Habilitation à Diriger des Recherches

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

Présentée à

Université des Sciences et Technologies de Lille

Par Vincent Ji

Sujet :

Contribution à l'analyse par diffraction des rayons X de l'état microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes

Soutenue le 2 septembre 2003 devant le Jury composé de

MM. T. Ericsson	Professeur, Linköping University	Rapporteur
Ph. Goudeau	Chercheur au CNRS, Poitiers	Rapporteur
A. Pineau	Professeur, ENSM Paris	Rapporteur
D. Baptiste	Professeur, ENSAM Paris	Examinateur
A. M. Dias	Professeur, Université de Coimbra	Examinateur
J. Foct	Professeur, Université Lille I	Examinateur
A. Iost	Professeur, ENSAM Lille	Examinateur

Résumé

La méthode d'analyse de contraintes internes par diffraction des rayons X (DRX) à différentes échelles d'observation (microscopique, mésoscopique et macroscopique) est appliquée pour étudier l'état microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes.

Après une brève présentation du principe des méthodes, de leurs domaines d'application et des limites technologiques (chapitre I), nous avons montré des exemples d'études sur des matériaux bi-phasés ou composites (chapitre II), sur des matériaux revêtus (chapitre III) et sur des alliages à vocation industrielle (chapitre IV).

Avec un alliage intermétallique duplex à base de TiAl, nous avons réussit à déterminer expérimentalement, par des essais in-situ sous un goniomètre, les constantes d'élasticité, le niveau de contraintes internes et la loi de comportement de chaque phase en fonction des différentes microstructures duplexes. Les informations locales, directes et précises obtenues par DRX servent à alimenter la modélisation micromécanique qui donne des résultats cohérents avec les essais mécaniques macroscopiques.

Les analyses fines par DRX sur des échantillons « modèles » de composites à matrice céramique (CMC) et sur des microcomposites de CMC permettent de quantifier l'état mécanique hétérogène de chaque composant (renfort, interphase et matrice) et de confirmer l'origine thermique des contraintes internes. Les résultats de modélisation en tenant compte uniquement des aspects de dilatations thermiques présentent un bon accord avec ceux obtenus par DRX.

Sur des revêtements épais de Cu obtenus par projections thermiques (APS, VPS, IPS et HVOF), la méthode de DRX permet de déterminer les modules d'élasticité avec des essais de traction in-situ et la distribution de contraintes macroscopiques dans l'épaisseur du revêtement et dans le substrat de Nb. Les résultats obtenus ont permis de qualifier les procédés de projection thermique et d'optimiser les propriétés mécaniques recherchées. Se basant sur un modèle métallo-thermo-mecanique par éléments finis et sur des études expérimentales, la modélisation numérique a réussit à prédire le champ thermique, la solidification et les contraintes pour le procédé HVOF.

En développant une nouvelle méthode d'analyse qui tient compte de l'état bi-axial de contraintes résiduelles, nous avons pu déterminer, par un essai de traction in-situ sous un goniomètre, la limite d'élasticité d'une couche de TiN sur son substrat en acier. La nouvelle méthode tient compte des interactions entre la couche mince et son substrat dans les domaines élasto-plastiques et plastiques, elle est simple à mettre en œuvre et à utiliser.

En introduisant les informations de l'énergie de déformation et des contraintes internes dans les couches minces métalliques (Cu et Ag), nous avons démontré le rôle non-négligeable de l'énergie de déformation, en plus de l'énergie de surface, dans le grossissement anormal des grains en utilisant les informations microstructurales, notamment l'orientation cristallographique préférentielle des grains.

Avec l'analyse des contraintes internes microscopiques par élargissement de raies de DRX, 3 alliages CFC (Al 7475, Al 5083 et inconel 600) déformés plastiquement ont été étudiés afin de suivre l'évolution de la microstructure. Les résultats obtenus par DRX sont très intéressants et riches en information par comparaison aux observations directes effectuées en MET. En plus des informations à l'échelle microscopique, l'élargissement des raies est corrélée avec les paramètres mécaniques macroscopiques, tels que le taux d'écrouissage (dans le présent manuscrit), la dureté et la limite d'élasticité (dans les autres études).

L'analyse de l'élargissement des raies est ensuite appliquée pour suivre : l'endommagement en corrosion sous contrainte d'un alliage Inconel 600, ou l'endommagement en déformation plastique et en fatigue oligo-cyclique d'un acier 20CDV05-08.

Mots clés : Diffractions des rayons X ; contrainte interne ; contrainte résiduelle ; microstructure ; MET ; élargissement des raies ; propriété mécanique ; constante d'élasticité ; fatigue oligo-cyclique ; alliage métallique ; alliage intermétallique ; composite à matrice céramique ; couche mince ; revêtement ; projection thermique

<u>Contribution à l'analyse par diffraction des rayons X de l'état</u> <u>microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes</u>

p.1

p.60

Chapitre I : Analyse des contraintes internes par diffraction des rayons X p.5 I.1) Les origines de contraintes internes p.5 I.2) Les 3 ordres de contraintes internes p.6 I.3) Diffraction des rayons X p.8 I.3.1) Loi de Bragg p.9 I.3.2) Définition des angles de rotations et appareils de DRX p.10 I.3.3) Raies de diffraction des rayons X p.12 I.4) Analyse des contraintes internes macroscopiques par DRX p.13 I.4.1) Déformations mesurées par DRX p.13 I.4.2) Détermination des contraintes à partir des déformations p.14 I.4.3) Relation entre la formulation mécanique et la diffraction p.16 I.4.4) Constantes Elastiques Radiocristallographiques et leur détermination expérimentale p.19 I.4.5) Détermination de l'état de référence p.21 I.4.6) Limites de la méthode p.22 I.4.7) Méthode des directions idéales p.26 I.5) Analyse des contraintes internes microscopiques par DRX p.27 I.5.1) Définition d'une largeur de raie p.27 I.5.2) Elargissement des raies de diffraction p.28 I.5.3) Analyse de l'élargissement des raies de diffraction p.29 I.6) Synthèse du chapitre p.32 I.7) Références bibliographiques p.33 Chapitre II : Etude de l'état mécanique des matériaux hétérogènes par diffraction des rayons X p.35 II.1) Etude des propriétés mécaniques d'un alliage duplex à base de Ti-Al p.36 II.1.1) Matériau étudié p.37 II.1.2) Détermination des CER dans chacune des phases p.39 II.1.3) Analyse des contraintes internes dans chacune des phases p.42 II.1.4) Influences des contraintes internes sur les propriétés mécaniques p.43 II.1.5) Détermination des lois de comportement locales par DRX p.44 II.1.6) Modélisation des lois de comportement par micromécanique p.46 II.2) Détermination des contraintes internes des composites à matrice céramique p.50 II.2.1) Conditions expérimentales d'analyse des C.I. sur des CMC « modèles » multicouches p.51 II.2.2) Résultats d'analyse des C.I. sur des CMC « modèles » multicouches p.53 II.2.3) Conditions expérimentales d'analyse des C.I. sur des micro-composites p.56 II.2.4) Résultats d'analyse des C.I. sur des micro-composites p.57 II.3) Conclusions et perspectives du chapitre p.59

II.4) Références Bibliographiques

Introduction

Chapitre III : Etude de l'état microstructural et mécanique par diffraction des r	ayons X
des matériaux revêtus	p.62
III.1) Etude des revêtements de Cuivre réalisés par projection thermique	p.63
III.1.1) Revêtements de Cuivre réalisés par projection thermique	p.63
III.1.2) Détermination par DRX des constantes d'élasticité des	1
revêtements de Cuivre	p.66
III.1.3) Analyse des contraintes internes dans des revêtements de Cuivre	p.69
III.1.4) Modélisation numérique de revêtement de Cuivre réalisé par	1
procédé HVOF	p.71
III.2). Détermination par DRX de la limite d'élasticité d'un revêtement TiN	p.76
III.2.1) Principe d'analyse et d'évaluation	p.77
III.2.2) Conditions expérimentales	p.79
III.2.3) Résultats d'analyse et discussions	p.80
III.3) Effets de l'énergie de surface et de déformation pendant le grossissement	
des grains des couches métalliques	p.83
III.3.1) Energie de surface et de déformation	p.83
III.3.2) Préparation expérimentale	p.84
III.3.3) Résultats d'analyse	p.85
III.3.4) Discussions et conclusions	p.88
III.4) Conclusions et perspectives du chapitre	p.89
III.5) Références Bibliographiques	p.90
Chapitre IV : Application de l'analyse des contraintes internes microscopiques	
par DRX sur des alliages métalliques	p.92
IV.1) Caractérisation de la microstructure des matériaux déformés	p.93
IV.1.1) Détermination du taux de déformation des deux alliages d'Aluminiu IV.1.2) Estimation du taux de déformation d'un alliage base Nickel Inconel	m p.93 600
	p.98
IV.2) Suivi de l'endommagement des matériaux sollicités	p.102
IV.2.1) Suivi de la résistance à la corrosion sous contrainte d'un alliage	-
Inconel 600	p.102
IV.2.2) Suivi de l'endommagement par traction et par fatigue d'un acier	
20CDV5-08	p.106
IV.3) Conclusions et perspectives du chapitre	p.110
IV.4) Références Bibliographiques	p.111
Conclusions Générales et Perspectives	n 112
	P.112

Annexe I : Curriculum Vitae

Annexe II : Liste de publications de Ji Vincent Ning

Annexe III : Publications dans les revues de Ji Vincent Ning

Introduction

Depuis la découverte des rayons X en 1895 par W.K. Röntgen [1], et grâce aux inventions relatives aux techniques expérimentales, les méthodes de dépouillements et les développements théoriques, la technique de diffraction des rayons X (DRX) est largement utilisée pour caractériser la structure cristallographique des matériaux cristallins, ainsi que la texture et la microstructure associée [2-9]. Le développement récent de l'automatisation des appareils de DRX de haute résolution, l'utilisation de détecteurs à localisation linéaire et l'application de moyens informatiques performants pour les traitements de données ont permis l'analyse de l'état mécanique et microstructural des matériaux non seulement dans les laboratoires de recherche, mais également dans des laboratoires de R&D et de contrôle industriel sur des matériaux à vocation industrielle [10-12].

L'analyse de l'état mécanique et microstructural par DRX passe par la détermination des contraintes internes à différentes échelles : macroscopique (déformations et contraintes résiduelles de la pièce), mésoscopique (texture cristallographiques et contraintes dans la phase métallurgique ou les grains) ou/et microscopique (densité de défauts, champs de déformations et contraintes du réseau cristallin). L'état mécanique et microstructural est en relation directe avec l'évolution de la microstructure des matériaux élaborés et affecte inévitablement les propriétés d'utilisation des matériaux et des pièces mécaniques [13-15].

Le but du présent manuscrit est de faire un bilan succinct de l'utilisation de la méthode de diffractométrie X :

- pour caractériser l'hétérogénéité de déformation et de contraintes dans des matériaux complexes, tels que les matériaux biphasés, les matériaux composites, les revêtements et les couches minces ;
- pour déterminer les propriétés mécaniques locales à partir des informations de DRX, notamment le module d'élasticité à l'échelle de la phase, la limite d'élasticité d'une couche mince ou encore la loi de comportement relative à la phase ;
- pour suivre l'évolution de la microstructure et pour la corréler avec les propriétés d'utilisation des matériaux (taux de déformation plastique, corrosion sous contrainte, endommagement de matériaux).

Introduction

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a été réalisé, depuis mon intégration en 1989, suite à ma thèse de doctorat entre 1986 et 1989 sous la direction de G. Maeder et J.L. Lebrun, au laboratoire « microstructure et mécanique des matériaux » (LM3, UMR 8006) de l'ENSAM Paris en collaboration avec divers partenaires internes et externes (universitaires, industriels, nationaux ou internationaux).

Le <u>premier chapitre</u> décrit le principe de la méthode d'analyse des contraintes internes par DRX à différentes échelles ainsi que les limites de la méthode.

Le deuxième chapitre présente deux études par DRX sur des matériaux hétérogènes :

- l'une sur un alliage intermétallique biphasé à base de TiAl dans le cadre d'une thèse de doctorat au LM3 soutenue en 2001 [16]. A partir les données locales obtenues par DRX des différentes microstructures duplexes (module d'élasticité, contraintes internes macroscopiques et loi de comportement relatifs à la phase), une tentative de modélisation des comportements mécaniques globaux par micro-mécanique a été réalisée ; les résultats de calcul montrent une bonne corrélation.
- l'autre sur des échantillons de compositions « modèles » et de microcomposite à matrice céramique dans le cadre d'une thèse de doctorat à Université Bordeaux I en 1993 [17]. Le but est de caractériser, par DRX de façon précise et sélective, l'état mécanique des différents composants des composites à matrice céramique : matrice, interphase et renfort.

Le <u>chapitre III</u> montre les applications de la méthode d'analyse en DRX sur des revêtements et des couches minces :

détermination des modules d'élasticité et de la distribution des contraintes internes macroscopiques des revêtement de Cuivre obtenus par 4 procédés de projections thermique (dans le cadre d'une thèse de doctorat à l'Université Paris XI soutenue en 2001) [18]; une modélisation numérique du revêtement de cuivre issu de procédé HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) a été complété, en collaboration avec Saitama Institute of Technology

au Japon, à partir des études expérimentales pour la prédiction du champ thermique, de la solidification et des contraintes en se basant sur un modèle metallo-thermo-mecanique par éléments finis ;

caractérisation par DRX de la limite d'élasticité d'une couche mince TiN à partir d'une nouvelle méthode qui tient compte de l'état bi-axial de contraintes résiduelles sous sollicitation extérieure; le travail fait partie d'une collaboration entre le LM3-ENSAM et l'Institut de recherche des métaux de l'Académie des Sciences de Chine;

suivi de l'évolution de la microstructure (notamment la texture cristallographique) et des contraintes internes (sous forme de l'énergie de déformation) afin de dissocier les effets de l'énergie de surface et de l'énergie de déformation dans le grossissement anormal des grains des couches minces de Cu et Ag réalisés par dépôt magnétron ; cette étude fait partie d'une collaboration entre le LM3-ENSAM et Xi'an Jiaotong University en Chine.

Le <u>quatrième chapitre</u> résume des études de caractérisation microstructurale et d'endommagement par l'analyse des contraintes internes microscopiques par DRX de différents alliages métalliques :

- caractérisation de la microstructure de déformation de deux alliages d'Aluminium déformés par traction et par fatigue oligo-cyclique dans le cadre d'une thèse au LM3-ENSAM soutenu en 1993 (alliage 7475) et dans le cadre d'une collaboration PICS CNRS entre LM3 et l'Université de Coimbra au Protugal (alliage 5086) ;
- caractérisation de la microstructure de déformation d'un alliage base Nickel Inconel 600 déformés par laminage, traction monotone et fatigue oligocyclique (dans le cadre d'une collaboration financée par CNRS entre le LM3 et Beijing University of Aeronautics ans Astronautics)
- suivi de l'endommagement en corrosion sous contrainte d'un alliage Inconel 600 (dans le cadre d'un contrat d'étude entre LM3 et Framatome) ;

suivi de l'endommagement d'un acier allié 20CDV05-08 sollicité à froid et à chaud dans le cadre d'un contrat d'étude entre LM3 et Gec Alsthom et d'un projet multi-partenaires soutenu par MRT entre 1990 et 1992.

Dans les <u>conclusions générales</u>, des avantages et des inconvénients de la méthode d'analyse par DRX sont discutés. Des perspectives d'études sont données pour mieux comprendre les phénomènes physiques issue : de la diffraction des rayons X, des interactions faisceaux-matière, des évolutions en terme de microstructures à l'échelle microscopique et des propriétés mécaniques à échelle macroscopique.

<u>Références bibliographiques :</u>

- [1] C.S. Barrett, Structure des métaux, Dunod, Paris (1957) 397
- [2] M. Von. Laue, <u>Reproduction des articles originaux de M.Von. Laue et ses collaborateurs</u> dans : Die Naturwissenshaften, 16 (1952) 361
- [3] W.L. Bragg, <u>Macmillan</u>, New York, 1 (1934) 18
- [4] M. Von. Laue, <u>Z. Kristallogr.</u>, 64 (1926) 115
- [5] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 26 (1926) 98
- [6] F. Bertaut, <u>C.R. Acad. Sci. Paris</u>, 228 (1949) 187
- [7] G.K. Williamson & W.H. Hall, <u>Acta. Met.</u>, I (1953) 22
- [8] B.E. Warren & B.L. Averbach, J. Appl. Phys., 21 (1950) 595
- [9] T. Ungar, H. Mrghrabi, D. Ronnpagel & M. Wilkens, Acta Met., 32 (1984) 333
- [10] H. Dölle & V. Hauk, <u>HTM</u>, 31 (1976) 165.
- [11] I.C. Noyan & J.B. Cohen, <u>Residual Stress Measurement by diffraction and interpretation</u>, Springer Verlag, New York (1987)
- [12] G. Maeder, Chemica Scripta, 26A (1986) 23.
- [13] V. Hauk & Ch. Genzel, <u>Structural and Residual Stress Analysis by Non destructive Methods</u>, Elsevier, (1997) 435
- [14] G. Maeder, J.L. Lebrun & J.M. Sprauel, <u>« Physique et Mécanique de la Mise en Forme des Métaux »</u>, Ecole d'Eté d'Oléron, ed. F. Moussy et P. Franciosi, Presse du CNRS (1990) 135
- [15] G. Maeder & J.L. Lebrun, <u>« Physique et Mécanique de la Mise en Forme des Métaux »</u>, Ecole d'Eté d'Oléron, ed. F. Moussy et P. Franciosi, Presse du CNRS (1990) 616
- [16] F.A. Guo, « L'influence de la microstructure sur des propriétés mécaniques et des contraintes internes d'un alliage intermétallique biphasé à base de TiAl », <u>Thèse de Doctorat</u> de l'ENSAM, Juin 2001 (n°2001-11)
- [17] J.L. Bobet, « Sur l'emploi de MoSi₂ comme interphase dans les matériaux composites à matrice SiC élaborés par CVD/CVI », <u>Thèse de doctorat</u>, n°987 Université Bordeaux I (1993)
- [18] H. Gassot, « Etude de la stabilité mécanique des cavités supraconductrices et de la méthode de rigidification par projection thermique de Cuivre », <u>Thèse de doctorat</u> de l'Université Paris XI (Déc. 2001)

Chapitre I : Analyse des contraintes internes par diffraction des rayons X

La méthode de détermination des contraintes internes (CI) par diffraction des rayons X (DRX) est basée sur l'analyse de la position angulaire et de la forme de raies de diffraction. Selon l'échelle d'observation, dans un matériau cristallin, il y a 3 ordres de contraintes : microscopique, mésoscopique et macroscopique. Des informations obtenues en analysant des raies de diffraction peuvent nous renseigner sur le niveau et la distribution des contraintes internes à différentes échelles.

I.1) Les origines de contraintes internes

En fonction des procédés d'élaboration ou/et de traitement des matériaux, divers phénomènes physico-mécaniques d'origine métallurgique (changement de phases), thermique (refroidissement inhomogène) ou mécanique (déformation anisotrope et hétérogène) peuvent intervenir et générer des déformations plastiques incompatibles. Cette incompatibilité de déformation qui ne vérifie pas les équations de compatibilité est compensée par des déformations élastiques irréversibles et est à l'origine de la genèse des contraintes internes au point de vue mécanique [1].

Des phénomènes physico-mécaniques, tels que le changement de phase ou le refroidissement d'un échantillon, sont souvent couplés et induises des incompatibilités de déformation. Le changement de phase s'accompagne systématiquement un changement de volume (modification de structure cristalline) ; l'apparition de la nouvelle phase provoque une déformation par rapport au reste du matériau non transformé (au niveau de la phase ou de l'échantillon). Cette déformation locale ne sera pas compatible avec le reste du matériau et figera en partie cette déformation en déformation plastique incompatible. Dans le cas de refroidissement inhomogène, le gradient thermique induit un gradient de déformation et génère des interactions entre les différentes parties, et donc des incompatibilités de déformation.

La figure I-1 décompose la déformation globale et analyse les incompatibilités de déformations dans un matériau discontinu [2,3].



Figure I-1 : Phénomènes de la sollicitation mécanique dans un matériau discontinu

I.2) Les 3 ordres de contraintes internes

En raison de la présence des discontinuités dans un matériau cristallin, tels que les défauts ponctuels (lacunes, atomes en substitution ou interstitiel), les défauts linéaires (dislocations) ou planaires (empilement des dislocations, macles, joints de grains etc...), il est indispensable de faire référence à un volume donné de matière pour définir les caractéristiques mécaniques des matériaux (déformations, constantes d'élasticités et contraintes). Ce volume définit l'échelle d'observation du matériau (tableau I-1).

A une échelle d'observation donnée, on admet que le volume analysé est « quasi continu », c'est à dire que les discontinuités n'apparaissent qu'aux frontières du domaine considéré sont internes à ce domaine, ou sont trop petites pour être décelées avec la technique d'analyse utilisée [4].

A une échelle correspondant à l'analyse d'un volume de l'ordre du mm³ ou d'une surface de quelques mm², on définit les caractéristiques mécaniques macroscopiques du matériau. A ce niveau, les <u>contraintes macroscopiques</u> (ou <u>contraintes d'ordre I</u>) sont la

moyenne des contraintes locales du volume analysé [2,3,5]. Les contraintes internes macroscopiques s'équilibrent sur l'ensemble de l'échantillon considéré et ont pour origine, l'incompatibilité des déformations plastiques entre les différentes zones de l'échantillon.

A une échelle plus fine, le matériau se subdivise en grains qui sont analysés comme des éléments de volume continus pour lesquels on définit des caractéristiques mécaniques locales. Les contraintes correspondantes sont appelées <u>contraintes mésoscopiques</u> (ou <u>contraintes d'ordre II</u>). Les contraintes mésoscopiques sont différentes des contraintes d'ordre I en raison du phénomène de localisation et des C.II d'ordre II qui naissent des incompatibilités des déformations plastiques des grains. Les contraintes d'ordre I sont toutefois la moyenne des contraintes d'ordre II sur le volume d'analyse.

Dans le cas d'un matériau bi-phasé, les C.I. d'ordre II sont relatives à l'échelle de la phase métallurgique. Les contraintes d'ordre I sont alors la moyenne des contraintes d'ordre II des deux phases qui sont le siège à la fois de phénomènes de localisation et d'incompatibilités plastiques (C.I.). La division du matériau en constituants (phase ou grain) apparaît fictive à l'échelle macroscopique où est effectuée la modélisation de l'échantillon, car elle ne permet pas de définir d'élément de volume continu (les grains d'un même constituant ou d'une même phase n'étant pas continus). Les C.I. d'un constituant sont donc définies uniquement en terme de moyenne des C.I. des grains dans un volume analysé.

Au niveau microscopique, de nouvelles discontinuités apparaissent à l'intérieur des grains, telles que les sous-joints, les joints de macles, les arrangements de dislocations, les dislocations isolées, les atomes interstitiels ou substitutionnels, les lacunes ... Pour cette raison, on est amené à définir à l'échelle du réseau cristallin des caractéristiques mécaniques particulières. Les C.I. à ce niveau sont appelées contraintes microscopiques (ou contraintes d'ordre III), leur moyenne sur le volume d'analyse nous donne les C.I. d'ordre II.

Volume d'analyse	Discontinuités	Contraintes Internes
Quelques mm ³	Surface, fissure,	Macroscopique,
	cavités	ordre I, échelle I
Un grain du matériau	Joints de grains	
Constituant particulier	Volume discontinu,	Mésoscopique,
(phase métallurgique)	relativement fictif	ordre II, échelle II
Réseau cristallin	Défauts ponctuels,	Microscopique,
	linéaires, planaires,	ordre III, échelle III

Tableau I-1 : définition des 3 échelles d'observation



Figure I-2 : Présentation schématique des 3 ordres de C.I. [5]

I.3) Diffraction des rayons X

Bien que les rayons X aient été découverts en 1895 par W.K. Röntgen à l'Université de Würzburg [6], il faut attendre l'expérience de Laue en 1912 pour voir apparaître le premier cliché de diffraction d'un petit cristal de Blende [7]. W.L. Bragg utilisa et développa la Diffraction des Rayons X pour identifier les structures des matériaux cristallins [8]. Depuis, de nombreuses applications ont été développées dans les domaines de la cristallographie, de la physique et de la métallurgie. Aujourd'hui la DRX reste une méthode très utilisée pour caractériser et comprendre la microstructure et l'état mécanique des matériaux cristallins.

L'application des rayons X au cas des matériaux métalliques polycristallins déformés constitue l'essentiel des investigations menées au cours de notre étude. Il s'agit ici de rappeler brièvement quelques notions importantes de DRX afin de faciliter la compréhension de la suite du document.

I.3.1) Loi de Bragg

Le rayonnement X est un rayonnement électromagnétique ayant des propriétés très proches de celles de la lumière (il peut être réfléchi, réfracté et polarisé). Sa longueur d'onde se situe entre celle des ultraviolets (λ =1 nm) et celle du rayonnement γ (λ =10⁻³ nm). Elle est de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires rencontrées dans la plupart des métaux. Le principe d'émission des rayons X est le suivant : un atome excité par un faisceau d'électron (éjection d'un électron de sa couche électronique) suite à un réarrangement électronique, émet un photon X. Ce photon est caractérisé par son énergie $E = \frac{hc}{\lambda}$ propre à la transition radiative de laquelle il est issu ("c" désignant la célérité et "h" la constante de *Planck*) et par ses champs électrique et magnétique.



Figure I-3 : Principe de la loi de Bragg sur un réseau cristallin

Soient plusieurs plans d'atomes successifs baignés dans un faisceau de rayons X, chaque atome se met à vibrer et à émettre des radiations électromagnétiques de même fréquence dans toutes les directions de l'espace avec une intensité définie par la formule de Thomson (donne l'intensité d'une onde diffusée par un électron : $I_e = I_0 r_e^2 \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right)$. S'il existe le moindre déphasage entre les ondes diffusées, alors leurs interférences sont destructives. La loi de Bragg montre qu'il existe une seule direction dans laquelle elles sont en phase [8]. La condition nécessaire et suffisante pour que deux ondes électromagnétiques soient en phase est que leur différence de marche δ soit égale à un nombre entier de longueurs d'ondes. Prenons le cas des atomes P et K de la Figure I-3, la différence de marche δ est nulle

pour des rayons diffusés dans la direction θ : ceci est vrai pour n'importe quel couple d'atomes pris dans un même plan (hkl). D'autre part, la différence de marche entre deux atomes K et L appartenant à deux plans successifs est égale à $2d\sin\theta$. En appliquant $\delta=n\lambda$, la loi de Bragg peut être établie :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} \tag{I-1}$$

La loi de Bragg relie la longueur d'onde du faisceau incident, la distance interréticulaire du plan (hkl) dont la normale est parallèle à la bissectrice du faisceau incident et diffracté, et l'angle de diffraction. Cette bissectrice intérieure repérée sur la Figure I-3 par le vecteur " \vec{q} " définit le vecteur de diffraction. "n" est un nombre entier qui définit l'ordre de diffraction. Le rayon incident, le rayon diffracté et la normale au plan diffractant sont coplanaires.

I.3.2) Définition des angles de rotations et appareils de DRX

La figure I-4 décrit les angles de rotation de l'échantillon utilisés lors des acquisitions de DRX. L'angle $\frac{\pi}{2} - \theta$ définit l'angle entre la normale au plan diffractant (équivalent au vecteur \vec{q}) et le rayon incident. 2 θ décrit l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. ψ est l'angle entre la normale au plan de l'échantillon et la normale au plan diffractant. ϕ est l'angle de rotation autour de la normale au plan de l'échantillon.

Les appareils de DRX (diffractomètres) que l'on rencontre fréquemment dans les laboratoires de recherche sont semblables à celui présenté sur la figure I-5 (appareil X-Pert Philips). Un diffractomètre est composé de cinq éléments : un tube à rayons X, une optique primaire, un goniomètre, une optique secondaire et d'un système de détection.

Le tube à rayons X permet de produire les photons X. L'optique primaire est utilisée afin de limiter la taille et la divergence du faisceau incident, celui-ci étant complètement divergent à la sortie du tube RX. Elle permet également le positionnement d'un filtre permettant de supprimer la raie K_{β} du rayonnement initial. Les dispositifs d'optiques primaires couramment rencontrés se présentent sous la forme de collimateurs circulaires, de fentes croisées, de miroirs multicouches et de multicapillaires (assemblage de fibres optiques). L'optique secondaire sélectionne la direction des photons X diffractés par l'échantillon. Dans les cas où le détecteur est ponctuel et le montage focalisant (montage de Bragg-Brentano) elle est limitée à une fente verticale d'une largeur adaptée à la résolution désirée. Un bloc de fentes de Soller horizontales peut être utilisé afin de limiter la divergence verticale. Les détecteurs permettent de mesurer l'intensité diffractée par l'échantillon en comptant le nombre de photons. Ils peuvent être ponctuels (scintillateurs, compteur proportionnel, diode), linéaires (Position Sensitive Detector), courbes (CPS 120) ou bidimensionnels suivant le type d'applications.



Figure I-4 : Définition des angles de rotation



Figure I-5 : Photo d'un appareil de DRX et définition des différentes rotations

I.3.3) Raies de diffraction des rayons X

En diffraction des rayons X sur des matériaux polycristallins, les informations de base que l'on traite essentiellement sont les raies de diffraction. L'analyse fine de raies nous permet d'accéder à trois catégories d'informations : la position, l'intensité (aire de la raie de diffraction) et la forme des raies. Les différents facteurs qui influencent une raie de diffraction sont reportés dans le tableau I-2. La caractérisation par DRX de l'état mécanique et microstructural du matériau repose donc :

- sur le calcul des contraintes macroscopiques à partir de la mesure précise des positions des raies obtenues dans diverses directions de l'échantillon ;
- sur la caractérisation de la distribution des orientations cristallines, à partir de la mesure des intensités de différentes raies qui peut donc nous renseigner à la fois sur la répartition des phases (afin de les doser) et sur la distribution des orientations des domaines cohérents dans l'espace, donc la texture cristallographique, ainsi que sur l'anisotropie élastique et plastique du matériau.
- sur la caractérisation de la microstructure du matériau à partir de l'analyse fine de la forme des raies.

La forme de la raie de diffraction est liée à cinq phénomènes [6, 9,10]. On détaillera les différents modèles qui permettent décrire l'évolution de la microstructure et des contraintes internes microscopiques associées à partir de l'analyse fine des raies dans le chapitre I-5. Dans cette étude, on s'intéressera surtout à l'analyse des contraintes macroscopiques à partir des positions des raies ainsi qu'à la caractérisation de la microstructure basée sur l'élargissement des raies.

Paramètre d'une raie de DRX	Facteurs explicatifs
Position de raie	* aberrations géométriques de l'appareillage
	* composition chimique moyenne du volume diffractant
	* contraintes macroscopiques du volume diffractant
Intensité de raie	* répartition des phases
	* distribution des orientations
Forme de raie	* élargissement instrumental
	* distribution des compositions chimiques
	* distribution des déformations élastiques microscopiques
	* taille des domaines cohérents/cristallites
	* déformation interne aux domaines cohérents/cristallites

Tableau I-2 : Paramètres de DRX et les principaux facteurs influençant la DRX

I.4) Analyse des contraintes internes macroscopiques par DRX

Les équations de la mécanique des milieux continus imposent que les déformations soient compatibles ; si le matériau ne fissure pas, la condition d'équilibre peut être réalisée en superposant aux déformations libres de contrainte (incompatibles) des déformations élastiques de sorte que les déformations totales soient compatibles. Les contraintes résiduelles sont les contraintes correspondant à la part élastique des déformations conformément aux lois de l'élasticité.

I.4.1) Déformations mesurées par DRX

La distance inter-réticulaire des plans {hkl} sur lesquels est effectuée la mesure est reliée à la position θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Toute déformation élastique homogène du cristal analysé va se traduire par une variation de cette distance d_{hkl}, les plans {hkl} ayant tendance à se rapprocher dans les directions en compression et à s'éloigner dans les directions en traction. C'est donc le cristal lui même, et en particulier la famille de plans cristallins analysée qui va nous servir de jauge de déformation (dans le domaine élastique). La déformation mesurée peut donc s'exprimer en fonction de d et par suite en fonction de θ (figureI-6) [1,11].



Figure I-6: variation de la distance inter-réticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation élastique du réseau cristallin

Les 4 expressions courantes de déformations élastiques mesurées sont présentées dans le tableau I-3. Ces quatre expressions, bien que très différentes mathématiquement, conduisent à des valeurs très voisines de la déformation car la DRX n'est sensible qu'aux déformations élastiques (petites). A titre d'exemple, un déplacement de $0,2^{\circ}$ en 20 d'une raie de diffraction $\{211\}_{\lambda CrK\alpha}$ de l'acier $(2\theta_0 \ 156^\circ)$ correspond à des déformations de 369,3, 369,4, 369,5 et 371,0 µm/m respectivement lorsqu'on utilise la déformation conventionnelle, rationnelle, rationnelle approchée ou linéarisée. Ces différences restent très faibles au regard des incertitudes expérimentales. La déformation mesurée par la variation de position de l'angle de diffraction θ est donc une déformation élastique dans la direction de la normale aux plans diffractants, c'est à dire selon la bissectrice des faisceaux incidents et diffractés.

Déformation mesurée	Différentes approches	
déformation conventionnelle :	$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \qquad \varepsilon = \frac{\sin \Theta_0}{\sin \Theta} - 1$	
déformation rationnelle	$\varepsilon = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\sin\Theta_0}{\sin\Theta}\right)$	
développement en série de la déformation rationnelle	$\ln(x) - \left(\frac{x-1}{x}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{x-1}{x}\right)^2 + \dots \qquad \varepsilon = 1 - \frac{\sin\Theta}{\sin\Theta_0}$	
en différenciant la loi de Bragg	$\varepsilon = -\cot g \Theta_0 \cdot \Delta \Theta$	

Tableau I-3 : les 4 approches d'évaluation de déformation à partir des déplacements de raies

I.4.2) Détermination des contraintes à partir des déformations

Considérons un repère de mesure (s_1, s_2, s_3) attaché à la pièce analysée. Si une contrainte σ_{11} (contrainte uniaxiale) est appliquée dans la direction s_1 , la pièce va se trouver dans un état de déformation décrit par un tenseur de déformation ε (figure I-7). Dans le domaine élastique (supposé homogène et isotrope), les composantes non nulles de ce tenseur seront [1,11,12]:

$$\varepsilon_{11} = \frac{1}{E} \sigma_{11}$$
, $\varepsilon_{22} = -\frac{v}{E} \sigma_{11}$, $\varepsilon_{33} = -\frac{v}{E} \sigma_{11}$ (I-2)

E et v étant le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau. On peut représenter la déformation de la pièce sous l'effet de la contrainte σ_{11} par celle d'un cercle fictif dessiné sur le côté de la pièce et solidaire de celle-ci. Ce cercle se déforme en une ellipse qui peut être reconstituée si l'on connaît les diamètres $d(\psi)$ suivant plusieurs (au moins 2) directions ψ (voir la figure I-4). De la même manière, si on connaît la déformation ε_n dans plusieurs directions repérées par le vecteur \vec{n} décrit par l'angle ψ , on peut remonter au



Figure I-7: variation de la longueur de jauge en fonction de la contrainte et de la direction ψ

tenseur ε des déformations et par suite à la contrainte σ_{11} . Mathématiquement, les composantes du vecteur \vec{n} sont (sin ψ , 0, cos ψ) et la déformation $\varepsilon_n = \varepsilon_{\psi}$ s'obtient par projection du tenseur ε sur la direction n. Les seules composantes non nulles du tenseur de déformation étant ε_{11} , ε_{22} et ε_{33} (état uniaxial). Le symbole t indique la transposition.

$$\varepsilon_{\psi} = \mathbf{n} \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{n}^{t} = n_{i} n_{j} \varepsilon_{ij} = \sin^{2} \psi \cdot \varepsilon_{11} + 0 \cdot \varepsilon_{22} + \cos^{2} \psi \cdot \varepsilon_{33} = \sin^{2} \psi \cdot \varepsilon_{11} + \cos^{2} \psi \cdot \varepsilon_{33}$$
(I-3)

En exprimant les déformations en fonction de σ_{11} , on obtient :

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sin^2 \psi. \ \sigma_{11} - \frac{\nu}{E} \ \sigma_{11} = \frac{1}{2} S_2 \sin^2 \psi. \ \sigma_{11} + S_1. \sigma_{11}$$
(I-4)

D'après cette équation, appelée "loi des sin² ψ ", l'évolution de la déformation ε_{ψ} en fonction de sin² ψ est linéaire et de pente proportionnelle à la contrainte $\sigma_{_{11}}$ que l'on cherche à déterminer. Le coefficient de proportionnalité $\frac{1}{2}S_2$ ne dépend que des caractéristiques élastiques du matériau. L'élasticité d'un matériau isotrope peut être décrite par deux coefficients qui peuvent être de manière équivalente E et v où les coefficients de Lamé λ et μ ou encore $\frac{1}{2}S_2 = (1+v)/E$ et $S_1 = -v/E$. Dans le domaine de la détermination des contraintes par diffractométrie, ce sont les constantes 1/2 S_2 et S_1 qui sont le plus couramment employées, et les équations figurant dans ce texte suivent généralement cette convention.

Dans le cas d'un état de contrainte biaxial, les composantes non nulles du tenseur des contraintes sont σ_{11} , σ_{12} et σ_{22} . Le problème devient tridimensionnel et il est nécessaire de mesurer la déformation suivant une direction n décrite par deux angles ϕ et ψ (voir figure I-4). Le vecteur \vec{n} a pour composantes (sin ψ .cos ϕ , sin ψ .sin ϕ , cos ψ). Les relations entre déformations et contraintes s'écrivent:

$$\begin{cases} \epsilon_{11} = \frac{1}{E} \sigma_{11} - \frac{v}{E} \sigma_{22} \\ \epsilon_{22} = -\frac{v}{E} \sigma_{11} + \frac{1}{E} \sigma_{22} \\ \epsilon_{33} = -\frac{v}{E} \sigma_{11} - \frac{v}{E} \sigma_{22} \end{cases} \begin{cases} \epsilon_{23} = 0 \\ \epsilon_{31} = 0 \\ \epsilon_{12} = \frac{2(1+v)}{E} \sigma_{12} \end{cases}$$
(I-5)

La déformation mesurée $\varepsilon_n = \varepsilon_{\phi \psi}$ est la projection du tenseur ε sur la direction **n** de mesure:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \mathbf{n} \cdot \varepsilon \cdot \mathbf{n}^{t} = n_{i} \cdot n_{j} \cdot \varepsilon_{ij} =$$

$$= \sin^{2}\psi \cos^{2}\phi \cdot \varepsilon_{11} + \sin^{2}\psi \sin^{2}\phi \cdot \varepsilon_{22} + \cos^{2}\psi \cdot \varepsilon_{33} +$$

$$+ \sin^{2}\psi \sin^{2}\phi \cdot \varepsilon_{12} + \sin^{2}\psi \sin\phi \cdot \varepsilon_{23} + \sin^{2}\psi \cos\phi \cdot \varepsilon_{13} \quad (I-6)$$

En exprimant les déformations en fonction des contraintes, on obtient :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \left(\sigma_{11} \cos^2 \phi + \sigma_{12} \sin^2 \phi + \sigma_{22} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} \left(\sigma_{11} + \sigma_{22} \right)$$
(I-7)

On peut remarquer que le premier terme entre parenthèses n'est autre que la projection du tenseur de contraintes sur la direction $\mathbf{L'}_1$ de composantes (cos ϕ , sin ϕ , 0), c'est à dire la valeur de la contrainte σ_{ϕ} suivant la direction $\mathbf{L'}_1$, et que le deuxième terme est la trace du tenseur σ :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{\phi}\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}\operatorname{Tr}(\sigma) = \frac{1}{2}S_2 \cdot \sigma_{\phi} \cdot \sin^2\psi + S_1 \cdot \operatorname{Tr}(\sigma)$$
(I-8)

Le principe de la détermination d'une contrainte dans une direction ϕ est alors le suivant: on trace la déformation mesurée $\varepsilon_{\phi\psi}$ en fonction de $\sin^2\psi$, la pente est proportionnelle à σ_{ϕ} et l'ordonnée à l'origine est proportionnelle à la trace du tenseur des contraintes. (<u>Remarque</u>: pour $\phi = 0$, la contrainte σ_{ϕ} est égale à σ_{11} et pour $\phi = \pi/2$, la contrainte σ_{ϕ} est égale à σ_{22} . Il suffit alors d'effectuer une mesure dans une troisième direction ϕ pour obtenir le tenseur complet des contraintes).

I.4.3) Relation entre la formulation mécanique et la diffraction

Tout d'abord, la DRX affecte un certain volume du matériau, le **volume irradié**. Ce volume est le produit de la surface irradiée par l'épaisseur de matériau participant à la diffraction. L'absorption décroît exponentiellement avec l'épaisseur de matériau traversée ; les

valeurs les plus usuelles étant comprises entre 5 et 30 μ m avec 66% d'absorption de l'intensité incidente. Il s'agit donc d'une analyse de la couche superficielle du matériau. Les surfaces couramment étudiées sont comprises entre 1 et 25 mm². Le volume analysé sera donc typiquement de l'ordre de 0,2 mm³ soit 2.10⁸ μ m³.

Un matériau polycristallin est composé de domaines dépourvus de défauts cristallins qu'on appelle cristallites. Au sein du **volume analysé (volume irradié)** seule une partie des cristallites participe à la raie de diffraction pour une direction $\phi\psi$ déterminée. L'ensemble de ces cristallites constitue ce que l'on appelle le **volume diffractant** et représente environ 1 à 5% du volume total de la **phase** analysée (dans les conditions expérimentales usuelles). Par ailleurs, ce volume est discontinu (non connexe) et varie avec la direction $\phi\psi$ (voir figure I-8). La déformation mesurée par le déplacement de la raie de diffraction est uniquement la déformation de ce volume diffractant. Ce fait n'est pas réellement gênant dans le cas d'un matériau isotrope et homogène mais peut présenter des difficultés d'interprétation pour des matériaux plus complexes comme nous le verrons dans le chapitre I-4.6.



Figure I-8 : nature discontinue du volume diffractant et variation en fonction de ψ .

Nous avons vu que le volume irradié s'étend sur quelques dizaines de micromètres de profondeur ; on peut alors être tenté de dire que la déformation mesurée est égale à la moyenne simple des déformations sur ce volume [12,13]. Cependant, les rayons X sont absorbés exponentiellement par la matière et la contribution de chaque élément de volume situé à une profondeur z doit être pondérée par l'absorption :



où l est le chemin parcouru dans la matière par le rayonnement X pour atteindre l'élément de volume dz situé à la profondeur z et pour en ressortir, τ est le coefficient d'absorption linéaire du rayonnement dans le matériau. Le chemin l dépend de la géométrie du montage expérimental et est une fonction de z, θ et ψ .

Les rayons X étant fortement absorbés par les métaux tels que l'acier, on peut développer $\varepsilon_{\phi\psi}(z)$ en série de MacLaurin au voisinage de la surface avec des termes d'ordre supérieur à 2 négligeables :

$$\varepsilon_{\phi\psi}(z) = \varepsilon_{\phi\psi}(0) + z \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\phi\psi}}{\partial z}(0) + \text{reste}$$
(I

(I-10) Avec cette approximation, la déformation mesurée est une fonction linéaire du gradient de déformation. En insérant ce développement dans l'intégrale ci-dessus, on obtient :

$$<\varepsilon_{\phi\psi} >= \varepsilon_{\phi\psi}(0) + \frac{\partial \varepsilon_{\phi\psi}}{\partial z}(0) + \text{reste}$$

$$< z > = \frac{\int_{0}^{\cdot} z \cdot \exp(-\tau \cdot 1) \cdot dz}{\int_{0}^{\cdot} \exp(-\tau \cdot 1) \cdot dz}$$
(I-11)

Au premier ordre on peut donc écrire $\langle \epsilon_{\varphi\psi} \rangle = \epsilon_{\varphi\psi}(\langle z \rangle)$. Ce qui signifie que la valeur moyenne (mesurée) de $\epsilon_{\varphi\psi}$ peut être considérée égale à la valeur de $\epsilon_{\varphi\psi}$ à la profondeur $\langle z \rangle$. Cette formulation est rigoureusement exacte si le gradient de déformation (et donc de contrainte) est constant dans le volume analysé [14]. La valeur exacte de cette profondeur de mesure $\langle z \rangle$ dépend de l et donc de la géométrie du dispositif expérimental et de la pièce. Par exemple, pour un échantillon massif plan, dans le cas d'une géométrie appelée montage ψ , on peut montrer que $\langle z \rangle = \sin\theta.\cos\psi/2\tau$.

I.4.4) Constantes Elastiques Radiocristallographiques et leur détermination <u>expérimentale</u>

Une deuxième source de difficultés vient de ce que la diffraction n'analyse pas la déformation macroscopique mais la déformation des cristallites du volume diffractant. Or, dans un matériau polycristallin, du fait de leur **anisotropie élastique**, l'état mécanique des cristallites est généralement différent de celui du matériau macroscopique. Même si le matériau est macroscopiquement isotrope, les relations contraintes-déformations de ce volume ne pourront plus être exprimées à l'aide des constantes d'élasticité E et v macroscopiques.

Il est possible de calculer les relations entre contraintes et déformations du volume diffractant à partir d'un modèle du comportement de l'agrégat polycristallin. Prenons par exemple le modèle de Kröner-Eshelby couramment employé, où l'on suppose que la déformation d'un cristallite ε^{II} est égale à la somme de la déformation macroscopique ε^{I} et d'une déformation supplémentaire proportionnelle à la déformation macroscopique [15]:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{II}} = \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{I}} + \mathbf{u}_{..}\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{I}} = (\mathbf{I} + \mathbf{u})_{..}\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{I}}$$
(I-12)

Où **I** est le tenseur identité d'ordre 4 et **u** un tenseur d'ordre 4. La déformation mesurée par diffraction est la projection sur la direction $\phi \psi$ de la déformation moyenne des ϵ^{II} des cristallites qui composent le volume diffractant :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \mathbf{n} \cdot \langle \varepsilon^{II} \rangle_{Vd^{\bullet}} \mathbf{n}^{t} = \mathbf{n} \cdot \langle (I + \mathbf{u}) \rangle_{Vd^{\bullet}} \varepsilon^{I} \cdot \mathbf{n}^{t} = \mathbf{n} \cdot \langle (I + \mathbf{u}) \rangle_{Vd^{\bullet}} \mathbf{S} \cdot \sigma^{I} \cdot \mathbf{n}^{t}$$
(I-13)

Où σ^{I} est la contrainte macroscopique, **S** est le tenseur de souplesse du matériau et les crochets représentent l'opération de moyenne sur le volume diffractant. En développant l'expression précédente, on obtient la relation :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2(hkl) \cdot (\sigma_{\phi} - \sigma_{33}) \cdot \sin^2 \psi + \frac{1}{2} S_2(hkl) \cdot \sigma_{33} + S_1(hkl) \cdot Tr(\sigma) + \frac{1}{2} S_2(hkl) \cdot \tau_{\phi} \cdot \sin^2 \psi \quad (I-14)$$

Cette formule qui est à la base de la méthode, ressemble trait pour trait à celle obtenue par la mécanique des milieux continus mais les constantes d'élasticité S_1 et $\frac{1}{2}S_2$ ont été remplacées par les **constantes d'élasticité radiocristallographiques (C.E.R.)** $S_{1(hkl)}$ et $\frac{1}{2}S_{2(hkl)}$ qui dépendent de la famille des plans {hkl}. Ces C.E.R. peuvent être calculées en modélisant le comportement mécanique de l'agrégat polycristallin ou bien être mesurées [16].

Dans le cas des matériaux de symétrie cristalline cubique, les constantes s'expriment en fonction des constantes macroscopiques S_1 et $\frac{1}{2}S_2$ par les équations suivantes :

$$\frac{1}{2} S_2(hkl) = \frac{1}{2} S_2 [1 + 3 (0, 2 - \Gamma(hkl)) \Delta]$$

$$S_1(hkl) = S_1 - \frac{1}{2} S_2 [0, 2 - \Gamma(hkl)] \Delta$$

$$\Gamma(hkl) = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad \text{et} \quad \Delta = \frac{5 (A_{RX} - 1)}{3 + 2 A_{RX}} \quad (I-15)$$

 A_{RX} est un coefficient appelé **coefficient d'anisotropie radiocristallographique** qui exprime l'anisotropie élastique du volume diffractant. A_{RX} aura une valeur numérique intermédiaire entre le coefficient d'anisotropie du monocristal et 1. Par exemple, pour le fer α , $A_{RX} = 1,5$ alors que $A_{monocristal} = 2,4$.

Suivant l'anisotropie du matériau étudié, la différence entre les valeurs macroscopiques et radiocristallographiques sera plus ou moins forte. Ainsi, pour le fer α , on a pour des mesures sur les plans {200}, {211} ou {222} respectivement +25%, -6% et -17% d'écarts sur les valeurs de contraintes obtenues en utilisant les CER à la place des constantes macroscopiques [17]. Pour un alliage d'Aluminium peu anisotrope (élastiquement), pour lequel $A_{RX} = 1,1$ les différences resteront faibles et on pourra utiliser les constantes macroscopiques.

Les constantes d'élasticité du monocristal ne sont pas systématique connues et le calcul ne sera donc pas possible. On peut donc recourir à la détermination expérimentale des CER par DRX en effectuant des essais mécaniques in-situ sous un goniomètre (traction, compression, flexion). Une des méthodes de détermination et d'évaluation utilisées couramment est présentée ci-dessous [18].

Les déformations inter-réticulaires ε_{ψ} sont mesurées par DRX et dans plusieurs directions ψ pour chaque contrainte appliquée connue σ_A . L'expression de ε_{ψ} en fonction de σ_A s'écrit :

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1}{2} S_{2\{hkl\}} (\sigma_A + \sigma_{1R}) \sin^2 \psi + S_{1\{hkl\}} (\sigma_A + \sigma_{1R} + \sigma_{2R})$$
(I-16)

où $\frac{1}{2}S_{2\{hkl\}}$ et $S_{1\{hkl\}}$ sont les CER associées à la famille de plans diffractant {hkl}, σ_{1R} et σ_{2R} sont les contraintes résiduelles dans les directions longitudinale et transversale.

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} S_{2\{hkl\}} (\sigma_A + \sigma_{1R}) \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_3 = S_{1\{hkl\}} (\sigma_A + \sigma_{1R} + \sigma_{2R}) \quad (I-17)$$

Les pentes ε_1 et les ordonnées à l'origine ε_3 des droites ε_{ψ} -sin² ψ en fonction de σ_A sont représentées graphiquement (Figure I-9) et elles permettent de déterminer les valeurs de $1/2S_{2\{hkl\}}$ et $S_{1\{hkl\}}$, soit tg θ = $S_{1\{hkl\}}$, tg β = $1/2S_{2\{hkl\}}$ comme illustré dans la figure I-10.



Figure I-9 : Droites ϵ_{ψ} en fonction de sin² ψ pour différentes valeurs de σ_A



Figure I-10: Droite ε_1 et ε_3 en fonction de σ_A

I.4.5) Détermination de l'état de référence

Pour pouvoir calculer la contrainte σ_{ϕ} dans une direction ϕ ou le tenseur complet des contraintes, il faut pouvoir mesurer des déformations ainsi que nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. Cependant, dans la majorité des cas, on ne connaît pas la position θ_0 des raies de diffraction de l'échantillon non contraint, car on ne dispose que de l'échantillon contraint. Dans le cas d'un état biaxial de contraintes, on peut cependant prendre pour valeur de θ_0 la position de la raie pour $\psi = 0$ que l'on notera θ_{\perp} . On peut écrire, en utilisant la déformation linéarisée en θ :

$$\Theta_{\phi\psi} = -\frac{1}{2}S_2(hkl).tg\Theta_0.sin^2\psi.\sigma_{\phi} - S_1(hkl).tg\Theta_0.Tr(\sigma) + \Theta_0$$
(I-18)

Pour $\psi = 0$ on a :

$$\Theta_{\perp} - \Theta_0 = -S_1(hkl) \cdot tg\Theta_0 \cdot Tr(\sigma)$$
 (I-19)

Si l'on reporte sur un graphe les positions expérimentales des raies de diffraction en fonction de $\sin^2 \psi$ pour différentes valeurs de ψ , on obtient une droite dont la pente m est proportionnelle à σ_{ϕ} . Toutefois, le coefficient de proportionnalité contient encore la valeur de θ_0 que l'on ne connaît pas. Si on utilise l'approximation $tg\theta_0 = tg\theta_{\perp}$, on obtiendra une valeur approchée σ'_{ϕ} de la contrainte dans la direction ϕ [19]. L'erreur commise peut être estimée

$$\frac{\sigma_{\phi}}{\sigma'_{\phi}} = \frac{tg\Theta_{\perp}}{tg\Theta_{0}}$$
(I-20)

par :

En posant $\theta_{\perp} = \theta_q + \delta \theta_0$, on obtient :

$$\frac{\sigma_{\phi}}{\sigma'_{\phi}} = \frac{1 - S_1 \cdot \text{Tr}(\sigma)}{1 + \text{tg}^2 \Theta_0 \cdot S_1 \cdot \text{Tr}(\sigma)}$$
(I-21)

L'erreur commise en effectuant cette approximation dépend donc de la trace du tenseur des contraintes. Généralement, cette trace reste très faible devant le module d'Young du matériau et l'écart entre σ_{ϕ} et σ'_{ϕ} reste raisonnable. Par exemple, dans le cas d'un acier, un écart de 10% est atteint si Tr(σ) > 7000 MPa en valeur absolue. Pour 1000 MPa l'écart est inférieur à 3%.

I.4.6) Limites de la méthode

L'analyse des contraintes résiduelles par DRX peut être qualifiée de standard lorsque le matériau est <u>homogène</u>, <u>macroscopiquement isotrope</u>, composé de <u>grains fins</u> et que la pièce est <u>localement plane</u> et ne présente <u>aucun gradient dans l'épaisseur de mesure</u>.

Ces hypothèses sont vérifiées dans beaucoup de cas rencontrés en pratique, toutefois, lorsqu'une ou plusieurs de ces hypothèses ne sont pas vérifiées, l'analyse reste possible mais demande des adaptations spécifiques qui relèvent encore actuellement du domaine de la recherche. Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, pour obtenir un signal diffracté facilement exploitable, il est préférable de travailler sur des échantillons massifs et présentant

une symétrie cristalline élevée. Si ce n'est pas le cas, des conditions expérimentales adaptées doivent être utilisées. Le but de ce paragraphe est de montrer les cas limites pour signaler leur existence.

Problèmes de taille des grains

Lorsqu'un matériau a subi une fusion ou une recristallisation (cas d'un cordon de soudure, par exemple), la zone à mesurer présente des grains dont la taille peut excéder 100 à 150 μ m. Le volume irradié par les rayons X peut alors ne contenir qu'un faible nombre de grains. Le nombre de cristallites composant le volume sera alors insuffisant pour donner une raie de diffraction de forme régulière. L'opération de localisation des raies dans différentes directions devient alors très difficile et les déformations mesurées présenteront une incertitude très grande (Figure I-11a). Il est cependant possible de résoudre le problème et d'accroître le volume diffractant en augmentant la surface irradiée et/ou en effectuant pendant la mesure des oscillations de l'échantillon selon les angles ϕ et ψ , ce qui augmente le volume diffractant.



Figure I-11: exemple de courbes $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$

Problèmes de gradients de contrainte et/ou de composition

Lorsque la pièce analysée présente de forts gradients sur les quelques micromètres de pénétration des rayons X, la courbe des déformations mesurées en fonction de $\sin^2\psi$ présente une forme parabolique inexplicable par la théorie exposée ci-dessus (figure I-11b). Il devient alors nécessaire d'exprimer la déformation mesurée, non seulement en fonction de la contrainte dans le volume analysé, mais également en fonction de son évolution dans la profondeur. Les travaux de développement théoriques et expérimentaux sont alors nécessaires pour traiter de ces problèmes de gradients.

Problèmes de texture cristallographique

La théorie exposée ci-dessus repose sur l'hypothèse d'isotropie du matériau macroscopique. En présence d'une texture cristallographique cette hypothèse n'est plus vérifiée ce qui se traduit expérimentalement soit par des ondulations de la courbe $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ (voir figure I-11c : courbes en "serpent"), soit par une modification du coefficient de proportionnalité entre la pente et la contrainte. Ces problèmes, qui proviennent de l'**anisotropie élastique** du matériau, peuvent être résolus par une extension de la théorie, prenant en compte la Fonction de Distribution des Orientations (FDO) représentant la texture du matériau. Toutefois, aux effets de l'anisotropie élastique bien maîtrisés, peuvent se superposer ceux de l'**anisotropie plastique**.

Problèmes d'anisotropie plastique

La déformation plastique des matériaux polycristallins s'effectue par glissement ou maclage au sein des grains. Ce processus est fortement anisotrope à l'échelle microscopique et se traduit par des incompatibilités de déformation accommodées par des déformations élastiques locales. Celles-ci sont nulles en moyenne sur l'ensemble du matériau mais, de même que le volume diffractant retient une partie de l'anisotropie élastique des cristallites, il va retenir une partie de ces déformations élastiques issues des incompatibilités de déformation. La déformation élastique d'un cristallite s'écrit :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{II}} = (\mathbf{I} + \mathbf{u}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{I}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{II}}_{\mathrm{incomp.}} \quad (\mathrm{I}\text{-}22)$$

En moyenne sur le volume diffractant :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \mathbf{n} \cdot \langle (\mathbf{I} + \mathbf{u}) \rangle_{\mathrm{Vd}^{\bullet}} \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{\mathrm{I}} \cdot \mathbf{n}^{\mathrm{t}} + \mathbf{n} \cdot \langle \varepsilon_{\mathrm{incomp.}}^{\mathrm{II}} \rangle_{\mathrm{Vd}^{\bullet}} \mathbf{n}^{\mathrm{t}}$$
(I-23)

La déformation mesurée n'est plus proportionnelle à la contrainte macroscopique : il existe un deuxième terme appelé terme d'anisotropie plastique. Dans la majorité des cas, ce terme est négligeable, mais pour des matériaux fortement texturés et fortement déformés plastiquement, il ne l'est plus.

Problèmes de biphasage ou de multiphasage

Lorsqu'on effectue une mesure sur un échantillon biphasé, on analyse généralement qu'une seule phase. La déformation mesurée est donc la déformation élastique de cette phase, liée d'une part à la C.I. macroscopique et d'autre part à l'action des autres phases. La contrainte mesurée par la technique exposée ci-dessus n'est donc pas la contrainte macroscopique mais la contrainte moyenne dans la phase. Si, de plus, les traitements subis par l'échantillon sont fortement anisotropes, on retrouve les problèmes d'anisotropie plastique. Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, il peut arriver que les raies de plusieurs phases se superposent.

Problèmes de géométrie de l'échantillon

De nombreux échantillons analysés en pratique ne sont pas plans mais présentent une géométrie spécifique (cylindrique, sphérique ou torique); parfois, la surface à analyser présente une forte rugosité. Lorsque le rayon de courbure de ces échantillons est de l'ordre de grandeur de la taille de la surface analysée, ou bien la profondeur de pénétration du faisceau est du même ordre de grandeur de la rugosité, on observe des effets optiques ou mécaniques qui vont affecter la validité de la mesure [21]. Ces effets peuvent être modélisés et pris en compte par une analyse spécifique.

Problème des couches minces

On cherche de plus en plus à caractériser l'état mécanique des couches minces allant de quelques nanomètres à quelques micromètres déposées sur un substrat. Outre les problèmes de texture, on peut rencontrer des problèmes expérimentaux tels que le manque d'intensité diffractée, lié au faible volume irradié ou la superposition des raies du substrat et de ceux de la couche analysée. Dans ce cas bien précis, la diffraction à incidence rasante ou pseudo-rasante sera appliquer pour augmenter le volume diffractant [22].

Problèmes liés à la symétrie cristalline du matériau

Les métaux couramment analysés tels que l'acier, les alliages d'Aluminium ou de Titane ont une symétrie cristalline élevée (cubique ou hexagonale), mais de plus en plus de caractérisations sont effectuées sur des matériaux de type céramique présentant des symétries quadratiques, orthorhombiques, rhomboédriques voire même tricliniques. Dans de tels matériaux, les raies de diffraction sont beaucoup plus nombreuses, de faible intensité et peuvent se superposer partiellement et compliquer grandement l'opération de localisation. Par ailleurs, on connaît généralement très mal les constantes d'élasticité des monocristaux de ces matériaux et on doit très souvent se contenter d'utiliser les constantes $\frac{1}{2}S_2$ et S₁ macroscopique, négligeant ainsi l'anisotropie élastique. Par exemple, dans un matériau quadratique, les plans (112) et (121)+(211) ont souvent des distances inter-réticulaires voisines, conduisant à des raies partiellement superposées, alors que leurs constantes d'élasticité diffèrent.

I.4.7) Méthode des directions idéales

Pour les échantillons présentant une forte texture, dans la majorité des directions $\phi \psi$, les raies de diffraction sont de très faibles intensités et la détermination de leur position est très imprécise. L'idée est alors de mesurer les déformations inter-réticulaires sur plusieurs familles des plans cristallins {hkl} favorablement orientés de fortes intensités (directions idéales) et de relier ces déformations aux contraintes sous réserve d'hypothèse telles que

- la texture est de type fibre sans renforcement azimutal ;
- l'état de contrainte est bi-axial et isotrope ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\phi}$), les autres termes étant nuls ;
- les contraintes macroscopiques sont à l'origine des mêmes contraintes dans tous les cristaux quelles que soient leurs orientations (hypothèse de Reuss).

L'hypothèse de contraintes bi-axiales et isotropes permet alors de réaliser l'acquisition selon une direction azimutale ϕ quelconque. Cette technique dite « méthode des directions idéale » initiée par V. Hauk [23] a été appliquée à des dépôts minces texturés de structure cubique par M. Zaouali [18] et se formalise ainsi :

$$\epsilon_{\phi} = (2S_{12} + \frac{1}{2} S_{44} \sin^2 \psi + RS_0) \sigma \qquad (I-24)$$

avec S₀=S₁₁- S₁₂ - $\frac{1}{2} S_{44}$ et R = 1 - [$\beta_{3k}^4 - (\beta_{3k}^4 - \beta_{1k}^2 \beta_{3k3}^2) \sin^2 \psi + \beta_{1k}^2 \beta_{3k3}^2 \sin 2\psi$]

avec β_{ki} les termes composant la matrice de passage du repère de l'échantillon au repère du cristal composant la texture. R est un terme tenant compte de l'anisotropie du matériau. Dans le cas d'une texture d'axe <100> :

$$R = \sin^2 \psi \, d' \circ \dot{u} \, \varepsilon_{\phi} = [2S_{12} + (S_{11} - S_{12}) \sin^2 \psi] \sigma \quad (I-25)$$

Dans le cas d'une texture d'axe <111> :

 $R = 2/3 \sin^2 \psi \ d'ou \ \varepsilon_{\phi} = [2S_{12} + \frac{1}{2} S_{44} \sin^2 \psi + 2/3 S_0]\sigma \qquad (I-26)$

Pour les autres types de textures de fibre, il est nécessaire de calculer le facteur R pour chaque mesure de déformation. Dans le cas d'un matériau isotrope élastiquement (par exemple le Molybdène), le facteur R est peu influencé par les orientations, l'analyse des contraintes macroscopiques à partir des différentes déformations mesurées est tout à fait possible. Par contre, pour un matériau très anisotrope (le Fer α), les écarts à la linéarité deviennent très importants pour une texture autre que <111> ou <100>. La prise en compte de la variation du facteur R est nécessaire pour déterminer la contrainte dès que le rapport S₀/¹/₂ S₄₄ dépasse 0,2 [18].

La méthode des directions idéales offre un moyen d'accès aux contraintes dans les matériaux fortement texturés en réduisant l'influence de l'anisotropie de déformation plastique. Cette méthode est particulièrement intéressante pour les matériaux à faible anisotropie car elle permet de retrouver en quelque sorte une relation linéaire en ε_{ϕ} -sin² ψ .

I.5) Analyse de contraintes internes microscopiques par DRX

Comme indiqué dans le paragraphe I.3.3, l'analyse de l'élargissement de raies de diffraction peut nous renseigner sur l'évolution microstructurale et sur les contraintes internes microscopiques associées.

I.5.1) Définition d'une largeur de raie

Dans le cas général, le balayage θ -2 θ d'un matériau polycristallin est sensible aux variations de la distance inter-réticulaire. L'intensité diffractée peut être alors représentée en fonction de la position angulaire du détecteur 2 θ par une série discrète de points (figure I-12). Le bruit de fond représenté par une droite sur la Figure I-12 est dû principalement à la diffraction du rayonnement blanc, à la fluorescence X émise par l'échantillon, à la diffusion incohérente et aux rayons diffusés issus des autres éléments du montage (diffusion des systèmes optiques, des supports de l'échantillon, de l'air, etc.).



Figure I-12 : Représentation de la raie de diffraction dans l'espace $(\theta$ -2 θ)

Afin de quantifier l'élargissement de la raie de diffraction, deux grandeurs sont communément utilisées : FWHM (Full Width Half Maximum) et largeur intégrale. FWHM est déterminée par la largeur en degré du segment qui intercepte le profil à la moitié de la hauteur nette après soustraction du bruit de fond. La largeur intégrale a été introduite par Laue [24] et représente la surface sous la courbe décrite par la raie pondérée par la hauteur nette. Elle est définie par la relation suivante :

$$LI = \frac{\sum_{i=1}^{n} I(2\theta_i) \cdot \Delta 2\theta}{I(2\theta_{Max})}$$
(I-26)

Où I($2\theta_i$) est l'intensité au point de mesure, n le nombre de points analysés et $\Delta 2\theta$ le pas d'acquisition. L'unité utilisée de largeur est le ° en 2θ (degré) ou le μm^{-1} selon qu'on l'exprime dans le réseau direct ou réciproque.

Il est fréquent d'avoir recours à des méthodes numériques ou mathématiques pour améliorer et stabiliser la détermination de la largeur de raie qui dépend de la qualité de la raie expérimentale. Les méthodes numériques les plus utilisées sont celles du polynôme glissant de Golay et Stavisky et du développement en série de Fourier qui permettent de lisser la raie expérimentale sans faire d'hypothèses sur sa forme. Les méthodes mathématiques consistent à ajuster la raie expérimentale par une fonction analytique connue. Si la raie est définie par une fonction mathématique, la somme dans la relation définissant la largeur intégrale se transforme en intégrale.

I.5.2) Elargissement des raies de diffraction

Parmi les différentes causes de l'élargissement des raies (tableau I-2), l'élargissement instrumental dépend de la géométrie du faisceau incident, de la forme des fentes de réception

et de la fonction spectrale de la source. Pour toute analyse fine de l'élargissement de raie, il est nécessaire de corriger cet effet. La fonction instrumentale est relativement difficile à décrire de manière théorique. La méthode la plus rigoureuse est d'utiliser une poudre ou un étalon très bien recristallisé, de petite taille de grains. Dans ce cas l'élargissement dû au matériau est négligeable et la raie observée sur la poudre peut être assimilée à la composante instrumentale.

A ce jour, il n'y a pas encore de méthode pour séparer l'élargissement de raie dû à la distribution de composition chimique liée à la ségrégation.

Dans les matériaux polycristallins déformés, l'élargissement des raies de diffraction uniquement dû à des interactions des rayons X avec le volume du matériau considéré peut être relié à des paramètres microstructuraux de différentes natures : *taille des cristaux*, *désorientations des cristaux*, *déformations du réseau cristallin (microcontraintes), densité ou distribution de dislocations, précipitation, multiphasage*. Depuis de nombreuses années, les chercheurs ont essayé d'établir des modèles qui permettraient de séparer et de quantifier les différents paramètres microstructuraux responsables de l'élargissement total.

I.5.3) Analyse de l'élargissement des raies de diffraction

L'analyse de l'élargissement des raies de diffraction dû au matériau (taille moyenne des domaines cohérents et leur distorsion élastique moyenne) suppose que la composante instrumentale soit parfaitement définie.

Différentes études ont été menées pour expliquer le phénomène d'élargissement. P. Sherrer fut le premier en 1926 à interpréter l'élargissement des raies de diffraction comme uniquement dû à la taille des cristaux [25]. En 1949, F. Bertaut propose de décrire le matériau comme un ensemble de **D**omaines **C**ohérents de **D**iffraction (DCD) [26]. Il montre alors que la tangente au profil (A_n^{S} , n) dans l'espace de Fourier coupe l'axe des abscisses en la valeur moyenne des DCD et que la dérivée seconde du profil dans ce même espace représente la distribution des DCD. La méthode de P. Scherrer ainsi que la théorie de F. Bertaut ont été souvent vérifiées sur des matériaux bien recristallisés dont la taille des cristaux ne dépassait pas quelques dizaines de nanomètres.

Le DCD introduit par F. Bertaut définit une partie du cristal dans laquelle la distance interréticulaire est constante dans la direction du vecteur de diffraction " \vec{q} ". Cette notion est

complexe parce qu'un DCD peut avoir des dimensions différentes suivant la direction de "q". Si on prend l'exemple d'une dislocation coin (figure I-13), on observe que le cristal déformé ne présente pas la même perturbation cristalline suivant les directions des vecteurs \vec{q}_1 , \vec{q}_2 et \vec{q}_3 . Du point de vue de la diffraction, cela se traduit par des longueurs de cohérence différentes suivant la direction de "q". La longueur de cohérence définit une longueur du cristal au travers de laquelle la distance interréticulaire est constante. Par ailleurs, il a été montré théoriquement par M. Wilkens (I. Groma) [27] que l'élargissement des raies de diffraction dans le cas de cristaux contenant uniquement des dislocations coins ou vis était modulé par un facteur géométrique qui dépend de la direction de "q" (contraste cristallin). Un DCD a un sens uniquement en terme de diffraction et il est différent d'un monocristal parfait au sens cristallographique.



Figure I-13 : Notion de taille de DCD à travers l'exemple d'une dislocation coin

Dans le cas des matériaux écrouis, l'élargissement est plus complexe et ne peut pas être limité à la taille des cristaux. La raie de diffraction du polycristal est alors une somme de raies propres à chaque grain et légèrement décalées l'une par rapport à l'autre dans l'espace θ -2 θ . L'élargissement dans ce cas serait essentiellement dû aux microcontraintes (taille moyenne et distorsion des DCD). A ces variations purement élastiques de la contrainte, se superposent les effets liés à la densité de dislocations qui vient perturber le réseau cristallin et créer localement des champs de déformation. Dans le cas général, ces trois contributions se superposent. Afin de les dissocier, de nombreux modèles ont été proposés :

 Le modèle de Williamson et Hall [28] considère que l'élargissement de la raie dans l'espace direct est la somme d'un terme associé à la taille des cristaux (∞1/cosθ) et d'un terme associé à la contrainte ($\propto 1/\tan\theta$). Ce modèle simple nécessite deux ordres de diffraction et reste difficile à interpréter dans le cas de cristaux anisotropes.

- Le modèle le plus utilisé encore aujourd'hui est celui de B.E. Warren et B.L. Averbach [29] qui nécessite au moins deux ordres de diffraction et l'utilisation de l'espace de Fourier. Il considère les DCD comme un ensemble de colonnes de longueurs différentes soumises à leur distorsion propre. Il permet d'obtenir la taille moyenne des colonnes L et leur distorsion quadratique moyenne <ε²(L)>. Actuellement, il existe différentes variantes améliorées du modèle de Warren-Averbach. Le modèle qui prend en compte le plus d'éléments microstructuraux est celui de P. Klimanek (nature des phases, l'inhomogénéité des structures des cristaux et la distribution des cristaux) [30].
- Une autre cause d'élargissement des raies de diffraction est directement reliée à la distribution des défauts cristallins et en particulier des dislocations. T. Ungar et al. [31] et V. Ji et al. [32] ont montré expérimentalement dans le cas d'un arrangement cellulaire des dislocations que la raie observée pouvait être la combinaison d'un profil associé aux parois de dislocations (partie du matériau très contrainte) et d'un profil décalé associé à l'intérieur des cellules (moins contraintes).
- L'élargissement des raies de diffraction peut être également relié à la présence de phases cristallographiques de natures différentes. Si la nature cristallographique et les paramètres de maille des différentes phases sont très proches, alors les raies de diffraction respectives se chevauchent dans l'espace θ-2θ. Il en résulte une raie unique élargie.

Nous avons présenté au travers de ces quelques exemples les différents aspects de l'élargissement des raies de diffraction dans l'espace de mesure θ -2 θ . La largeur de raie est une source d'informations microstructurales considérable mais la séparation et la quantification des paramètres responsables de l'élargissement est très délicate. Les différents modèles proposés aujourd'hui sont souvent basés sur des hypothèses physiques fortes (nature et distribution des défauts). La littérature montre que les résultats sont souvent controversés suivant le modèle et la procédure de dépouillement choisis. Dans le cas de matériaux polycristallins industriels [3], l'élargissement des raies résulte d'une combinaison complexe de tous les facteurs cités ci-dessus. Si la densité de dislocations augmente, alors la taille des DCD diminue : ces deux facteurs contribuent à l'élargissement de la raie et pourtant ils sont

couplés. Bien que beaucoup de travaux et d'efforts aient déjà été réalisés sur la compréhension de l'élargissement de raie, il est indispensable d'associer aux résultats donnés par les différents modèles d'interprétation de la largeur de raie, des expériences métallurgiques fines et précises (MET).

Suite aux difficultés de la quantification des différentes contributions de l'élargissement des raies, nous limiterons dans notre étude l'interprétation de la largeur de raie à la quantification de l'écrouissage macroscopique du matériau lorsque celui-ci a été déformé mécaniquement (usinage, polissage mécanique, laminage, etc...), et / ou l'état microstructural du matériau à la suite de traitements thermiques (il évolue dans ce cas de manière similaire à la microdureté). L'écrouissage ainsi défini regroupe les effets d'élargissement dus à la taille des DCD, ceux dus à la densité de dislocations et ceux dus aux microcontraintes. Les valeurs absolues des largeurs dépendent de l'appareillage utilisé et leurs valeurs relatives ne peuvent être comparées qu'entre des séries de mesure réalisées dans les mêmes conditions.

I.6) Synthèse du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté de façon brève les différents aspects des C.I. et leur détermination expérimentale développés depuis une dizaine d'année au sein du LM3-ENSAM et dans des autres laboratoires européens. Les principes d'analyse résumés s'appliquent surtout dans des matériaux isotropes, homogènes et de petite taille des grains :

- les trois ordres des C.I. observées selon l'échelle d'observation ;
- le principe de la diffraction des rayons X et les appareils de DRX ;
- les différents aspects physiques liés à une raie de DRX ;
- la loi des $\sin^2 \psi$ et l'analyse des <u>contraintes internes macroscopiques</u> ;
- les limites de la méthode d'analyse ;
- les différentes méthodes d'analyse des <u>contraintes internes microscopiques</u> par l'analyse de l'élargissement et de la forme des raies de DRX.

Deux méthodes expérimentales spécifiques ont également été présentées. L'une permet la détermination des constantes élastiques radiocristallogrpahiques, l'autre est la méthode dite des « directions idéales » utilisée pour déterminer la C.I. macroscopique dans le cas des matériaux très texturés. Ces deux techniques expérimentales sont présentées de façon détaillées car elles vont être utilisées dans le chapitre II.
Par contre, les aspects technologiques des mesures, de la mise en œuvre de la méthode et les méthodes de dépouillements numériques ne sont pas abordés dans ce manuscrit car il n'existe pas de protocole expérimental uniquee pour tous les matériaux et pour tous les cas de figures. Il existe cependant une norme expérimentale française d'analyse des C.I. macroscopiques par DRX pour des analyses « types » [33]. Pourtant l'application de la norme est souvent inappropriée car nous cherchons, dans ces travaux scientifiques, à analyser l'hétérogénéité des C.I. dans des matériaux anisotropes. Ce sont donc des études où la norme ne peut pas être appliquée.

Pour analyser les C.I. dans des matériaux hétérogènes, selon les informations recherchées (microstructure, texture, contrainte macroscopique, contrainte microscopique etc...), il est nécessaire de s'adapter et de mettre au point l'analyse afin d'obtenir l'information recherchée en fonction du type de matériau, de la géométrie des échantillons, des procédés de préparation, de la possibilité technologique à disposition du point de vue DRX (source de rayonnement, système optique primaire et secondaire, système de détection, spécificité des appareils). Tous les travaux présentés par la suite entrent dans ce cadre, en effet, chaque étude demande une mise eu œuvre propre, un protocole particulier et un traitement numérique adapté permettant l'application de la méthode d'analyse par DRX.

I.7) Références bibliographiques

- G. Maeder, J.L. Lebrun & J.M. Sprauel, Chapitre 4, <u>« Physique et Mécanique de la Mise en Forme des Métaux »</u>, Ecole d'Eté d'Oléron, ed. F. Moussy et P. Franciosi, Presse du CNRS (1990), p. 135
- [2] M. François, J.M. Sprauel, C.F. Déhan, M.R. James, F. convert, J. Lu, J.L. Lebrun, N. (V.) Ji, R.W. Hendricks, Chapitre 5: <u>« Handbook of Measurement of Residual Stresses »</u>, ed. Jian Lu, The Fairmont Press Inc. (Lilburn, USA 1996) p. 71
- [3] N. (V.) Ji, « Application de l'analyse des profils de raies de DRX pour caractériser l'état microstructural et mécanique des matériaux métalliques », <u>Thèse de doctorat</u>, ENSAM Paris (1989)
- [4] J.M. Sprauel, « Etude par DRX des facteurs mécaniques influençant la corrosion sous contraintes d'acier inoxydables », <u>Thèse ès Sciences</u>, Université Paris VI (1988)
- [5] P. Gourbesville, « caractérisation par DRX de la microstructure d'alliages à base de Nickel et à base de Titane forgés et traités : prévision des propriétés mécaniques », <u>Thèse de doctorat</u>, ENSAM Paris (2000)
- [6] C.S. Barrett, Structure des métaux, Dunod, Paris (1957) 397
- [7] M. Von. Laue, <u>Reproduction des articles originaux de M.Von.Laue et ses collaborateurs</u> dans : Die Naturwissenshaften, 16 (1952) 361
- [8] W.L. Bragg, Macmillan, New York, 1 (1934) 18

- [9] R. Delhez, H. De Keijser & E.J. Mittemeijer, Fresenius Z. Anal. Chem., (1982) p.312
- [10] V. Hauk & Ch. Genzel, <u>Structural and Residual Stress Analysis by Non destructive Methods</u>, Elsevier, (1997) p.435
- [11] I.C. Noyan & J.B. Cohen, <u>Residual Stress</u> <u>Measurement by diffraction and interpretation</u>, Springer Verlag, New York (1987)
- [12] J.M. Sprauel & L. Castex, Proc. 1st Eur. Powder Diffraction Int. Conf. (EPDIC1), München (14-16 March 1991)
- [13] E. Macherauch, H. Wohlfahrt & U. Wolfstieg, HTM, 23 (1973) 201
- [14] G. Maeder, Chemica Scripta, 26A (1986) 23.
- [15] M. Berveiller, J. Krier & H. Ruppersberg, Proc. of ICOTOM9, Avignon (1990)
- [16] V. Hauk & P. Stuitje, "Eigenspannung:Enstehung, Messung, Bewertung", DGM (1983) 59
- [17] H. Dölle &V. Hauk, <u>HTM</u>, 31 (1976) 165.
- [18] M. Zaouali, Caractérisation par DRX de l'état mécanique et microstructural des couches minces métalliques et céamiques obtenues par PVD et Plasma, <u>Thèse de Doctorat</u>, ENSAM Paris (1990)
- [19] J.M. Sprauel, M. Barral, S. Torbaty, Adv. in X-ray Anal., 29 (1983) 217.
- [20] H. Dölle & V. Hauk, <u>HTM</u>, 34 (1979) 272.
- [21] A. Li, V. Ji, J.L. Lebrun & G. Inglebert, Exp. Tech., March/April (1995) 9
- [22] J. Peng, V. Ji, W. Seiler, A. Levesque, A. Bouteville & C. Braham, Proc. ATEM'03, Nagoya Japan (Sep. 10-12, 2003)
- [23] V. Hauk, W.K. Krug, R. Oudelhoven & L. Pintschovius, Z. Metallkde, 79 (1988) 159
- [24] M. Von. Laue, Z. Kristallogr., 64 (1926) 115
- [25] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, 26 (1926) 98
- [26] F. Bertaut, C.R. Acad. Sci. Paris, 228 (1949) 187
- [27] I. Groma, <u>Physical review</u>, 57 (1998) 7535
- [28] G.K. Williamson & W.H. Hall, Acta. Met., I (1953) 22
- [29] B.E. Warren & B.L. Averbach, J. Appl. Phys., 21 (1950) 595
- [30] P. Klimanek, Mat. Sci. Forum, 1119 (1994)157
- [31] T. Ungar, H. Mrghrabi, D. Ronnpagel & M. Wilkens, Acta Met., 32 (1984) 333
- [32] N (V.) Ji, J.L. Lebrun, B. Marty, M. Bessière & B. Chenal, J. Mat. Sci. Letters, 14 (1995) 674
- [33] Norme AFNOR, n°XP-A-09-285 (mai 1999)

Chapitre II : étude de l'état mécanique des matériaux hétérogènes par diffraction des rayons X

Pour un matériau hétérogène tel un alliage bi-phasé ou un matériau composite, la méthode d'analyse des contraintes par diffraction des rayons X (DRX) est particulièrement adaptée pour étudier l'état mécanique résiduel en relation avec la microstructure et les propriétés d'utilisation [1,2]. Grâce à la sélectivité des faisceaux de diffraction, on peut analyser :

- la structure cristalline de chaque constituant ;
- les caractéristiques élastiques des phases (module d'Young, coefficient de Poisson)
 par un essai mécanique in-situ sous un goniomètre dans le domaine élastique ;
- la déformation et les contraintes internes des phases (à l'échelle mésoscopique) générées par les différents procédés d'élaboration et de traitement ;
- la loi de comportement dans le domaine élasto-plastique de chaque constituant par un essai mécanique in-situ sous un goniomètre.

Dans un matériau bi-phasé ou multi-phasé, les contraintes d'ordre II analysées par DRX correspondent aux contraintes de chacune des phases ; les contraintes d'ordre III obtenues sont à l'échelle des grains de chacune des phases [3].

Dans ce chapitre, nous allons étudier deux matériaux en appliquant la méthode d'analyse des contraintes par DRX : un alliage intermétallique bi-phasé à base de Ti-Al et un matériau composite « modèle » à matrice céramique.

Pour l'alliage intermétallique bi-phasé en base de Ti-Al, la DRX a été utilisée pour

- connaître la proportion volumique des phases pour plusieurs microstructures duplexes;
- caractériser des constantes d'élasticité radiocristallographique de chaque phase ;
- déterminer le niveau de contraintes internes (C.I.) de chaque phase pour différentes microstructures duplexes et leur influence sur les propriétés mécaniques ;
- obtenir la loi de comportement des phases et les utiliser pour prévoir la loi de comportement global par modélisation micromécanique.

Pour un matériau composite à matrice céramique (CMC), l'utilisation de la méthode de DRX a permis d'étudier l'évolution de la texture et du niveau des C.I. d'origine thermique de chaque composant en fonction de différents procédés de préparation du matériau.

II.1) Etude des propriétés mécaniques par DRX d'un intermétallique duplex à base de <u>Ti-Al</u>

Grâce à sa faible densité (moins de 4g/cm³), sa haute résistance ($\sigma_{0,2\%}$ =450 à 700MPa), sa haute limite au fluage et sa résistance à l'oxydation jusqu'à plus de 1000°C, l'alliage intermétallique à base de Ti-Al est extrêmement prometteur pour des applications à haute température, surtout avec le développement récent des alliages bi-phasés (phase durcissante α_2 Ti3Al et matrice γ TiAl) qui concilient résistance et ductilité [4,5].

En raison de la très grande différence de structure cristallographique, des deux phases présentes dans un alliage bi-phasé (γ possède une structure tétragonale à face centrée de type L1₀ et α_2 est hexagonale de type D0₁₉) (figure II.1), les incompatibilités de déformation liées aux procédés d'élaboration ou de traitements peuvent générer des contraintes internes [6].

Il est nécessaire de connaître le niveau de ces C.I. et leurs influences sur les propriétés mécaniques [7]. L'obtention des données originales, telles que constantes d'élasticité relatives à la phase et loi de comportement de chaque phase, est très intéressante pour identifier le ou les paramètre(s) qui contrôlent les différents mécanismes de déformation et d'endommagement ou pour alimenter les modèles de prévisions de comportement.



Figure II.1 : Structures cristallographiques de TiAl- γ (a) et Ti₃Al- α_2 (b)

II.1.1) Matériau étudié

Un alliage Ti-48Al-2Cr-2Nb (at.%) moulé, élaboré par la technique de fusion à électrode consommable a été utilisé pour la présente étude. Pour affiner la microstructure duplexe (grains γ et grains lamellaires) et faire varier la fraction volumique des grains lamellaires (FVGL), nous avons appliqué [7] :

- doubles traitements thermomécaniques (compression isostatique à 1150°C et forgeage isotherme à 1150°C avec 67% du taux de réduction et d'une vitesse de déformation de 10x10⁻³s⁻¹);
- et doubles traitements thermiques (une mise en solution dans le domaine γ+α suivi soit par un vieillissement direct donnant lieu à une faible fraction volumique de α₂ soit par un vieillissement indirect conduisant à une microstructure avec des lamelles et des particules α₂ très fines).

La vitesse de refroidissement est constante pour maintenir l'espacement interlamellaire stable. 6 microstructures types obtenues sont présentées dans la figure II.2.



Fig. II. 2.(d) FVGL: ~65%

Fig.II.2.(e) FVGL: ~85%

Fig.II. 2.(f) FVGL: ~95%

Figure II.2: Microstructures des échantillons avec différentes fractions volumiques des grains lamellaires (FVGL)

La FVGL des différents échantillons a été évaluée par un système d'analyse d'image sur au moins 2 échantillons par microstructure. La fraction volumique de la phase α_2 a été obtenue par l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de chaque microstructure (tableau II.1). La précision de dosage de la phase α_2 par DRX est de l'ordre de 1% en volume. Un exemple de diagramme de diffraction est montré dans la figure II.3.

Des essais mécaniques ont été réalisés sur une machine MTS à la température ambiante pour déterminer la limite d'élasticité ($\sigma_{0,2\%}$), la résistance maximale (σ_M) et l'allongement (A%) des différents échantillons. La vitesse de déformation est de 10^{-4} s⁻¹. La ténacité de chaque microstructure a été obtenue selon la norme américaine ASTM E1304-89 en utilisant des éprouvettes « Chevron-Notch » [8] . Les résultats des propriétés mécaniques macroscopiques présentées dans le tableau II.1 sont les moyennes de 5 essais. On peut noter que l'évolution de la résistance n'est pas monotone : le maximum de la résistance se situe à environ 55% de la fraction volumique des grains lamellaires (FVGL) ; tandis que la ductilité diminue de façon monotone en fonction de la FVGL.



Figure II.3 : Diagramme de DRX pour les échantillons avec différentes FVGL

Chapitre II : étude de l'état mécanique des matériaux hétérogènes par diffraction des rayons X

échantillon	FVGL	Fraction volumique	σ _{0,2%}	$\sigma_{\rm M}$	А	Ténacité
	(%)	de phase α_2 (%)	(MPa)	(MPa)	(%)	$(MPa.M^{-1/2})$
а	~25	5,2	526	635	2,5	14,1
b	~40	5,9	565	660	2,3	16,6
с	~55	6,4	602	745	2,2	20,2
d	~65	7,4	570	712	1,8	21,6
e	~85	8,7	520	625	1,6	24,7
f	~95	9	485	592	1,2	28,8
précision	< 5	< 0,5	< 10	< 10	< 0,2	< 0,5

Table II.1 Caractéristiques des 6 échantillons étudiés à 20°C

II.1.2) Détermination des CER dans chacune des phases

La connaissance des constantes d'élasticité radiocristallographiques (CER) est absolument nécessaire pour transformer les déformations élastiques mesurées en valeur de contrainte interne [2]. Nous avons choisi de déterminer expérimentalement les CER de chacune des phases de l'alliage intermétallique Ti-Al car les constantes d'élasticité monocristallines des phases γ et α_2 qui permettent d'évaluer les CER polycristallines avec les modèles de passage micro-macro (Voigt, Reuss, etc...), n'existent pas dans la bibliographie [9].

Les CER ont été déterminées par essai de traction in-situ sous un goniomètre (figure II.4). Pour chaque chargement extérieur, la déformation inter-réticulaires de la phase étudiée a été mesurée par la DRX ; tandis que la contrainte macroscopique imposée a été évaluée à partir des mesures d'un capteur de force fixé sur le montage de traction et de la section de l'éprouvette utilisée. L'utilisation d'un modèle micromécanique et d'informations microstructurales nous permet de déterminer, à partir de la contrainte globale, la contrainte appliquée dans chacune des phases [7,10]. Les détails du modèle et du calcul seront précisés dans le chapitre II.1.5. Les CER sont alors évaluées en tenant compte de la déformation mesurée par DRX et de la contrainte élastique de la phase déterminée par modélisation.

Les conditions de diffraction de la phase γ sont les suivantes : l'anticathode de Titane (λ =0,275 nm), la famille de plans {202}_{γ} (2 θ ≈149°), l'utilisation de 15 angles ψ avec un goniomètre 3 cercles et un détecteur à localisation linéaire, le temps d'acquisition est de

l'ordre de 90 secondes par pic. 4 microstructures ont été étudiées : 25%, 40%, 65% et 85% de FVGL.

Pour la phase α_2 , nous avons utilisé un goniomètre « haute résolution » de 4-cercles avec l'anticathode de Cu-K_{α} (λ = 0,154 nm), la famille de plans {403} (20 \approx 106°) et un détecteur solide (Ge). 2 microstructures ont été étudiées : 65% et 85% de FVGL.

Les résultats expérimentaux de CER relatives à la famille de plans sont présentés dans le tableau II.2. Pour la phase γ , les valeurs de S_{1{hkl}} et 1/2S_{2{hkl}} sont la moyenne des 4 échantillons étudiés (25%, 40%, 65% et 85% de FVGL), pour la phase α_2 , les S_{1{hkl} et 1/2S_{2{hkl} sont moyennées sur les deux microstructures analysées. Avec le modèle Reuss, nous avons pu estimer le module d'Young et le coefficient de Poisson des plans correspondants [7].



Figure II.4 : Taille des éprouvettes de traction utilisées sous un goniomètre (en mm)

CER	$S_{1{hkl}} (MPa^{-1})$	$1/2S_{2\{hkl\}} (MPa^{-1})$	$E_{\{hkl\}}(GPa)$	$v_{\{hkl\}}$
202 _y	$-(1,30\pm0,10)\times10^{-6}$	$(7,70\pm0,60)\times10^{-6}$	156	0,21
403 _{α2}	$-(1,59\pm0,10)\times10^{-6}$	$(9,97\pm0,75)\times10^{-6}$	120	0,20

Table II.2 CER moyennes mesurées avec des essais de traction in-situ sous un goniomètre

Les modules d'élasticité microscopiques ($E_{\{hkl\}}$ et $v_{\{hkl\}}$) déterminés dans notre étude (tableau II-2) sont différents de ceux obtenus par des essais mécaniques macroscopiques (175GPa < E < 185GPa) et dans la bibliographie ($E_{\gamma} = 176$ GPa et $E_{\alpha 2} = 110$ à 145 GPa) [11,12]. Cette différence est liée surtout aux effets d'anisotropie élastique du matériau analysé : les CER microscopiques mesurées sont fonction de la famille de plans étudiée. L'utilisation d'un modèle de passage mécanique pour évaluer les modules d'élasticité des plans devrait passer par des hypothèses préalables (y compris pour le facteur d'anisotropie élastique); la valeur déterminée expérimentalement peut être différente de la valeur macroscopique.

La figure II.5 montre la variation du module d'Young obtenu par essais mécaniques (macroscopique et global) et par analyse DRX (phase γ) en fonction des 4 différentes microstructures, bien que la composition chimique de l'alliage soit identique.

Généralement, pour un alliage ayant une composition bien donnée, les modules macroscopiques ne sont pas sensibles au changement de la microstructure ; mais les modules microscopiques le sont. C'est parce que les modules microscopiques sont fonction des plans cristallographiques, et liés à la localisation de contraintes locales qu'ils sont sensibles au changement de microstructure. Les CER sont donc différentes des constantes macroscopiques et on ne peut pas utiliser ces dernières pour mesurer le comportement des phases par DRX. La détermination expérimentale des CER est donc indispensable.

Par contre, cette variation des CER avec la microstructure n'est pas très importante. Dans les études suivantes de la détermination des contraintes internes, nous nous contenterons d'une valeur moyenne des CER, ce qui induit certaines erreurs expérimentales qui resteront dans un cadre acceptable.



Figure II.5 Module d'Young obtenu par essais mécaniques (macroscopique global) et par analyse DRX (phase γ) en fonction de la FVGL

II.1.3) Analyse des contraintes internes dans chacune des phases

Les contraintes internes (C.I.) de chacune des phases ont été analysées par la méthode classique des $Sin^2\psi$ en utilisant la méthode de DRX. Les échantillons analysés sont polis électrolytiquement en surface de 0,15 mm pour éliminer l'effet d'usinage. Les conditions expérimentales de DRX sont identiques à celles utilisées pour déterminer les CER.

En utilisant des CER déterminées (tableau II.2), les C.I. des différentes microstructures duplexes sont obtenues (Figure II.6).

Dans la présente étude, σ_{33} pour chacune des phases n'a pas pu être analysée car il nous manque les paramètres de maille sans contrainte de la microstructure étudiée. L'évolution relative des C.I. est significative mais des précautions doivent être prises concernant leurs valeurs absolues. On peut constater que les C.I. de chacune des phases augmentent en fonction de la FVGL et ceci peut être expliqué par l'augmentation de la capacité d'écrouissage. Ces C.I. sont dues : d'une part à l'incompatibilité de déformation à l'interface des lamelles et aux joints de grains, d'autre part à la localisation des champs de contraintes qui augmentent en fonction de l'hétérogénéité de la microstructure [13,14,15].



Fig. II.6: Evolution des contraintes internes $(\sigma_{\phi}-\sigma_3)$ de chacune des phases en fonction de la microstructure analysée

On note également que les C.I. de la phase α_2 sont en traction et celles de la phase γ sont en compression. Ce genre de distribution peut influencer fortement les propriétés mécaniques de l'alliage.

II.1.4) Influences des contraintes internes sur les propriétés mécaniques

En analysant l'évolution des contraintes internes des phases γ et α_2 et de l'allongement (A%) en fonction de la fraction volumique des grains lamellaires (FVGL), il nous semble que les valeurs absolues des C.I. en volume et l'allongement évoluent de façon opposée en fonction de la FVGL : avec l'augmentation de la FVGL, le niveau des C.I. dans chacune des phases augmente tandis que l'allongement diminue (Figure II.7).



Fig.II.7 (a) C.I. de la phase α_2 et allongement en fonction de la FVGL







Fig.II.7 (b) C.I. de la phase γ et allongement en fonction de la FVGL



Fig.II.8 (b) C.I. de la phase γ et ténacité en fonction de la FVGL

On peut constater dans la figure II.2 qu'avec l'augmentation de la FVGL, la taille moyenne des grains de la microstructure augmente ainsi que la fraction de la phase α_2 . Par

conséquent, l'incompatibilité de déformation entre les deux phases devient plus importante, la ductilité de l'alliage baisse et le niveau de C.I. augmente [17].

En comparant les résultats des C.I. de chacune des phases et de la ténacité en fonction de la FVGL, on peut constater qu'avec l'augmentation de la FVGL, les C.I. et la ténacité de l'alliage augmentent en même temps (Figure II.8).

L'augmentation de la ténacité peut être attribuée essentiellement à l'effet des ligaments de cisaillement qui résulte de la déflexion des fissures et de la formation de microfissures non-coplanaires aux pointes de fissures [18]. La formation des ligaments de cisaillement est plus fréquente dans des matériaux possédant des systèmes de glissements planaires que dans des alliages avec des glissements homogènes [19]. Dans ce genre de matériaux, l'incompatibilité de déformation est généralement plus importante, les C.I. deviennent plus importantes. Avec une microstructure plus fine, si la rupture est isotrope, la rupture des ligaments de cisaillement ne va pas causer la dissipation plastique en pointe de fissure, la ténacité ne sera donc pas très importante. Par contre, dans le cas d'un alliage à base de Ti-Al avec une microstructure duplexe, les systèmes de glissement sont fortement planaires, la déformation est anisotrope et localisée ; les fissures tendent à se propager de façon coplanaire ce qui favorise la formation des ligaments de cisaillement.

II.1.5) Détermination des lois de comportement locales par DRX

Une fois que l'on dispose des CER de chaque phase, on est capable d'évaluer les contraintes à l'échelle de chaque phase avec la méthode de DRX sous une déformation macroscopique donnée. Par conséquent, on obtiendra les lois de comportement local relatives à la phase. Ceci est un avantage considérable pour étudier les propriétés mécaniques locales dans le cas d'un matériau hétérogène tel qu'un alliage bi-phasé.

Les contraintes de chacune des phases ont été analysées par la méthode classique des $Sin^2\psi$ en utilisant la diffraction des rayons X. Les échantillons d'analyse sont de même origine et de même préparation que pour la détermination des CER. Le même montage de traction monotone a été utilisé pour permettre le chargement pas à pas de l'éprouvette à étudier sous un goniomètre.

En utilisant les conditions identiques de DRX pour les CER et pour les C.I., les contraintes locales dans chacune des phases ont été obtenues dans la direction de traction.

La déformation globale a été mesurée à l'aide de deux jauges de déformation collées en surface de chaque éprouvettes. Les figures II.9 et II.10 présentent les lois de comportement locales mesurées en fonction de la déformation globale pour deux microstructures duplexes (60% et 85% de FVGL). Rappelons que les modules mesurés par DRX sont relatifs à une direction cristallographique donnée, ils sont souvent anisotropes élastiquement. Pour des raisons expérimentales, 2 éprouvettes de traction par microstructure ont été utilisées ; chaque éprouvette permet de déterminer la courbe de sollicitation d'une phase. Selon les lois de comportement des phases analysées par DRX, on peut constater que :

- dans la microstructure initiale, les contraintes internes dans les deux phases ne sont pas nulles ; les C.I. dans la phase α_2 sont en traction tandis que celles dans la phase γ sont en compression ;
- avec l'augmentation de la déformation, les contraintes augmentent dans les deux phases et elles sont plus importantes dans la phase α_2 que dans la phase γ ;
- dans le domaine élastique, le module d'élasticité de la phase γ (de l'ordre de 155 GPa) est plus important que celui de la phase α_2 (de l'ordre 125 GPa).

Les courbes de traction monotone macroscopique ont été obtenues à la température ambiante avec des essais macroscopiques effectués sur une machine MTS. En comparaison avec des courbes de mesure par DRX (Fig.II.9 et II.10), on peut noter qu'entre les deux microstructures étudiées, la limite d'élasticité macroscopique est différente: $\sigma_{0,2\%} \approx 570$ MPa avec 60% de FVGL, tandis que $\sigma_{0,2\%} \approx 520$ MPa avec 85% de FVGL. Le module d'élasticité est de l'ordre de 175 GPa, ce qui est bien supérieur aux valeurs obtenues par la méthode de DRX pour chacune des phases étudiées.



Fig. II.9: Lois de comportements obtenues par DRX, par traction macroscopique et par modélisation micromécanique pour l'éprouvette avec 60% de la FVGL.



Fig. II.10: Lois de comportements obtenues par DRX, par traction macroscopique et par modélisation micromécanique pour l'éprouvette avec 85% de la FVGL.

II.1.6) Modélisation des lois de comportement par micromécanique

La microstructure duplexe est constituée des grains γ et de colonies de lamelles des phases α_2 et γ (grains lamellaires). Les grains lamellaires sont considérés comme la « phase » durcissante et la déformation plastique est assurée principalement par la phase γ . Tout

d'abord, le modèle Mori-Tanaka [20] a été utilisé pour prévoir le module des grains lamellaires après une première homogénéisation : la matrice est constituée des domaines ordonnés (lamelles) γ , les inclusions sont les lamelles α_2 . Nous utilisons ensuite un modèle autocohérent pour prévoir des lois de comportement globales de la microstructure après une deuxième homogénéisation en considérant que les inclusions (grains lamellaires) restent purement élastiques, la déformation plastique se produit principalement dans la matrice γ [21].

Module d'élasticité du grain lamellaire

Au sein d'un grain lamellaire, il existe une relation d'orientation cristallographique entre les lamelles α_2 et γ . En tenant compte de la structure et de l'orientation de la phase γ , nous calculerons tout d'abord le module moyen de la phase γ . Le module obtenu par ce calcul est transversalement isotrope, son axe principal est perpendiculaire au plan (111), ce qui coïncide avec l'axe principal de la lamelle α_2 [7]. Les constantes d'élasticité de la phase γ et α_2 dans leurs coordonnées respectives et les valeurs moyennes de la phase γ sont calculées à partir des valeurs mesurées par DRX et celles de la littérature [7,11]. On obtient le tenseur de souplesse du grain lamellaire par rapport à l'axe principal.

Tenseur d'élasticité d'une microstructure duplexe

Après l'obtention des modules d'élasticité d'inclusion (grain lamellaire) et ceux de la matrice γ , en considérant des inclusions ellipsoïdales, et $\frac{L}{R}$ =1.5 [7], on peut calculer le tenseur d'Eshelby du grain lamellaire. En utilisant le modèle autocohérent, les tenseurs d'élasticité de l'alliage duplex peuvent être obtenus. La contrainte moyenne peut donc être calculée pour la microstructure sous une sollicitation extérieure Σ [7, 21].

Pour l'alliage à base de Ti-Al à microstructure duplexe, les tenseurs d'Eshelby de la matrice ne sont pas forcément équivalents à ceux de l'inclusion. Nous utilisons donc la condition d'homogénéisation suivante : la valeur volumique moyenne des facteurs de concentration de déformation (FCD) B_r (r = 0, 1,...n) de la matrice et de l'inclusion est le tenseur unitaire I. On peut donc calculer n-1 FCD, puis, en utilisant la formule $\langle B_0 \rangle = I - \langle B_r \rangle_{r\neq 0}$, on peut obtenir le ou les FCD de la matrice. Comme les inclusions sont distribuées

aléatoirement, il faut calculer la valeur angulaire moyenne pour les inclusions, le tenseur d'élasticité dans les coordonnées principales x-y est donc donné dans l'équation (1) :

$$\hat{L} = L_0 + f < T'(L_1 - L_0)B_1'T >$$
(II-1)

$$B'_{1} = (L'_{1} + L^{*})^{-1}(\hat{L} + L^{*}) \quad \text{et } L^{*} = \hat{L}(S'^{-1} - I)$$
(II-2)

où L_0 est le tenseur isotrope d'élasticité de la matrice; f la fraction volumique des inclusions obtenue par DRX; B_1 ' le facteur de concentration de contrainte dans l'ordonnée partielle; T et T' le tenseur de la matrice respectivement dans les coordonnées principales et partielles; S' et \hat{L} ' sont respectivement le tenseur d'Eshelby et le tenseur d'élasticité dans les ordonnées partielles. L'indice « 0 » représente la matrice, l'indice « 1 » représente l'inclusion. Après avoir obtenu \hat{L} , on obtient la contrainte élastique moyenne dans la matrice :

$$\sigma_0 = L_0 B_0 \hat{L}^{-1} \Sigma \tag{II-3}$$

Durcissement plastique de la microstructure duplexe

Dans le cas élastoplastique, lorsque la sollicitation extérieure est supérieure à une valeur critique, la déformation de l'alliage devient non-linéaire. Dans notre cas, nous supposerons que les inclusion (grains lamellaires) restent purement élastique, la déformation plastique se produit principalement dans la phase γ . En utilisant l'approche de module sécant proposée par Tandon-Weng [22], et en supposant que la déformation plastique de la matrice ε_p est homogène, le principe de durcissement uniaxial de la matrice se traduit par la formule (4), le module sécant et le coefficient de poisson se traduisent par les formules (5).

$$\sigma_{y} = \sigma_{i} + h\varepsilon_{p}^{n} \tag{II-4}$$

$$E_{0}^{s} = \frac{1}{\frac{1}{E_{0}} + \frac{\varepsilon_{eq}^{p}}{\sigma_{i} + h(\varepsilon_{eq}^{p})^{n}}} \quad \text{et } \nu_{o}^{s} = \frac{1}{2} + (\nu_{0} - \frac{1}{2})\frac{E_{0}^{s}}{E_{0}}$$
(II-5)

A partir de l'équation (5), on peut obtenir le module sécant et le coefficient de Poisson sécant, puis le tenseur sécant L_0^s de la matrice. En remplaçant L_0^s dans l'équation (1), le module sécant de l'alliage dans la condition L_0^s peut être calculé. Ensuite, en utilisant l'équation (3), la contrainte moyenne peut être obtenue, et après, avec l'équation (4), on peut obtenir la limite d'élasticité de la matrice σ_y et la sollicitation extérieure Σ . En association avec le module sécant calculé par l'équation (1), la déformation peut être calculée, la courbe contrainte-déformation est donc obtenue pour une microstructure donnée.

Résultats de la modélisation

Les courbes contrainte-déformation calculées en utilisant les modèles développés pour 2 microstructures duplexes sont présentées dans les figures II.9 et II.10. Les propriétés macroscopiques du matériau utilisées dans le calcul sont : $E_0=176$ GPa, $v_0=0,23$, $\sigma_0=421$ MPa, n=0,46, h= 668 MPa, f₁=60%, f₂=85%. On peut constater dans ces figures que les courbes calculées sont en bon accord avec celles obtenues par l'essai de traction, mais il existe une certaine différence entre elles, surtout dans le domaine plastique. Bien que les modèles développés en se basant sur les modèles autocohérents puissent refléter la tendance de la variation du comportement de l'alliage avec la microstructure, la description du matériau n'est éventuellement pas suffisante.

Dans le domaine élastique, la modélisation micromécanique est en bon accord avec la traction macroscopique. Quant au domaine plastique, on observe un écart entre la modélisation et la courbe de traction. Lors de la déformation plastique, des mécanismes complexes interviennent qui n'ont pu être tous pris en compte dans nos travaux, notamment au niveau de la microstructure (la taille et la forme des grains, l'hétérogénéité de la microstructure en bandes) et de son influence sur les propriétés mécaniques des constituants.

En fait, les résultats de ces modèles peuvent refléter la variation des propriétés de l'alliage en fonction de la FVGL, on pourrait les améliorer en tenant compte les paramètres de la microstructure de façon plus fine.

II.2) Détermination des contraintes internes des composites à matrice céramique

Les composites à matrice céramique (CMC) sont élaborés à très haute température : 900-1100°C avec procédé CVI (chemical vapor infiltration), 1100-1300°C avec forgeage à chaud. Des contraintes internes d'origine thermique sont donc générées pendant le refroidissement à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique entre les renforts et la matrice. Pour indication, le coefficient dilatation thermique de β -SiC fritté (utilisé comme matrice), fibre de β -SiC (comme renfort), graphite (comme substrat) et MoSi₂ (comme interphase) sont respectivement 4,0, 3,0, 2,0 et 8,4 x 10⁻⁶ K⁻¹. Tandis que le pyrocarbonne (comme interphase) est particulièrement anisotrope car le coefficient dilatation thermique varie de 2 x 10⁻⁶ K⁻¹ dans la direction longitudinale et de 28 x 10⁻⁶ K⁻¹ dans la direction transversale. Le fibre de carbone est également anisotrope (0 x 10⁻⁶ K⁻¹ dans le sens long et 27 x 10⁻⁶ K⁻¹ dans le sens transversal). Il est indispensable de connaître le niveau et la distribution de ces C.I. d'origine thermique car elles influencent fortement les propriétés mécaniques et l'endommagement des composites à matrice céramique.

Deux types de composites à matrice céramique élaborés avec le procédé CVI sont présentés dans ce chapitre : CMC « modèle » et microcomposite. Les échantillons CMC « modèles » sont des multicouches (pour simuler les renforts et les interphase) déposées sur un substrat plan en SiC fritté ou graphite (pour simuler la matrice). Le microcomposite est une fibre unique de β -SiC ou de graphite revêtu d'une première couche fine de matériau d'interphase et d'une deuxième couche épaisse de β -SiC. Dans les deux cas, les échantillons représentent le système renfort/interphase/matrice utilisé actuellement dans les CMC. Les effets de texture relatifs aux procédés de fabrication ont été pris en compte dans l'évaluation des C.I. d'origine thermique.

La méthode de DRX peut être appliquée pour caractériser les C.I. dans la matrice et dans les renforts grâce à la différence de structures cristallographiques des trois composants [23,24]. Elle permet d'avoir des informations locales quantifiées de l'état mécanique en fonction de la microstructure (dépôt, substrat, épaisseur etc...), de déterminer le rôle de chaque composant et de les relier avec le ou les mécanismes d'évolution microstructurale et d'endommagement des composites à matrice céramique.

II.2.1) Conditions expérimentales d'analyse des C.I. par DRX sur des CMC « modèles » multicouches

Les matériaux utilisés dans les multicouches sont du graphite, PyC, MoSi₂ et β -SiC. Le Pyrocarbonne (PyC) est utilisé souvent comme matériau d'interphase dans les composites céramiques à base de β -SiC ; il est obtenu à partir d'un mélange gazeux de C₃H₈ et H₂ [25]. MoSi₂ est un nouveau matériau d'interphase anti-oxydation [26] ; la couche est déposée à partir des précurseurs MoCl₄-SiC₄l-H₂-Ar. β -SiC est déposé à partir d'un mélange gazeux CH₃SiCl₃(MTS) et H₂ [27]. Tous les dépôts ont été obtenus à environ 1000°C sous basse pression (quelques KPa à quelques dizaines de KPa) [28]. Les CMC « modèles » ont été obtenus en déposant les multicouches céramiques par le procédé CVI sur des substrats plans en graphite ou en β -SiC fritté (15 x 10 x 3 mm³). Le substrat joue un rôle de matrice dans notre CMC. L'interphase (MoSi2 ou Pyrocarbonne) a une épaisseur qui varie de 1 à 5 µm. L'épaisseur du renfort en β -SiC varie de 5 à 40 µm (Figure II-11). Tous les échantillons ont été élaborés au laboratoire des composites thermostructuraux (UMR 47 CNRS-SEP-UBI).



Figure II-11 : Schéma des échantillons en CMC « modèles » multicouches

Tube RX	{hkl}	2 θ (°)	ψ (°) *	Profondeur de
				pénétration ** (µm)
Cr Ka	{220}	96,1	-37, 37 et 66	9,3
	{311}	121,9	-27, 27	9,4
Οο Κα	{331}	127	-19, 19	19,3
	{420}	134,7	-39, 39	19,9
Cu Ka	{331}	100,8	-19, 19	25,9
	{333}	133,2	-25, 0 et 25	30,8

Tableau: II-3 : Conditions d'acquisitions des « directions idéales » pour le dépôt de β-SiC (* correspond aux maximum d'intensité de figures de pôles ** profondeur de pénétration du faisceau calculée avec 96% d'absorption)

La couche déposée de β -SiC présente une texture de fibre prononcée de type (111) tandis que la couche de MoSi₂ et de Pyrocarbonne est assez isotrope [29,30]. Pour la détermination de contraintes internes dans le renfort β -SiC, la méthode classique de Sin² ψ ne peut plus être utilisée car la relation ε - Sin² ψ n'est plus une droite. La méthode des « directions idéales » est donc appliquée pour évaluer le niveau de contraintes internes dans la couche déposée par CVI. Les conditions de diffraction pour le dépôt texturé β -SiC sont présentées dans le tableau I I-3.

On note que la méthode permet d'avoir des informations à différentes profondeurs des échantillons ($<10\mu$ m, $\approx 20\mu$ m et $\approx 30\mu$ m) sans retoucher la surface des échantillons en changeant la longueur d'onde du faisceau incident (Cr, Co ou Cu).

Les contraintes internes dans les couches de MoSi₂ et de Pyrocarbonne ainsi que dans le substrat (β -SiC fritté et graphite) sont analysées avec la méthode classique de Sin² ψ lorsque l'on arrive à avoir un signal de DRX à travers les couches supérieures. Les constantes d'élasticité radiocristallographiques des couches d'interphase et du substrat sont présentées dans le tableau II-4 en supposant que les matériaux étudiés sont isotropes élastiquement dans le plan des dépôts ($\frac{1}{2}S_2$ (hkl) = (1+ ν_{macro})/ E_{macro} , S₁ (hkl) = ν_{macro}/E_{macro}). La bibliographie [29,30] montre que les CER microscopiques (relatives à la famille des plans) des matériaux étudiés dans ces travaux ne varient que très peu en fonction des modèles de passage micromacro utilisés (Voigt, Reuss, Kröner ou isotrope). Nous décidons donc d'utiliser des CER issues directement des modules macroscopiques. Le rayonnement incident et la famille des plans utilisée pour évaluer les C.R. sont également indiqués dans le tableau II.4.

D'après les études de Bobet [29,30], les contraintes internes dans le plan du dépôt de β -SiC et de MoSi₂ sont assez isotropes. Les contraintes déterminées par DRX sont assez proches pour les différentes familles de plans {{333} et {220} pour β -SiC) et entre les différentes directions de mesures (longitudinale et transversale). Nous nous contenterons d'analyser, par la suite, l'évolution des contraintes internes unidirectionnelles dans les dépôts et dans le substrat.

Matériaux	E _{macro} et _{Vmacro}	$\begin{array}{c} {}^{1\!\!/_2}S_{2\{hkl\}} \\ (10^{\text{-6}}MPa^{\text{-1}}) \end{array}$	$\frac{S_{1\{hkl\}}}{(10^{-6} \text{ MPa}^{-1})}$	Famille des plans	Profondeur de pénétration *
β-SiC fritté	438GPa,	2,74	-0,457	{333}	
-	0,20 [31]			– tube Cu	30,8 (µm)
MoSi ₂	310GPa,	3,87	-0,645	{136}-	
	0,20 [31]			tube Cu	5,9 (µm)
Pyrocarbonne	30GPa,	37,33	-4,0	{112}	
/ Graphite	0,12 ^[32]			- tube Cr	162,5 (µm)

Tableau : II-4 : CER utilisées dans la présente étude [29,30]

* profondeur de pénétration du faisceau calculée avec 96% d'absorption

II.2.2) Résultats d'analyse des C.I. par DRX sur les CMC « modèles » multicouches

Les contraintes internes des monocouches β -SiC ou MoSi₂ déposées sur β -SiC fritté ou sur graphite sont présentés dans le tableau II-5. Rappelons que les résultats de contraintes dans le substrat, et dans la couche MoSi₂ sont obtenus par la méthode d'analyse classique de sin² ψ ; tandis que ceux de la couche de β -SiC sont obtenus avec la méthode des « directions idéales ». On peut constater que

- les contraintes dans le dépôt sont en traction et celles dans le matrice (substrat) sont en compression ;
- le niveau de contraintes diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt ;
- les contraintes déterminées par DRX sont en bon accord avec les résultats de calcul en élément fini .
- les contraintes internes sont d'origine thermique.

La pénétration des rayons X varie avec la nature du faisceau incident. Nous avons utilisé un rayonnement moins pénétrant (K α du Cr) pour analyser la zone proche de l'extrême surface des couches SiC. On observe une diminution du niveau de contraintes à l'extrême surface; cette diminution (ou relaxation) est d'autant plus importante que l'épaisseur du dépôt augmente.

Le signe et le niveau de contraintes internes déterminées par DRX dans nos travaux sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans la bibliographie soit par expérimentation [34] soit par calcul [35].

Composite	Epaisseur	σ _{matrice} (MPa)	σ _{dépôt} (MPa)			
Substrat/dépôt	de dépôt		Surface d'interface	Couche d'interphase	Contrainte calculées	
	1,5 (µm)	-150±20	-	+1090±105	-	
	5 (µm)	-145±15	-	+920±85	+700	
	15 (µm)	-155±15	+610±120	+785±90	-	
Graphite/SiC	30 (µm)	-130±20	+240±80	+700±55	-	
	100 (µm)	-	+205±45	+650±75	-	
	150 (µm)	-	+210±45	+650±80	-	
Graphite/MoSi ₂	3 (µm)	-190±10	-	+975±100	+990	
	5,5 (µm)	-175±20	-	+900±110	-	
SiC fritté/MoSi ₂	1,5 (µm)	-150±25	-	+1300±110	-	
	3,5 (µm)	-165±20	-	+1175±40	+1210	

Tableau II-5 : Résultats d'analyse des contraintes dans des échantillons de monocouche, les résultats de calcul sont issus des travaux de J.L.Bobet [30] et de S. Schaumm [33]

Les contraintes internes des multicouches sont présentées dans le tableau II-6. Avec le système Graphite/MoSi₂/SiC, nous pouvons constater que :

- les contraintes dans le substrat de graphite sont en compression et du même ordre de grandeur que celles des échantillons monocouches ;
- les contraintes dans la première couche en MoSi₂ sont en forte traction ;
- les contraintes dans la deuxième couche en SiC sont en compression ;
- on observe une diminution du niveau de contraintes internes avec l'augmentation des épaisseurs des dépôts.

Pour un même système (Graphite/MoSi₂/SiC = substrat/1,5 μ m /12 μ m), les résultats expérimentaux sont légèrement supérieurs à ceux du calcul dans le tableau II-7 ($\sigma_{substrat}$ = -80 MPa, $\sigma_{1er \ dépôt}$ = +900 MPa et $\sigma_{2 \mbox{eme } dépôt}$ = -200 MPa) [33,36].

composite	Epaisseurs	Contraintes an	alysées par DR	X (MPa)
Substrat/interphase/dépôt	dépôts	substrat/matrice	interphase	renfort
	1,5/5 (µm)	-170±20	+1230±115	-410±90
	1,5/12 (µm)	-190±15	+1150±170	-390±120
Graphite/MoSi ₂ /SiC	1,5/25 (µm)	-	+1170±150	-310±120
	2,5/12 (µm)	-170±20	+1020±140	-350±130
	5/5 (µm)	-155±25	+810±110	-290±150
	5/12 (µm)	-160±20	+825±95	-250±95
SiC Fritté/MoSi ₂ /SiC	5/30 (µm)	-	-	-210±15
	5/100 (µm)	-	-	-195±20
	$3,\overline{5/12} \ (\mu m)$	-170±30	+925±90	-240±95
SiC Fritté/PyC/SiC	10/30 (µm)	-	-90±20	+150±65

Tableau II-6 : Résultats d'analyse des contraintes dans des échantillons multicouches

composite	Epaisseurs	Contraintes an	X (MPa)	
Substrat/interphase/dépôt	dépôts	substrat/matrice	interphase	renfort
Graphite/MoSi ₂ /SiC	1,5/12 (µm)	-80	+900	-200
SiC Fritté/MoSi ₂ /SiC	5/12 (µm)	-20	+1200	-380

Tableau II-7 : Résultats de modélisation dans des échantillons multicouches [36]

Avec le système SiC Fritté /MoSi₂/SiC, nous pouvons constater que :

- les signes des contraintes internes restent inchangés, c'est à dire que les contraintes dans le substrat sont en compression, celles dans le matériau d'interface sont en traction et elles sont en compression dans la deuxième couche de SiC ; mais le niveau de contrainte dans les dépôts est moins important que celui dans le système Graphite/MoSi₂/SiC ;
- le niveau de contraintes internes diminue avec l'augmentation des épaisseurs des dépôts;
- pour un même système (SiC Fritté /MoSi₂/SiC = substrat/5µm /12µm), les niveaux de contraintes obtenues par DRX sont moins importants par rapport à ceux du calcul (σ_{substrat} = -20 MPa, σ_{1er dépôt} = +1200 MPa et σ_{2ème dépôt} = -380 MPa) [33,36].

Selon les résultats expérimentaux dans le système SiC Fritté /PyC/SiC, nous pouvons constater que les signes des contraintes internes sont changés : les contraintes dans la couche de PyC sont en compression et celles dans le dépôt de SiC sont en traction; le niveau de contrainte dans les dépôts est relativement bas par rapport aux deux autres systèmes multicouches. Le rôle de PyC est donc déterminant dans ce changement à cause de son faible module d'élasticité et son faible coefficient dilatation thermique.

II.2.3) Conditions expérimentales d'analyse des C.I. par DRX sur des micro-composites

Un micro-composite consiste en un premier dépôt fin de matériau d'interphase (PyC ou MoSi₂) recouvert d'un deuxième dépôt épais en SiC sur une seule fibre pour simuler un composite à matrice céramique renforcée par des fibres : <u>fibre/interphase/matrice</u>. Trois tailles de fibres ont été utilisées :

- 100 μm de diamètre en SiC CVD de marque Textron (Lowell MA, USA) ;
- 15 μm de diamètre en SiC extrait de Nicalon NLM202 (Nippon Carbon, Japon) ;
- 8 µm de diamètre en graphite extrait de fibre de T300 Carbon (Toray, Japon).

Les interphases et la matrice de SiC ont été déposées sur les fibres avec les procédés de CVI [37] :

- fibre de 100μm de diamètre en SiC déposée avec une couche (interphase) de MoSi₂
 (de 1 à 5μm) ou PyC (5μm) et une deuxième couche (matrice) de SiC (de 20 à 40μm) ;
- fibre de 15μm de diamètre en SiC déposée avec une couche (interphase) de MoSi₂
 (0,3 à 1μm) et une deuxième couche (matrice) de SiC (2,5 μm) ;
- fibre de 8μm diamètre en graphite déposée avec une première couche (interphase) (MoSi₂, PyC ou BN) avec une épaisseur variant de 0,1 à 1 μm suivie d'une deuxième couche (matrice) de SiC (de 2,1 à 2,6 μm).

Les analyses des contraintes internes ont été réalisées en deux directions (axiale et circonférentielle) dans la couche de matrice SiC avec la méthode des « directions idéales » (voir tab. II-3). Pour la couche d'interphase, seule la couche en MoSi₂ a été analysée en deux directions avec la méthode classique. Les constantes d'élasticité radiocristallographiques (CER) utilisées pour les micro-composites sont les mêmes que celles pour les CMC « modèles » plans (voir tab. II-4).

Plusieurs micro-composites de même origine et de même géométrie ont été empilés en parallèle dans le sens axial des fibres pour faciliter l'acquisition en DRX car l'intensité de diffraction issue d'un seule fibre est beaucoup trop faible. Avec un petit diamètre de fibre (8 et 15 μ m), les analyses en tenseur ont été effectuées pour minimiser les effets géométriques des échantillons cylindriques par rapport au faisceau incident (1 mm de diamètre) [37,38].

II.2.4) Résultats d'analyse des C.I. par DRX sur des micro-composites

Les résultats d'analyse sur les couches des micro-composites avec 100 µm de diamètre en SiC ont été présentées dans le tableau II-8. Nous pouvons constater que :

- dans la couche MoSi₂ et dans la couche matrice, l'incertitude de mesures dans le sens axial est beaucoup moins importante que dans la direction circonférentelle ;
- les contraintes internes dans l'interphase MoSi₂ sont importantes dans les deux directions analysées ; le niveau est comparable à celui des échantillons plans ;
- le niveau de contraintes internes dans la couche de matrice est beaucoup plus bas.

La grande incertitude est due à l'effet de la géométrie : le volume diffractant est limité, les intensités de diffraction restent faibles, la statistique de comptage est relativement mauvaise, l'incertitude d'analyse des contraintes est donc relativement haute; en plus, avec la courbure, dans le sens circonférentiel, la rotation du repère local et l'effet de l'ombre porté sont plus prononcés, l'influence des effets liés à la géométrie optique est donc plus importante dans cette direction que dans le sens axial [38].

Micro-composite	Epaisseurs	σ_{axiale} (MPa)		σ _{circonférentielle} (MPa)	
(fibre/interphase/matrice)	de dépôts	interphase	matrice	interphase	matrice
	(μ m)				
	5/40	-	+90±35	-	0±80
SiC films/Masi /SiC	1/40	-	+130±20	-	+90±145
SIC 110Fe/100512/SIC	1/20	+1230±175	+190±30	+840±295	+40±165
	5/20	+1145±210	-35±30	+910±295	-10±135
SiC fibre/PyC/SiC	5/40	-	+10±30	-	-210±130

Tableau II-8 : Résultats d'analyse dans la couche d'interphase et dans la couche de matrice déposées sur une fibre de 100µm de diamètre en SiC

Micro-composite	Epaisseurs	σ_{axiale} ((MPa)	σ _{circonférentie}	lle (MPa)
(fibre/interphase/matrice)	de dépôts (µm)	interphase	matrice	interphase	matrice
C / MoSi ₂ / SiC	0,3/2,1	+1190±175	$+140\pm30$	+230±220	-740±90
(fibre $\phi=8\mu m$)	1/2,1	+820±165	+140±25	+180±195	-670±95
SiC / MoSi ₂ / SiC	0,3/2,5	+1490±175	+120±25	+1420±205	+210±95
(fibre $\phi=15\mu m$)	1/2,5	+890±145	+120±20	+1430±200	+190±80
	0,1/2,1	-	+300±25	-	-700±80
C / PyC / SiC	0,1/2,6	-	+290±20	-	-700±95
(fibre $\phi = 8 \mu m$)	0,4/2,1	-	+270±25	-	-650±80
	0,4/2,6	-	+280±30	-	-540±70
	0,1/2,1	-	+180±20	-	-510±80
C / CN / SiC	0,1/2,6	-	+130±25	-	-450±75
(fibre $\phi = 8\mu m$)	0,3/2,1	-	+160±20	-	-450±85
	0,3/2,6	-	+110±25	-	-420±80

Tableau II-9 : Résultats d'analyse dans la couche d'interphase et dans la couche de matrice déposées sur une fibre de petit diamètre

Les contraintes internes sur des micro-composites de petits diamètres sont présentées dans le tableau II-9. Nous constatons comme pour les fibres de diamètres plus importants que :

- la présence de la couche MoSi₂ augmente le niveau des contraintes internes dans la couche d'interphase, tandis que la présence des couches de PyC ou BN tendent à diminuer le niveau des contraintes ;
- l'augmentation de l'épaisseur de couche d'interphase diminue le niveau des contraintes internes dans les deux directions analysées ;
- l'épaisseur de la couche de SiC influence le niveau des contraintes internes :
 l'augmentation de l'épaisseur de la couche de matrice augmente légèrement le niveau des contraintes ;
- les valeurs de contraintes calculées dans l'interphase sont beaucoup plus importantes que celles obtenues expérimentalement (50% de plus); le modèle est moins représentatif que dans le cas des éprouvettes CMC « modèles » en multicouche.

II.3) Conclusions et perspectives du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons essayé de démonter la possibilité technologique de diffraction des rayons X (DRX) afin

- de déterminer les caractéristiques mécaniques locales en fonction de l'évolution microstructurale des matériaux hétérogènes ; la connaissance de ces caractéristiques quantitatives et originales sont indispensables pour comprendre le ou les mécanisme(s) d'évolution ;
- d'étudier l'influence des contraintes internes locales sur les propriétés mécaniques globales des matériaux ;
- d'alimenter des modèles de compréhension et de prévision en fournissant des données expérimentales.

La première étude porte sur un alliage intermétallique duplex à base de Ti-Al. Par la DRX, nous avons :

- déterminé expérimentalement des constantes d'élasticité de chacune des phases du matériau ;
- quantifié l'évolution des contraintes internes relatives à la phase en fonction de la fraction volumique des grains lamellaires (FVGL);
- éclairci la relation entre les contraintes internes et la microstructure ;
- étudié l'influence du niveau et de la distribution des contraintes internes sur des propriétés mécaniques telles que la limite d'élasticité, la ductilité et la résilience des matériaux ;
- obtenu la loi de comportement local relative à la phase avec des essais in-situ sous un goniomètre.

En utilisant des données expérimentales, nous avons pu prévoir, par une modélisation micro-mécanique, la loi de comportement globale des différentes microstructures. Les résultats de prévision sont en assez bon accord avec l'expérimentation car nous possédons les outils permettant l'obtention des caractéristiques mécaniques locales précises.

La méthode de DRX est également appliquée sur des échantillons « modèles » en composites à matrice SiC (multicouche et micro-composite mono-fibre).

- Nous avons démontré l'existence de fortes contraintes de traction d'origine thermique dans la couche d'interphase rigide en MoSi₂ quelque soit la géométrie des échantillons (composite modèle avec substrat plan ou micro-composite en fibre). Ces contraintes diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche étudiée.
- Il semble que la couche d'interphase moins rigide telle que Pyrocarbonne présente un niveau de contraintes internes beaucoup moins important en traction.
- La matrice SiC déposée par CVI a été étudiée par la DRX en utilisant la méthode d'analyse dite des « directions idéales » pour palier le problème de la forte texture cristallographique. Les résultats sont tout à fait convaincants avec une précision d'analyse acceptable.
- Les influences de l'épaisseur de matrice (déposé par CVI), des différents matériaux d'interphase (déposés par CVI) et différents matériaux de renforts (substrats plans ou fibres) sur le niveau et la distribution des contraintes internes ont été étudiées.

Sur la méthodologie d'analyse en DRX, il faut continuer le développement de la méthode monocristalline afin que l'on puisse l'appliquer sur des multi-cristaux ou matériaux à gros grains pour caractériser des lois de comportements locaux et pour étudier le mécanisme d'endommagement à l'échelle des grains car les alliages Ti-Al présentent souvent des tailles de grains importantes. Nous pensons également que la méthode d'analyse de DRX peut être utilisée sur d'autres matériaux hétérogènes en utilisant la sélectivité du faisceau de rayons X, notamment sur des composites de fabrication industrielle. Les techniques d'analyse travaillant en volume, telles que la diffraction en Neutron, seront très utiles pour quantifier l'effet de surface et l'état de contraintes tri-axiales.

II-4) Références Bibliographiques

- [1] G. Maeder , J.L. Lebrun & J.M. Sprauel, Chapitre 4, <u>« Physique et Mécanique de la Mise en Forme des Métaux »</u>, Ecole d'Eté d'Oléron, ed. F. Moussy et P. Franciosi, Presse du CNRS (1990) 135
- [2] M. François, J.M. Sprauel, C.F. Déhan, M.R. James, F. convert, J. Lu, J.L. Lebrun, N. (V.) Ji, R.W. Hendricks, Chapitre 5 <u>« Handbook of Measurement of Residual Stresses »</u>, ed. Jian Lu, The Fairmont Press Inc. (Lilburn, USA 1996) 1
- [3] L. M'Cirdi, « Etude par DRX et par modélisation du comportement mécanique de chacune des phases d'un acier austéno-férritique », <u>Thèse de doctorat</u> de l'ENSAM, Mai 2000 (n°2000-16)
- [4] C.D. Jurner, Acta Metall. Mater., 37 (1989) 2635
- [5] A. Loiseau & A. Lasalmonie, Acta Cryst., B39 (1983) 580
- [6] K. Hashimoto, H. Doi & T. Tsujimoto, Trans. Jap. Inst. Metals, 27 (1986) 741
- [7] F.A. Guo, « L'influence de la microstructure sur des propriétés mécaniques et des contraintes internes d'un alliage intermétallique biphasé à base de TiAl », <u>Thèse de Doctorat</u> de l'ENSAM, Juin 2001 (n°2001-11)
- [8] Annual Book of ASTM Standards, Vol. 0202, E 1304-89
- [9] F. A. Guo, V. Ji, Y. G. Zhang & C. Q. Chen, Mater. Sci. Eng. A, 315 (2001) 95
- [10] F.A. Guo, V. Ji, M. François & Y. G. Zhang, Mater. Sci. Eng. A, 341 (2003) 182
- [11] M.H. Yoo & C.L. Fu, Metall. Trans A, 29 (1998) 49

- [12] T. Kondok, T. Goto, T. Sasaki & Y. Hirose, Proceedings of ICRS6, Oxford UK (10-12 July 2000) 291
- [13] M.A. Grinfeld, P.M. Hazzledine, B. shoykhett & D.M. Dimiduk, Metall. Trans. A, 29 (1998) 937
- [14] L. Zhao & K. Tangri, <u>Phi. Mag. A</u>, 64 (1991) 361
- [15] H. Tabata, Z. Yajima & Y. Hirose, Advances in X-ray Analysis, Vol. 39 (1997) 405
- [16] M. Riemer, H. Biermann, R. Kowalewski & H. Mughrabi, <u>Structural Intermellics</u>, ed. M. V. Nathal, et al., The Minerals & Materials Society, (1997) 305
- [17] Y. W. Kim, Acta Metall. Mater., 40 (1992) 1121
- [18] K. S. Chan, Gamma Titanium Aluminium, ed. Y. W. Kim et al., TMS (1995) 665
- [19] K. S. Chan, <u>Metall. Trans. A</u>, 22 (1991) 2021
- [20] G.K. Hu, Int. Journal of plasticity, 12 (1996) 439
- [21] T. Mura, Micromechanics of defects in solids, 2nd edition, Martinus Nijhoff (1987)
- [22] G.P. Tandom & G.J. Weng, Journal of applied mechanics, 55 (1988) 126
- [23] J.F. Shacwelford, <u>SAE Information Report J 784 A</u>., Society of Automotive Engineering, Warrendale PA (1985)
- [24] L. de Buyser, P. Van Houtte & E. Aernoudy, Textures & Microstructures, 73 (1991) 14
- [25] P. Dupel, R. Pailler, F. Langlais, R. Naslain & A. Costecalde, Carbon, 33 (1995) 1193
- [26] F.D. Gac & J.J. Petrovic, J. Am. Ceram. Soc., C200 (1985) 69
- [27] F. Christin, « Les composites carbone-carbone-SiC : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température », <u>Thèse de Doctorat n°641 Université de Bordeaux</u> (1979)
- [28] R. Naslain & F. Langlais, Mat. Sci. Res., 20 (1986) 145
- [29] J.L. Bobet, R. Naslain, A. Guette, N. (V) Ji, J.L. Lebrun, Acta. Metall. Mater., 43 (1995) 2255
- [30] J.L. Bobet, « Sur l'emploi de MoSi₂ comme interphase dans les matériaux composites à matrice SiC élaborés par CVD/CVI », thèse de doctorat, n°987 Université Bordeaux I (1993)
- [31] A.K. Vasudevan & J.J. Petrovic, Mater. Sci. Engng., A155 (1992) 1
- [32] J.M. Jouin, <u>Rapport Interne SEP</u>, Bordeaux (1994)
- [33] S. Schamm, A. Mazel, D. Dorignac & J. Sevely, Microscopy, Microabal., Microstruct, 2 (1991) 212
- [34] F. Sibieude & G. Benezech, J. Mater. Sci., 23 (1988) 1632
- [35] J.L. Bobet & C. Masuda, European J of Solid State & Inorg. Chem., 34 (1997) 1093
- [36] J.L. Bobet & J. Lamon, <u>Acta Metall. Mater.</u>, 43 (1995) 2241
- [37] J.L. Bobet, N.(V.) Ji & J.L. Lebrun, J. Thermal Stresses, 21 (1998) 743
- [38] M. François, J.M. Sprauel, & J.L. Lebrun, Proceedings of ICRS3, Tokushima, Japon (Juillet 1991) 878

<u>Chapitre III : Etude de l'état microstructural et mécanique des matériaux</u> <u>revêtus par diffraction des rayons X</u>

Les revêtements sont largement utilisés à ce jour dans divers secteurs tels que l'industrie mécanique, l'énergie ou l'électronique. Les propriétés d'utilisation de ces revêtements sont étroitement liées aux procédés d'élaboration et à leur état microstructural et mécanique [1]. Avec l'optimisation des paramètres d'élaboration par rapport au cahier de charge, le revêtement présentera une microstructure bien définie qui va conditionner des propriétés mécaniques de la couche avec son substrat [2]. La méthode de diffraction des rayons X peut être appliquée non seulement pour évaluer l'état mécanique du revêtement (constante d'élasticité, limite d'élasticité, contraintes internes et écrouissage etc...), mais également pour caractériser la microstructure du revêtement à travers l'élargissement des raies de diffraction [3].

Nous allons tout d'abord étudier des revêtements de Cuivre élaborés par divers procédés de projection thermique (APS, VPA, HVOF et IPS) sur un substrat de Niobium : détermination des constantes d'élasticité des revêtements par essais de traction in-situ sous un goniomètre, analyse des profils de distribution des CR dans le revêtement et dans le substrat passant par l'interface, étude de l'évolution de l'écrouissage et de la densité des défauts dans le revêtement et dans le substrat. Pour le procédé HVOF, une simulation numérique a été réalisée pour prévoir la distribution thermique dans le revêtement ainsi que l'évolution des déformations et contraintes.

Dans un deuxième temps, nous allons essayer de déterminer la limite d'élasticité d'un revêtement de TiN obtenus par PCVD avec essai in-situ sous un goniomètre en tenant compte de l'état bi-axial de contraintes et de déformation.

La troisième étude porte sur la relation entre microstructure (texture, taille des grains), contraintes internes et grossissement anormal des grains des couches minces métalliques afin d'éclaircir l'effet de l'énergie de surface et de l'énergie de déformation sur l'évolution microstructurale des couches telles que Cu et Ag.

III.1) Etude des revêtements de Cuivre réalisés par projection thermique

Pour améliorer la rigidité des cavités supraconductrices, des revêtements de Cuivre épais ont été déposés par projection thermique sur un substrat de Niobium [4]. Différents procédés de projection thermique ont été appliqués afin d'évaluer les propriétés mécaniques de la couche déposée car la capacité supraconductrice de la cavité en dépend directement. Avec la projection thermique, les contraintes internes peuvent être générées à cause de « l'effet de trempe » pendant la déposition (projection à grande vitesse des gouttelettes chaudes et liquides sur le solide qui s'étalent et se solidifient avec un gradient thermique très élevé, créant ainsi des contraintes en traction) et de « l'effet thermique » pendant le refroidissement (à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat) [5,6].

III.1.1) Revêtements de Cuivre réalisés par projection thermique

La projection thermique consiste à projeter un matériau en fines particules, fondues et ramollies au moyen d'une source de chaleur, sur une surface préalablement préparée, par l'intermédiaire d'un dispositif utilisant l'énergie de combustion d'un jet de plasma. La source de chaleur peut être obtenue par différentes techniques. Le matériau initialement en forme de poudre est fondu rapidement au sein de la source de chaleur et projeté en direction du substrat. Le revêtement plasma est formé à partir de chaque gouttelette. Le mécanisme de formation est complexe, cependant, on peut décrire la structure d'un tel matériau selon deux échelles d'observation :

- à l'échelle macroscopique, le revêtement possède une structure de couches empilées, la structure est caractérisée par le degré d'aplatissement des gouttelettes, la porosité, la densité de microfissures...
- à l'échelle microscopique, à l'intérieur d'une couche, la structure est définie par la taille et l'orientation des grains, conditionnés par la phase de solidification.

Lors de la projection, la torche plasma se déplace, en général, dans un plan parallèle à la surface du substrat, le revêtement est empilé plan par plan. Par conséquent, il existe un sens privilégié dans l'épaisseur du revêtement (figure III-1).

Quatre techniques ont été appliquées pour réaliser des revêtements épais de Cuivre (2,5 à 3 mm d'épaisseur) sur un substrat de Niobium (1 à 2 mm d'épaisseur) [4]. Les revêtements en VPS et HVOF ont été réalisés à l'Université technologique de Belfort-Montbéliard. Ceux en APS et IPS ont été déposés au Centre des Procédés en Plasma (C2P) de l'école des mines de Paris.



Figure III-1 : Empilement des couches lors de la projection thermique



Figure III-2 : Observation métallographiques des revêtements de Cuivre réalisés avec différentes techniques de projection thermique

- VPS (Vacuum Plasma Spraying) : La projection VPS est réalisée sous pression interne d'un gaz neutre (de l'Argon) confiné dans une enceinte (20 à 250 mbar), la vitesse et la température de projection sont relativement importantes [7], par contre, la température de projection est assez élevée pour le substrat (de l'ordre de 1273 K) [1]. La microstructure obtenue par VPS est assez homogène, dense et similaire à celle d'un matériau forgé (figure III-2a). La porosité est très faible (0,5% environ). Les propriétés mécaniques de ce dépôt devraient correspondre aux caractéristiques demandées.
- HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) : la source de chaleur utilisée est un chalumeau à flamme à haute vitesse, la température de combustion des gaz est moins élevée que dans une torche à plasma, elle est de l'ordre de 3000 K ; par contre la vitesse du jet de gaz est très élevée (jusqu'à 1500 m/s) ; la température du substrat reste très faible durant la projection (inférieure à 373 K) [8]. La microstructure du revêtement réalisé par HVOF montre une porosité de 2,8% (les trous noirs représentent des pores), l'empilement des couches est très visible ainsi que la présence d'oxydes (traces noires) (figure III-2b).
- APS (atmosphère Plasma Spraying) : La source de chaleur est une torche à plasma. Le jet de plasma est généré par le passage d'un gaz plasmagène à travers l'arc électrique. Au sein du plasma règnent des températures très élevées, qui dépassent 10000 K dans le jet et peuvent atteindre 14000 K en sortie de tuyère [9]. La projection thermique se réalise dans l'air ambiant et la température du substrat reste faible (environ 473 K). L'analyse métallographie (figure III-2c) du revêtement APS montre que le matériau obtenu a une structure d'empilement de couches avec des pores (8%) et des traces d'oxydes (près de 12% en volume). Une conséquence néfaste de ces oxydes est la perte importante de conductivité thermique [10]; du point de vue mécanique, un tel revêtement est extrêmement fragile [11].
- IPS (Inert Plasma Spraying) : la seule différence du procédé d'IPS par rapport au procédé APS est que la projection thermique a été réalisée sous une enceinte fermée contenant un gaz neutre (de l'argon). Par conséquent, les températures du jet plasma sont plus élevées qu'en projection APS car l'entraînement du jet au sein de l'argon le refroidit nettement moins qu'un entraînement à l'air libre [12]. Pour éviter que le substrat atteigne une température trop élevée (limitée à 200°C), les paramètres du

procédé de dépôt sont spécifiquement optimisés pour contrôler la vitesse du dépôt : 10 g de poudre par minute au lieu de 50 g par minute pour VPS et APS. La micrographie montre que la structure est plus homogène et le contenu en oxydes est beaucoup plus faible que celui du revêtement APS (figure III-2d). La porosité est de l'ordre de 7% en volume.

III.1.2) Détermination par DRX des constantes d'élasticité des revêtements de Cuivre

La connaissance des constantes d'élasticité des revêtements obtenus ont un double intérêt dans notre cas d'étude :

- tout d'abord, les modules d'élasticité tels que le module d'Young ou le coefficient de Poisson des revêtements conditionnent la rigidité de la structure de cavité, donc la stabilité des propriétés électromagnétiques du système (variation des fréquences, facteur de Lorentz, capacité accélératrice de la cavité etc...) ; il faut donc absolument déterminer les valeurs exactes des modules d'élasticité des revêtements étudiés afin de prévoir la stabilité de la cavité [4] ;
- ensuite, pour étudier l'état microstructural et mécanique des revêtements par DRX, il est nécessaire de connaître les vraies valeurs de constantes d'élasticité pour traduire les contraintes internes à partir des mesures de DRX car elles sont directement liées par la loi de Hooke.

Les microstructures des revêtements obtenus par différentes techniques de projection thermique sont très différentes les une et des autres (porosité, oxyde, etc...). Nous ne pouvons plus utiliser les valeurs du module d'élasticité du Cuivre massif ou du monocristal de Cuivre pour évaluer la rigidité de la cavité et la distribution des contraintes internes dans le revêtement.

La détermination expérimentale des constantes d'élasticité (CE) par DRX repose premièrement sur l'analyse des constantes d'élasticité radiocristallographique (CER) des éprouvettes de traction in-situ sous un goniomètre, puis sur un calcul de passage micro-macro avec un modèle mécanique pour évaluer les CE macroscopiques à partir des valeurs mesurées de CER.

Les éprouvettes de traction ont été usinées à partir de revêtements de projections thermiques réalisées par HVOF, APS et IPS (figure III-3). Le substrat de Niobium a été

enlevé par usinage. Un goniomètre 3-cercles micro-CGR a été utilisé avec un rayonnement K_{α} de Manganèse (λ =0,21nm) sous 25KV et 25mA. La famille de plans étudiée pour les revêtements de cuivre est {311}. Deux éprouvettes par technique de projection ont été utilisées afin de vérifier l'homogénéité des revêtements. Les essais de traction in-situ ont été effectués pas à pas jusqu'à la rupture de chaque éprouvette. A chaque chargement, la déformation a été mesurée par la DRX selon la norme AFNOR XP-A-09-285 [13], la contrainte appliquée a été évaluée à partir des mesures des capteurs de force. Une jauge de déformation en 2D a été collée par précaution pour vérifier la stabilité de chargement. L'incertitude d'évaluation des CER est moins de 5% des valeurs obtenues.



Figure III-3 : Présentation schématique des éprouvettes de revêtement de Cuivre pour la détermination des CER par DRX

Revêtement	Cu HVOF	Cu APS	Cu IPS	Cu forgé
$S_{1{311}}$ (MPa ⁻¹)	- 3,08*10 ⁻⁶	- 3,92*10 ⁻⁶	-4,05*10 ⁻⁶	-3,0*10 ⁻⁶
$\frac{1}{2} S_{2(311)} (MPa^{-1})$	13,33*10 ⁻⁶	18,1*10 ⁻⁶	16,5*10 ⁻⁶	11,6*10 ⁻⁶
E {311} (GPa)	97,6	70,5	85,4	-
V {311}	0,3	0,27	0,32	-
Emacro (GPa)	104	78	88	125
v _{macro}	0,288	0,3	0,35	0,34
S_{1macro} (MPa ⁻¹)	-2,77*10 ⁻⁶	-3,90*10-6	-4,04*10-6	- 2,7*10 ⁻⁶
$\frac{1}{2} S_{2 \text{ macro}} (\text{MPa}^{-1})$	12,37*10 ⁻⁶	16,7*10 ⁻⁶	15,3*10 ⁻⁶	$10,7*10^{-6}$

Tableau III-1 : Synthèse des CER obtenus par DRX et modules d'élasticité macroscopiques calculés en utilisant le modèle Reuss

Les résultats de détermination de CER ($S_{1{311}}$ et $\frac{1}{2}$ $S_{2{311}}$) sont présentés dans le tableau III-1. Les modules d'élasticité microscopique relatifs à la famille des plans {311} ont également été évalués. Avec le modèle Reuss de couplage micro-macro, nous avons pu estimer le module d'Young et le coefficient de Poisson macroscopique des 3 revêtements étudiés. Pour comparaison, les modules du cuivre forgé ont été calculés pour la famille de

plans {311} : $S_{1{311}} = -3,0*10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \text{ et } \frac{1}{2} S_{2{311}} = 11,6*10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$. Nous pouvons constater que les modules d'Young des revêtements sont tous inférieurs à ceux du Cu forgé. Ceci confirme la nécessité de notre travail expérimental.

La diminution du module d'Young peut être expliquée par la présence des pores dans les revêtements obtenus par projection thermique [14,15].

La figure III-4 montre les valeurs du module d'Young en fonction de la porosité. Les modules des revêtements (HVOF, IPS et APS) sont obtenus par DRX et ceux des revêtement VPS et de Cuivre forgé sont obtenus par essai mécanique macroscopique. La porosité des différentes microstructures est obtenue par analyse d'image sur des coupes métallographiques. On constate une évolution très nette du module d'Young en fonction de la porosité. Ceci confirme l'observation de R.M. Spriggs [14].



Figure III-4 : Evolution des modules d'Young des revêtements épais de Cuivre réalisés avec différentes techniques de projection thermique en fonction de la porosité
III.1.3) Analyse des contraintes internes dans des revêtements de Cu

Avec les CER déterminées expérimentalement, la méthode de DRX a été appliquée avec la méthode classique des $\sin^2 \psi$ pour déterminer la distribution des contraintes internes dans le revêtement de Cuivre et dans le substrat de Niobium. Les mesures en profondeur ont été réalisées avec un polissage successif local. Dans les revêtements de Cuivre, un polissage électrolytique a été utilisé avec une solution à base d'acide perchlorique. La zone polie est de l'ordre de 8 mm de diamètre. La vitesse de polissage est de 0,5 à 1 µm/s sous 40V et 1 mA/cm². Dans le substrat de Niobium, un polissage chimique a été appliqué à 20°C avec un mélange de 1/3 HF, 1/3 HNO₃ et 1/3 H₃PO₄. La vitesse de polissage est de l'ordre de 100 µm/15minutes. La précision du contrôle de la profondeur enlevée est de l'ordre de 5 microns [16,17].

Les conditions de diffraction sont présentées dans le tableau III-2. Un goniomètre 3cercles de type micro-CGR équipé d'un détecteur à localisation linéaire à gaz a été utilisé pour l'analyse des contraintes internes. Les CER pour le revêtement VPS et pour le substrat Nb sont des valeurs estimées à partir des modules d'élasticité macroscopique.

Conditions	Revêtement de Cu				Substrat de Nb			
anticathode	Mn (λ K α =0,21nm)				Mn λKα			
Famille des plans		{311}				{220}		
Angle de Bragg		150° en 2θ			128° en 2θ			
Taille du faisceau	φ=2mm				φ=2mm			
Nombre d'angle		13				13		
Ψ								
Temps		60 s .	90 s / raie					
polissage	électrolytique				chimique			
incertitude	<20MPa				<20MPa			
matériaux	Cu VPS Cu HVOF Cu APS Cu IPS			Nb				
$S_{1{311}}$ (MPa ⁻¹)	-2,5*10 ⁻⁶	-3,08*10 ⁻⁶	-3,92*10 ⁻⁶	$-4,05*10^{-6}$	$S_{1\{220\}}$	-2,83*10 ⁻⁶		
$\frac{1}{2} S_{2(311)} (MPa^{-1})$	$10,7*10^{-6}$	13,33*10 ⁻⁶	$18,1*10^{-6}$	$16,5*10^{-6}$	$\frac{1}{2}S_{2}{220}$	$11,2*10^{-6}$		

Tableau III-2 : Conditions de DRX pour la détermination des contraintes internes [16-18]

Les contraintes transversales et longitudinales ont été analysées et on observe une assez bonne isotropie entre les deux directions étudiées [16]. Les résultats d'analyse dans la direction longitudinale sont montrés dans la figure III-5. La distance 0 mm correspond à l'interface dépôt/substrat. On peut constater que :

- dans le cas des procédés VPS, APS et HVOF, les contraintes internes (CR) dans le dépôt sont en traction tandis qu'elles sont en compression dans le substrat ; le niveau de CR de traction dans le dépôt VPS est plus important que celui dans le dépôt APS et HVOF ;
- avec le procédé IPS, les contraintes dans le dépôt sont presque nulles ; et elles sont en légère compression dans le substrat.

Toutes ces évolutions peuvent être reliées avec les conditions d'élaboration du dépôt :

- l'évolution des CR dans les dépôts est assez comparable entre VPS, APS et HVOF car les conditions de plasma sont similaires ; avec VPS, les températures du plasma et du substrat sont plus hautes qu'avec APS et HVOF. Par conséquent le gradient thermique est plus important et le niveau de contraintes résultantes est également plus important avec VPS qu'avec APS et HVOF ;
- dans le cas d'IPS, le niveau des CR dans le dépôt est très faible, ce qui peut être expliqué par la faible vitesse de dépôt qui entraîne une relaxation des contraintes internes durant le procédé de dépôt.



Figure III-5 : Les évolutions de contraintes internes dans le dépôt de cuivre et dans le substrat de Niobium avec 4 procédés différents

Les micro-duretés Vickers ont également été mesurées sur les 4 séries d'éprouvettes afin de connaître leur évolution dans le dépôt et dans le substrat. La charge appliquée est de 25 g. Chaque valeur présentée est la moyenne de 5 mesures. Les variations de micro-dureté sont présentées dans la figure III-6. On constate que :

- dans le substrat, la micro-dureté HV est de l'ordre de 120 en moyenne pour les 4 dépôts étudiés ; il y a une légère augmentation à l'interface ;
- dans les dépôts, les duretés moyennes sont plus importantes avec VPS et HVOF qu'avec IPS et APS ; ce qui est cohérent avec l'évolution des modules d'élasticité ;



Figure III-6 : Les évolutions de micro-dureté Vickers dans le dépôt de Cuivre et dans le substrat de Niobium

III.1.4) Modélisation numérique de revêtement de Cuivre réalisé par procédé HVOF

Des travaux ont été réalisés pour modéliser [19] la distribution des contraintes internes dans le cas de la projection thermique. Mais les différents couplages entre champs thermique, contraintes/déformatios et solidification ne sont pas encore correctement décrits pour identifier l'influence des différents paramètres. Le but du présent travail est de prévoir le champs thermique, l'effet de la solidification et des contraintes en se basant sur un modèle métallo-thermo-mecanique [20] par éléments finis. Les résultats de la modélisation seront ensuite comparés avec ceux obtenus expérimentalement dans le revêtement de Cu obtenu par HVOF et dans le substrat de Nb.

La modélisation numérique est basée sur un modèle métallo-thermo-mécanique. Une méthode d'éléments finis est proposée pour évaluer les influences des différents phénomènes. La chaleur utilisée pour fondre le métal est introduite dans l'équation de conduction thermique en couplage avec l'effort mécanique et la chaleur générée lors de la solidification. La croissance de la couche de revêtement par projection du métal liquide a été prise en compte dans le calcul. Une équation élasto-viscoplastique est utilisée pour décrire les propriétés mécaniques du solide et du liquide [21].

Conduction thermique

Selon le principe de la thermodynamique, la somme de l'énergie locale est décrite par l'intégrale suivante :

$$e = g + T \eta + (\sigma_{\iota\phi} \varepsilon_{\iota\phi}) / \rho \quad \text{et} \quad \rho \dot{e} = \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} - \frac{\partial h_i}{\partial x_i}$$
(III-1)

avec $\sigma_{ij} \dot{\epsilon}_{ij}$ comme pouvoir en contrainte, ρ et η sont la densité et le flux thermique respectivement. h_i est l'entropie. La conduction thermique peut être introduite en se basant sur la méthode de Galerkin en tenant compte de l'effet de la génération de chaleur due aux efforts mécaniques et à la conduction.

$$[P]\{\dot{T}\} + [H]\{T\} = \{Q\}$$
(III-2)
$$[H] = [H_{\lambda}] + [H_{h}] + [H_{f}], \text{ et } \{Q\} = \{Q_{h}\} + \{Q_{f}\} + \{Q_{m}\} + \{Q_{\lambda}\} + \{Q_{\sigma}\},$$
(III-3)

[P], [H_{λ}], [H_h], et [H_f] sont des matrices de capacité thermique, de conductivité thermique, de transfert thermique et d'irradiation thermique respectivement. {Q_h}, {Q_f}, {Q_m}, {Q_{λ}} et {Q_{σ}} sont respectivement des vecteurs : de transfert thermique, d'irradiation, de chaleur latente, de chaleur due aux efforts inélastiques et de chaleur de solidification.

Pour calculer la température $\{\dot{T}\}$, un schéma de type Crank-Nicolson a été appliqué. Pour traiter le problème de nonlinéarité, une approche incrémentale a été utilisée avec module tangent pour connaître la matrice élasto-viscoplastique. On peut finalement obtenir la formulation éléments finis pour les contraintes :

$$[K_{\varepsilon}]{\Delta u} = {\Delta L(T,\xi_s,\sigma_{ij})} , \qquad (\text{III-4})$$

où $[K_{\varepsilon}]$ est la raideur de la matrice, et $\{\Delta L(T,\xi_{\varepsilon},\sigma_{ij})\}$ est l'incrément du vecteur de chargement par force de centrifuge, de la déformation inélastique, de l'expansion thermique et du changement du volume lors de la transformation des phases. En couplant les équations (III-2) et (III-4), on peut étudier des interactions entre la température, la solidification et les contraintes pour simuler le procédé de projection thermique.

Algorithme de calcule numérique

Dans l'analyse numérique, il est nécessaire de considérer le couplage entre le champ thermique, l'interaction liquide/solide et le champ de contraintes. Tout d'abord, on résout l'équation (2) par éléments finis pour connaître le champs thermique T(t) en ignorant les termes finaux $\{Q_{\gamma}\}$ et $\{Q_{\sigma}\}$ à droite qui sont des chaleurs latentes générées et des chaleurs absorbées par déformation inélastique. On peut donc déterminer la ligne de liquide/solide. En identifiant la fraction volumique de la phase solide, $\{Q_{\gamma}\}$ est obtenue. On répète des itérations pour obtenir une distribution thermique qui converge. Avec le champ thermique déterminé, le vecteur vitesse de déplacement $\{\Delta u\}$ dans l'équation (4) est calculé. En intégrant les incréments $\{\Delta u\}$, $\{\Delta \epsilon\}$ et $\{\Delta \sigma\}$, le déplacement $\{u\}$, la déformation ϵ_{ij} et la contrainte σ_{ij} peuvent être evaluées.

Résultats de la modélisation

Pour vérifier la validité du modèle et l'algorithme numérique, une simulation a été effectuée pour calculer le champ thermique, le mode de solidification et la distribution des contraintes avec un échantillon bi-couches : un revêtement de Cu obtenu par HVOF et son substrat de Nb. La température initiale est de 100°C. Les caractéristiques thermo-physiques

Conductivité ther.[W/(m ² K)]	k= 402,3-0,0643xT		
Densité [kg/m ³]	$\rho_{\rm s}=8,92 \times 10^{-3}; \rho_{\rm l}=8,0 \times 10^{-3}$		
Chaleur spécifique [kJ/kgK]	c=0,383+1,0x10 ⁻³ xT		
Chaleur Latent [J/kg]	$l_s = 205$		
Solidus et liquidus [°C]	$T_s = 1083$ $T_l = 1065$		
Module d'Young [GPa]	E = 120-9,3xT		
Cont. d'écoulement [MPa]	σ _{y0} =342-0,31xT		
Coef. de Poisson	v=0,34		
Coef. d'expansion [1/deg]	$\alpha_s = 16,76 \times 10^8 \alpha_l = 16,5 \times 10^{-6}$		
Dilat. due à la solidifi. [%]	β=4,2		





Figure III-7 : Maillage des éléments finis

du matériau projeté sont présentées dans le tableau III-3. On suppose que les caractéristiques du substrat sont les mêmes que celles du revêtement. On utilise le coefficient de transfert thermique à l'air h=2,78x10⁻³ [cal/(mm²s'deg)] et le coefficient d'irradiation thermique Γ =7,028x10⁻⁷ [cal/(mm's'K)].

Un modèle d'éléments finis axisymétrique a été proposé pour interpréter les phénomènes physiques expérimentaux lors de la projection thermique. Un disque de 30 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur a été maillé (Figure III-7). Le flux thermique d'entrée et de sortie de chaque élément a été calculé, la chaleur libérée entre les éléments pendant la solidification a également été évaluée. Après chaque incrément de temps, le champ thermique est calculé. La figure III-8 présente le champ thermique calculé et la fraction volumique du solide du point A (combiné avec le substrat de Nb) et du point B (surface externe) montrés dans la figure III-7. On peut donc estimer la différence de température entre les éléments centraux et les éléments en surface projetée. On peut constater que la température à l'interface revêtement/substrat diminue lentement à cause de la chaleur générée par la solidification et par la diffusion couche par couche.



Figure III-8 : Evolution de la température et la fraction volumique du solide

Les évolutions de contraintes internes dans les 3 directions (R : radiale, A : transversale, Z : perpendiculaire à la surface) sont présentées dans la figure III-9. Selon les courbes calculées, les contraintes évoluent de façon très brutale à l'interface revêtement/substrat ; ce qui est également observé par les résultats expérimentaux. Dans le sens radial, les résultats simulés (sigma R) correspondent assez bien à ceux mesurés par DRX. Il y a une bonne cohérence sur l'évolution générale et sur les niveaux de contraintes internes dans le revêtement et dans le substrat.

En se basant sur le modèle metallo-thermo-mécanique, la simulation numérique par éléments finis a été réalisée pour évaluer les influences des différents phénomènes :

- l'énergie apportée progressivement par le métal fondu a été introduite dans l'équation de la conductivité thermique, couplée avec l'énergie mécanique et la chaleur générée par la solidification ;
- la croissance de la couche de revêtement par projection du métal liquide a été prise en compte dans le calcul ;
- un calcul de contraintes/déformations élasto-viscoplastique est réalisé simultanément pour décrire le comportement mécanique dans le solide et dans le liquide.

Les résultats de simulation numérique sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement.



Figure III-9 : Evolution des contraintes internes dans le revêtement et dans le substrat

III.2) Détermination par DRX de la limite d'élasticité d'un revêtement TiN

La connaissance des propriétés mécaniques, surtout la limite d'élasticité, des couches minces et des revêtements est indispensable pour leurs applications mécaniques, électroniques [22-24]. Beaucoup de méthodes expérimentales ont été développées pour caractériser la limite d'élasticité des revêtements ou des dépôts, telles que la micro-indentation ou la nano-indentation [25-26], la traction uniaxiale sur des depôts sans substrat [27-28], le gonflement biaxial (biaxial bulge testing) [29] et la flexion d'une poutre (beam bending method) [30]. Toutes ces méthodes ne sont pas facilement applicables pour obtenir la loi de comportement du dépôt et sa limite d'élasticité à cause des difficultés de préparation des éprouvettes, d'interprétation des résultats ou/et de sensibilité de mesures. Le revêtement présente souvent un état de contraintes bi-axiales avec la présence du substrat.

Pour éviter tous ses inconvénients, la méthode d'analyse de déformations et de contraintes par la diffraction des rayons X (DRX) est couramment appliquée in-situ sur des éprouvettes [31-35]. La relation déformation-contrainte du revêtement est obtenue sous un goniomètre en mesurant la déformation globale par une jauge et la contrainte par la DRX pendant un essai de traction in-situ. A partir de la courbe de contrainte-déformation, la limite d'élasticité et le coefficient de consolidation du revêtement peuvent être obtenus. Dans les travaux précédents, il n'y a que la contrainte dans la direction de chargement qui est prise en compte ; la méthode n'est donc valable que pour un état unidirectionnel de contrainte. Pourtant, à l'état initial, les contraintes internes dans un revêtement sont souvent anisotropes ; sous un chargement extérieur unidirectionnel, l'état mécanique du revêtement reste anisotrope et bi-directionnel. La figure III-10 montre un exemple de critère de Von Mises et de trajectoire de chargement de la surface. A est le point d'origine et B est la limite d'élasticité après le chargement. D'après le critère de Von Mises, la déformation plastique du dépôt ou du revêtement apparaît quand la valeur absolue de la contrainte longitudinale σ_1 est proche de zéro. Dans un état bi-axial de contrainte, seules les contraintes effectives $\overline{\sigma}$ et les déformations effectives $\overline{\varepsilon}$ représentent correctement les caractéristiques mécaniques de la couche superficielle. Récemment, J.B. Li a proposé une méthode de détermination de la limite d'élasticité des couches superficielles sous un état de contraintes internes bi-axiales par des essais in-situ sous un goniomètre de DRX [36,37]. Dans la présente étude, la méthode

proposée par J.B. Li sera appliquée pour déterminer la limite d'élasticité des couches de TiN déposées sur un substrat en acier.



Fig.III-10 : Exemple de critère de Von Mises et la trajectoire de chargement d'un dépôt

III.2.1) Principe d'analyse et d'évaluation

Dans l'hypothèse où les directions longitudinale et transversale d'un échantillon plan soient les deux directions principales de contraintes internes dans un dépôt et que le chargement extérieur appliqué soit unidirectionnel dans le sens long de façon incrémentale. L'état de contraintes sous chargement reste alors bi-axial et les directions principales de contraintes ne sont pas modifiées.



Figure III-11: Courbes de traction (σ_1 - ε_a et σ_2 - ε_a) d'un dépôt TiN avec un substrat en acier

Pour chaque pas de chargement unidirectionnel, la déformation longitudinale du dépôt ε_a a été mesurée par des jauges de déformation ; tandis que les contraintes dans les deux directions principales du dépôt σ_1 et σ_2 sont obtenues par la méthode de DRX. La figure III-11 montre une courbe typique de contrainte-déformation du dépôt. On peut constater que dans le domaine élastique, la relation entre σ_1 et ε_a est linéaire, et la pente de l'évolution de la courbe σ_1 - ε_a est égale au module d'Young E du dépôt ; dans le domaine plastique, la relation entre σ_1 et ε_a n'est plus linéaire. La contrainte effective du dépôt sous chaque charge peut s'écrire comme ci-dessous

$$\overline{\sigma} = \sqrt{\sigma_1^2 - \sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2^2}$$
(III-5)

En utilisant $\sigma'_1, \sigma''_1, \sigma''_2, \sigma''_2, \varepsilon''_a, \varepsilon''_a, \overline{\sigma'}$ et $\overline{\sigma''}$ pour dénommer les valeurs mesurées de σ_1, σ_2 et ε_a et celles calculées de $\overline{\sigma}$ entre les deux chargements incrémentés, la déformation plastique effective incrémentée $\Delta \overline{\varepsilon^p}$ causée par $\Delta \varepsilon_a$ peut être exprimée comme ci-dessous [36-37] :

$$\Delta \overline{\varepsilon}^{p} = \frac{\overline{\sigma}' + \overline{\sigma}''}{\left| \sigma_{1}' + \sigma_{1}'' - \frac{\left(\sigma_{2}' + \sigma_{2}'' \right)}{2} \right|} \left| \Delta \varepsilon_{a} - \frac{\Delta \sigma_{1} - \nu \Delta \sigma_{2}}{E} \right|$$
(III-6)

où E et v sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson, et

$$\Delta \sigma_{1} = \sigma_{1}'' - \sigma_{1}'$$
$$\Delta \sigma_{2} = \sigma_{2}'' - \sigma_{2}'$$
$$\Delta \varepsilon_{a} = \varepsilon_{a}'' - \varepsilon_{a}'$$

On peut définir la déformation élastique effective $\overline{\varepsilon_t^e}$ par le formule :

$$\overline{\varepsilon_t^e} = \frac{\overline{\sigma}}{E}$$
(III-7)

La déformation effective unidirectionnelle $\bar{\varepsilon}_r$ peut ensuite être décrite par les deux formules ci-dessous:

$$\overline{\varepsilon_t} = \overline{\varepsilon_t^e}$$
 (dans le domaine élastique) (III-8)
 $\overline{\varepsilon_t} = \overline{\varepsilon_t^e} + \overline{\varepsilon_t^p}$ (dans le domaine plastique) (III-9)

En traçant la contrainte effective $\overline{\sigma}$ calculée avec l'équation 5 en fonction de la déformation effective unidirectionnelle $\overline{\varepsilon_i}$ calculée avec les équations (8) et (9) pour le dépôt avec un état de contrainte interne bi-axiale, la courbe de contrainte-déformation effective unidirectionnelle est directement comparable avec une courbe de $\overline{\sigma}$ - ε issue d'un essai de

traction uniaxiale [35,36]. La limite d'élasticité du dépôt peut donc être obtenue comme dans le cas d'une traction monotone conventionnelle.

III.2.2) Conditions expérimentales

Les substrats en acier 60Mn ont été usinés par électroérosion à fils (Figure III-12) avec une épaisseur de 1,1 mm et une dureté HRC de 47. Les deux surfaces ont été polies et nettoyées avant le traitement en surface. Le dépôt en Nitrure de Titane a été réalisé par le procédé PACVD (plasma assisted chemical vapour deposition). Les paramètres de dépôt sont les suivants :

- sous 600V avec courant continu pulsé,
- température de dépôt : 520 °C,
- pression dans l'enceinte : 400 Pa,
- fréquence de pulse : 20 KHz
- épaisseur du dépôt : 2,5 μm.



Figure III-12: Présentation schématique d'une éprouvette utilisée

Un montage de traction est conçu spécifiquement pour permettre de réaliser des essais de traction sous un goniomètre à 4-cercles. Pour chaque pas d'incrémentation en chargement longitudinal, la lecture des 5 jauges de déformation collées en surface du dépôt permet d'augmenter la fiabilité de mesure de ε_a dû au chargement extérieur ; et la contrainte dans le dépôt a été évaluée dans les deux directions (σ_1 et σ_2) en utilisant la loi de sin² ψ . Avec une longueur d'onde du Cr, nous avons travaillé sur la famille de plans {220} avec 17 différents ψ . Le module d'Young utilisé est de 424 GPa, et le coefficient de Poisson est de 0,2.

III.2.3) Résultats d'analyse et discussions

Avant le chargement extérieur, les mesures en DRX ont été effectuées sur le dépôt de TiN. Les résultats montrent que l'état de contraintes internes est isotrope dans le plan de l'éprouvette et de forte compression. Le profil type d'une courbe de traction du substrat en acier seul est montré dans la figure III-13.



Figure III-13 : courbe type de traction σ - ϵ du substrat en acier

D'après la courbe de contraintes-déformations du dépôt (figure III-11), on observe 3 zones d'évolution :

- première zone (à gauche de la flèche A sur la figure III-11) : le dépôt TiN et le substrat sont tous dans le domaine élastique. A cause de la différence de coefficient de Poisson ν entre le dépôt (v=0.2) et le substrat (v=0.3), la direction transversale du dépôt est compressée par le substrat. Le niveau absolu des contraintes transversales (σ₂) est donc augmenté.
- deuxième zone (entre la flèche A et B sur la figure III-11) : la plasticité commence à apparaître dans le substrat et le dépôt TiN reste encore en élasticité . Comme ce qui est montré dans la figure III-13, le substrat présente un comportement plastique quasi parfait, le coefficient de Poisson v du substrat devient 0,5 au début de la plastification. Par contre, le coefficient de Poisson v du dépôt reste 0,2. Cette différence de coefficient de Poisson fait augmenter la pente de variation de la courbe σ₂-ε_a du dépôt par rapport à celle de la première zone ;

Troisième zone (à droite de la flèche B sur la figure III-12) : début de la plastification et de la consolidation dans le dépôt TiN. Le coefficient de Poisson du dépôt est changé et se situe entre 0,2 et 0,5, tandis que celui du substrat est toujours égal à 0,5, la pente de la courbe σ_2 - ε_a du dépôt diminue par rapport à celle de la deuxième zone.

Pendant le déchargement, le dépôt TiN et le substrat se déforment élastiquement, la courbe σ_1 - ε_a du dépôt est pratiquement parallèle à celle de la première zone lors du chargement. Cela signifie que l'adhésion du dépôt sur le substrat reste encore complète. Parce que la quantité de déformation plastique est différente entre le dépôt et le substrat durant le chargement, la contrainte interne longitudinale dans le dépôt est partiellement relaxée après déchargement complet.

En utilisant la méthode d'évalutation proposée dans le paragraphe III.2-1, on peut tracer la courbe de contrainte effective $\overline{\sigma}$ et déformation effective $\overline{\varepsilon_t}$ (figure III-14). La partie à droite de la flèche a été définie avec une régression linéaire. Les deux droites pointillées correspondent à 0,1% et 0,2% de déformation effective uniaxiale. La limite d'élasticité effective est de $\sigma_{0.1}$ =4,2 Gpa et $\sigma_{0.2}$ =4,4 GPa respectivement ; le coefficient de consolidation n est de 0,36.



Figure III-14 : Evolution de contraintes effectives $\overline{\sigma}$ vs. des déformation effectives uniaxiales $\overline{\varepsilon_t}$ du dépôt de TiN avec le substrat sous chargement uniaxial de traction

La plasticité du dépôt de TiN est visible sur les résultats bruts (Fig. III-11) et sur la courbe recalculée (Fig. III-14). Pour confirmer cette hypothèse, des observations au microscope électronique en balayage (MEB) ont été effectuées avant et après les essais de traction. On n'observe aucune fissure visible à cette échelle et on pense donc que la dérive de la linéarité du dépôt n'est pas due à la fissuration du dépôt. Certains auteurs ont déjà observé de la plasticité à l'échelle microscopique (au MET) des dépôts de nitrure comme TiN [38,39] ou TiCN [40]. Pour connaître la cause et le mécanisme de la déformation plastique macroscopique du dépôt céramique, des études plus complètes et plus poussées seront nécessaires.



(a) avant chargement

(b) après chargement

Figure III-15 : microstructure observée au MEB du dépôt de TiN avant et après la traction uniaxiale sous un goniomètre

III.3) Effets de l'énergie de surface et de déformation pendant la croissance des grains des couches métalliques

III.3.1) Energie de surface et de déformation

La performance et la fiabilité des couches métalliques sont en relation directe avec l'état mécanique et la microstructure ; par conséquent, elles sont fonction des conditions d'élaboration des couches [41-43]. Après un revenu, l'état mécanique et la microstructure peuvent être modifiés avec l'augmentation de la taille des grains [44-46]. Pendant le revenu, certains grains grossissent au détriment des autres petits grains ; la taille moyenne des grains est finalement augmentée. Le grossissement des grains dans le matériau massif ou dans les couches minces est essentiellement contrôlé par la diminution de l'énergie des joints de grains (l'énergie de surface et d'interface) ainsi que la réduction du volume total des joints de grains [47-49].

Il y a deux modes de grossissement des grains : normal et anormal . Le grossissement normal est caractérisé par l'augmentation continue de la taille moyenne des grains et la distribution de la taille des grains est mono-modale. Le grossissement anormal a eu lieu souvent quand la croissance normale est gênée soit par la présence d'une deuxième phase dispersée [46, 48] soit par l'épaisseur limitée de l'échantillon [50-51]. Dans le cas d'un grossissement anormal, la taille de certains grains augmente beaucoup plus vite que le reste des grains ; la distribution de la taille des grains est bi-modale et l'évolution de la microstructure s'accompagne d'une modification de la texture cristallographique.

Pour des couches minces polycristallines avec une structure colonnaire sur un substrat monocristallin, l'anisotropie de l'énergie de surface et d'interface peut fournir de l'énergie supplémentaire pour le grossissement anormal des grains. Ceci est particulièrement vrai dans le cas où la taille des grains dans le plan de l'échantillon est supérieure à l'épaisseur de la couche. L'effet du grossissement anormal dû à l'énergie de surface (surface energy driven secondary growth) a été observé dans les couches minces en Au [44], en alliage d'Al [45-46], en Si [47-48] et en Ge [49]. Comme l'énergie de déformation, l'énergie de surface est également anisotrope, c'est à dire en relation avec l'orientation cristallographique. Au point de vue de la minimisation de l'énergie de surface, des grains avec les plans {111} parallèles à la surface des couches devraient être favorisés lors d'un grossissement anormal dans une

structure cubique à face centrée (CFC) (Au ou alliage d'Al par exemple) [52] ou une structure cubique compacte (Si ou Ge par exemple) [53].

Il existe plusieurs sources de déformations et de contraintes internes développées dans une couche mince avec son substrat :

- la déformation de croissance qui est une déformation intrinsèque due à la présence des défauts ;
- la déformation d'épitaxie générée par la différence de paramètres de mailles entre la couche et le substrat ;
- la déformation thermique qui est générée par la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche et le substrat lors du refroidissement.

Dans le cas d'une couche mince polycristalline, les déformations et les contraintes internes sont essentiellement dues aux effets thermiques. L'énergie de déformation est donc d'origine thermique. Dans nos précédentes études [54, 55], nous avons évalué la densité d'énergie de déformation d'origine thermique pour différentes orientations cristallographiques du système CFC. Nous constatons que dans une couche plastifiée, les 4 familles de plans qui présentent la densité la plus faible d'énergie de déformation sont {110}, {100}, {511} et {211}. Les grains proches de ces 4 orientations seront plus favorables à un grossissement anormal pour des couches revenues avec leur substrat.

Dans le présent travail, des couches d'Ag et de Cu avec ou sans substrat seront utilisées pour étudier le grossissement anormal des grains dû au revenu sous vide avec l'analyse de la texture par DRX et l'observation au MET (microscope électronique en transmission). Le but de l'étude est de clarifier le rôle de l'énergie de surface par rapport à celle de déformation sur le grossissement anormal des grains dans le cas d'une structure CFC car l'effet des contraintes internes et de l'énergie de déformation associée ne suffit pas pour expliquer le mécanisme de grossissement anormal des grains dans les couches minces étudiées.

III.3.2) Préparation expérimentale

Des couches minces en Cu pur et Ag pur ont été déposées par le procédé magnétron (d. c. magnetron sputtering) à basse température (environ 50°C) sur des wafers en Si (monocristaux de Si type P, orientation (100)). La pression d'Ar est de 4×10^{-1} Pa, la puissance des cibles (Cu ou Ag de pureté à 99,98%) est de -600V x 1A. La vitesse de déposition est de l'ordre de 0,1 µm/min. L'épaisseur des couches est de 1,2 µm. Après la déposition, la microstructure et la texture sont étudiées respectivement au MET et par DRX. Ensuite, les échantillons sont divisés en deux séries : pour la première série d'échantillons, la couche métallique (Cu et Ag) est détachée de son substrat ; tandis que les couches sont conservées avec leur substrat de Si pour la deuxième série . Les deux séries d'échantillons sont revenues à 300 °C pendant 2 heures sous vide (7×10^{-3} Pa). Les figures de pôles ont été enregistrées avec une anticathode de Co ($\lambda_{K\alpha} = 0,179$ nm) sur un goniomètre 4-cercles Siemens D-500. 2500 points de mesures ont été réalisés par figure de pôle. Pour l'observation au MET, les échantillons ont été amincis par une solution à base de HNO₃. Les grains grossis anormalement et leurs orientations ont été étudiés respectivement par micrographie et par diffraction des électrons (selected area diffraction).

III.3.3) Résultats d'analyse

Les contraintes internes dans la couche d'Ag et de Cu que l'on utilise dans notre étude avant le revenu, sont isotropes ($\sigma_1=\sigma_2$) dans le plan de l'échantillon et de l'ordre de -50 ± 20 MPa [56]. Après le revenu, les contraintes sont presque nulles dans les couches sans substrat ; tandis qu'elles ont légèrement augmenté dans les couches d'Ag et de Cu avec le substrat (-70 ± 20 MPa).

Les microstructures des couches obtenues avec le procédé de dépôt magnétron ont été observées au MET. La figure III-16 montre la microstructure de la couche de Cu et le cliché de diffraction correspondant. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 200 nm. La microstructure est assez homogène et l'effet d'orientation n'est pas très visible à cette échelle. La microstructure de la couche d'Ag est assez similaire à celle de la couche de Cu.

Les figures de pôles de la couche d'Ag sans revenu sont montrées dans la figure III-17. On observe une texture symétrique au normal des couches selon des figures de pôles en 3D. La texture fibre est mélangé en {111} et {100}. Le même type de texture est également observé dans les couches minces de Cu. Des explications qualitatives ont été proposées par Lee [57-58] pour décrire le développement de la texture.



Figure III-16 : Microstructure de la couche de Cu (à gauche) et cliché de diffraction correspondant (à droite)



Figure III-17 : Figures de pôles en 3D (en haut) et 1D (en bas) des familles de plans {111} (à gauche), {200} (au milieu) et {220} {à droite)

Dans la suite de l'étude, puisque la texture est symétrique au normal des couches, on se contentera de suivre l'évolution des intensités des différentes raies avec des diagrammes de diffraction $\theta/2\theta$ pour 3 types d'échantillons : couches minces d'Ag et Cu avec leur substrat, couches minces d'Ag et Cu avec leur substrat et revenu, couches minces d'Ag et Cu sans substrat et revenu.

Les évolutions des intensités relatives (I {hkl}/I {111}) des différentes familles de plans sont données dans le tableau III-4. En comparant à des intensités juste après la déposition, on observe un renforcement notables des pôles {200} et {220} après un revenu pour des échantillons de Cu et d'Ag avec substrat. Par contre, les couches revenues sans substrat ont des pôles {111} légèrement renforcées car les intensités de pôles {200} et {220} sont diminuées par rapport aux échantillons sans revenu.

L'observation au MET de la couche de Cu revenue avec le substrat de Si montre qu'il y a deux très gros grains. Leur taille est d'environ 20 µm ce qui est 100 fois plus que la taille moyenne avant le revenu. Le cliché de diffraction montre que les deux grains sont d'orientation de type {110}. On n'observe pas de grains grossis anormalement dans la couche d'Ag revenue avec substrat. Pour des couches revenues sans substrat de Si, le grossissement des grains est assez homogène pour Cu et pour Ag.

Couches minces	Ag				Cu			
Plans {hkl} parallèle à la surface des échantillons	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(111)	(200)	(220)
Après déposition	100	29,93	9,00	17,227	9,12	100	18,97	4,59
avec substrat Si après revenu	100	37,72	14,85	26,58	8,24	100	65,88	28,08
Sans substrat Si après revenu	100	21,96	8,53	16,12	9,42	100	16,06	4,20

Tableau III-4 : Variation des intensités relatives (I {hkl}/I {111} x 100) des différentes raies



Figure III-18 : Visualisation des grains grossis anormalement de Cu (à gauche) et cliché de diffraction correspondant (à droite)

III.3.4) Discussions et conclusions

Avec la méthode des atomes enfoncés (enbedded-atom method), les différents auteurs ont évalués l'énergie de surface des orientations de faibles indices pour Ni, Pb et Ag [52, 59]. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau III-5. On peut observer que les énergies de surface sont anisotropes et que la direction {111} présente la valeur minimum en énergie de surface. On n'a pas trouvé les valeurs exactes pour le Cu mais on peut raisonnablement imaginer qu'il y ait une évolution similaire en fonction des orientations car le Cu a aussi une structure CFC. La direction {111} devrait être l'orientation privilégiée pour le grossissement anormal des couches minces CFC.

Materiaux	{111}	{100}	{220}
Ni	1310	1550	1740
Pb	1070	1270	1390
Ag	620	705	765

Tableau III-5 : Les énergies de surface (erg/cm^2) des orientations de faibles indices calculées par la méthode des atomes enfoncés [52, 59]

Pour la couche sans substrat revenue, puisque qu'il n'y a plus d'interface avec le substrat, l'effet de l'énergie de surface devrait être prédominant sur le grossissement anormal et sur la texture obtenue en final. Dans notre cas d'études, les pôles {111} des couches de Cu et Ag sans substrat ont bien été renforcées après un revenu.

Par contre, pour les couches d'Ag et Cu avec substrat, l'effet d'énergie de surface ne peut plus expliquer l'évolution de la texture (renforcement des pôles {100} et {110}) et le grossissement anormal des grains dans la direction {110}. Avec la présence du substrat, l'effet thermique n'est plus négligeable pendant et après le revenu à 300 °C. En effet, les contraintes thermiques estimées sont de l'ordre de 670 MPa pour le Cu et de 515 MPa pour le Ag si l'on utilise la formule ci-dessous :

$$\sigma_{therm} \approx -\frac{E_{dépôt}}{1 - \upsilon_{dépôt}} \left(\alpha_{dépôt} - \alpha_{Si} \right) \left(T_{revenu} - T_{dep} \right)$$
(III-10)

avec $E_{Cu} = 130$ GPa, $v_{Cu} = 0.32$, $E_{Ag} = 83$ GPa, $v_{Ag} = 0.354$, $\alpha_{Cu} = 17 \times 10^{-6}$ /°C, $\alpha_{Ag} = 19.1 \times 10^{-6}$ /°C, $\alpha_{Si} = 3 \times 10^{-6}$ /°C et $T_{dep.} \approx 50$ °C [60]. Sachant que le calcul est assez grossier car on

n'a pas tenu compte de l'anisotropie élastique et les constantes d'élasticité utilisées sont celles à l'ambiante.

Le dépôt ne peut pas supporter tant de contraintes internes et par conséquent, il devrait se déformer plastiquement pour relaxer les contraintes internes générées. Dans les couches déformées, les familles de plans où la densité de l'énergie de déformation est moindre sont respectivement {110}, {100}, {511}, {411} et {211} [56]. Ce qui peut expliquer les résultats expérimentaux de l'évolution de la texture et le grossissement des couches d'Ag et Cu revenues avec le substrat pour les familles de plans {110} et {100}. Les 3 autres familles de plans ne sont pas bien visibles en diffraction à cause des grands indices.

Les renforcements des pôles {110} et {100} pour la couche de Cu revenue avec le substrat sont plus importants que pour la couche d'Ag (tableau III-4) et le grossissement anormal est surtout observé dans la couche de Cu revenue avec substrat. Cela peut être expliqué par la différence en terme d'intensité d'énergie de déformation entre les deux matériaux [56]. Pour la même famille de plans cristallins, l'intensité d'énergie de déformation de Cu est pratiquement 1,5 fois plus importante que celle d'Ag. Pour un même volume de grains grossis orientés {100} ou {110}, c'est le Cu qui libère le plus d'énergie de déformation, ainsi il y aura plus d'évolution au niveau de la texture et du grossissement anormal pour Cu que pour Ag.

III.4) Conclusions et perspectives du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré des exemples d'études des matériaux à gradient de propriétés (revêtements de Cu, dépôt CVD de TiN ou dépôt PVD de Cu et d'Ag) par la technique de diffraction des rayons X pour caractériser les propriétés mécaniques (modules d'élasticité, limite d'élasticité, contraintes internes) en relation avec l'évolution de la microstructure.

Dans le cas des revêtements de Cu réalisés par 4 procédés de projection thermique, nous avons réussi à déterminer les modules d'élasticité des dépôts ainsi que la distribution des contraintes internes qui sont indispensables pour valider les procédés et optimiser le produit final vis à vis de son application concrète. La modélisation numérique du procédé HVOF a été conduite avec succès. Les résultats issus de la modélisation sont tout à fait comparables avec ceux obtenus expérimentalement. Il sera très intéressant d'étendre le modèle et de l'appliquer à d'autres procédés de projection thermique. Le protocole expérimental de DRX pourrait être appliqué dans les autres types de dépôts ou de revêtements (en céramique par exemple) afin de les caractériser de façon précise et fiable.

Nous avons pu déterminer de façon satisfaisante la limite d'élasticité du dépôt TiN avec le substrat d'acier en tenant compte de l'état bi-axial de contraintes et de contraintes internes en introduisant des termes de déformation effective et contrainte effective. Le même principe pourrait être appliqué à d'autres dépôts.

L'étude de l'évolution de la microstructure (grossissement anormal des grains et texture cristallographique) des couches minces métalliques d'Ag et Cu permet de séparer l'effet de l'énergie de surface et de déformation et d'expliquer leur rôle respectif lors d'un revenu. La méthode expérimentale et l'analyse théorique développées dans la présente étude peuvent être appliquées sur des couches évolutives et instables, telles que des couches nanostructurales, pour étudier l'évolution de la microstructure en relation avec l'état mécanique, notamment le grossissement des grains.

III-5) Références Bibliographiques

- [1] C. Verdy, « Structures multicouches mise en forme par projection thermique : élaboration, caractérisation et applications », <u>Thèse de doctorat</u> de l'Université de Belfort-Montbéliard (1998)
- [2] S.T. Bluni & A.R. Marder, <u>Thermal Spray Coating Properties</u>, Processes and Applications, ed. T.F. Berneck, ASM International (1992) 89
- [3] G. Maeder, J.L. Lebrun & J.M. Sprauel, Chapitre 4, <u>« Physique et Mécanique de la Mise en Forme des Métaux »</u>, Ecole d'Eté d'Oléron, ed. F. Moussy et P. Franciosi, Presse du CNRS (Paris, 1990) 135
- [4] H. Gassot, « Etude de la stabilité mécanique des cavités supraconductrices et de la méthode de rigidification par projection thermique de Cuivre », <u>Thèse de doctorat de l'Université Paris XI (Déc. 2001)</u>
- [5] N. Baradel, « Etude de la génération des contraintes ai sein de revêtements de Zircone yittrié réalisés par projection plasma sur substrats métalliques », <u>Thèse de doctorat</u> de l'Ecole des Mines de Paris (1999)
- [6] Y.S. Touloukain, <u>Thermal expansion metallic and alloys</u>, IFI/Plenum, New York, (1975)
- [7] C. Verdy & C. Coddet, Proc. ITSC 98, Nice (mai 1998)
- [8] C. Verdy & C. Coddet., <u>Rapport interne</u> de l'Université Technologique de Belfort Montbéliard n°99009 (juin 1999)
- [9] P. Fauchais, A. Vardelle & B. Dussoubs, J. Thermal Spraying Tech., 10 (2001) 44
- [10] S. Bousson & G. Lemarchand, Proc. 9th workshop on RF superconductivity, Santa Fe, USA (nov. 1999) 263
- [11] H. Gassot A. Caruette, T. Junquera, J.L. borne, L. Grandsire, A. Thiébault, V. Ji, C. Verdy & C. Coddet, <u>Proc. 9th workshop on RF superconductivity</u>, Santa Fe, USA (nov. 1999) 472
- [12] P. Roumilhac, Proc. 1st Plasma Tech. Symposium, Lucerne, Suisse (1988) 105
- [13] Norme AFNOR, n°XP-A-09-285 (mai 1999)
- [14] R. M. Spriggs, J. American Ceramic Society, 10 (1961) 628
- [15] R.W. Rice, <u>Treatise on materials science and technology</u>, ed. R.K. MacCrone, Academic Press New York, vol.11 (1977) 199
- [16] H. Gassot & V. Ji, Journal de Physiques IV, 10 (2000) 123
- [17] H. Gassot, T. Junquera, V. Ji, M. Jeandin, V. Guipont, C. Coddet, C. Verdy & L. Grandsire, <u>Surface Engineering</u>, 17 (2001) 317
- [18] H. Gassot, T. Junquera, V. Ji, W. Seiler, M. Jeandin and V. Guipont, <u>Materials Science Forum</u>, 404-407 (2002) 425

- [19] G. Lemarchand M. Boussuge & J.M. Penato, <u>Proc. 14th Surface Modification Technologies</u>, ASM International, (2001) 488
- [20] D.Y. Ju & T. Inoue, Journal of Material Science Research International, 2 (1996)18
- [21] D.Y. Ju, T. Inoue & H. Matsui, Advances in Engin. Plasticity and its Application, Elsevier, (1993) 521
- [22] D.A. Hardwick, <u>Thin Solid Films</u>, 154 (1987) 109
- [23] W.D. Nix, Metallurgical Transactions A, 20A (1989) 2217
- [24] F.R. Brotzen, International Materials Reviews, 39 (1994) 24
- [25] K.D. Bouzakis, N. Michailidis & G. Erkens, Surface and Coatings Technology, 142-144 (2001) 102
- [26] T.J. Bell, J.S. Field & M.V. Swain, <u>'Thin films: Stresses and mechanical properties III</u>', (ed. Nix W. D), Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 239 (1992) 331
- [27] G.T. Mearini & R.W. Hoffman, Journal of Electronic Materials, 22 (1993) 623
- [28] D. Carmine, J. Hirschhorn & L. Tarshis, <u>Transactions of the Metallurgical Society of AIME</u>, 227 (1963) 1346
- [29] A. Karimi & L.R. Snoznei, Thin Solid Films, 308/309 (1997) 334
- [30] M.F. Doerner & S. Brennan, J. Appl. Phys., 63 (1988) 126
- [31] D. Ma, K. Xu, J. He & J. Lu, Surface and Coatings Technology, 116-119 (1999) 128
- [32] Z.H. Li, G. Y. Wu, W.R. Chen & Y. Wang, J. Vac. Sci. Technol. A, 14(5) (1996) 2693
- [33] I.C. Noyan & G. Sheikh, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Mat. Res. Society, 308 (1993) 3
- [34] T.R. David & W.D. James, <u>J. Mater. Res</u>., 8 (1993) 1542
- [35] P.O.Renault, K.F. Badawi, Ph. Goudeau & L. Bimbault, Euro. Phys. J. AP, 10 (2000) 91
- [36] J.B. Li, F. Z. Liu & V. Ji, Surface Engineering, 14 (1998) 469
- [37] J.B. Li, X.Y. Gai, Z.Q. Kang & Z.G. Wang, Materials Science and Technology, 12 (1996) 59
- [38] Y.P. Sharkeev, A. G. Perry & S.V. Fortuna, Surface & Coatings Technology, 108-109 (1998) 419
- [39] K.J. Cheng & S.Y. Cheng, Theoretical & Applied Fracture Mechanics, 37 (2001) 19
- [40] D. Mari, S. Bolognini, G. Feusier, T. Viatte & W. Benoit, Inter. J. Refra Metals & Hard Mat., 17 (1999) 209
- [41] T. Ohmi, T. Saito, T. Shibata & T. Nitta, <u>Appl. Phys. Lett.</u>, 52 (1998) 2236
- [42] A. F. Burnett & J. M. Cech, J. Vac. Sci. Technol., A11 (1993) 2970
- [43] J. C. Sit, D. Vick, K. Robbie & M. J. Brett, J. Mater. Res., 14 (1999) 1197
- [44] C. C. Wong, H.I. Smith, & C.V. Thompson, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 335
- [45] A. Gangulee & F. M. D'heurle, <u>Thin Solid Films</u>, 12 (1972) 399
- [46] H. P. Longworth & C. V. Thompson, J. Appl. Phys., 69 (1991) 3929
- [47] C. V. Thompson & H. I. Smith, <u>Appl. Phys. Lett.</u>, 44 (1984) 603
- [48] H. J. Kim & C. V. Thompson, J. Appl. Phys., 67 (1990) 757
- [49] J. E. Palmer, C.V. Thompson & H.I. Smith, J. Appl. Phys., 62 (1987) 2492
- [50] P. A. Beck & P. R. Sperry, <u>Trans. AIME</u>, 180 (1949) 240
- [51] W. W. Mullins, J. Appl. Phys., 28 (1957) 333
- [52] M. S. Daw & M. I. Baskes, Phys. Rev. B., 29 (1984) 6443
- [53] C. V. Thompson, J. Appl. Phys., 58 (1985) 63
- [54] J.M. Zhang, K.W. Xu & V. Ji, J Crystal Growth, 226 (2001) 168
- [55] J.M. Zhang , K.W. Xu & V. Ji, Applied Surface Science, 185 (2002) 177
- [56] J.M. Zhang, K.W. Xu & V. Ji, Applied Surface Science, 187 (2002) 67
- [57] D. N. Lee, J. Mater. Sci., 24 (1989) 4375
- [58] D. N. Lee, J. Mater. Sci., 34 (1999) 2575
- [59]Y. Gao, S.A. Dregia & P.G. Shewmon, Acta metall., 37(1989) 3165
- [60] J.M. Zhang, "Yield strength of polycrystalline metal films and the associated microstructure evolutions", thèse de doctorat, Xi'an Jiaotong University n°TG113.1 (mai 2002)

<u>Chapitre IV : Application de l'analyse des contraintes internes</u> microscopiques par diffraction des rayons X sur des alliages métalliques

Les contraintes internes microscopiques sont liées directement avec l'état microstructural des matériaux. Elles évoluent en fonction de la quantité de la déformation plastique subie dans les métaux ou alliages. La compréhension du mécanisme et du mode de déformation plastique des matériaux polycristallins demande des informations statistiques concernant la microstructure.

La technique de diffraction des rayons X (DRX) permet d'étudier un volume relativement important (quelques millimètres carrés x quelques micromètres d'épaisseur) dans un matériau massif. Les raies de diffraction s'élargissent quand le matériau se déforme plastiquement et cet effet peut être utilisé pour interpréter l'évolution de la microstructure des matériaux en terme de contraintes internes microscopiques [1-2]. Avec le développement récent sur la théorie et sur l'expérimentation, l'analyse de l'élargissement des raies de diffraction a été appliquée pour étudier l'évolution de la microstructure en relation avec les propriétés mécaniques des matériaux [3-4]. Les contraintes internes microscopiques obtenues par DRX ont été comparées avec les résultats d'observations au MET, la corrélation est assez satisfaisante [5-6].

Dans nos précédentes études, nous avons démontré que l'analyse de l'élargissement des raies de DRX est tout à fait fiable pour suivre l'évolution de la microstructure dans le cas des alliages Al-Mg laminés [7], du Cuivre déformé en compression statique et dynamique [8], d'un acier eutectoïde déformé en traction et en fatigue oligo-cyclique [9]. La méthode peut également être appliquée pour caractériser les propriétés mécaniques des aciers au carbone (35CD4 et acier à 9% de Ni) telles que la dureté, la limite d'élasticité et le taux d'écrouissage équivalent [10].

Le but de ce chapitre est :

 d'expliquer l'évolution de l'élargissement des raies de DRX et des contraintes internes microscopiques des différents alliages déformés (alliages d'aluminium, alliage base Nickel) en relation avec : l'effet d'écrouissage, l'évolution microstructurale et les propriétés mécaniques de surface ; ensuite de corréler l'endommagement des matériaux par les paramètres d'analyse de l'élargissement des raies de DRX.

IV.1) Caractérisation de la microstructure des matériaux déformés

L'élargissement des raies révèle directement l'évolution de la microstructure des matériaux. En suivant la variation des largeurs de raies de diffraction, on peut connaître l'évolution qualitative ou semi-quantitative des contraintes internes microscopiques et du taux d'écrouissage. Dans ce paragraphe, 3 exemples d'application de la méthode d'analyse des contraintes internes par DRX sont montrés pour évaluer la quantité de déformations plastiques subies dans deux alliages d'Aluminium et un alliage base Nickel.

IV.1.1) Détermination du taux de déformations des deux alliages d'Aluminium

L'alliage 7475 (5,6% Zn – 1,6% Cu – 2,2% Mn) a été traité T4 (mise en solution + vieillissement) et renforcé par l'effet de précipitation.

- 9 éprouvettes de traction monotone ont été testées à différents taux de déformation plastique ε_p sans jamais dépasser la striction (variant de 0,13% à 16,5%) avec la contrainte appliquée σ_T correspondante variant de 302 à 490 MPa ;
- 6 séries d'éprouvettes de fatigue oligo-cyclique ont été sollicitées en contrôlant l'amplitude de déformation totale $\Delta \varepsilon_T/2$; le facteur de chargement R (= $\sigma_{min}/\sigma_{max}$) est -1; l'amplitude de déformation plastique $\Delta \varepsilon_p/2$ varie de 0,04% à 0,47% correspondant à une amplitude de contrainte $\Delta \sigma_T/2$ variant de 332 à 447 MPa; les éprouvettes ont été sollicitées aux différents nombres de cycles qui correspondent à 50% de la durée de vie à la rupture.

Pour l'alliage 5083 (4,5% Mg – 0,55% Mn – 0,4% Fe), après un traitement de mise en solution, la microstructure est une solution solide monophasée. Les atomes de Mg, Mn et Fe se trouvent en position de substitution des atomes d'Al.

- 7 éprouvettes de traction monotone ont été sollicitées à différents taux de déformation plastique ε_p sans jamais dépasser la striction (variant de 0,20% à 15,2%) avec la contrainte appliquée σ_T correspondante variant de 170 à 316 MPa ;
- 10 séries d'éprouvettes de fatigue oligo-cyclique ont été sollicitées en contrôlant l'amplitude de déformation totale $\Delta \varepsilon_T/2$; la facteur de chargement R (= $\sigma_{min}/\sigma_{max}$) est 0,5 ; l'amplitude de déformation plastique $\Delta \varepsilon_p/2$ varie de 0,02% à 2,25% correspondant à une amplitude de contrainte $\Delta \sigma_T/2$ variant de 119 à 188 MPa ; les éprouvettes ont été sollicitées aux différents nombres de cycles qui correspondent à 50% de la durée de vie à la rupture.

Les analyses de l'élargissement des raies de diffraction ont été réalisées sur un goniomètre de 4-cercles « Seifert-TS » équipé d'un détecteur à localisation linéaire à gaz. Les raies de diffraction {311} pour l'alliage 7475 et {111}/{222} pour l'alliage 5083 ont été enregistrées avec une anticathode de Cr (longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 0,229n$ m). La surface étudiée a été polie électrolytiquement jusqu'à 0,1 mm pour supprimer les effets éventuels de surface (la profondeur de pénétration du faisceau est d'environ 15µm). Le temps de comptage est réglé pour que la hauteur nette de chaque raie soit supérieur à 10000 coups. Les raies enregistrées sont ensuite analysées avec une fonction pseudo-Voigt. Un échantillon recuit en Al pur a été utilisé pour tenir compte de l'élargissement instrumental (mécanique et optique) [11].

Dans la présente étude, seule la largeur intégrale (L.I.) séparée des effets instrumentaux a été utilisée pour déterminer/calculer le taux de déformation plastique.

Dans la figure IV-1, l'évolution des L.I. des raies {311} en fonction de déformation plastique (ε_p dans le cas de traction et $\Delta \varepsilon_p/2$ dans le cas de fatigue oligo-cyclique) est présentée pour des éprouvettes sollicitées en alliage 7475. On constate que les deux modes de déformation se situent dans une zone relativement étroite. Par contre les L.I. en fonction de la contrainte appliquée (σ_p dans le cas de traction et $\Delta \sigma_p/2$ dans le cas de fatigue oligo-cyclique) présentent deux évolutions bien distinctes pour ces deux types de sollicitations (Figure IV-2).

Les mêmes tendances d'évolution sont également trouvées pour les familles des plans {222} de l'alliage 5083. C'est à dire que les L.I. ont une évolution plus ou moins unique en fonction de la déformation (Figure IV-3) tandis qu'elles sont différentes en fonction des contraintes appliquées (Figure IV-4).

Dans ces deux cas bien précis, il semble que la microstructure soit contrôlée plus ou moins par la quantité de déformation plastique ; cela signifie que l'alliage étudié est plus sensible à la déformation plastique qu'à la contrainte appliquée, et que la contrainte interne microscopique est liée surtout à la déformation. L'existence d'une évolution unique entre les largeurs de raies (contraintes internes microscopique) et le taux de déformation plastique des échantillons déformés par différents modes a été observée par les autres auteurs. Prevey et al. [12] a montré une évolution entre les largeurs de raies et le taux de déformation plastique de 4 alliages base Nickel (Inconel 600, 690, 718 et Rene 95) déformés par différents modes (traction, compression, usinage + traction, grenaillage + traction).



Fig.IV-1: Evolution des $LI_{\{311\}}$ vs ε_p ou $\Delta \varepsilon_p/2$ des éprouvettes sollicitéess en 7475



Fig.IV-3: Evolution des $LI_{\{311\}}$ vs ε_p ou $\Delta \varepsilon_p/2$ des éprouvettes sollicitées en 5083



Fig.IV-2: Evolution des LI_{222} vs σ_p ou $\Delta \sigma_p/2$ des éprouvettes sollicitées en 7475



Fig.IV-4: Evolution des LI_{222} vs σ_p ou $\Delta \sigma_p/2$ des éprouvettes sollicitées en 5083

Des observations directes de la microstructure sur les éprouvettes déformées ont été réalisées au MET afin de suivre l'évolution de la microstructure. Les microstructures des échantillons en alliage 7475 sont présentées dans la figure IV-5 [13]. Nous constatons que :

- sur l'échantillon non-déformé, on observe des petits précipités distribués de façon homogène dans la matrice ; la taille des précipités est de l'ordre de 100nm ; autour des précipités il y a déjà un bon nombre de dislocations présentes et réparties de façon plus ou moins homogène (figure IV-5a) ;
- avec la déformation par traction monotone, l'augmentation de la déformation plastique fait croître d'abord la densité de dislocations (figure IV-5b);
- en augmentant le taux de déformation plastique, des arrangements cellulaires des dislocations commencent à apparaître pour ε_p de 5% à 10% (figure IV-5c);
- la taille des cellules des dislocations est 1 fois moins importante avec $\varepsilon_p \approx 15\%$ qu'avec $\varepsilon_p \approx 10\%$ (figure IV-5d);
- la déformation cyclique semble perturber la microstructure initiale, mais il n'y a pas d'arrangement cellulaire des dislocations jusqu'à $\Delta \epsilon_p/2 = 0,47\%$ (figure IV-5e); les dislocations sont distribuées de façon homogène;
- la densité de dislocations augmente avec l'amplitude de déformation (figure IV-5f).

Les microstructures des échantillons en alliage 5083 déformés sont présentées dans la figure IV-6 [14]. Nous pouvons remarquer que :

 dans le matériau de base (Figure IV-6a), il y a déjà une distribution cellulaire de dislocations qui correspond à une microstructure laminée à froid et partiellement revenue ; la densité de dislocations à l'intérieur des cellules est relativement importante, les cellules sont allongées dans la direction de laminage ;



Figure IV-5 : Microstructure observées au MET sur des échantillons en 7475 déformés



Figure IV-6 : Microstructure observées au MET sur des échantillons en 5083 déformés

- avec la traction monotone, la déformation plastique permet de faire disparaître, tout d'abord, la structure cellulaire initiale (Figure IV-6b). Avec l'augmentation du taux de déformation, à environ $\varepsilon_p =5\%$, un nouvel arrangement cellulaire apparaît (Figure IV-6c) : les nouvelles cellules sont relativement homogènes en taille qui est 2 fois inférieure à la taille des cellules initiales (Figure IV-6d) ;
- la petite amplitude de déformation cyclique ne semble pas avoir beaucoup perturbé la structure initiale (Figure IV-6e). Jusqu'à $\Delta \varepsilon_p/2 = 0,1\%$, l'arrangement des dislocations est pratiquement le même que pour l'état non déformé (Figure IV-6f). A $\Delta \varepsilon_p/2 = 0,59\%$ et à $\Delta \varepsilon_p/2 = 1,28\%$, les parois de dislocations deviennent plus nettes mais leur taille reste inchangée (Figures IV-6g et IV-6h).

Les évolutions microstructurales et les interprétations associées sont assez cohérentes avec les variations de largeurs de raies en fonction du taux de déformation plastique et des modes de déformations. Les résultats de l'étude des deux alliages d'Aluminium nous indiquent que l'analyse de l'élargissement de raies de diffraction peut être utilisée pour caractériser l'évolution de la microstructure d'un matériau déformé. Il y a certaines corrélations entre l'évolution des largeurs de raies et les observations au MET, et on peut utiliser les informations de largeurs de raies de diffraction pour corréler le taux de déformation plastique du matériau étudié.

Les interprétations théoriques de la relation entre les largeurs et les propriétés mécaniques (contraintes et déformation) ne sont pas encore clairement établies. Des observations plus nombreuses en MET des échantillons déformés, ainsi qu'une modélisation micromécanique tenant compte de la contribution des contraintes internes d'ordre II et III seront nécessaires pour mieux comprendre l'évolution de la microstructure. Surtout il faut étendre la zone d'analyse en déformation plastique, notamment imaginer d'autres modes de déformation plastique.

IV.1.2) Estimation du taux de déformation d'un alliage base Nickel Inconel 600

Un alliage base nickel Inconel 600 a été utilisé dans cette étude. La composition chimique de l'alliage est de 15,36 %Cr- 9,98 %Fe-0,4 %Mn-0,17 %Si-0,05 %C-0,034 %C. L'alliage a été traité 2 minutes à 980 °C (mise en solution) puis refroidi à l'air avant la

déformation plastique. 3 séries d'éprouvettes ont été préparées pour couvrir une zone de plasticité plus importante que les deux alliages d'aluminium étudiés au paravent :

- laminage à froid multipasses avec différents taux de déformation plastique ϵ_p de 0,5 % à 150 % ;
- traction monotone ε_p de 5 % à 33,4 %; pour les valeurs au delà de 8 %, à cause de l'effet de striction, le taux de déformation a été évalué en prenant en compte la variation géométrique des éprouvettes ;
- fatigue oligo-cyclique avec une amplitude de déformation plastique imposée $\Delta \varepsilon_p$ variant de 0,51 % à 1,95 %. Les éprouvettes sont sollicitées jusqu'à 20 cycles de chargement, ce qui correspond à la stabilisation de la contrainte. Le taux de déformation équivalent est considéré comme la déformation accumulée pendant 20 cycles.

Les raies de la famille {311} ont été enregistrées avec un détecteur à localisation linéaire à gaz sur un goniomètre 3-cercles « Micro-CGR » sous un rayonnement de Mn (longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 0,21$ nm). La surface étudiée a été polie électrolytiquement jusqu'à 0,1 mm pour supprimer les effets de surface car la profondeur de la pénétration du faisceau est de l'ordre de 6 µm. Le temps de comptage est réglé pour que la hauteur nette de chaque raie soit supérieur à 10000 coups. La largeur intégrale présentée par la suite est la moyenne des largeurs obtenue en variant l'angle ψ de +37° à -37° [15].

Les évolutions de la largeur intégrale (LI) des raies {311} des différentes éprouvettes déformées sont présentées dans la figure IV-7. On observe une relation empirique très intéressante entre LI et le taux de déformation plastique qui est indépendante du mode de déformation. L'évolution semble suivre une relation semi-logarithmique. Des évolutions semi-logarithmiques de même type ont été également observées pour les aciers [9,16,17], et pour d'autres alliages base Nickel [12]. On peut donc utiliser cette évolution comme une « courbe maîtresse » de l'alliage étudié pour évaluer la quantité de déformation plastique à partir des valeurs des largeurs de raies de DRX. Nous avons donc l'expression suivante pour cet alliage:

Ln
$$\varepsilon_{p} = -2,12 + 2,56$$
 (L.I.) et $\varepsilon_{p} = A^{*}$ (L.I.)^{2,56} (IV-1)



Figure IV-7 : Largeur intégrale des raies {311} en fonction du taux de déformation plastique des échantillons en Inconel 600 déformés par laminage, traction et fatigue



Figure IV-8 : Evolution des microstructures des échantillons déformés en Inconel 600

Pour essayer de comprendre l'évolution à l'échelle microscopique, des observations au MET ont été réalisées sur des échantillons déformés à différents taux par laminage à froid, traction monotone ou fatigue oligo-cyclique. D'après les clichés de microstructure, on constate qu'à l'état initial, le nombre de dislocations est très limité (Figure IV-8a) ; avec l'augmentation du taux de déformation, la densité de dislocations augmente.

Avec le laminage, la distribution des dislocations est assez aléatoire et homogène à ε_p =12% (Figure IV-8b) ; à ε_p = 47% de déformation, les dislocations ne se distribuent pas de façon uniforme (Figure IV-8c) ; les arrangement cellulaires sont nettement observés à ε_p = 150% (Figure IV-8d).

Dans le cas de la traction monotone, la distribution des dislocations est assez aléatoire à $\varepsilon_p = 5\%$ (Figure IV-8e) ; la densité augmente en fonction du taux d'écrouisage et jusqu'à un arrangement cellulaire (Figures IV-8f et IV-8g).

Sur les échantillons déformés par fatigue oligo-cyclique (Figure IV-8h et Figure IV-8i), la distribution des dislocations est relativement homogène avec une faible amplitude de déformation $\Delta \varepsilon_p = 0,64\%$ (taux de déformation cumulée = 12,8%) et devient cellulaire avec une amplitude de déformation plus importante $\Delta \varepsilon_p = 1,82\%$ ce qui correspond à un taux de déformation cumulée = 36,4%.

Avec les micrographies de MET, il semble que quelque soit le mode de déformation, la distribution des dislocations est assez similaire pour un taux de déformation donné. Cela justifie en partie l'existence de la relation empirique entre LI et le taux de déformation.

En tout cas, l'application industrielle et technique est intéressante et bien réelle avec une calibration préalable [15]. Pour un alliage choisi, on peut estimer le taux de déformation plastique équivalent de façon non-destructive en surface des pièces mécaniques finies par l'analyse de l'élargissement de raies. Ainsi on aura la connaissance approximative de la résistance et de la dureté de la zone analysée car le taux d'écrouissage est en étroite relation avec la limite d'élasticité et la dureté d'un matériau. On peut également connaître le profil de distribution du taux d'écrouissage équivalent en fonction de la profondeur dans le cas d'un matériau à gradient de propriétés (traitement mécanique ou thermomécanique de surface, surface usinée etc...).

IV.2) Suivi de l'endommagement des matériaux sollicités

L'endommagement est surtout lié à l'évolution de l'état mécanique et microstructural des matériaux. L'état mécanique englobe tout ce que le matériau a subi comme sollicitations extérieures ; l'état microstructural est l'évolution de la microstructure sous chargement extérieur à l'échelle microscopique. Les contraintes internes microscopiques analysées par l'élargissement des raies peuvent donc être des indicateurs de l'état résiduel de l'endommagement et des propriétés mécaniques résiduelles.

Dans ce paragraphe, trois exemples d'études par l'analyse de l'élargissement des raies seront montrées :

- suivi de la résistance à la corrosion sous contrainte d'un alliage Inconel 600
- suivi de l'endommagement par traction et par fatigue d'un acier 20CDV05-08
- estimation de la dureté et de la limite d'élasticité des échantillons déformés d'un alliage Inconel 600

IV.2.1) Suivi de la résistance à la corrosion sous contrainte d'un alliage Inconel 600

Pour l'alliage Inconel 600 (Ni-Cr15-Fe10), utilisé pour la fabrication de tubes de générateur à vapeur des réacteurs à eau pressurisée (PWR), les fissures de corrosion sous contrainte (CSC) intergranulaires sont susceptibles d'apparaître. Des études antérieures ont montré qu'il peut exister une corrélation entre la résistance à la corrosion, la distribution des carbures et l'état de contraintes résiduelles macroscopiques dans l'alliage [18-20]. Cependant cette relation fondée surtout sur l'examen des microstructures à cœur du matériau n'est pas toujours fiable. Nous allons examiner le rôle de l'état de surface, notamment l'écrouissage superficiel vis à vis de la CSC.

Le procédé de fabrication des tubes en alliage 600 varie considérablement selon le fournisseur et l'état de surface final est donc très différent. L'objectif de cette étude est d'examiner l'influence de l'écrouissage superficiel et de sa distribution en profondeur par l'intermédiaire de l'analyse de l'élargissement de raies de DRX sur l'amorçage de la CSC des tubes en Inconel 600.

Les échantillons utilisés sont issus de tubes de générateurs à vapeur des réacteurs à eau pressurisée. 6 différentes coulées présentant diverses microstructures et 2 traitements thermiques ont été choisies pour notre étude : échantillons MA (Mill Annealed, 980°C 2 min. + trempe) et échantillons TT (Thermally Treated, 715°C 12h).

Les tests de CSC ont été réalisés sur des éprouvettes de type RUB (Reverse U-bend) avec différents environnements :

- eau pure avec hydrogène (15 ± 5 bar H₂ à 360° C)
- milieu de type PWR : eau à 360°C avec 1000 ppm d'acide borique, 2,2 ppm d'hydroxide de lithium et 3 bar de pression d'hydrogène
- vapeur d'eau hydrogénée à 400 °C ($P_{H20} = 207$ bar, $P_{H2} = 0.8$ bar).

Les résultats de CSC en terme de durée de maintient jusqu'à l'apparition des fissures sont présentés dans le tableau IV-1. Avec la même coulée, le traitement thermique a tendance à augmenter la résistance à la CSC (coulée WD 281 et WD 329) ce qui pourrait être expliqué par l'apparition des précipités aux joints de grains et par la diminution de l'écrouissage superficiel après le traitement TT [22] ; par contre, entre les coulées, la résistance varie énormément. La coulée WD 349 possède une résistance à la CSC assez marquée par rapport

échantillon	eau pure avec H ₂	milieu de type PWR	vapeur d'eau
	à 360°C	à 360°C	hydrogénée à 400°C
WD 281 MA	≈ 500 H	-	(1)
WD 281 TT	≈ 2500 H	-	-
WD 349 MA	≈ 1500 H	-	(2)
WD 349 TT	> 8000 H	-	-
WF 422 MA	(≈ 500 H)*	≈ 250 H	≈ 40 H (1)
NX 3335 MA	≈ 3500 H	-	(3)
762 157 MA	(>3750 H)*	-	> 300 H (4)
Fine Tube MA	(≈ 3000 H)*	≈ 1500 H	-

Tableau IV-1: Résultats de CSC sur des échantillons RUB (*) temps estimé d'amorçage(1), (2), (3) et (4) : correspondant à l'ordre d'amorçage

aux autres coulées. Le traitement thermique TT fait apparaître des carbures aux joints et à l'intérieur des grains tandis que le traitement de mise en solution MA présente une structure plus homogène [20,21]. Le rôle des carbures (origine, distribution etc...) est largement étudié par divers auteurs [18, 19, 21, 22]. Nous nous limitons juste à étudier de façon comparative la résistance à la CSC des échantillons issus de la même composition chimique et ayant le même type de microstructure. Dans ce cas bien précis, avec le traitement MA, la différence essentielle réside dans le niveau de l'écrouissage superficiel.

Les profils de raies {111} et {222} ont été enregistrés avec un goniomètre 4-cercles Seifert TS sous une anticathode de Fe ($\lambda_{K\alpha} = 0,194$ nm). Pour chaque échantillon, l'élargissement des raies est obtenu en extrême surface et en profondeur afin de déterminer la profondeur affectée par l'élaboration et par le traitement thermique. Nous nous intéresserons seulement au paramètre de largeur de raies qui est en relation directe avec l'évolution de l'écrouissage des tubes issus de différentes coulées [21]. En surface des échantillons, le niveau de contraintes résiduelles obtenu par la méthode de DRX évolue de –150 à –250 MPa et ne nous permet pas d'établir de relation avec la microstructure des échantillons.

Les largeurs de raies de diffraction {222} en extrême surface et au cœur du matériau pour les 8 échantillons étudiés sont présentées dans le tableau IV-2. La profondeur affectée est également indiquées. On note que la largeur intégrale en surface varie de 0,311° à 1,376°, tandis que la variation est moins importante dans le matériau de base (de 0,214° à 0,295°). Le gradient d'écrouissage est plus important pour le traitement TT que pour MA.

échantillon	L.I. surface	L.I. au cœur	Profondeur	
	(deg.)	(deg.)	affectée (µm)	
WD 281 MA	0,649	0,295	40	
WD 281 TT	0,480	0,258	> 50	
WD 349 MA	0,663	0,271	50	
WD 349 TT	0,580	0,214	> 50	
WF 422 MA	1,376	0,290	20	
NX 3335 MA	0,663	0,230	10	
762 157 MA	0,381	0,256	50	
Fine Tube MA	0,311	0,288	20	

Tableau IV-2: largeurs de raies sur des échantillons étudiés
L'évolution de l'élargissement des raies {222} en fonction du temps d'amorçage des fissures par CSC est présentée dans les figures IV-9 et IV-10. On note une assez bonne tendance d'évolution entre l'écrouissage en surface ou au cœur du matériau et la résistance à la CSC. Plus l'écrouissage superficiel ou au cœur du matériau est important, plus le temps d'amorçage des fissures est court.

Des essais comparatifs d'amorçage de fissures de corrosion entre un tube poli mécaniquement (au diamant 1 μ m) et un tube écroui en surface montre qu'il y a un facteur 2 en terme de résistance à la CSC [23]. Cela veut dire que l'enlèvement de la couche écrouie retarde l'amorçage des fissures avec un niveau de contrainte résiduelle en compression similaire. Des analyses par spectroscopie de photo-électrons des rayons X (XPS) montrent que l'écrouissage superficiel a également une influence très importante sur la composition chimique de la couche protectrice d'oxydes [23] : plus l'écrouissage superficiel est important, plus la teneur en Cr et Fe est importante dans la couche et plus l'épaisseur de la couche est grande.

Les résultats d'essais montrés dans ce paragraphe sont issus d'un seul niveau de chargement lors d'essais de CSC. Pour mieux expliquer le phénomène et le rôle de l'écrouissage, le niveau de contrainte appliquée et le changement microstructural et chimique devraient être étudiés simultanément.



Figure IV-9 : Evolution de largeur intégrale {222} superficielle avec la résistance à la CSC



Figure IV-10 : Evolution de largeur intégrale {222} du matériau de base avec la résistance à la CSC

IV.2.2) Suivi de l'endommagement par traction et par fatigue d'un acier 20CDV5-08

L'estimation de l'endommagement et de la durée de vie des pièces mécaniques est un problème réellement posé par l'industrie mécanique. L'analyse de l'élargissement de raies a été appliquée pour essayer d'étudier l'évolution de la microstructure des échantillons sollicités mécaniquement (traction monotone et fatigue oligo-cyclique) à la température ambiante et à chaud, afin de suivre l'évolution de l'endommagement du matériau.

L'acier 20CDV05-08 (0,2 %C-1,4 %Cr-0,8 %Mo-0,3 %V) est utilisé pour fabriquer les pièces de turbines à vapeurs. Les échantillons en 20DCV05-08 sont traités thermiquement (1h à 980 °C + trempe + 4h à 700 °C + 6H à 680 °C) pour obtenir un mélange de martensite et de bainite. Les caractéristiques en traction monotone aux températures étudiées (25 °C et 550 °C) sont présentées dans le tableau IV-3.

Des essais de traction monotone interrompus ont été effectués sur des éprouvettes cylindriques à 25°C et à 550°C. Le taux de déformation plastique ε_p varie de 0,2% à 14%. Au delà de 10% de déformation, le taux de déformation plastique a été évalué localement à cause de la striction.

Les essais de fatigue oligo-cyclique ont été pilotés en imposant l'amplitude de déformation totale $\Delta \varepsilon_T/2$ sur une machine d'essai hydraulique Schenck avec un facteur de chargement R (= $\sigma_{min}/\sigma_{max}$) = -1, à une vitesse de déformation de 3 x 10⁻⁴ s⁻¹. Les éprouvettes sont sollicitées à différents taux d'endommagement N/N_f (de 1% à 100%). Le nombre de cycle d'endommagement à 100% correspond à 75% de l'amplitude de contrainte par rapport au premier cycle [24].

- à 550°C, deux amplitudes de déformation totale ($\Delta \varepsilon_T/2 = 0,35\%$ et 0,2%) correspondent à un nombre de cycles d'endommagement égal à 2000 et 20000 respectivement ; et à des amplitudes de déformation plastique $\Delta \varepsilon_p/2 = 0,1\%$ et 0% ;
- A 20°C, trois amplitudes de déformation totale ($\Delta \varepsilon_T/2 = 1\%$, 0,5% et 0,25%) correspondent à un nombre de cycles d'endommagement égal à 400, 2000 et 20000 respectivement. Pour les trois amplitudes de déformation, les amplitudes plastiques $\Delta \varepsilon_p/2$ sont de 0,65%, 0,2% et 0% respectivement.

Température	$\sigma_{0,02\%}$ (MPa)	$\sigma_{0,2\%}$ (MPa)	σ_{m} (MPa)	σ _{PEL} (MPa)	RA (%)
25°C	705-717	726-760	831-857	670-690	21-23
550°C	375	480	550	-	21

Figure IV-3 : caractéristiques en traction monotone de l'acier étudié

 σ_m : contrainte maximale ; σ_{PEL} : limite d'élasticité proportionnelle (proportional elastic limit) ; RA : striction (reduction area)

La diffraction des rayons X a été réalisée dans le centre de la zone utile de chaque éprouvette sollicitée après avoir enlevé localement 100 μ m par la méthode électrolytique pour éviter l'effet de surface. Les raies {220} ont été enregistrées avec une anticathode de Fe ($\lambda_{K\alpha}$ = 0,194 nm). Les conditions expérimentales en DRX ont été optimisées afin de disposer des données les plus précises possibles [11, 25]. Un acier extra-doux recuit a été utilisé comme étalon pour séparer les effets instrumentaux et matériaux de l'élargissement de raies.

Dans la figure IV-11, les largeurs intégrales sont présentées en fonction du taux de déformation plastique pour les éprouvettes de traction déformes à 20 °C ou à 550 °C après avoir été déconvoluées de l'effet de l'élargissement instrumental. On observe une évolution semi-logarithmique de la largeur vis à vis du taux de déformation jusqu'à environ 10% pour chaque température d'essai. Cette relation a été déjà observée dans d'autres études [17]. En

début de la déformation plastique, la déformation macroscopique est homogène, la microstructure associée devrait être également plus ou moins homogène, la densité de dislocations augmente en fonction du taux de déformation et par conséquent, l'élargissement de raies due à la déformation plastique est plus important.

Pour les éprouvettes déformées à 20 °C, la largeur augmente plus vite que celle des éprouvettes déformées à 550 °C. Ce phénomène est surtout lié à la grande mobilité des dislocations à haute température. L'élargissement due à la déformation plastique est donc moins important à 550 °C qu'à 20 °C pour un taux donné [11].



Figure IV-11 : Evolution de la largeur intégrale des plans {220} sur des éprouvettes sollicitées par traction monotone à 20°C et à 550°C

Les variations de largeur intégrale relative ds/ds₀ en fonction du taux d'endommagement en fatigue oligo-cyclique N/N_f sont présentées dans la figure IV-12. ds₀ étant la largeur intégrale déconvoluée du matériau non déformé. Pour chaque amplitude de déformation totale ($\Delta \epsilon_T/2$) et chaque température d'essai donnée, l'évolution est relativement différente. On peut remarquer que pour les premiers 10% et les derniers 10% du taux d'endommagement, l'évolution est plus rapide, de 10% à 90%, il existe une zone relativement plane. Ce résultat est loin de la courbe maîtresse que S. Taira a montré [26].

La figure IV-13 présente la largeur intégrale déconvoluée (ds) à un taux d'endommagement N/N_f = 50% vs. l'amplitude de déformation totale ($\Delta \epsilon_T/2$) pour les 5 séries d'éprouvettes sollicitées par fatigue oligo-cyclique. On peut noter que :

- pour les deux séries d'éprouvettes sollicitées quasi-élastiquement, la largeur (ds)
 diminue ; selon la température d'essai, la vitesse de diminution de (ds) est différente.
- pour $\Delta \varepsilon_T/2 \ge 0.3\%$, (ds) augmente de façon monotone en fonction de $\Delta \varepsilon_T/2$.

Les largeurs de raies issues des éprouvettes déformées plastiquement en fonction de l'amplitude des contraintes ($\Delta\sigma/2$) montrent que les points se localisent dans une zone assez étroite (figure IV-13). Cette courbe peut être utilisée pour estimer le niveau de contraintes sur une pièce déformée plastiquement en fatigue.



Figure IV-12: Variation de largeur relative ds/ds₀ des plans {220} sur des éprouvettes sollicitées par fatigue oligo-cyclique à 20°C et à 550°C



Figure IV-13: Variation de largeur (ds) des plans {220} sur des éprouvettes sollicitées par fatigue oligo-cyclique à 20°C et à 550°C en fonction de l'amplitude totale de déformation

IV.3) Conclusions et perspectives du chapitre

Avec l'analyse de l'élargissement de raies de diffraction, nous avons démontré une relation étroite et directe entre la quantité de déformation plastique et la largeur intégrale pour deux alliages d'Aluminium et pour l'Inconel 600. Ces relations déduites de l'analyse de DRX peuvent servir à déterminer le taux de déformation plastique (locale ou globale) subi par des pièces finies et connaître directement les propriétés mécaniques comme la dureté, la limite d'élasticité etc... Les observations de la microstructure au MET présentent une évolution qualitative très intéressante pour tenter d'expliquer la relation entre les paramètres de la DRX et la déformation plastique. La méthodologie développée a été appliquée industriellement à travers des développements R & D pour évaluer le taux d'écrouissage et la limite d'élasticité des turbines forgées en Inconel 718 [27] et des tubes de générateur à vapeur en Inconel 600 et 690 [28].

Le suivi de l'endommagement des matériaux peut être possible dans des cas bien précis (cas de CSC d'un alliage Inconel 600, fatigue oligo-cyclique d'un acier 20CDV05-08) et avec des études pour la calibration et l'étalonnage. Par contre, l'utilisation et l'application concrète de cette méthode pour suivre l'endommagement demandera beaucoup plus d'études poussées et des tests de faisabilité.

Les informations issues de l'élargissement des raies de DRX sont très riches et elles donnent des clichés instantanés de l'état résiduel de la microstructure. Des études à l'échelle microscopique devront être menées pour fournir plus de détails microstructuaux en relation avec les caractéristiques mécaniques macroscopiques.

Les 3 alliages qui ont une évolution unique entre l'élargissement de raies et le taux de déformation plastique dans ce chapitre sont de structure cubique à face centrée (CFC). Dans les aciers, nous n'avons pas les mêmes genres de relations eentre la largeur des raies et le taux de déformation [9, 10, 11]. Dans la structure cubique centrée (CC), c'est entre la largeur et la contrainte qui existerait un lien privilégié. Une étude complète sur les liens éventuels entre le mécanisme de déformation (système de glissement, type de dislocations etc...), les arrangements des dislocations et l'endommagement sous différents modes de sollicitations de différents matériaux (CFC, CC, Hexagonal etc...) sera très intéressante pour répondre aux questions posées.

IV-4) Références Bibliographiques

- [1] B.E. Warren, "X-ray Diffraction" Addison-Wesley Publishing Company, London 1969,
- [2] M. Wilkens, Phys. Stat. Sol. 1, 2(a) (1970) 359
- [3] B. Bourniquel, J.M. Sprauel, J. Ferron & J.L. Lebrun, Proceedings of ICRS2, Elesevier, Nancy (1988) 184
- [4] N. (V) Ji., J.L. Lebrun, P. belliard, B. Bourniquel & G. Maeder, <u>Proceedings of ICRS2</u>, Elesevier, Nancy (1988) 65
- [5] T. Ungar, H. Mughrabi, D. Runnpagel & M. Wilkens, Acta Metall., 32 (1984) 333
- [6] Y.M.Wang, S. Lee & Y. Lee, J. Appl. Cryst., 15 (1982) 35
- [7] N. (V) Ji, J.L. Lebrun & P. Sainfort, J. Mat. Sci., 29 (1994) 1553
- [8] N. (V.) Ji & J.L. Lebrun, Scripta Metal. et Mat., 24 (1990) 1547
- [9] N. (V.) Ji, J.L. Lebrun & H.P. Lieurade, Méc. Mat. Elect., 433 (1990) 32
- [10] N. (V.) Ji, J.L. Lebrun & J.M. Sprauel, Mat. Sci. & Engin., A127 (1990) 71
- [11] N. (V.) Ji, « Application de l'analyse des profils de raies de diffraction X pour caractériser l'état microstructural et mécanique des matériaux métalliques », These de doctorat, E NSAM Paris (1989)
- [12] P.S. Prevey, <u>Proceedings of ASM Conf. of Residual Stress in Design</u>, edited by W.B. Young, ASM International (1997) 11
- [13] V. Ji, A. Li & J.L. Lebrun, <u>J Mat. Sci. Letters</u>, 14 (1995) 960
- [14] V. Ji, J.L Lebrun, A.M. Dias & A.C. Batista, Proceedings of ICRS-4, SEM Inc., Baltimore (1994) 97
- [15] V. Ji, Y.G. Zhang & C.Q. Chen, Surface & Coatings Technology, 130 (2000) 95
- [16] M. Kurita & H. Hirayama, J. Test Eval., 12 (1984) 13
- [17] T. Goto, Mechanical Behaviour of Materials, Soc. Mat. Sci., Kyoto (1974) 265
- [18] G.P. Airey, <u>Proceedings of Inter. Sym. on Environmental Degradation of Material in Nuclear Systems</u>, Myrthe Beach, editor NACE (1983) 462
- [19] R.E. Gold, Proceedings of Inter. Sym. Fontevraud, editor SFEN, 2 (1990) 429
- [20] M. Barral, J.L. Lebrun, N. (V.) Ji & J.M. Sprauel, Proceedings of ICRS2, Elesevier, Nancy (1988) 864
- [21] V. Ji, J.L. Lebrun & M. Le Calvar, Bulletin du cercle d'études des métaux, 7 (1993) 30-1
- [22] D. Garriga Majo, Thèse de Dcotorat, Univ. Paris XI (1992)
- [23] <u>Rapport Interne Framatome</u> 1992
- [24] G. Thauvin, B. Vittemant, N.(V.) Ji & J.L. Lebrun, Proceedings of Journées de Printemps « Amorçage en fatigue et compteurs de dommage », (1991) SF2M
- [25] N. (V.) Ji, J.L. Lebrun, S. Bayard S., G. Thauvin & B. Vittemant, <u>Proceedings of ICRS-3</u>, Elesevier, Tokushima (1992) 1435
- [26] S. Taira, Experimental Mechanics, 13 (1973) 449
- [27] B. Marty, « Etude métallurgique de l'alliage 718 forgé par analyse de profils de raies de DRX », <u>Thèse de doctorat</u>, ENSAM (1996)
- [28] J.L. Lebrun & V. Ji, <u>Rapport d'étude SERAM</u>, n°60587, 60619 (1995) et n°61760, 61732 (1997)

Conclusions Générales et Perspectifs

Des différentes applications de la méthode d'analyse de contraintes par diffraction des rayons X sont montrées dans ce manuscrit.

Après une brève présentation du principe des méthodes d'analyse, de leurs domaines d'application et des limites technologiques dans le chapitre I, nous avons montré des exemples d'études sur des matériaux hétérogènes (chapitre II), sur des matériaux revêtus (chapitre III) et sur des alliages à vocation industrielle (chapitre IV).

Avec un alliage intermétallique duplex à base de TiAl, nous avons réussit pour la première fois à déterminer expérimentalement, par des essais in-situ sous un goniomètre, les constantes d'élasticité, le niveau de contraintes internes et la loi de comportement de chaque phase en fonction des différentes microstructures duplexes. Les informations locales, directes et précises obtenues par DRX servent à alimenter la modélisation micromécanique qui donne des résultats cohérents avec les essais mécaniques macroscopiques.

Les analyses fines par DRX sur des échantillons « modèles » de composites à matrice céramique (CMC) et sur des microcomposites de CMC permettent de quantifier l'état mécanique hétérogène de chaque composant (renfort, interphase et matrice) et de confirmer l'origine thermique des contraintes internes. Les résultats de modélisation en tenant compte uniquement des aspects de dilatations thermiques présentent un bon accord avec ceux obtenus par DRX.

Sur des revêtements épais de Cu obtenus par projections thermiques (APS, VPS, IPS et HVOF), la méthode de DRX permet de déterminer les modules d'élasticité en liaison avec des essais de traction in-situ et la distribution de contraintes macroscopiques dans l'épaisseur du revêtement et dans le substrat de Nb. Les résultats obtenus ont permis de qualifier les procédés de projection thermique et d'optimiser les propriétés mécaniques recherchées. Se basant sur un modèle métallo-thermo-mecanique par éléments finis et sur des études expérimentales, la modélisation numérique a réussit à prédire le champ thermique, la solidification et les contraintes pour le procédé HVOF.

En développant une nouvelle méthode d'analyse qui tient compte de l'état bi-axial de contraintes résiduelles sous sollicitation extérieure, nous avons pu déterminer, par un essai de

traction in-situ sous un goniomètre, la limite d'élasticité d'une couche de TiN sur son substrat en acier. La nouvelle méthode tient compte des interactions entre la couche mince et son substrat dans les domaines élasto-plastiques et plastiques, elle est simple à mettre en œuvre et à utiliser.

En introduisant les informations de l'énergie de déformation et des contraintes internes dans les couches minces métalliques (Cu et Ag), nous avons démontré le rôle non-négligeable de l'énergie de déformation, en plus de l'énergie de surface, dans le grossissement anormal des grains en utilisant les informations microstructurales, notamment l'orientation cristallographique préférentielle des grains.

Avec l'analyse des contraintes internes microscopiques par élargissement de raies de DRX, 3 alliages CFC (Al 7475, Al 5083 et inconel 600) déformés plastiquement ont été étudiés afin de suivre l'évolution de la microstructure. Les résultats obtenus par DRX sont très intéressants et riches en information par comparaison aux observations directes effectuées en MET. En plus des informations à l'échelle microscopique, l'élargissement des raies est corrélée avec les paramètres mécaniques macroscopiques, tels que le taux d'écrouissage (dans le présent manuscrit), la dureté et la limite d'élasticité (dans les autres études).

L'analyse de l'élargissement des raies est ensuite appliquée pour suivre : l'endommagement en corrosion sous contrainte d'un alliage Inconel 600, ou l'endommagement en déformation plastique et en fatigue d'un acier 20CDV05-08.

L'ensemble des études montre que la méthode d'analyse des contraintes internes par diffraction des rayons X est un outil puissant et fiable pour accéder quantitativement à l'état microstructural et mécanique de matériaux cristallins ; elle est très sensible à toutes les hétérogénéités et les anisotropies, à toutes les échelles. Par contre, les méthodes de dépouillements et de traitements restent à perfectionner et à compléter. Dans nos travaux futures, nous proposons les études suivantes :

 Dans l'analyse des contraintes macroscopiques, un effort particulier sera donné pour étendre la méthode d'analyse des matériaux mono-cristallins et multi-cristallins sur des structures cristallines autres que des systèmes cubiques (hexagonal ou tétragonal par exemple) afin d'accéder à des informations d'ordre mécanique du cristal ou aux interactions des cristaux de structures non cubiques (dans le cadre d'un stage de DEA « mécanique et matériaux » de G. Hoël de mars à juin 2003 sur un alliage intermétallique TiAl à gros grains, en collaboration avec l'ONERA) ; si les résultats sont concluant, ce stage pourrait déboucher sur une thèse en septembre 2003 ou un plus tard ;

- Avec des couches minces ou des revêtements, une méthode spécifique en pseudoincidence rasante sera développée pour permettre de connaître le niveau de contraintes internes macroscopiques dans des couches submicroniques ou le gradient de contraintes dans des revêtements microniques dans le cadre de la thèse de doctorat de J. Peng démarrée depuis sep. 2002. La méthode développée tiendra compte des effets géométriques du faisceau et de l'échantillon, des traitements numériques spécifiques seront proposés ;
- Adaptation de la méthode d'analyse sur des structures encore plus fines et plus locales est un souci majeur pour quantifier l'état mécanique et microstructurale des matériaux. Une tentative sera effectuée pour l'analyse de la texture et des contraintes internes sur des empilements des lignes microniques de Cu d'un circuit imprimé avec un faisceau de 0,1 mm de diamètre dans le cadre d'un stage de DEA « mécanique et matériaux » de R. Salapete de mars à juin 2003 en collaboration avec l'ALTIS. La technique développée sera appliquée sur les autres cas d'études, notamment sur l'étude de mécanisme de croissance des couches minces métalliques et les comportements mécaniques à l'échelle submicronique ;
- Des études comparatives avec des méthodes de mesures directes (avec micro-grille, optique, EBSD, etc...) seront menées à fin de valider des résultats « indirects » obtenus par DRX dans le cadre d'un GDR 2519 « Mesures de champs et identification en mécanique des solides » animé par Michel Grédiac de l'Université Clément-Férrand et dans le cadre du projet de fédération des laboratoires en Ile de France démarrés depuis janvier 2003 ;
- Un des problèmes posés dans l'interprétation des résultats de DRX est le rôle de la composante σ_{33} surtout dans le cas des hétérogénéités importantes (matériau biphasé, par exemple). La connaissance des paramètres de maille sans contraintes est toujours difficile. Des réflexions devraient être menées pour quantifier l'influence de la composante σ_{33} sur des comportements locaux et l'état microsctructural local. Une étude volumique par la diffraction des neutrons, appuyée par une modélisation

micromécanique, pourrait être utilisée pour dégager cet effet de triaxialité dans le cadre de collaboration avec Northwest Polytechnic University de Chine

 Pour mieux quantifier l'élargissement des raies de DRX, des modèles à l'échelle microscopique (à l'échelle du réseau cristallin) devrait être proposées pour tenir compte la genèse, les mouvements, les interaction et les arrangements des différents défauts cristallins et pour séparer les contributions de différents effets associés à une raie de DRX et pour quantifier l'élargissement des raies de DRX en collaboration avec le LPMM de l'ENSAM Metz et le LPMTP de l'Université Paris XIII

En plus des travaux originaux sur la méthodologie d'analyse en DRX, des extensions et des applications des méthodes déjà développées sur de nouveaux matériaux seront effectuées afin de fournir des outils pertinents et précis d'analyse de l'état mécanique et microstructural :

- caractérisation des propriétés élastiques (modules d'élasticité) et mécaniques (limite d'élasticité) des couches minces submicroniques et des matériaux à gradient de propriété (couche cémentée, nitrurée, grenaillée par exemple) car la DRX est particulièrement adaptée pour fournir un jeu de données fiables, locales et originales. Ces données seront utilisées ensuite pour d'une part optimiser la microstructure, le procédé et les propriétés, et d'autre part alimenter des modèles prévisionnels de comportement et de durée de vie. Ces travaux se dérouleront dans le cadre de la thèse de M. Qin en collaboration tripartite avec l'Académie de Sciences de Chine, le Saitama Institute of Technology au Japon et le LM3 ;
- application de l'analyse de contraintes internes macro- et microscopiques par DRX sur des nanomatériaux, pour notamment relier les aspects mécaniques et le comportement avec la microstructure (taille et distorsion de grains, texture cristallographique) dans le cadre du projet de fédération des laboratoires en Ile de France démarré en janvier 2003;
- influence des contraintes internes sur les propriétés mécaniques globales et locales des composites à matrice Titane renforcées par TiC dans le cadre de thèse de Mao X en collaboration avec Northwest Polytechnic University de China ;

- à moyen terme, étude des effets de déformation plastiques par l'analyse de l'élargissement de raies de diffraction sur des matériaux à structure cristalline hexagonale (Ti, Zr, Zn etc...) car il n'y pas encore de résultats sur ces matériaux qui permettent de relier les contraintes internes microscopiques et la microstructure de déformation ; plus généralement, il faut encore travailler pour éclaircir la relation entre le mécanisme de déformation plastique, la quantité de déformation, l'élargissement de raies et les contraintes internes de tous les système cristallins ;
- à moyen et long terme, les effets de relaxations ou/et modification de contraintes internes en température seront étudiés avec beaucoup d'attention car les matériaux sont souvent utilisés en température, et les hétérogénéités des matériaux changent avec l'effet thermique. Il sera donc indispensable de caractériser l'état microstructural et mécanique par DRX in-situ en température, notamment pour des matériaux de structure, des couches minces et des revêtements de protections etc...

Annexe II : Liste de publications de Ji Vincent Ning

- dans les revues avec comité de lecture
- dans les revues avec comité de lecture (en chinois)
- <u>dans les conférences nationales ou internationales avec actes</u>
- dans les conférences nationales ou internationales avec résumé
- textes soumis en 2003 à des revues avec comité de lecture

Dans les revues avec comité de lecture:

Guo F.A., Ji V., François M. and Zhang Y. G.,
 X-ray elastic constant determination and micro-stresses of α2 phase of a two-phase TiAl based intermetallic alloy
 Materials Science & Engineering, vol. A341 (2003) p.182

2- Guo F.A., Ji V., Seiler W. and Zhang Y.G.

Residual stress effects on mechanical proprieties of a two phase TiAl-based intermetallic alloy <u>Materials Science Forum</u>, vol.404-407 (2002) p.367

3- Gassot H., JunqueraT., <u>Ji V.</u>, Seiler W., Jeandin M. and Guipont V. X-ray diffraction residual stress analyses on a copper coating realized by inert plasma spray <u>Materials Science Forum, vol.404-407 (2002) p.425</u>

4- Qin M., <u>Ji V.</u>, Xu J.H., Li J.B., Xu K.W. and Ma S.L. Yield strength determination of TiN film by in-situ XRD stress analysis method <u>Materials Science Forum</u>, vol.404-407 (2002) p.671

5- Zhang J.M., Xu K.W. and <u>Ji V.</u> Competition between surface and strain energy during grain growth in free-standing and attached Ag and Cu film on Si substrat

Applied Surface Science, vol.187 (2002) p.60

6- Zhang J.M., Xu K.W. and Ji V.
 Dependence of strain energy on the grain orientations in an FCC-polycrystalline film on rigid substrate
 <u>Applied Surface Science</u>, vol.185 (2002) p.177

7- Ju D.Y., Ueda T., and <u>Ji V</u>., Thermo-Mechanical simulation of spray coating process based on finite element method and molecular dynamics

J. Iron & Steel Res. Int., special issue June (2002) p.201

8- <u>Ji V</u>., Guo F.A. and Zhang Y .G. X-ray diffraction residual stress analysis of a two phase TiAl-based intermetallic alloy J. Iron & Steel Res. Int., special issue June (2002) p.460

9- Ma S., Xu K. and <u>Ji V.</u> Diagnostics of TiN coatings process in pulsed D.C. plasma enhanced chemical vapor deposition Journal of Physiques IV, vol. Pr3 (2001) p.1109

10- Gassot H., Junquera T., Ji V., Jeandin M., Guipont V., Coddet C., Verdy C., Grandsire L Comparative study of mechanical properties and residual stress distributions of copper coatings obtained by different thermal spray processes Surface Engineering, vol.17 (2001) p.1 11- Zhang J.M., Xu K.W. and Ji V.

Dependence of stresses on grain orientations in thin polycrystalline films on substrates : an explanation of the relationship between preferred orientations and stresses <u>Applied Surface Science</u>, vol.180 (2001) p.1

12- Zhang J.M., Xu K.W. and Ji V.

Strain-energy-drien abnormal grain growth in copper films on silicon substrates Journal of Crystal Growth, vol.226 (2001) p.168

13- Guo F.A., Ji V., Zhang Y.G. and Chen C.Q.

A study of mechanical properties and microscopic stress of a two phases TiAl alloy <u>Materials Science & Engineering</u>, vol. A315 (2001) p.195

14- Guo F.A., Zheng R.T., <u>Ji V</u>., Zhang Y.G. and Chen C.Q., X-ray elastic constant determination and residual stress of two phases TiAl-based intermetallic alloy, <u>Trans. Nonferrous Met. Soc. China (in English)</u>, vol.11 n°2 (2001) 205

15- Alkhawwam C., Jama C., Ji V., Boyaval C., Pawloski L., Goudmand P. & Dessaux O. Synthèse d'un depot CNx polycristallin par l'ablation laser dans l'atmosphère d'azote en postdécharge

<u>Galvano-Organo-Traitements de surface</u>, vol.69 n°701 (2000) p.199

16- <u>Ji V.</u>, Zhang Y.G. and Chen C.Q.

The non-destructive estimation of the superficial mechanical properties on components in Inconel 600 alloy by X-ray diffraction peak width <u>Surface and Coatings Technology</u>, vol.130 n°1 (2000) p.95

17- Gassot H. et <u>Ji V</u>.

Analyse des contraintes résiduelles dans un revêtement de cuivre réalisé par projection thermique sur des cavités supraconductrices en niobium Journal de Physiques IV, vol. Pr10 (2000) p.123

18- Hirschi K., Ceretti M., Lukas P., Ji N. (V.), Braham C. and Lodini A. Microstrain measurement in plastically deformed austenitic steel <u>Texture and microstructures</u>, vol.33 n°1-4 (1999) p.219

19- Zhang Y.G., Li X.Y., Chen X.Q., Wang W. and <u>Ji V.</u> The influence of Nb ion implantation upop oxidation behavior and hardness of a Ti-48 at.%Al alloy

Surface and Coatings Technology, vol.100-101 (1998) p.214

20- Bobet J.L., Ji N.(V.) and Lebrun J.L.

The X-ray measurement of axial and hoop residual stresses in microcomposite specimens Journal of Thermal Stresses, vol.21/7 (1998) p.743

21- Li J.B., Liu F.Z. and <u>Ji V</u>.,

Influence of shot peening on superficial yield strength of spring steel in hard state <u>Surface Engineering</u>, vol.14 n°6 (1998) p.469

22- Tian B.H., Li H.X., Zhang Y.G., Chen C.Q. and Ji V. The cryogenic properties of Al-Li crystal Journal of Materials Science Letters, vol. 16 (1997) p.332

23- Marty B., Ostolaza K., Lebrun J.L., Moretto P., Gergaud P. and <u>Ji V.</u> X-ray on single crystal superalloy SRR99: Mismatch γ/γ' , Mosaocity and Internal Stress, <u>Acta Metallurgica et Materialia</u>, vol.45 (1997) p.791

24- Ji V. and Lebrun J.L.,

Microstrain and microstress determination (paragraph 5.8) <u>Handbook of Measurement of Residual Stresses</u>, ed. J. Lu, The Fairmont Press Inc. (1996) p.110

25- <u>Ji V.</u>, Lebrun J.L., Marty B., Bessière M. and Chenal B., High resolution X-ray diffraction profile analysis of a cold-rolled polycrystalline aluminium Jounal of Materials Science Letters, vol.14 (1995) p.674

26- Ji V., Li A. and Lebrun J.L.,

XRD analysis and TEM observation for a plastically deformed 7475 aluminum alloy Jounal of Materials Science Letters, vol.14 (1995) p.960

27- Li A, Ji V., Lebrun J.L. and Inglebert G.,

Surface roughness effects on the stress determination by X-ray diffraction method <u>Experimental Techniques</u>, March/April (1995), p.9

28- Bobet J.L., Naslain R., Guette A., <u>Ji N.(V.)</u> and Lebrun J.L. Thermal residual stresses in ceramic matrix composites II: Experimental results for model materials

Acta Metallurgica et Materialia, vol.43 nº6 (1995), p.2255

29- Ji N.(V.), Lebrun J.L. and Sainfort P.,

Broadened X-ray diffraction profile analysis of cold-rolled aluminum-magnesium alloys, Journal of Materials Science, vol. 29 (1994) p.1553

30- Bai J.B., <u>Ji N.(V.)</u>, Gilbon D., Prioul C. and François D., Hydrides Embrittlement in Zircaloy-4 plate: II - Interaction between the tensile stress and the hydride morphology Metallurgical and Materials Transaction A, vol. 25A (1994) p.1199

31- Belassel M, <u>Ji V.</u>, Lebrun J.L., Gergaud P., François M. and Bessière M., Analysis of the mechanical behaviour of material through 2nd and 3rd order stress determination <u>Journal de physique IV</u>, vol.4 (1994) p.261

32- Lebrun J.L., Gergaud P. et <u>Ji V.</u>, Interests of synchrotron radiation for internal stress analysis Journal de physique IV, vol.4 (1994) p.265 33-Ji N.(V.), Lebrun J.L., Marty B., Bessière M. and Chenal B.,

Etude de la microstructure de déformation par diffraction "haute résolution": contribution des parois et de l'intérieur des cellules de dislocations"

La Revue de Métallurgie - Science et Génie des Matériaux (Septembre 1993), p.1110

34-Ji V., Lebrun J.L. and Le Calvar M.

Micro residual stress effects on the stress corrosion cracking initation behaviour of alloy 600 Bulletin du cercle d'études des métaux, vol.16 n°7 (1993)

35-Ji N. (V.)., Lebrun J.L. and Sainfort P.,

Broadened X-ray diffraction profile analysis of cold-rolled commercial aluminium and aluminum-magnesium alloys,

Mater. Sci. Forum, vol.133-136 n°2 (1993) p.537

36-Bai J., Ji N.(V.), Gilbon D. and Lebrun J.L., Microstructural study by XRD profile analysis and TEM observations on hydrided recrystallized Zircaloy

Scripta Metallurgica et Materialia, vol.26 n°2 (1992), p.369

37-Borrell M., Grynszpan R. and Ji N.(V.) A doppler broadening steel annealing study Mater. Sci. Forum, vol.105-110 n°2 (1992) p.909

38-Ji N.(V.), Lebrun J.L. and Sprauel J.M.,

Analysis of broadened X-ray diffraction profile: Application to the characterization of carbon steel

Materials Science and Engineering, A127 (1990) p.71

39-Ji N.(V.) and Lebrun J.L.,

Microstructural study of static and dynamic deformed polycrystalline copper by XRD profile analysis.

Scripta Metallurgica et Materialia, vol.24 n°8 (1990) p.1547

Ji N.(V.)., Lebrun J.L. et Lieurade H.P., 40-

Etude de la microstructure d'un acier eutectoïde déformé par traction monotone ou par fatigue oligo-cyclique en utilisant la technique de l'analyse des profils de raies de diffraction X J. du GAMI "Mécanique, Matériaux, Electricité", nº 433 (1990), p.32

Ji N.(V.), Lebrun J.L. and Bonnin J., 41-

Tempering treatment study of two steels by X-ray diffraction profile analysis J. of Materials Science Letters, n°8 (1989), p.1127

Dans les revues avec comité de lecture (en chinois)

Guo F., Ji V., Zhang Y., Chen C.,

Microstructure and internal stress study of a γ -TiAl based intermetallic alloy Rare Metal Mat. Eng., 30 (2) (2001) 105

Guo F., Yang J., Zheng R., Zhang Y., Ji V., Micromechanics analysis of strength of near γ microstructure of TiAl based intermetallic alloys <u>Mat Engin.</u>, 3 (2001) 16

Wang W., Zhang Y., Shi J., Chen C., <u>Ji V.</u> Cyclic oxidation behaviour of gamma TiAl in air <u>Chinese J. Nonferrous Metals</u>, 10 (3) (2000) 318

Dans les conférences nationales ou internationales avec actes:

C1- Peng J., <u>Ji V.</u>, Seiler W., Levesque A., Bouteville A. and Braham C. GIXRD residual stress analysis on CVD Tantalum thin films ATEM'03 (International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics) Nagoya, Japan , Sept. 10th to 12th 2003,

C2- Ju D.Y., <u>JiV.</u> and Gassot H.

Computer Predictions of Thermo-Mechanical Behavior and Residual Stresses in Spray Coating Process

2nd International Conference on Thermal Process Modeling and Computer Simulation, Nancy France (March 31st – April 2nd 2003)

C3- Bigerelle M., Anselme K., Ji V., Dufresne E., Peers G., Falaise L., Cocq I., Hardouin P., Iost A.,

Caractérisation chimique et influence de l'aspect multiéchelle de la rugosité obtenue par électroérosion sur l'adhésion d'ostéoblastes d'humains

Colloque « Matériaux 2002, thème n°17 », Tour (21-25 Septembre 2002)

C4-<u>Ji V</u>., Guo F.A., Seiler W.

L'influence de la microstructure sur la distribution des contraintes internes et les caractéristiques mécaniques s'un alliage intermétallique TiAl Colloque « Matériaux 2002, thème n°11 », Tour (21-25 Septembre 2002)

C5- Ji V., Ju D.Y., Gassot H.,

Etude par diffraction des rayons X et par simulation des propriétés mécaniques des revêtements de Cuivre obtenus par projection thermique Colloque « Matériaux 2002, thème n°7 », Tour (21-25 Septembre 2002)

C6-<u>Ji V</u>., Guo F.A., Seiler W., Analyse des lois de comportement par DRX et par modélisation micromécanique d'un alliage intermétallique biphasé TiAl Colloque « Matériaux 2002, thème n°2 », Tour (21-25 Septembre 2002)

C7- Ji V., Guo F.A. and Zhang Y.G. (Conférence invitée)

X-ray diffraction residual stress analysis of a two phase TiAl-based intermetallic alloy 3rd international Forum on Advanced Materials Science & Technology (IFAMST3), Anshan China (25-28 June 2002)

C8- Gassot H., Junquera T., <u>Ji V</u>., Seiler W., Jeandin M. and Guipont V. X-ray diffraction residual stress analysis on a copper coating realized by inert plasma spray

6th European Conference on Residual Stresses (ECRS6), Coimbra, Portugal (10-13 July 2002)

C9- Guo F. A., <u>Ji V.</u>, Seiler W. and Zhang Y.G. Residual stress effects on mechanical properties of a two phase TiAl-based intermetallic alloy 6th European Conference on Residual Stresses (ECRS6), Coimbra, Portugal (10-13 July 2002)

C10- Qin M., Ji V., Xu J.H., Li J.B., Xu K.W. and Ma S.L. Yeild strength determination of TiN film by in-situ XRD stress analysis method 6th European Conference on Residual Stresses (ECRS6), Coimbra, Portugal (10-13 July 2002)

C11- Zhang J.M., Xu K.W., Huang L.Y. and <u>Ji V</u>. Computer simulation of grain growth in a bidimensional polycrystalline film Proc. 2^{nd} Inter. Conf. on Benefiting from thermal & mechanical simulation in microelectronics (SIME 2001), Paris (9-11 April 2001) p. 329

C12- Xu K.W., <u>Ji V</u>., Ma S.L. and He J.W. Dependence of residual stresses in thin films on stress-free lattice spacing Proc. 6th International Conf. Residual Stresses (ICRS-6), Oxford UK (10-12 July 2000) p.251

C13- Gassot H. and Ji V.

X-ray diffraction residual stress analysis and mechanical properties evaluations of the Copper coatings realized by thermal spraying onto Niobium substrate for superconducting cavities Proc. 6th International Conf. Residual Stresses (ICRS-6), Oxford UK (10-12 July 2000) p.375

C14- Huang G.L., Hu G.K. and Ji V.

Influence of free surface on residual stress for a fibre composite Proc. 6th International Conf. Residual Stresses (ICRS-6), Oxford UK (10-12 July 2000) p.438

C15- Guo F.A., Ji V., Zhang Y.G. and Chen C.Q

X-ray elastic constant determination and in-situ microscopic stress study of a two phases TiAl-based intermetallic alloy

Proc. 6th International Conf. Residual Stresses (ICRS-6), Oxford UK (10-12 July 2000) p.1077

C16- Gassot H., Junquera T., Ji V., Jeandin M., Guipont V., Coddet C., Verdy C. and Grandsire L.

A comparative study of the mechanical properties and the residual stress distributions of Copper coatings obtained by different thermal spray process

Proc. 14th Inter. Conf. Surf. Modification Tech.(SMT14), Paris (11-13 sept. 2000), p.16

C17- Xu K., Ma S. and Ji V.

Characteristics of residual stresses in TiN films coated by plasma enhanced CDV Proc. of 20th ASM Heat Treating Society Conference, St Louis (9-12 Oct. 2000), vol.1 p.10

C18- Wang W., Zhang Y.G., Ji V. Shi J.Y. and Chen C.Q.

Influence of Nb-ion implantation upon high temperature oxidation behaviour of gamma-TiAl under thermal cycling condition

Proceedings of 2nd Inter. Symposium on Gamma Titanium Aluminides (ISGTA), Minerals, Metals and Materials Society/AIME, San Diego (28/02-04/03, 1999), p.799

C19- Gassot H., Caruette A., Junquera T., Borne J.L., Grandsire L., Thiebault A., <u>Ji V.</u>, Verdy C., Coddet C., Jeandin M., Guipont V.

Mechanical issues of SRF niobium cavities stiffened by thermal sprayed coating 9th Workshop on RF supraconductivity, Los-alamos (1-5 nov. 1999)

C20- Wei B.C., Huang Z., Zhang Y.G., Chen C.Q. and Ji V. Effect of Li content on aging responses and mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy Proceedings of ICAA-6, Institute of Light Metals, Toyohashi, Japan (5-10 July 1998), p.697

C21- Messaoudi K., Lesage B., Huntz A.M., Lebrun J.L. and <u>Ji V.</u> Contraintes résiduelles dans les couches d'alumine α développées par oxydation à haute température: Influence de la nature du substrat et de la morphologie de la couche d'oxyde Colloque nationale sur les Contraintes Résiduelles dans les procédés d'élaboration des céramiques et les traitements de surface, 23-24 septembre (1997), Limoges

C22- Zhang Y.G., Li X.Y., Chen C.Q., Wang W. and Ji V. The influence of Nb ion implantation upon oxidation behavior of a Ti-48at.% Al alloy ICAM'97 and E-MRS'97, Strasbourg (Juin 16-20, 1997), vol.73, p.214

C23- Tian B.H., Chen C.Q. and Ji V., Mechanical properties and texture of Al-Mg-Li alloy sheet Proc. of 3rd pacific inter. conference on aerospace science and technology (Picast'3), Xi'an, China (September 1-5, 1997) p. 537

C24- Cassino F.S.L., Moulin G. and Ji V

Residual stresses in water-assisted laser transformation hardening of 55C1 steel Proceedings of Fourth European Conference on Residual Stressess (ECRS 4), ed. S. Denis et al., Cluny (June 4-6, 1996) p.839

C25- Messaoudi K., Huntz A.M., Lesage B., Haut C., Lebrun J.L. and <u>Ji V</u>. Residual stresses in the alumina scale developed on some FeCrAl alloys by high temperature oxidation

Proceedings of 2nd inter. conf. on corrosion-deformation interactions, Institute of materials (UK), Nice (24-26 Sep. 1996) p.319

C26- Li A., Ji V., Lebrun J.L. and Inglbert G.,

Analysis of residual stresses and plastic deformation by X-ray diffraction on/under fatigue surface of an 7075 aluminium alloy

Proc. of Inter. Conf. on Failure analysis and Prevention (ICFAP'95), Beijing (June 23-26, 1995), ed. Chen C.Q. and Chaturvedi M.C., International Academic Publishers, p.734

C27- Marty B., Ji V., Gergaud P. and Lebrun J.L.

Experimental and numerical progress in line broadening analysis - test of different analysis methods on a textured gold thin film,

44th annual Denver conference on application of X-ray analysis, Denver (July 31-Aug.4, 1995)

C28- Marty B., Gergaud P., Ji V. et Lebrun J.L.

Analyse DRX sur ke superalliage SRR99: misfit γ/γ' , mosaïcité, contraintes internes Journées d'Automne de SF2M, Paris (17-19 Octobre 1995), SF2M

C29- Marty B., <u>Ji V</u>., Lebrun J.L. et Bourniquel B. Elargissement instrumental d'un profil DRX: simulation, caracterisation et convolution à un profil matériau Journées d'Automne de SF2M, Paris (17-19 Octobre 1995) SF2M

C30- Ji V., Lebrun J.L., Dias A.M. and Batista A.C., Study of monotonic and cyclic deformation of 5083 Aluminium alloy by X-ray diffraction profile analysis and transmission electronic microscopy observation, Proc. of ICRS IV, Baltimor USA (1994), ed. M.J. James, SEM, p.977,

C31- Herbay E., Thauvin M., Vittemant B., Paris D., Yrleix M.C., Akamatsu M., Bernard A., Lesne J.L., Zhang F., Mayos M., Guyon M., Putigiani M., Chicois J., Lamontanara J., Ji N. (V.), Lebrun J.L., Borrell M., Grynszpan R., Bourniquel B., Egée M., Lodini J., Henry J.F. Evaluation de l'endommagement par fatigue au moyen de méthodes non destructives Colloque National « Matériaux : Science et Industrie », Paris (11-12 Juin 1992) p.357

C32- Bai J.B., <u>Ji N.(V.)</u>, Gilbon D. and Lebrun J.L., Internal stresses in hydrided Zircaloy-4 Colloque Contraintes Résiduelles France-Portugal, Luso-Buçaco (Avril 1992), p.213

C33- Ji N.(V.), Lebrun J.L. and Obadia S.,

Measurement of stress gradients by different X-ray wavelengths, Proc. of 3rd European Conference on Residual Stresses, Frankford (Nov. 1992), ed. V. Hauk et al. Informationsgesellschaft Verlag, p.397

C34- Thauvin G. Vittemant B., <u>Ji N.(V.)</u>, Lebrun J.L. et Prioul C., Méthodes de mesure de l'endommagement de fatigue oligo-cyclique d'un acier Cr-Mo-V, Journées de Printemps: amorçage et compteur de dommages, ed. Revue de la métallurgie n°3 (Mai 1991), S.F.2M.

C35- Ji N.(V.) and Lebrun J.L.,

Study of an eutectoïd steel deformed by monotonic traction and oligo-cyclic fatigue The Joint Meeting of German French and Dutch Residual Stress Groups, March 1991, Enschede, The Netherlands

C36- Ji N.(V.), Lebrun J.L., Bayard S. and Thauvin G., Characterization by XRD profile analysis of monotonic and cyclic plastic damage of a 20 CDV 05-08 steel deformed at 20°C or 550°C, Proc. Of ICRS III, Japon (1991), ed. Fujiwara H. et al., Elsevier Applied Science, p.1435,

C37- Bai J.B., <u>Ji N.(V.)</u>, Prioul C. and François D., Stress oriented hydrides in recrystallized Zircaloy-4, Proc. of ICRS III, Japon (1991), ed. Fujiwara H.et al., Elsevier Applied Science, p.177,

C38- Li Y., Lebrun J.L., <u>Ji N.(V.)</u> and Chen C.Q., Distribution of residual stress and plastic strain at a crack tip of an Aluminum alloy Proc. of ICRS III, Japon (1991), ed. Fujiwara H. et al., Elsevier Applied Science, p.537, C39- Li Y., Chen C.Q., Lebrun J.L. and Ji N.(V.),

Study of a single overload effect on stress distribution at the fatigue crack tip of 7475 Al alloy by X-ray diffraction method,

Proc. of 2nd Inter. Conf. on Al alloys, Beijing (1990), Ed. Chen C.Q. et al., Inter. Aca. Publishe, p.626

C40- Lieurade H.P., Maitournam M., Ji N.(V.), Deroche R.Y., Conti R. et Jimenez C., Effect of mechanical and metallurgical parameters on the resistance of shelling of steel rails Colloque "Mat-Tec 90: Technologie, comportement et traitement des matériaux", Paris (1990) ed. Bathias C. et al., IITT-International, p.47

C41- Li Y., Lebrun J.L., Ji N.(V.) et Chen C.Q.,

Etude de l'effet d'une surcharge sur la distribution des contraintes en pointe de fissure de fatigue

par diffraction RX, Réunion du Groupement Français d'Analyse des Contraintes par Diffractométrie X, St. Nazaire (Nov. 1990), Commission Mixte GAMAC / SFM, p.80

C42- Ji N.(V.), Lebrun J.L. et Sprauel J.M.,

Suivi du pré-endommagement des matériaux par l'analyse de l'élargissement des profils de raies DRX

Journées "Science des Matériaux", ENSAM Angers, Dec. 1990 p.142

C43- Lieurade H.P., Dang Van K. and Ji N.(V.),

Microstructure and steel rail shelling resistance,

Proc. of 7th Inter. Conf. on fracture, Houston (1989), Ed. K.Salama et al., Pergamon Press, p.2535

C44- Lieurade H.P., Maitournam M., <u>Ji N.(V.)</u>, Deroche R.Y., Conti R. et Jimenez C., Rôle des paramètres mécaniques et métallurgiques sur la résistance à l'écaillage des aciers à rails,

Journées de Printemps: Fatigue et Contacts Mécaniques, ed. Revue de la métallurgie n°1 (1989), S.F.M., p.84

C45- Lebrun J.L., Sprauel J.L., Ji N. (V.), Bourniquel B. et Ferron J.

Caractérisation microstructurale des matériaux par diffraction X : méthodologie et applications

Colloque National « Matériaux : Science et Industrie », Paris (9-11 Janvier 1989) p.468

C46- Ji N.(V.), Lebrun J.L., Belliard P., Bourniquel B. and Maeder G.,

Microstructural characterization of heat-treated cold worked steels and fatigued shot-peened Aluminium by X-ray diffraction profile analysis,

Proc. of 2nd Inter. conf. on residual stresses (ICRS II), Nancy (1988) ed. Beck G. et al., Elsevier Applied Science, p.65

C47- Barral M., Lebrun J.L., Ji N.(V.) and Sprauel J.M.,

Influence of the microdeformations on the stress corrosion cracking of alloys 600: Application of the X-ray diffraction line profile analysis,

Proc. of 2nd Inter. conf. on residual stresses (ICRS II), Nancy (1988) ed. Beck G. et al., Elsevier Applied Science, p.864

Dans les conférences nationales ou internationales avec résumé:

D1- Ju D., <u>Ji V.</u> and Gassot H., Computer prediction of thermo-mechanical behaviour and residual stresses in spray coating process, Joint meeting ASME-JSME, Hawai (oct. 2002) (Orale)

D2- <u>Ji V.</u>, Analyse de la distribution des contraintes résiduelles par diffractométrie X dans des assemblage soudés, Journées Scientifiques ONERA : Matériaux et Assemblages, Châtillon (26 Jan. 2001) (Orale)

D3- <u>Ji V.</u>, Internal stress analysis by XRD and their effect on mechanical properties of TiAl based intermetallic alloys, Séminaire Matériaux "Programme de recherches avancées France-Chine", Poitiers (10-12 Oct. 2000) (Orale)

D4- Gassot H.M., <u>Ji V</u>. Analyse des contraintes résiduelles d'un nouveau matériau pour cavités supraconductrices, 3ème Colloque "Rayons X et Matière" RX99, Strasbourg (7-10 déc. 1999), ENSAIS (Orale)

D5- <u>Ji V</u>., Zhang Y.G., Chen C.Q., The non-destructive estimation of the superficial mechanical properties on components in Inconel 600 alloy by XRD peak width, IUMRS-ICAM'99, Beijing (13-18 June 1999) (Orale)

D6- Zhang Y.G., Li X.Y., Chen X.Q., Wang W. and <u>Ji V.</u>, The influence of Nb ion implantation upop oxidation behavior and hardness of a Ti-48 at.%Al alloy, ICAM'97 & E-MRS'97, Strasbourg (June 16-20, 1997) (Orale)

D7- <u>Ji N.</u>, Lebrun J.L. and Marty B., High resolution X-ray diffraction profile analysis of cold-rolled polycrystalline Al and Al-Mg alloys, Powder dif., Satellite Meeting of XVIth congress of IUCr (August 1993), Hangzhou, Chine (Poster)

D8- Lebrun J.L., Bouzid W. et <u>Ji N</u>., Analyses physico-mécaniques des matériaux pendant et après usinage, Journée "Procédé d'enlèvement de matière: usinage à l'outil coupant" Paris (28 jan.1993), ENSAM (Orale)

D9- Ji N. et Lebrun J.L., Evaluation de l'endommagement par fatigue au moyen de méthodes non-destructives, Colloque national "Matériaux: Science et Industrie", Paris (Juin 1992), MRT et al., (Poster)

D10- <u>Ji N.</u> et Lebrun J.L., Suivi du pré-endommagement des matériaux par l'analyse de l'élargissement des profils de raies de diffraction X, Tech-mat, Salon International des Matériaux Modernes, Le Bourget (13-15 mars 1990) (Poster)

D11- Ji N. and Lebrun J.L., Study of X-ray diffraction line broadening of plastically deformed polycrystalline copper, Powder dif., Satellite Meeting of XVth congress of IUCr (1990), Toulouse (Orale)

D12- Lebrun J.L., Sprauel J.M., <u>Ji N.</u>, Bourniquel B. et Feron J., Caractérisation microstructurale des matériaux par diffraction X: Méthodologie et applications, Colloque national "Matériaux: Science et Industrie", Paris (1989), MRT et al., p.468 (Poster)

D13- Ji N., Sainfort P. et Lebrun J.L., Etude microstructurale de Al-Mg laminés par l'analyse des profils de raies de diffraction X, Colloque Plasticité 88, Grenoble (16-18 mars 1988), ENSEEG (Poster)

D14- Ji N., Sainfort P. et Lebrun J.L., Analyse des profils de raies de diffraction sur des alliages d'aluminium laminés à froid, Réunion du Groupement Français d'Analyse des Contraintes, Paris (Janvier 1988), Commission Mixte GAMAC / SFM (Orale)

D15- <u>Ji N.</u>, Steichen D., Lebrun J.L. and Sprauel J.M., Analysis of broadened X-ray diffraction profile: Application to a carbon steel, X-ray Stress Measurement Meeting, The British Society for Strain Measurement (Oct. 1987), Newcastle (Orale)

Textes soumis en 2003 à des revues avec comité de lecture

S1- Mao X.N., <u>Ji V</u>., Zhou L., Zhou Y.G. Thermal internal stresses in TiCp reinforced Ti based composites Proposed to <u>Scripta Materialia</u>

S2- Guo F. A., <u>Ji V.</u>, François F., Zhang Y.G. Internal stresses effect on fracture toughness of a TiAl-based alloy with duplex microstructures Proposed to <u>Acta Materialia</u>

S3- Peng J., Ji V., Seiler W.

Residual stress gradient study by pseudo GIXRD on CVD Tantalum thin films Proposed to <u>Surface and Coatings Technology</u>

Revue	FI (2002)	FI (2000)	FC (2000)	FC (1998)
Acta Mater.	2,658	1,747	2,166	1,834
J Crystal Growth	1,283	1,314	1,375	1,307
Metall. Mater. Trans. A	1,272	1,092	1,361	0,993
Appl. Surf. Sci.	1,068	1,047	1,222	1,045
Surf. Coat. Tech.	1,236	0,931	1,002	0,900
Scripta Mater.	1,130	0,843	0,923	0,960
Mater. Sci. Engin.	0,978	0,829	0,897	0,748
J. Mat. Sci.	0,728	0,667	0,701	0,632
J. Therm. Stresses	0,770	0,473	0,563	0,411
Mater. Sci. Forum	0,461	0,597	0,597	-
J. Mat. Sci. Let.	0,489	0,437	0,496	0,349
J. Phys. IV	0,401	0,266	0,299	0,252
Experimental Tech.	0,371	0,226	0,301	0,205
T Nonferr. Metal Soc.	0,340	0,193	0,294	-
Rare Metal Mat. Eng.	0,319	0,242	0,242	-
J. Iron Steel Res Int.	0,171	0,195	0,195	-
Rev. Metal. Paris	0,163	0,155	0,142	0,169

Facteurs d'impacts (FI) et Facteurs de citations (FC) de quelques revues