représentent les atomes d'oxygène, les autres cercles symbolisent les sites sur lesquels s'effectue la mise en ordre. La taille des différentes portions ombrées indique une variation moyenne des probabilités par rapport à celle représentée par un cercle vide. Cette distribution $P(\mathbf{r})$, fonction de la position $\mathbf{r}(x,y,z)$ dans la maille de la « surstructure », est directement liée à la symétrie du paramètre décrivant la mise en ordre.

Pour cette relation d'épitaxie particulière, le film d'oxyde présente donc des propriétés d'anisotropie intéressantes liées aux phénomènes de mise en ordre atomique au voisinage de la surface exposée à l'oxydation. Pour déterminer les déformations de croissance de l'interface tridimensionnelle, on calcule les translations de base \mathbf{T}_1 et \mathbf{T}_2 de la maille conventionnelle du réseau de proche coïncidence, mis en évidence expérimentalement, au voisinage du métal d'une part, et au voisinage de l'oxyde d'autre part. Les vecteurs de translation de base de l'interface ont pour valeurs approchées :

$$\mathbf{T}_1 \approx -(9/2)\mathbf{a}_1^{\text{Ni}} + (9/2)\mathbf{a}_2^{\text{Ni}} \approx 5\mathbf{a}_1^{\text{NiO}}, \mathbf{T}_2 \approx -(1/2)\mathbf{a}_1^{\text{Ni}} - (1/2)\mathbf{a}_2^{\text{Ni}} + \mathbf{a}_3^{\text{Ni}} \approx \mathbf{a}_2^{\text{NiO}} \quad [1]$$

où $\mathbf{a}_1^{\text{Ni}}, \mathbf{a}_2^{\text{Ni}}, \mathbf{a}_3^{\text{Ni}}$ sont les vecteurs de base de la maille conventionnelle de Ni (de module a^{Ni}) et $\mathbf{a}_1^{\text{NiO}}$ et $\mathbf{a}_2^{\text{NiO}}$ sont les vecteurs de base de la maille conventionnelle de NiO (de module a^{NiO}).

Elles prennent les valeurs suivantes :

– dans le métal :

$$\begin{aligned} \|\mathbf{T}_1^{\text{Ni}}\| &= \|-(9/2)\mathbf{a}_1^{\text{Ni}} + (9/2)\mathbf{a}_2^{\text{Ni}}\| = (9\sqrt{2}/2)a^{\text{Ni}} \\ \|\mathbf{T}_2^{\text{Ni}}\| &= \|-(1/2)\mathbf{a}_1^{\text{Ni}} - (1/2)\mathbf{a}_2^{\text{Ni}} + \mathbf{a}_3^{\text{Ni}}\| = (\sqrt{6}/2)a^{\text{Ni}} \end{aligned} \quad [2]$$

– dans l'oxyde :

$$\begin{aligned} \|\mathbf{T}_1^{\text{NiO}}\| &= \|5\mathbf{a}_1^{\text{NiO}}\| = 5a^{\text{NiO}} \\ \|\mathbf{T}_2^{\text{NiO}}\| &= \|\mathbf{a}_2^{\text{NiO}}\| = a^{\text{NiO}} \end{aligned} \quad [3]$$

On peut alors définir les déformations de croissance théoriques suivantes :

$$\varepsilon_{xx}^{cr} = \frac{\left| \begin{array}{cc} T_1^{Ni} & T_1^{NiO} \\ T_1^{NiO} & T_1^{NiO} \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{c} T_1^{NiO} \end{array} \right|} = +7.30\% \quad \varepsilon_{yy}^{cr} = \frac{\left| \begin{array}{cc} T_2^{Ni} & T_2^{NiO} \\ T_2^{NiO} & T_2^{NiO} \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{c} T_2^{NiO} \end{array} \right|} = +3.25\% \quad [4]$$

Contrairement aux déformations générées dans l'oxyde dans le cas de l'oxydation de la surface (001) du nickel ($\varepsilon_{xx}^{cr} = \varepsilon_{yy}^{cr} = -1.65\%$), les déformations de croissance sont ici de traction (Lahoche 1996, Vallino 1998). Elles sont bien inférieures à celles calculées dans le schéma classique de la croissance « pseudomorphe », cas où le paramètre du film coïncide avec celui du substrat :

$$\varepsilon_{xx}^{cr(lx1)} = \varepsilon_{yy}^{cr(lx1)} = (a^{NiO} - a^{Ni}) / a^{Ni} = +18.62\% \quad [5]$$

De manière analogue, on peut définir un rapport de Pilling-Bedworth effectif Δ^{eff} , utilisé pour estimer les contraintes de croissance. Calculé dans un système d'axes cristallographiques fixe, il correspond au rapport du volume de la maille de l'interface près de l'oxyde au volume de la maille de l'interface près du métal :

$$\Delta^{eff} = \frac{V^{ox}}{V^m} \quad [6]$$

Pour la relation d'épitaxie considérée, nous obtenons :

$$\Delta^{eff} = \frac{\left| \begin{array}{ccc} +5 & 0 & 0 \\ (a^{NiO})^2 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & c' \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{ccc} -9/2 & -1/2 & +c/\sqrt{3} \\ (a^{Ni})^2 & +9/2 & +1/2 & +c/\sqrt{3} \\ 0 & +1 & +c/\sqrt{3} \end{array} \right|} = \frac{10\sqrt{3}(a^{NiO})^2 \cdot c'}{27(a^{Ni})^2 \cdot c} = 0,903 \cdot \frac{c'}{c} \quad [7]$$

La valeur du rapport c'/c est *variable* ; elle dépend du régime de croissance des couches d'oxyde. Elle est définie à partir des équations d'états (minimisation de l'énergie), plutôt que par des considérations de symétrie. Si, dans le cas extrême, la couche interne d'oxyde croît sur la surface du métal avec une longueur de maille en z égale à a^{Ni} ($c = a^{Ni}$) et que l'oxyde externe croît sur l'interface interne avec une longueur de maille en z égale à a^{NiO} ($c' = a^{NiO}$), Δ^{eff} aura une valeur maximale égale à 1,071 soit bien inférieure à la valeur 1,650 citée classiquement pour un tel système (Touati, 1991).

2.2.2. Analyse thermodynamique : développement de l'énergie libre et structure duplex

L'analyse présentée porte également sur l'étude des relations entre propriétés structurales et mécaniques, et sur leur évolution dans l'épaisseur de la couche d'oxyde. Nous avons montré que l'interface s'ordonne pour former une structure orthorhombique. La formation de cette microstructure est pilotée par les effets de cohérence élastique à l'interface. L'objectif de cette section est d'étudier, puis de modéliser, l'influence de ces effets élastiques lors de la mise en ordre de l'interface métal/oxyde. Sur la base de l'analyse cristallographique menée précédemment, l'analyse fine de la symétrie de la surstructure de l'interface rend possible l'écriture de l'énergie libre du film dans le cadre du modèle phénoménologique développé par Landau-Ginzburg (Landau, 1965 ; Tolédano, 1987).

Considérons la fonction $P(\mathbf{r})$ décrivant le changement de symétrie d'arrangement des particules à l'interface (la distribution spatiale des ions métalliques). Dans l'exemple traité, la phase désordonnée (la matrice d'oxygène ou l'oxyde) de groupe de symétrie $Go \equiv O_h^5$ constitue le groupe de haute symétrie de la phase mère ; soit $P(\mathbf{r}) = Po(\mathbf{r})$ la distribution spatiale des particules dans cette phase, compatible avec la symétrie Go .

Au voisinage de l'interface, $Po(\mathbf{r})$ est perturbée (mise en ordre), le groupe de symétrie change et passe de Go à $G \equiv D_{2h}^{23}$ (G étant sous-groupe de Go : $G \subset Go$). La nouvelle fonction de distribution devient :

$$P(\mathbf{r}) = Po(\mathbf{r}) + \delta P, \quad [8]$$

invariante seulement par les opérations de symétrie du sous-groupe G . Un théorème important de la théorie des groupes indique que si la fonction $P(\mathbf{r})$, dans la phase symétrique, est invariante par le groupe Go , alors on peut exprimer $P(\mathbf{r})$ comme une combinaison linéaire de fonctions de bases $\phi_i^{(n)}(\mathbf{r})$ se transformant comme les diverses représentations irréductibles de Go (Landau, 1967) :

$$P(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \phi_i^{(n)}(\mathbf{r}), \quad [9]$$

où n est le numéro de la représentation irréductible (RI) et i le numéro qu'occupe la fonction dans sa base. Pour déterminer les fonctions de base $\phi_i^{(n)}(\mathbf{r})$ et les RI associées, on construit la représentation réductible de la propriété physique considérée : lorsque l'on applique les différentes opérations de symétrie, les différentes probabilités P_i – supposées toutes différentes dans la maille étendue du sous-réseau d'oxygène – se transforment entre elles sans affecter leur valeur. L'ensemble des matrices de transformation des probabilités, chacune étant associée à une opération de symétrie du groupe Go est appelée représentation du groupe Go . Si par une transformation linéaire des probabilités, il est possible de construire un nombre minimal de fonctions $\phi_i^{(n)}(\mathbf{r})$ se transformant entre elles, alors la

représentation est dite irréductible ; les nouvelles fonctions ainsi formées sont les fonctions de base, les représentations associées, les représentations irréductibles (les RI sont une caractéristique majeure du groupe G_0 et jouent un rôle fondamental dans toutes les applications physiques de la théorie des groupes). La représentation réductible se décompose en plusieurs représentations irréductibles τ_j (différentes ou non), dont une τ_0 , est invariante (parfaitement symétrique) par rapport à toutes les transformations du groupe G_0 (représentation identité). Dans la phase ordonnée, $P(\mathbf{r})$ qui ne possède plus la symétrie de G_0 , se décompose. On écrit alors :

$$P(\mathbf{r}) = P_0(\mathbf{r}) + \delta P \text{ et } \delta P = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \phi_i^{(n)}(\mathbf{r}), \quad [10]$$

où la sommation ne concerne plus la représentation unitaire (c'est ce qu'indique le prime placé auprès du signe somme). La fonction δP – ou $P(\mathbf{r})$ – possède une symétrie plus basse que celle de G_0 puisqu'elle ne reste invariante que par une partie seulement des transformations imposées par le groupe G_0 ; l'ensemble de ces opérations doit former le sous-groupe G de G_0 , groupe d'espace de l'interface. L'étape suivante consiste à ne retenir, parmi les j -RI, que celle décrivant le phénomène de mise en ordre. La détermination de la RI active τ^* , étape complexe dépassant le cadre de ce papier, est basée sur la connaissance du vecteur d'onde \mathbf{k} et des petites RI du groupe ponctuel du vecteur d'onde \mathbf{k} . Ainsi :

$$\delta P = \sum_i \eta_i^* \phi_i^*(\mathbf{r}) \quad [11]$$

Dans le cas d'une mise en ordre, les fonctions de base de la RI active $\phi_i^*(\mathbf{r})$ s'expriment facilement à partir des probabilités P_j :

$$\phi_i^*(\mathbf{r}) = \frac{1}{\|d_i\|} \sum_j \exp(2\pi i \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_j) \cdot P_j \quad [12]$$

Plutôt que de travailler sur les propriétés transformationnelles des fonctions de base complexes $\phi_i^*(\mathbf{r})$, on préfère raisonner sur les coefficients η_i^* . Les fonctions de base étant fixées, les propriétés de transformation de $P(\mathbf{r})$ se reflètent dans les propriétés de transformation de η_i^* (ils dépendent de la forme concrète des fonctions $\phi_i^*(\mathbf{r})$).

On montre qu'il existe un ensemble de 6 fonctions de base ($1 < i < 6$) se transformant entre elles : les composantes du vecteur $\boldsymbol{\eta}^* = \langle \eta_1^* \eta_2^* \eta_3^* \eta_4^* \eta_5^* \eta_6^* \rangle$ se transforment comme la RI active τ^* du groupe G_0 (degré de liberté irréductible par rapport à G_0).

Pour que $P(\mathbf{r})$ possède la symétrie du groupe G_0 dans la phase désordonnée, il faut que δP soit nul, donc que les composantes du vecteur $\boldsymbol{\eta}^*$ (η_i^*) soient nulles. Dans la phase ordonnée, δP est différent de zéro et ainsi $\eta_i^* \neq 0$. Ce vecteur $\boldsymbol{\eta}^*$, puisqu'il est non nul, doit obligatoirement posséder la symétrie du sous-groupe

G de l'interface. En effet, cette relation forte entre les propriétés de symétrie d'un système physique et les grandeurs physiques qui y sont rattachées est une application directe du principe de Curie : « lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits ». La prise en compte de la symétrie de la surstructure, permet de simplifier l'écriture du paramètre d'ordre et des équations décrivant le système (et leur résolution). La forme du vecteur $\boldsymbol{\eta}^*$ laissé invariant par les opérations de symétrie de G, s'obtient en tenant compte des égalités entre les probabilités dans la maille de l'interface. Le vecteur solution à 6 composantes ne comporte qu'une seule composante non nulle :

$$\boldsymbol{\eta}^* = \langle \eta \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \rangle. \quad [13]$$

La variable η est appelée paramètre d'ordre de la transformation. Il constitue le paramètre variationnel de l'énergie libre :

Dans la phase haute symétrie (matrice d'oxygène ou oxyde) : $\eta = 0$ (et $\delta P = 0$)

Dans la phase basse symétrie (interface) : $\eta \neq 0$ (et $\delta P \neq 0$)

La transition étant du second ordre (changement d'état du cristal continu), δP doit s'annuler au point de transition de façon continue et non par saut ; η doit donc s'annuler en devenant infiniment petit au voisinage de la transition. On peut donc développer le potentiel thermodynamique ϕ suivant les puissances de η . D'autre part, comme l'énergie libre ϕ d'un corps ne doit pas dépendre du choix du système de coordonnées, il doit être invariant par rapport à toutes les transformations du système de coordonnées, notamment par rapport aux transformations du groupe G_0 . Pour mettre en évidence les phénomènes de couplage entre les degrés de liberté élastiques ε_{ij} et le paramètre d'ordre η , en plus de la représentation τ^* pilotant la mise en ordre, on tient compte de la représentation irréductible T associée au tenseur des déformations dont les fonctions de base sont :

$$f_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \quad \text{et} \quad f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \quad [14]$$

Pour développer l'énergie libre ϕ , on recherche les différentes combinaisons possibles, fonctions de η , f_1 et f_2 , laissées invariantes par rapport à la représentation $\tau^* \oplus T$ du groupe G_0 . L'état non déformé du sous-réseau d'oxygène peut être décrit par l'énergie libre :

$$\begin{aligned} \phi(\eta, \varepsilon_{ij}, \sigma_{ij}) = & \frac{1}{2} a_1 \eta^2 + \frac{1}{4} \eta^2 + \frac{1}{2} \lambda (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})^2 \\ & + \mu (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{zz}^2) + \phi_c(\eta, \varepsilon_{ij}) - \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}, \end{aligned} \quad [15]$$

où $a_1 = \alpha(T-T_c)$. α est une constante phénoménologique, T représente la température et T_c la température de transition. λ et μ sont les coefficients de Lamé, σ_{ij} et ϵ_{ij} correspondent aux composantes des tenseurs de contraintes et de déformations élastiques respectivement. Le terme ϕ_c exprime le couplage thermodynamique entre le paramètre d'ordre η et les composantes du tenseur de déformation :

$$\phi_c(\eta_i, \epsilon_{ij}) = \frac{\gamma}{2} \eta^2 \epsilon_{yy} + \frac{\delta}{2} \eta^2 \epsilon_{xx} \epsilon_{zz} \quad [16]$$

γ et δ sont les constantes phénoménologiques de la théorie des transitions de phase de Landau. Dans le cas d'une relation d'épitaxie différente, ce terme de couplage fait apparaître d'autres invariants (Lahoche, 1996). Le minimum de ϕ correspond aux états d'équilibre thermodynamique et élastique du film d'oxyde :

$$\frac{\partial \phi}{\partial \eta} = 0 ; \frac{\partial \phi}{\partial \epsilon_{ij}} = 0 \quad [17]$$

L'analyse thermodynamique permet de déterminer le diagramme de phase associé au processus d'oxydation de la surface (111) du nickel (figure 6). Il est calculé dans le plan expérimental température (T) – épaisseur de la couche d'oxyde (h^{ox}) ou tension biaxiale (σ). Les traits continus représentent la limite de stabilité des phases en présence dans le cas d'une transition continue. Si la transition est de premier ordre, la limite est représentée par des pointillés ; la zone de coexistence des deux phases est hachurée.

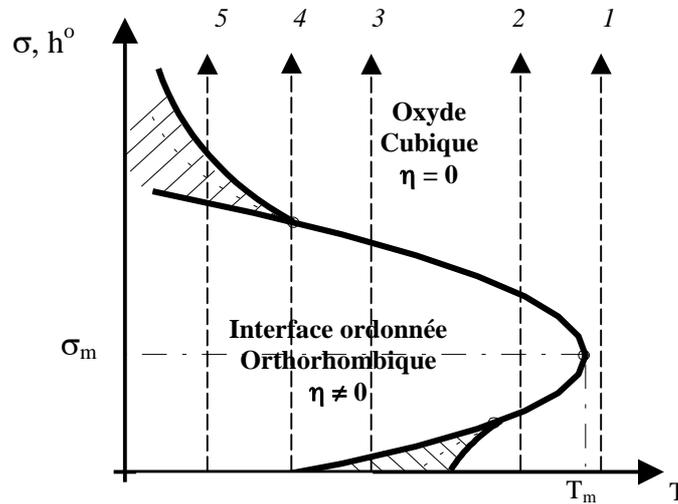


Figure 6. Diagramme de phases

Le diagramme révèle l'existence de différents régimes d'oxydation (1-5), certains (chemins 3 et 5) pouvant engendrer, dans des gammes de températures particulières, une perte de la continuité élastique. Par exemple dans le cas du chemin n°5, la mise en ordre intervient dès le début de l'oxydation.

Dans les premières couches ($\eta \neq 0$), la cohésion des milieux est préservée ; toutefois la loi de comportement fait intervenir un couplage avec le paramètre d'ordre :

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} + \frac{\delta}{2} \eta^2 \varepsilon_{zz} \\ \sigma_{yy} &= \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij} + \frac{\gamma}{2} \eta^2\end{aligned}\quad [18]$$

La loi de comportement σ - ε devient non linéaire (figure 7).

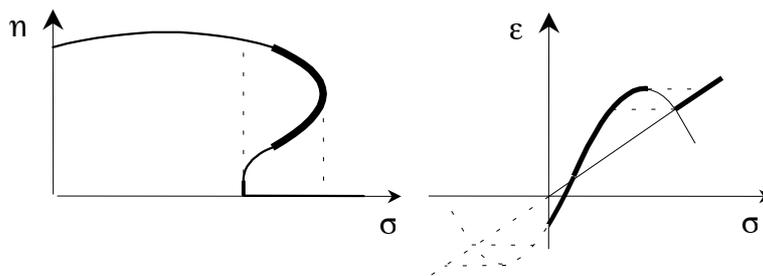


Figure 7. Dépendance du paramètre d'ordre et de la déformation en fonction de la contrainte selon le chemin thermodynamique numéro 5

Pour une épaisseur critique de la couche interne d'oxyde, la stationnarité de la fonctionnelle présente deux minima correspondant à deux phases, l'une ordonnée et l'autre non, traduisant leur coexistence dans une couche de très faible épaisseur (l'interface interne). Cette dernière constatation justifie la nécessité thermodynamique de formation de la couche duplex : il y a alors perte de cohésion à cet interface. Pour les épaisseurs de couches supérieures, la loi de comportement reprend la forme classique d'élasticité linéaire ($\eta=0$) comme le montre la figure 7.

Dans notre cas, c'est cette situation qui correspond aux observations expérimentales (Sheasby, 1992 ; Atkinson, 1979 ; Evans, 1972). Les résultats de la recherche de stabilité permettent de prendre en compte les hypothèses suivantes sur les déformations initiales aux deux interfaces (figure 8) :

– l'interface métal/oxyde est le siège des déformations de croissance dues à la cohésion des couches d'oxyde créées au début du processus d'oxydation. Ces

déformations ont été calculées à partir de l'analyse de la surstructure décrite à la section 2.2.1 (équation [4]) ;

– l'interface interne dans l'oxyde traduit une décohésion du milieu oxyde engendrant une relaxation des déformations, ces couches ne subissant plus l'influence du substrat. Dans notre démarche, on supposera que les déformations initiales des couches supérieures non cohérentes sont négligeables et imposées nulles.

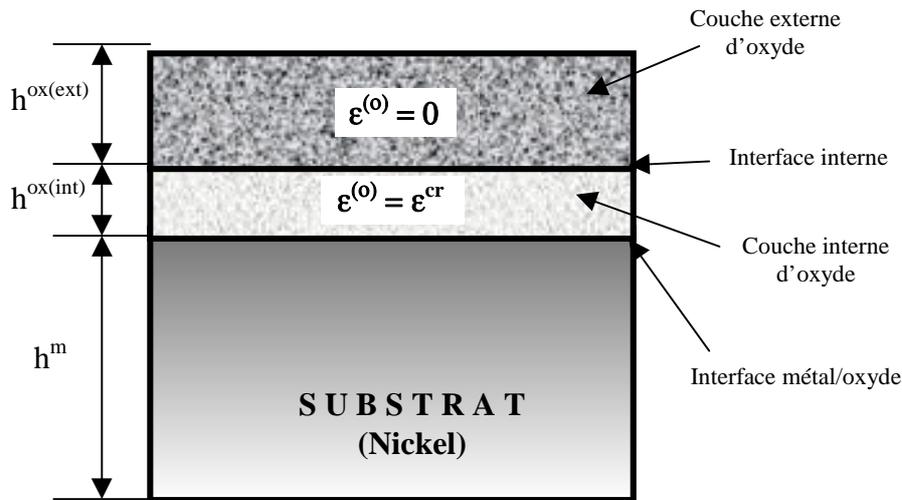


Figure 8. Structure duplex de la couche et déformations initiales

3. Modèle numérique de croissance

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la formation des couches d'oxyde sur le substrat s'accompagne d'une transformation de phase de type mise en ordre. Elle a été étudiée en tenant compte des structures cristallographiques des matériaux en présence et de la relation d'épitaxie considérée (figure 3). Les déformations de croissance associées à cette transition ont été estimées (équation [4]). Puis, une étude fine de la symétrie du paramètre d'ordre et de ses couplages avec les degrés de liberté élastiques a rendu possible le développement du potentiel thermodynamique des couches d'oxyde (équations [15] et [16]). La recherche des différentes régions de stabilité a mis en évidence la structure « duplex » de la couche d'oxyde. Dans la section suivante, nous construisons un modèle unidimensionnel de croissance d'oxyde tenant compte des résultats de l'analyse physique de l'interface métal/oxyde.

3.1. Loi de croissance de l'épaisseur des couches d'oxyde

Le modèle thermomécanique proposé est de type unidimensionnel (dans l'épaisseur) et prend en compte la croissance de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec le temps. Cette croissance suit une loi parabolique de type loi d'évolution d'Arrhénius qui s'applique à la plupart des métaux lorsque le revêtement est protecteur :

$$h^{ox}(t,T) = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \sqrt{t} = K_p(T) \sqrt{t} \quad [19]$$

où h^{ox} est l'épaisseur totale de la couche d'oxyde, K_0 est une constante du matériau, R est la constante de Boltzman, Q est l'énergie d'activation, T est la température et t le temps.

Données : $h^{ox}(t,T) = 0,486 \exp(-10430/T) \sqrt{t}$
 (t en secondes, h^{ox} en mm, T en degrés K)

Le calcul, de type itératif, est basé sur la recherche d'équilibre du système au cours du temps. A chaque pas de temps Δt_i , une ième couche d'oxyde d'épaisseur $\Delta h^{ox}(t_i)$, vient s'accoler à la couche précédente (figure 9). Deux configurations sont prévues :

- l'oxydation s'effectue librement sur les deux faces extérieures de l'échantillon (oxydation symétrique),
- l'oxydation est empêchée sur une des faces par un revêtement protecteur (oxydation non symétrique).

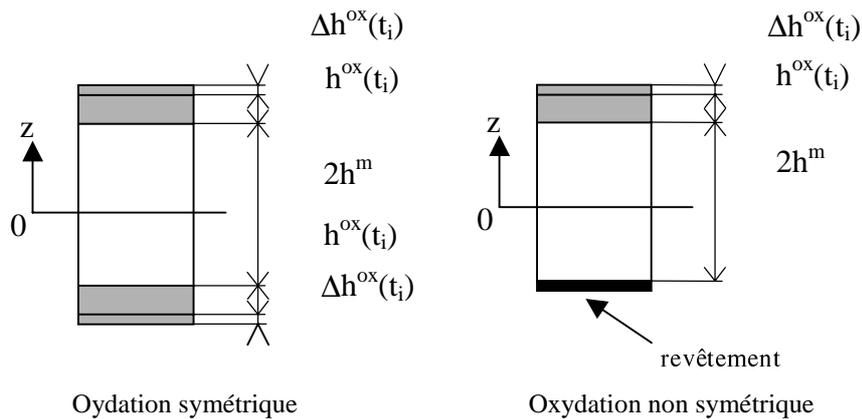


Figure 9. Croissance de la couche d'oxyde sur un pas de temps (oxydation symétrique ou non)

3.2. Hypothèse sur l'évolution des déformations (Bernstein)

On fait l'hypothèse que l'épaisseur de la couche d'oxyde est faible devant celle du métal ($h^m \gg h^{ox}$). Cette hypothèse implique que la déformation du métal « entraîne » celle des couches d'oxyde créées au cours du temps.

Les coordonnées du plan moyen de l'éprouvette sont x et y , z désignant la coordonnée suivant l'épaisseur.

Dans le cas d'une oxydation non symétrique, un comportement couplé membrane-flexion est généré ; la faible épaisseur des éprouvettes étudiées implique que l'hypothèse de comportement de plaque peut être utilisée ; les déformations totales suivent alors la relation suivante au cours du temps sur toute l'épaisseur du système substrat-oxyde :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(z, t) = \boldsymbol{\varepsilon}_0(t) + z\boldsymbol{\chi}(t) \quad [20]$$

où $\boldsymbol{\chi}$ représente les courbures, $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ les déformations de membrane.

On précise que, par notation, $\boldsymbol{\varepsilon}$ (caractère gras) représente les deux composantes de déformations de déformations ε_{xx} et ε_{yy} .

On suppose comme Bernstein (Bernstein, 1987) que les déformations de la couche (i) créées à l'instant t_i sont égales au cumul de déformations générées dans le métal *depuis sa création*, et que l'accroissement des déformations totales sur un pas de temps dans une couche d'oxyde est identique à celle subies par le métal. On peut alors écrire les relations suivantes liant les accroissements des déformations de membrane et courbures des sous-couches d'oxyde créées à ceux subis par le substrat :

$$\Delta\boldsymbol{\varepsilon}_{0i}^{ox} = \Delta\boldsymbol{\varepsilon}_0, \Delta\boldsymbol{\chi}_i^{ox} = \Delta\boldsymbol{\chi} \quad [21]$$

Les calculs réalisés sont de type incrémental et itératif : sur un pas de calcul, les inconnues sont les accroissements de déformations de membrane $\Delta\boldsymbol{\varepsilon}_0$ et de courbure $\Delta\boldsymbol{\chi}$.

3.3. Partition des déformations

Le métal et chaque couche d'oxyde créée subissent des déformations de différentes origines : déformations de croissance $\boldsymbol{\varepsilon}^{cr}$, déformations thermiques $\boldsymbol{\varepsilon}^{th}$, déformations élastiques $\boldsymbol{\varepsilon}^{el}$ et inélastiques $\boldsymbol{\varepsilon}^{vp}$. Sur un pas de calcul, les accroissements de déformations dans l'oxyde et le métal s'écrivent :

$$\begin{aligned}\Delta \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ox}}(z) &= \Delta \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ox,el}}(z) + \Delta \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ox,th}}(z) + \Delta \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{ox,vp}}(z) \\ \Delta \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{m}}(z) &= \Delta \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{m,el}}(z) + \Delta \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{m,th}}(z) + \Delta \boldsymbol{\varepsilon}^{\text{m,vp}}(z)\end{aligned}\quad [22]$$

Les déformations de croissance $\boldsymbol{\varepsilon}^{\text{cr}}$ interviennent en tant que déformations initiales dans une sous-couche d'oxyde de la couche interne (d'épaisseur $h^{\text{ox(int)}}$) quand elle est créée.

On précise dans la suite les relations associées à chacune des composantes de déformation.

Les déformations élastiques sont reliées aux contraintes en vérifiant l'hypothèse des contraintes planes dans le métal et dans l'oxyde :

$$\begin{aligned}\Delta \sigma_{\text{xx}}^{\text{ox}}(z) &= a^{\text{ox}} \left(\Delta \varepsilon_{\text{xx}}^{\text{ox,el}}(z) + b^{\text{ox}} \Delta \varepsilon_{\text{yy}}^{\text{ox,el}}(z) \right), \quad \Delta \sigma_{\text{yy}}^{\text{ox}}(z) = b^{\text{ox}} \left(\Delta \varepsilon_{\text{xx}}^{\text{ox,el}}(z) + a^{\text{ox}} \Delta \varepsilon_{\text{yy}}^{\text{ox,el}}(z) \right) \\ \Delta \sigma_{\text{xx}}^{\text{m}}(z) &= a^{\text{m}} \left(\Delta \varepsilon_{\text{xx}}^{\text{m,el}}(z) + b^{\text{m}} \Delta \varepsilon_{\text{yy}}^{\text{m,el}}(z) \right), \quad \Delta \sigma_{\text{yy}}^{\text{m}}(z) = b^{\text{m}} \left(\Delta \varepsilon_{\text{xx}}^{\text{m,el}}(z) + a^{\text{m}} \Delta \varepsilon_{\text{yy}}^{\text{m,el}}(z) \right)\end{aligned}\quad [23]$$

$$\text{où : } a^{\text{ox}} = \frac{E^{\text{ox}}}{(1-\nu^{\text{ox}2})}, b^{\text{ox}} = \nu^{\text{ox}} a^{\text{ox}}, c^{\text{ox}} = \frac{E^{\text{ox}}}{(1-\nu^{\text{ox}})}$$

E^{m} et E^{ox} sont les modules de Young du métal et de l'oxyde, ν^{m} et ν^{ox} étant leurs coefficients de Poisson.

$$\text{Données : } E^{\text{m}}(T) = 20400 \left(1 - \exp\left(1,45 \cdot 10^{-3} T\right) \right) + 200600, \nu^{\text{m}} = 0.3$$

$$E^{\text{ox}}(T) = 33400 \left(1 - \exp\left(1,45 \cdot 10^{-3} T\right) \right) + 243000, \nu^{\text{ox}} = 0.3$$

(Modules de Young en MPa, T en °K)

Les déformations associées à une élévation de température ΔT dans le métal et dans l'oxyde s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned}\Delta \varepsilon_{\text{xx}}^{\text{m,th}} &= \Delta \varepsilon_{\text{yy}}^{\text{m,th}} = \Delta \varepsilon_{\text{zz}}^{\text{m,th}} = \alpha^{\text{m}}(T) \Delta T \\ \Delta \varepsilon_{\text{xx}}^{\text{ox,th}} &= \Delta \varepsilon_{\text{yy}}^{\text{ox,th}} = \Delta \varepsilon_{\text{zz}}^{\text{ox,th}} = \alpha^{\text{ox}}(T) \Delta T\end{aligned}\quad [24]$$

où l'évolution des coefficients de dilatation du Nickel α^{m} et de son oxyde α^{ox} avec la température sont décrits par les courbes expérimentales de la figure 10 (T en °C).

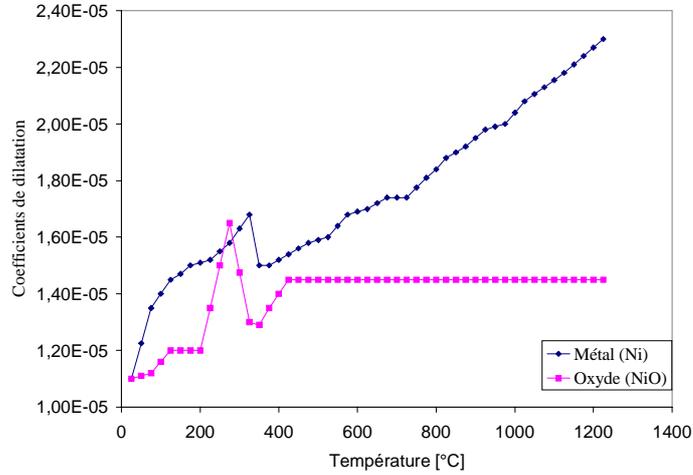


Figure 10. Evolution des coefficients de dilatation thermique avec la température

Les comportements inélastiques du métal et de l'oxyde du système étudié suivent une loi de type viscoplastique définie par l'équation suivante :

$$\dot{p} = \left(\frac{\sigma_{eq}}{K^m} \right)^{N^m} \text{ dans le métal, } \dot{p} = \left(\frac{\sigma_{eq}}{K^{ox}} \right)^{N^{ox}} \text{ dans l'oxyde ,}$$

$$\text{avec } \epsilon^{vp} = p \frac{3}{2} \frac{s}{\sigma_{eq}} \text{ soit } \Delta \epsilon_p = \frac{1}{2} \Delta p \quad [25]$$

où p est la déformation plastique équivalente cumulée et σ_{eq} la contrainte équivalente de Von Mises, s le déviateur du tenseur des contraintes.

Données : $K^m = 2. 10^{-5}, N^m = 1.548$
 $K^{ox} = 5.55 10^{-3}, N^{ox} = 3 ;063$
 (p en ./s, σ en MPa)

L'analyse cristallographique de l'interface métal/oxyde (section 2.2.1) a permis de définir les déformations de croissance dans la couche d'oxyde interne *cohérente* au substrat. Les couches d'oxyde formées dans la couche interne (figure 11) subissent ainsi des déformations *initiales* de croissance :

$$\epsilon_{xx}^{cr} = +7.30 \text{ \% } , \epsilon_{yy}^{cr} = +3.25 \text{ \% } \quad [26]$$

L'épaisseur de la couche interne, en accord avec les observations expérimentales a été fixée à : $h^{ox(int)} = 0.25 \mu\text{m}$.

L'analyse thermodynamique du comportement de la couche d'oxyde développé dans la section 2.2.2 a permis d'expliquer la nature duplex de la couche d'oxyde, la couche externe étant *non cohérente* à la couche interne. En accord avec cette formulation, les couches d'oxyde formées au-delà de l'épaisseur $h^{ox(int)}$ ne supportent pas de déformations de croissance générées à l'interface métal/oxyde.

Pour ces couches, on impose des déformations de croissances nulles (figure 11) :

$$\varepsilon_{xx}^{cr} = 0., \varepsilon_{yy}^{cr} = 0. \quad [27]$$

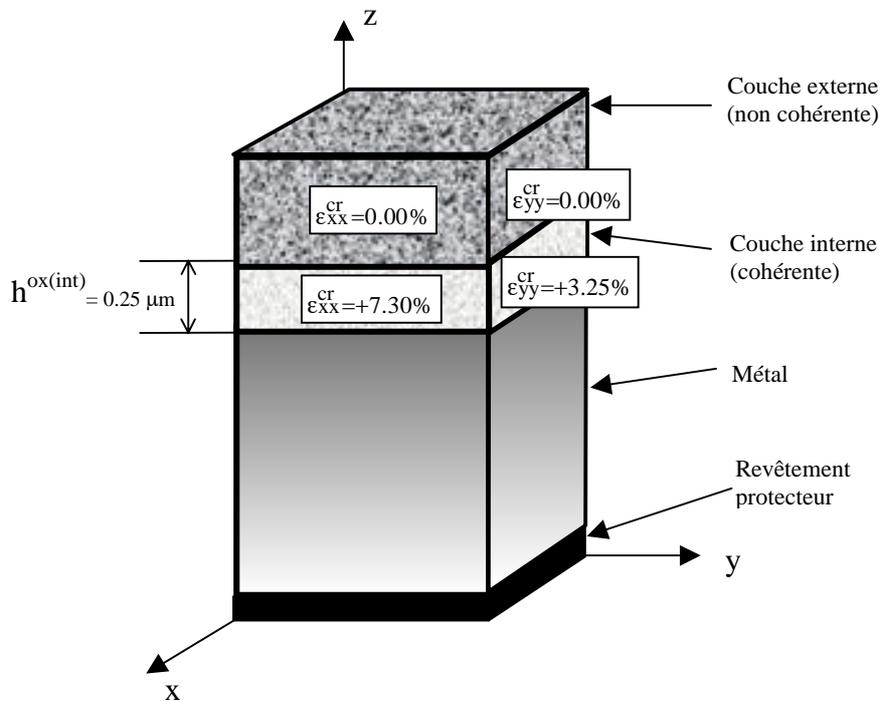


Figure 11. Déformations de croissance (oxydation non symétrique)

3.4. Relations d'équilibre

Dans le cas d'une oxydation libre, efforts et moments extérieurs appliqués au système sont imposés nuls. La génération des contraintes dans le système est due aux déformations de croissance, aux différences de valeurs des paramètres

matériaux entre métal et oxyde et leur évolution est liée à la croissance des couches d'oxyde. L'équilibre global du système en efforts s'écrit :

$$\int_0^{h_m} \sigma_{xx}^m(z, t) dz + \int_{h_m}^{h_m+h_{ox}} \sigma_{xx}^{ox}(z, t) dz = 0 ,$$

$$\int_0^{h_m} \sigma_{yy}^m(z, t) dz + \int_{h_m}^{h_m+h_{ox}} \sigma_{yy}^{ox}(z, t) dz = 0 \quad [28]$$

Dans le cas d'oxydation non symétrique, il faut ajouter deux équations en moment :

$$\int_{-h_m}^{h_m} z \cdot \sigma_{xx}^m(z, t) dz + \int_{h_m}^{h_m+h_{ox}} z \cdot \sigma_{xx}^{ox}(z, t) dz = 0$$

$$\int_{-h_m}^{h_m} z \cdot \sigma_{yy}^m(z, t) dz + \int_{h_m}^{h_m+h_{ox}} z \cdot \sigma_{yy}^{ox}(z, t) dz = 0 \quad [29]$$

3.5. Système à résoudre

On décrit les étapes de calcul menant au système à résoudre dans le cas d'une oxydation non symétrique (équation [29]). On considèrera, pour simplifier l'écriture des expressions, que les paramètres matériaux ne dépendent pas de la température et que l'influence de la couche de revêtement protecteur est négligeable. Nous avons tenu compte, dans nos calculs, de la couche de Silice et montré qu'elle ne modifie pas de manière sensible les résultats.

Sur le pas de temps (n^o k), d'amplitude Δt , la sous-couche n^o k est créée ; son épaisseur est obtenue par intégration de l'équation [19] :

$$\Delta h_k^{ox} = K_p(T) \frac{\Delta t}{2\sqrt{t}} \quad [30]$$

L'épaisseur totale d'oxyde est alors :

$$h_k^{ox} = h_{k-1}^{ox} + \Delta h_k^{ox} \quad [31]$$

Les déformations dans la sous-couche d'oxyde n^oi ($1 \leq i \leq k$) se décomposent de la manière suivante :

$$\Delta \epsilon_i^{ox} = \Delta \epsilon_{e,i}^{ox} + \Delta \epsilon_{th,i}^{ox} + \Delta \epsilon_{vp,i}^{ox} \quad [32]$$

où: $\Delta \mathbf{\epsilon}_{e,i}^{ox}$ sont les accroissements de déformations élastiques, $\Delta \mathbf{\epsilon}_{th,i}^{ox} = \alpha^{ox} (T) \begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta T \end{pmatrix}$ sont les accroissements de déformations dues aux dilatations d'origine thermique, $\Delta \mathbf{\epsilon}_{vp,i}^{ox}$ sont les accroissements de déformations inélastiques.

L'épaisseur du substrat est discrétisée en un nombre fixe n_m de sous-couches dans lesquelles les accroissements de déformations s'écrivent :

$$\Delta \mathbf{\epsilon}_i^m = \Delta \mathbf{\epsilon}_{e,i}^m + \Delta \mathbf{\epsilon}_{th,i}^m + \Delta \mathbf{\epsilon}_{vp,i}^m \quad [33]$$

pour $i \leq n_m$.

La loi de comportement en chaque point de la couche d'oxyde s'écrit pour la première composante des contraintes, en faisant intervenir les accroissements de déformations totales et les contributions des déformations anélastiques et d'origine thermique :

$$\Delta \sigma_{xx}^{ox}(z) = a^{ox} (\Delta \epsilon_{0xx} + z \Delta \chi_{xx}) + b^{ox} (\Delta \epsilon_{0yy} + z \Delta \chi_{yy}) - s_{xx}^{vp}(z) - s_{xx}^{th}(z) \quad [34]$$

avec :

$$\begin{aligned} s_{xx}^{vp}(z) &= a^{ox} (\Delta \epsilon_{xx}^{vp}(z)) + b^{ox} (\Delta \epsilon_{yy}^{vp}(z)) \\ s_{xx}^{th}(z) &= c^{ox} \alpha \Delta T \end{aligned} \quad [35]$$

Les inconnues principales du système d'équilibre à résoudre sont les accroissements de déformations de membrane et de courbure ($\Delta \epsilon_{0xx}, \Delta \epsilon_{0yy}, \Delta \chi_{xx}, \Delta \chi_{yy}$). Les équations d'équilibre en effort et en moment [28] et [29] s'écrivent au pas de temps n^k (correspondant à la création de k sous-couches d'oxyde) :

$$\begin{bmatrix} A_k^{xx} & A_k^{xy} & B_k^{xx} & B_k^{xy} \\ A_k^{xy} & A_k^{yy} & B_k^{xy} & B_k^{yy} \\ B_k^{xx} & B_k^{xy} & C_k^{xx} & C_k^{xy} \\ B_k^{xy} & B_k^{yy} & C_k^{xy} & C_k^{yy} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \epsilon_{0xx} \\ \Delta \epsilon_{0yy} \\ \Delta \chi_{xx} \\ \Delta \chi_{yy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta \varphi_x \\ \Delta \varphi_y \\ \Delta \mu_y \\ \Delta \mu_x \end{pmatrix} \quad [36]$$

où :

$$\begin{aligned}
 A_k^{xx} &= A_k^{yy} = h^m a^m + h_k^{ox} a^{ox}, A_k^{xy} = h^m b^m + h_k^{ox} b^{ox} \\
 B_k^{xx} &= B_k^{yy} = (h_k^{ox2} + h_m h_k^{ox2}) a^{ox}, B_k^{xy} = (h_k^{ox2} + h_m h_k^{ox2}) b^{ox} \\
 C_k^{xx} &= C_k^{yy} = \frac{h^{m3}}{12} a^m + (h^{m2} h_k^{ox} + h^m h_k^{ox2} + \frac{h_k^{ox3}}{3}) a^{ox} \\
 C_k^{xy} &= \frac{h^{m3}}{12} b^m + (h^{m2} h_k^{ox} + h^m h_k^{ox2} + \frac{h_k^{ox3}}{3}) b^{ox}
 \end{aligned} \tag{37}$$

où :

$$\begin{aligned}
 \Delta\varphi_x &= \Delta\varphi_x^{th} + \Delta\varphi_x^{vp}, \Delta\varphi_y = \Delta\varphi_y^{th} + \Delta\varphi_y^{vp} \\
 \Delta\mu_y &= \Delta\mu_y^{th} + \Delta\mu_y^{vp}, \Delta\mu_x = \Delta\mu_x^{th} + \Delta\mu_x^{vp}
 \end{aligned} \tag{38}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \Delta\varphi_x^{th} &= \Delta\varphi_y^{th} = h^m c^m \alpha^m \Delta T + h_k^{ox} c^{ox} \alpha^{ox} \Delta T \\
 \Delta\varphi_x^{vp} &= \sum_{i=1}^{n_m} h_i^m (a^m \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{m,i} + b^m \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{m,i}) + \sum_{i=1}^k h_i^{ox} (a^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{ox,i} + b^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{ox,i}) \\
 \Delta\varphi_y^{vp} &= \sum_{i=1}^{n_m} h_i^m (b^m \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{m,i} + a^m \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{m,i}) + \sum_{i=1}^k h_i^{ox} (b^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{ox,i} + a^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{ox,i}) \\
 \Delta\mu_y^{th} &= \Delta\mu_x^{th} = h_k^{ox} \frac{(h_m + h_k^{ox})}{2} c^{ox} \alpha^{ox} \Delta T \\
 \Delta\mu_x^{vp} &= \sum_{i=1}^{n_m} h_i^m z_i^m (a^m \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{m,i} + b^m \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{m,i}) + \sum_{i=1}^k h_i^{ox} z_i^{ox} (a^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{ox,i} + b^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{ox,i}) \\
 \Delta\mu_y^{vp} &= \sum_{i=1}^{n_m} h_i^m z_i^m (b^m \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{m,i} + a^m \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{m,i}) + \sum_{i=1}^k h_i^{ox} z_i^{ox} (b^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{ox,i} + a^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{ox,i})
 \end{aligned} \tag{39}$$

$$\Delta\mu_x^{vp} = \sum_{i=1}^{n_m} h_i^m z_i^m (a^m \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{m,i} + b^m \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{m,i}) + \sum_{i=1}^k h_i^{ox} z_i^{ox} (a^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{ox,i} + b^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{ox,i}) \tag{40}$$

$$\Delta\mu_y^{vp} = \sum_{i=1}^{n_m} h_i^m z_i^m (b^m \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{m,i} + a^m \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{m,i}) + \sum_{i=1}^k h_i^{ox} z_i^{ox} (b^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,xx}^{ox,i} + a^{ox} \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{ox,i})$$

où : z_i^{ox} et z_i^m sont les coordonnées suivant l'épaisseur du plan moyen des couches d'oxyde et de métal d'indice i ; $(\Delta\varepsilon_{vp,xx}^{ox,i}, \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{m,i})$ et $(\Delta\varepsilon_{vp,xx}^{m,i}, \Delta\varepsilon_{vp,yy}^{m,i})$ sont respectivement les accroissements de déformations viscoplastiques de la couche d'oxyde n° i et de la couche du métal n° i . Elles sont obtenues par une intégration de type implicite des équations [22] à [27], nécessitant l'utilisation d'un schéma itératif de Newton-Raphson appliqué au calcul de la déformation plastique cumulée équivalente.

Dans chaque sous-couche d'oxyde créée et dans chaque couche de substrat, les contraintes, déformations totales et inélastiques sont gardées en mémoire. Sur chaque pas de temps une nouvelle couche est créée et le nouvel équilibre ([28], [29]) se ramène à la résolution de [36]. L'équilibre est obtenu au bout d'un processus itératif car le second membre de [36] dépend de la solution.

4. Essai de déflexion

Nous avons testé notre approche et le modèle numérique associé sur la simulation d'un essai de déflexion réalisé à l'Université de Technologie de Compiègne par Moulin et col. (Vallino, 2000). Dans cet essai, on considère l'oxydation à 550°C d'une éprouvette rectangulaire dont l'une des faces est protégée de l'oxydation par un mince revêtement de silice (SiO₂). L'évolution dissymétrique de l'éprouvette induit un comportement de flexion simple dont on peut mesurer l'évolution de la courbure dans le temps (figure 12). L'épaisseur du métal est de 1 mm.

On observe un changement de signe de la courbure de l'éprouvette au cours du temps (figure 13). On peut attribuer celui-ci aux déformations de croissance prépondérantes au début de l'oxydation, la croissance des couches d'oxyde provoquant ensuite un déchargement de l'éprouvette puis une inversion du sens de la courbure en raison des valeurs relatives des paramètres matériaux du Nickel et de son oxyde.

Les calculs effectués tiennent compte de la présence du revêtement. La valeur de son module de Young est de 50000 MPa, soit au moins quatre fois plus faible que ceux du substrat et de son oxyde. Des calculs effectués pour différentes valeurs de l'épaisseur du revêtement ont montré que celle-ci n'avait pratiquement aucune influence sur la courbure de l'éprouvette en raison de la faible rigidité du revêtement.

Les résultats obtenus montrent une bonne corrélation entre les essais et les calculs ; en particulier, le phénomène d'inversion du sens des courbures est bien reproduit.

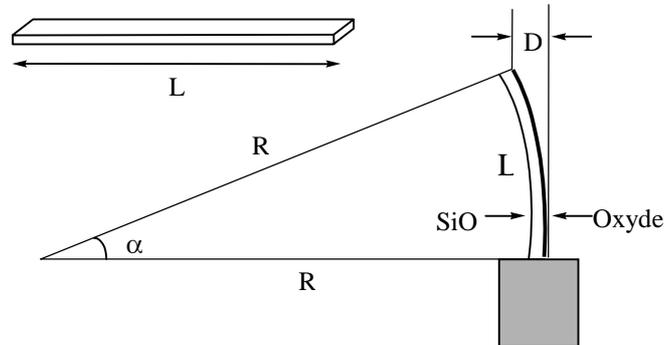


Figure 12. Essai de déflexion

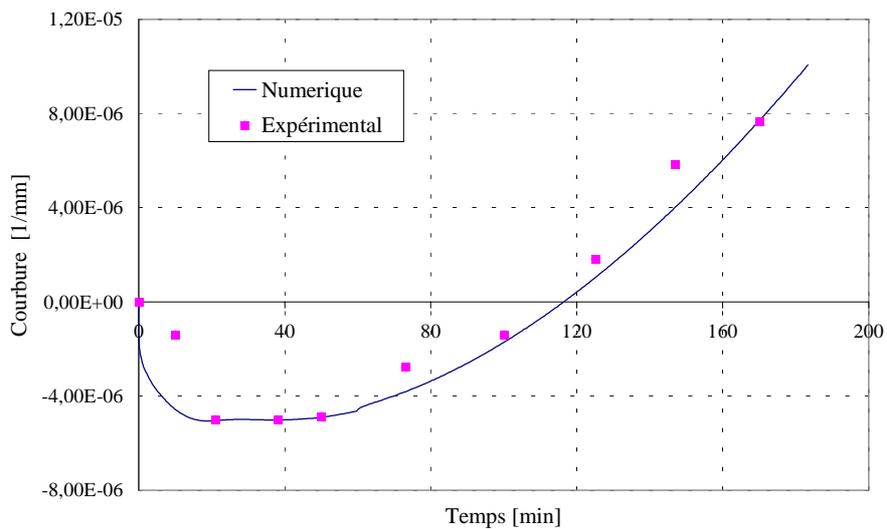


Figure 13. Evolution de la courbure au cours du temps – Comparaison essai/calcul

5. Etude du phénomène de fissuration périodique

5.1. Aspects généraux, critère de rupture

Les structures oxydées soumises à des chargements présentent pour certains niveaux de chargement des fissures traversantes dans les couches d'oxyde. Ce phénomène peut être observé dans le cas d'une traction simple sur éprouvettes de laboratoire (figure 14).

La distance mesurée entre les fissures dépend du niveau de contrainte ou de la vitesse de déformation appliquée. Quand le niveau de chargement augmente, cette distance diminue et tend vers une valeur quasiment constante (figure 15).

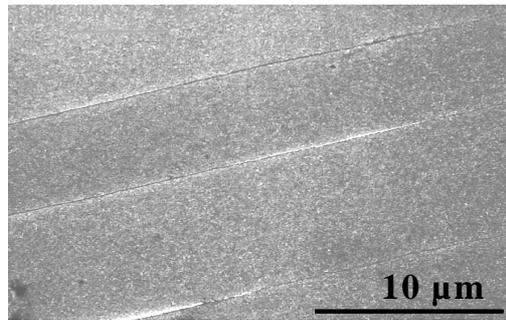


Figure 14. Observation d'une fissuration périodique (Gaillet, 2002)

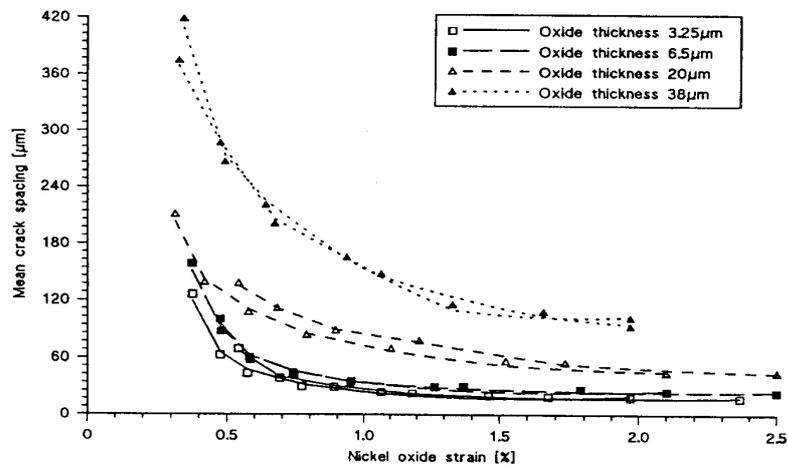


Figure 15. Espacement entre fissures en fonction de la déformation appliquée – Résultats expérimentaux obtenus avec le nickel (Nagl, 1994)

Nous avons développé un modèle aux éléments finis bidimensionnels ou tridimensionnels permettant de prendre en compte l'apparition de fissures successives. Il a pour caractéristiques principales :

- la prise en compte de l'état mécanique initial dû à la croissance des couches d'oxyde déterminé par le modèle unidimensionnel décrit précédemment ;
- le comportement élasto-viscoplastique de l'oxyde et du substrat ;
- le calcul de singularité en fond de fissure (Pageau, 1997) et sa prise en compte dans le modèle ;
- l'apparition de fissures intervient quand la contrainte de traction atteint une valeur critique σ_c sur la peau externe de l'éprouvette. Ceci peut s'accompagner de procédures de remaillage avec transport de champs utilisant l'approximation diffuse donnée en annexe (Nayrolles, 1992) et utilisée dans le cadre de la simulation mise en forme (Hamel, 2000). Dans l'exemple traité, les hypothèses de déformations planes s'appliquent, et dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser la procédure de remaillage ; toutefois, on a mis en œuvre une méthode d'adaptation de maillage par des procédures de concentrations d'éléments vers les zones de fissure quand elles apparaissent. Ceci nécessite alors l'utilisation de transport de champs lors de la création de nouvelles fissures.

Le processus de fissuration périodique est alors schématisé par les étapes suivantes (figure 16) :

- 1) L'éprouvette est sollicitée en traction simple. Elle est le siège d'un état de fissuration périodique, les fissures étant traversantes dans la couche d'oxyde, perpendiculaires au sens de traction et éloignées l'une de l'autre d'une distance d (figure 16.a). Quand la déformation nominale de traction imposée atteint la valeur ε_1 , la contrainte de traction maximale sur la peau externe atteint la valeur critique σ_c .
- 2) Une fissure se propage alors entre les précédentes, entraînant un relâchement des contraintes dans l'oxyde (figure 16.b).
- 3) Il est nécessaire d'augmenter la valeur de la déformation imposée ($\varepsilon = \varepsilon_2 > \varepsilon_1$) pour que la contrainte de traction dans l'oxyde atteigne à nouveau la valeur critique σ_c et provoque ainsi une nouvelle création de fissures.

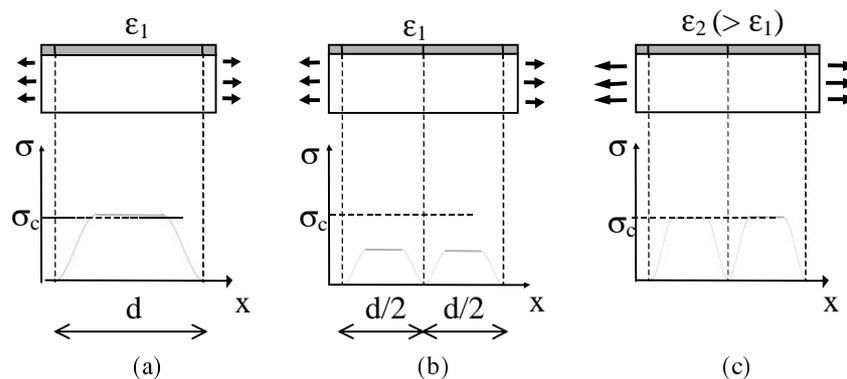


Figure 16. Schématisation du phénomène de fissuration périodique

Le processus de fissuration s'interrompt, si à partir d'une valeur de déformation imposée, la contrainte de traction dans l'oxyde ne parvient plus à atteindre la valeur critique. C'est ce phénomène que l'on désire reproduire en corrélation avec les résultats expérimentaux.

5.2. Modèle numérique

On précise les différentes caractéristiques du modèle numérique aux éléments finis utilisé (prise en compte des singularités, fissuration).

5.2.1. Calcul de singularité

Le calcul des champs de contraintes dans une zone proche des fissures nécessite, pour obtenir une bonne précision, de prendre en compte le type de singularité des contraintes existant en fond de fissure. Dans notre cas, celui-ci dépend du rapport des modules de Young des deux matériaux. Nous avons utilisé la méthode de Pageau et Biggers (Pageau, 1997) pour déterminer cette singularité. Leur formulation permet le calcul des champs de contraintes et déformations le long de coins ou de jonctions entre plusieurs matériaux de caractéristiques différentes. Le calcul des ordres de singularité intervient en prétraitement au calcul de structure proprement dit. On présente la méthode dans le cas bidimensionnel, qui est basée sur une discrétisation de la zone de singularité en secteurs (figure 17).

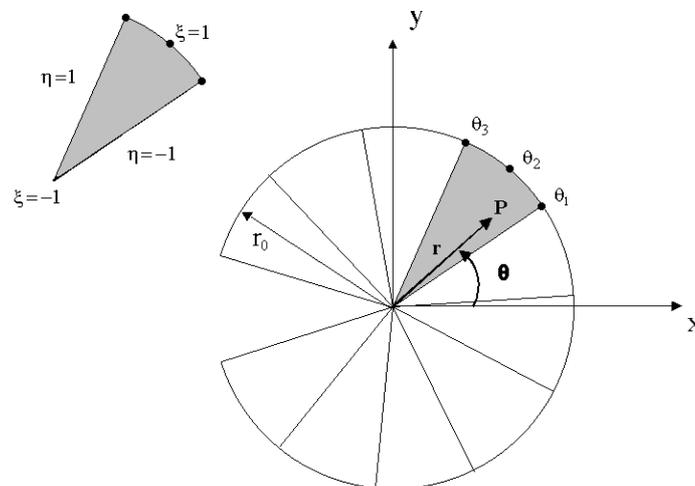


Figure 17. Calcul d'ordre de singularité dans le plan

On désignera dans la suite un vecteur colonne par $\{V\}$ et son transposé (vecteur ligne) par $\langle V \rangle$. Dans chaque secteur, le vecteur déplacement prend la forme suivante :

$$\{u\} = \rho(\xi)^\lambda \left[\sum_{i=1}^3 H_i(\eta) \{u_i\} \right] \quad [41]$$

où :

$$\rho = \frac{r}{r_0} = \left(\frac{1+\xi}{2} \right)^\lambda \quad [42]$$

$$H_1(\eta) = \frac{1}{2}\eta(\eta-1), \quad H_2(\eta) = 1-\eta^2, \quad H_3(\eta) = \frac{1}{2}\eta(\eta+1) \quad [43]$$

$(1-\lambda)$ est l'ordre de singularité des contraintes.

Le principe des travaux virtuels sur l'ensemble des secteurs s'écrit :

$$\sum_{\text{secteurs}} \int_0^{r_0} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \langle \delta \varepsilon \rangle \{ \sigma \} r dr d\theta = r_0 \sum_{\text{arcs}} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \langle \delta u_{r_0} \rangle \{ T \} d\theta \quad \forall \langle \delta u \rangle \quad [44]$$

où $\{T\}$ est le vecteur des efforts appliqués au contour des secteurs ($r = r_0$). $\langle \delta \varepsilon \rangle$, $\{ \sigma \}$, $\langle \delta u_{r_0} \rangle$, $\{ T \}$ s'expriment en fonction de $\{u\}$, de $\{\delta u\}$ et de leurs dérivées (équation [41]). L'équation [44] se ramène alors à la résolution d'un système caractéristique du type :

$$\left(\lambda^2 [A] + \lambda [B] + [C] \right) \{u\} = \{0\} \quad [45]$$

En introduisant le vecteur $\{v\} = 1/\lambda \{u\}$, de l'équation [45], on obtient le système aux valeurs propres suivant :

$$[S] \begin{Bmatrix} \{v\} \\ \{u\} \end{Bmatrix} = \lambda \begin{Bmatrix} \{v\} \\ \{u\} \end{Bmatrix}, \quad [S] = \begin{bmatrix} -[A]^{-1}[C] & -[A]^{-1}[B] \\ [0] & [I] \end{bmatrix} \quad [46]$$

La méthode de calcul utilisée pour la résolution de [46] est la factorisation dite « QR » basée sur la triangularisation de $[S]$ en utilisant l'algorithme de Householder (Lascaux, 2000).

On a évalué l'ordre de singularité en fond de fissure à l'interface des deux matériaux, la fissure étant perpendiculaire à cet interface (situation correspondant au phénomène de fissuration périodique étudié). On relie l'ordre de singularité au rapport des modules de Young des deux matériaux (figure 18). Dans le cas tridimensionnel, la démarche est semblable (Pageau, 1997) ; elle nécessite la discrétisation du volume en secteurs sphériques.

5.2.2. *Eléments enrichis*

Des éléments dits enrichis sont utilisés : le champ de déplacement sur chaque élément prend en compte la singularité des éventuels fonds de fissure (Benzley, 1974 ; Pageau, 1997). Pour un élément quadrangulaire linéaire, une composante de déplacement s'écrit :

$$u_i = \langle P(\xi, \eta) \rangle (\alpha)_i + K_1 r^{\lambda_1} Q_{i1}(\theta) + K_2 r^{\lambda_2} Q_{i2}(\theta) \quad [47]$$

où : $\langle P(\xi, \eta) \rangle = \langle 1, \xi, \eta, \xi\eta \rangle$ est la base polynomiale fonction des coordonnées locales ξ et η , $1-\lambda_1$ et $1-\lambda_2$ sont les ordres de singularités obtenus par l'approche précédente, $Q_{i1}(\theta)$ et $Q_{i2}(\theta)$ sont des fonctions angulaires reliées aux vecteurs propres associés à λ_1 et λ_2 , K_1 et K_2 sont les *facteurs d'intensité de contraintes*.

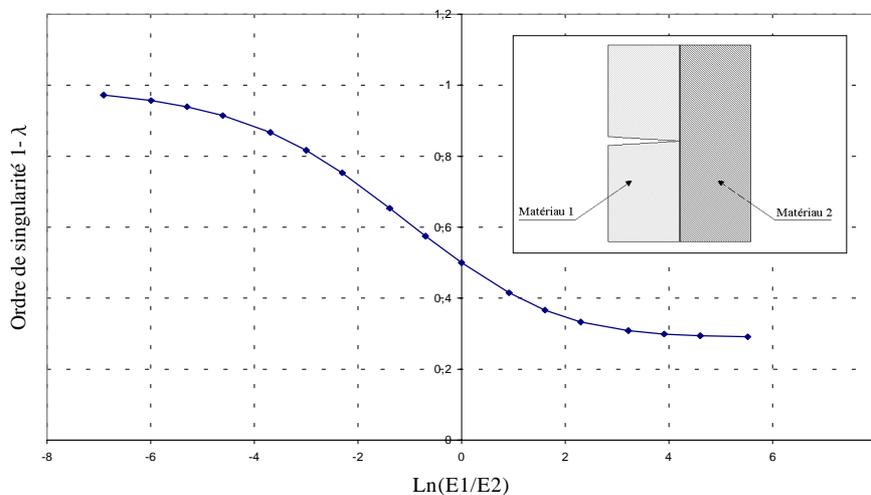


Figure 18. Evolution de l'ordre de singularité (mode I) d'une fissure débouchant à l'interface d'un bimatériau avec le rapport des modules de Young

5.2.3. Comportement et fissuration

La simulation du phénomène de fissuration périodique a été réalisée sous l'hypothèse de déformations planes en comportement élastique ou élasto-viscoplastique comme il a été décrit dans la section 3.3. On utilise des maillages réguliers en éléments quadrangulaires linéaires. Quand le critère de création de fissures est atteint, une fissure traversante dans l'oxyde est créée et le rééquilibrage (annulation des efforts sur les lèvres de la fissure) est réalisé en un pas.

5.3. Résultats numériques

Nous avons utilisé le modèle ainsi défini pour simuler le phénomène de fissuration périodique. Afin de relier les résultats obtenus à l'expérience, nous avons considéré une configuration étudiée expérimentalement par l'équipe de G. Moulin du Laboratoire Roberval/secteur mécanique matériaux. L'éprouvette est constituée d'une épaisseur de Nickel h^m de 1 mm sur laquelle on a fait croître une épaisseur d'oxyde h^{ox} de $10\ \mu\text{m}$ sur chaque face (oxydation symétrique) à la température de 900°C (épitaxie (111)Ni//((001)NiO). Puis, des essais de traction à déformation imposée ont été réalisés.

Une simulation de l'oxydation de l'échantillon a été menée à l'aide du modèle de croissance unidimensionnel en utilisant les données de la section 2. Elle nous a permis de déterminer l'état initial du système étudié. Puis, à partir de cet état initial, nous avons simulé l'essai de traction/fissuration avec le modèle aux éléments finis bidimensionnel (discrétisation dans l'épaisseur).

Dans nos calculs, la contrainte de traction critique considérée est $\sigma_c = 500\ \text{MPa}$ (indiquée par les expérimentateurs). Lorsque cette contrainte limite est atteinte, un état fissuré initial est pris en compte ; la distance entre fissures est de 2 mm (première fissuration). Au préalable, la valeur de l'ordre de singularité en fond de fissure a été déterminée par le modèle de détection de la section 5.2.1. Les calculs effectués pour une température de 900°C , montrent que $1-\lambda = 0.515$.

Nous avons réalisé trois simulations : l'une en considérant un comportement élastique et les deux autres en considérant un comportement viscoplastique, la vitesse de déformation étant de $5 \cdot 10^{-6}\ \text{s}^{-1}$ dans un cas et de $5 \cdot 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$ dans l'autre.

Sur la figure 19, nous avons représenté la déformée (amplifiée) d'une partie du maillage après trois étapes de fissuration.

Sur la figure 20 (resp. figure 21), nous montrons la distribution de la contrainte dans le sens de traction le long de la surface externe entre les fissures après la deuxième fissuration (resp. quatrième fissuration) *dans le cas élastique*. Nous observons des zones de compression proches des fissures, tandis que le maximum est obtenu entre elles.

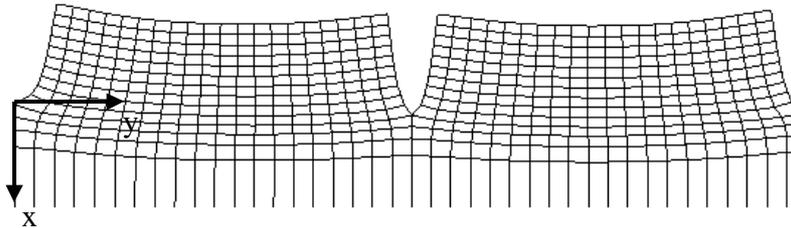


Figure 19. Déformée du maillage (trois premières fissures)

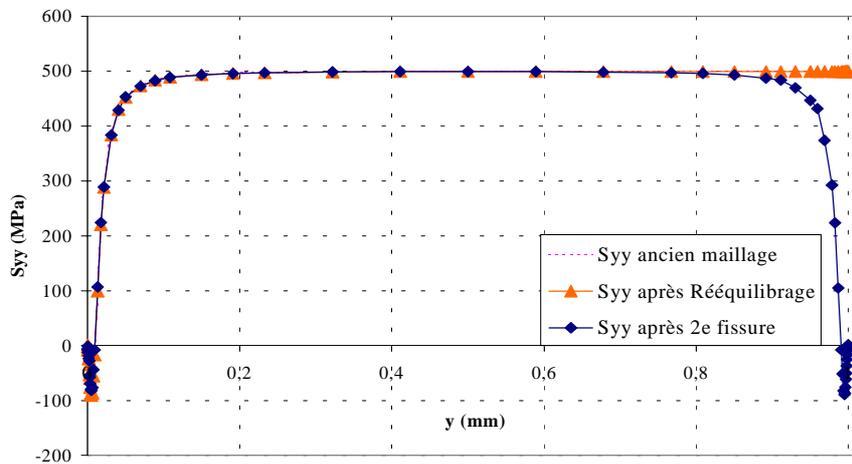


Figure 20. Profil de la contrainte σ_{yy} à la surface de l'oxyde après la deuxième fissuration – Elasticité

Dans tous les cas, le processus de fissuration s'arrête après quatre étapes. On montre sur la figure 22, le profil de la contrainte dans le sens de la traction sur la peau externe obtenue à la fin du processus *dans le cas viscoplastique*. Nous observons que la zone de compression s'est généralisée : la couche d'oxyde reste en compression quelle que soit la déformation nominale appliquée. Le processus de fissuration périodique est achevé. Bien entendu, dans la réalité, il intervient alors pour des sollicitations importantes ou pour d'autres modes de fissuration comme le délaminage à l'interface métal/oxyde.

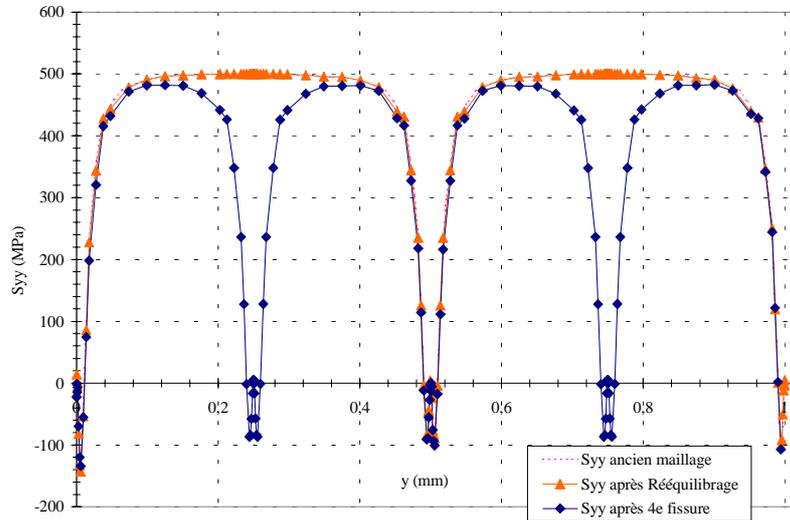


Figure 21. Profil de la contrainte à la surface de l'oxyde après la quatrième fissuration – Elasticité

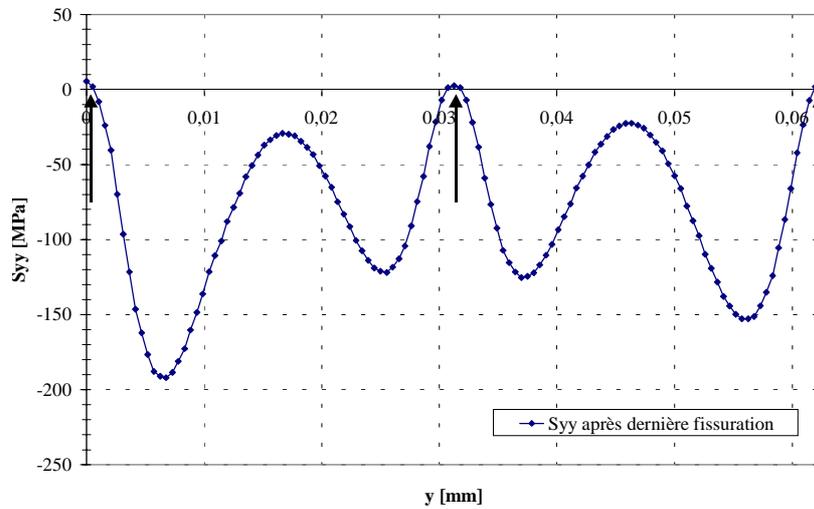


Figure 22. Profil final de la contrainte σ_{yy} (trois premières fissures) – visco-plasticité

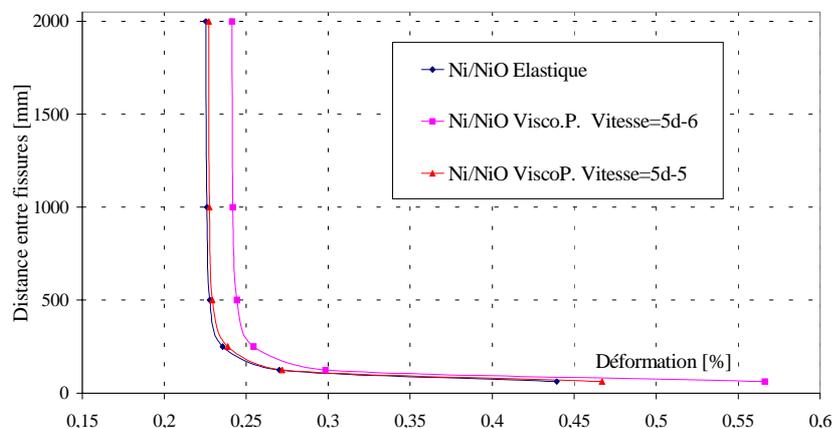


Figure 23. Evolution de la distance entre fissures en fonction du comportement et de la déformation nominale imposée

Sur la figure 23, nous montrons l'évolution de la distance entre fissures avec la déformation nominale imposée pour les trois cas considérés. On observe, bien entendu, que plus la vitesse de déformation est faible, plus le résultat d'analyse se rapproche du cas élastique. Pour les trois cas, la distance finale entre fissures est comprise entre 31.25 μm et 62.5 μm , les observations expérimentales indiquant des distances stabilisées entre 6 μm et 30 μm .

6. Conclusion

Nous avons présenté une démarche permettant d'étudier le comportement des interfaces métal-oxyde (oxydation cationique). Elle est basée sur un modèle de croissance défini après une analyse cristallographique et thermo-dynamique de l'interface. Ce modèle permet de déterminer les déformations de croissance réalistes et de justifier la présence de la structure duplex de la couche d'oxyde. Le modèle numérique unidimensionnel associé (discrétisation dans l'épaisseur du système) a permis de valider la démarche sur un essai de flexion d'éprouvette oxydée sur une face. Il a également été utilisé pour définir les états initiaux dans le cadre de l'étude du phénomène de fissuration périodique d'éprouvettes oxydées en traction réalisée à l'aide d'un modèle aux éléments finis. Celui-ci prend en compte, en plus, des singularités de contraintes d'interface, des comportements élastiques ou viscoplastiques et des créations de fissures automatiques à partir d'un critère en contrainte critique. Les corrélations avec l'expérience sont encourageantes d'autant plus que les valeurs des paramètres matériaux du modèle peuvent être précisées, notamment à l'aide du modèle dans une approche inverse.

7. Bibliographie

- Atkinson A., Taylor R.I., Goode P.D., "Transport processes in the Oxidation of Ni Studied Using Tracers in Growing NiO Scales", *Oxidation of metals*, vol. 13, 1979, p. 519.
- Benzley S. E., "Representation of singularities with isoparametric finite elements", *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 8, 1974, p. 537.
- Bernstein H.L., "A model for the oxide growth stress and its effect on the creep of metals", *Metallurgical transactions A*, vol. 18A, 1987, p. 975.
- Christensen T. M., Raoul C., Blakely J.M., "Change in oxide epitaxy on Ni(111) : effects of oxidation temperature", *Applied Surface Science*, vol. 26, 1986, p. 408.
- Evans A. G., Radjev D., Douglas D.L., "The mechanical properties of nickel oxide and their relationship to the morphology of thick oxide scales formed on nickel", *oxidation of metals*, vol. 4, 1972, p. 111.
- Gaillet L., Viennot M., Berger P. et Moulin G., "Effect of NiO scales on the creep behavior of Ni single crystals at 550 °C", *Materials Science and Engineering A*, vol. 332, 2002, p. 382.
- Hamel V., Roelandt J. M., Gacel J. N., Schmidt F., "Finite element modeling of clinch forming with automatic remeshing", *Computers and Structures*, vol. 77, 2000, p. 185.
- Lahoche L., Lorman V., Rochal S.B., Roelandt J.M., "Influence of interface ordering on the thermomechanical properties of oxide-metal scale", *Surface and Coatings Technology*, vol. 86-87, 1996, p. 159.
- Lahoche L, Lorman V., Rochal S. B., Roelandt J. M., "Substrate-induced mechanical and dielectric properties of a ferroelectric thin film", *Journal of Applied Physics*, vol. 91, 2002, p. 4973.
- Landau L. D., *Collected papers of L.D. Landau*, Ter Haar, Pergamon, London, 1965, p. 193.
- Landau L. D., Lifshitz E., *Physique statistique*, Editions Mir, 1967.
- Lascaux P., Theodor R., *Analyse numérique matricielle appliquée à l'art de l'ingénieur*, tome 2, Dunod, Paris 2000, p. 59.
- Nagl M. M., Evans W. T., Hall D. J., "Saunders S.R.J., An in-situ investigation of the tensile failure of oxide scales", *Oxidation of Metals*, vol. 42, 1994, p. 105.
- Nayrolles B., Touzot G., Villon P., Ricard A., "Diffuse approximation and diffuse elements", *New Advances Comp. Struct. Mech.*, 1992, p. 143.
- Pageau S. S., Biggers S. B. JR, "Enrichment of finite elements with numerical solutions for singular stress fields", *International Journal for Numerical methods in Engineering*, vol. 40, 1997, p. 2693.
- Saiki R. S., Kaduwela A. P., Osterwalder J., Fadley C. S., "Observation and characterization of a strained lateral superlattice in the oxidation of Ni(001)", *Physical Review B*, vol. 40, 1989, p. 1586.
- Sheasby J.S., Cox D.S., "Scale development on Impure Nickel at High Temperatures", *Oxidation of metal*, vol. 37, 1992, p. 373.

Tolédano J.C., Toledano P., *The Landau Theory of Phase Transitions*, World-Scientific, Singapore, 1987.

Touati A., Modélisation et simulation du comportement mécanique d'une structure oxydée à haute température – Applications aux structures revêtues de type multicouches, Thèse de doctorat, Compiègne, 1991.

Vallino N., Lahoche L., Lorman V.L., Rochal S.B., Roelandt J.M., "Influence of epitaxy and ordering on the mechanical behaviour of an oxide layer on a metallic substrate", *Surface and Coatings Technology*, vol. 108-109, 1998, p. 442-448.

Vallino N., Gaillet L., Lahoche L., Roelandt J.M., Lorman V.L., Moulin G., Rochal S.B., "Experimental study and numerical modelling of the nickel oxide coating on the Ni(111) surface", *Surface and Coatings Technology*, vol. 135, 2000, p. 98.

Wang W. D., Wu N. J., Thiel P.A., Tringides M. C., "Epitaxial growth in a strained system : Ni(100)-O(7x7)", *Surface Science*, 282, 1993, p. 229.

8. Annexe

La technique de transfert de champ utilisée dans nos développements est basée sur la méthode d'approximation diffuse.

Pour une grandeur $g(x,y)$ à transférer d'un maillage à l'autre, on définit tout d'abord une variation approchée de cette grandeur sur le domaine sous la forme paramétrée suivante :

$$p(x, y) = \langle P(x, y) \rangle \{ \alpha \} \quad [48]$$

où $\langle P(x, y) \rangle$ est la base polynomiale choisie et $\{ \alpha \}$ un vecteur de paramètres à déterminer. Nous avons utilisé une approximation à 6 paramètres :

$$\langle P(x, y) \rangle = \langle 1, x, y, x^2, xy, y^2 \rangle \quad [49]$$

Pour chaque point de calcul du nouveau maillage, on recherche les N plus proches voisins de l'ancien maillage (figure 24). Dans notre cas, on a considéré $N=9$.

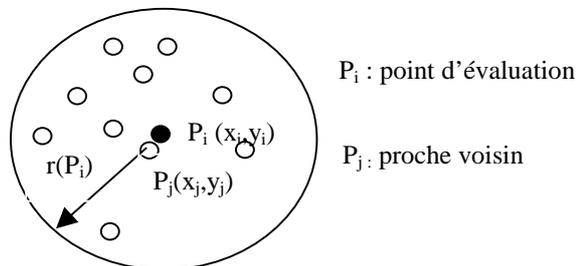


Figure 24. Recherche des plus proches voisins

Le vecteur des paramètres $\{\alpha\}$ est déterminé en minimisant la fonction écart $J(\{\alpha\})$ suivante :

$$J(\{\alpha\}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (w_x(x_j, y_j) \langle P(x_j, y_j) \rangle \{\alpha\} - g_j)^2 \quad [50]$$

où w_x est une fonction de pondération associée au point d'évaluation P_i :

$$w_x(x_j, y_j) = \frac{\tilde{w}_x(x_j, y_j)}{1 - \tilde{w}_x(x_j, y_j)} \text{ avec: } \tilde{w}_x(x_j, y_j) = \cos^2\left(\frac{\pi \|P_i P_j\|}{2r(x_j, y_j)}\right)$$

$r(x_j, y_j)$ est la distance du $N+1^{\text{ème}}$ plus proche voisin et P_i, g_j est la valeur de la fonction à transférer en P_j .

Le vecteur $\{\alpha\}$ est alors solution du système suivant :

$$\{\alpha\} = [A]^{-1} \{b\} \quad [51]$$

où :

$$[A] = \sum_{j=1}^N w_x(x_j, y_j) \{P(x_j, y_j)\} \langle P(x_j, y_j) \rangle, \quad \{b\} = \sum_{j=1}^N w_x(x_j, y_j) g_j \{P(x_j, y_j)\}$$