

Determination of residual stresses in coating by pseudo-grazing incidence X-Ray diffraction method

Jun Peng

▶ **To cite this version:**

Jun Peng. Determination of residual stresses in coating by pseudo-grazing incidence X-Ray diffraction method. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2006. English. NNT : 2006ENAM0019 . pastel-00001946

HAL Id: pastel-00001946
https://pastel.hal.science/pastel-00001946

Submitted on 5 Oct 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°: ENSAM 2006 - 19

École doctorale n°432 : Sciences de Métiers de l'Ingénieur

THÈSE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE D'ARTS ET MÉTIERS

Spécialité : Génie Mécanique et Matériaux

par

Jun PENG

le 10 juillet 2006

DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS DES REVÊTEMENTS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN FAIBLE INCIDENCE

Codirecteur de thèse : Chedly BRAHAM
Codirecteur de thèse : Vincent JI

Jury **:**

Mme. Adele CARRADO, MdC HDR, IPCMS, ULP, Strasbourg ---------- Rapporteur
Mr. Philippe GOUDEAU, DR CNRS, LMP, Université de Poitiers, Futuroscope ------- Rapporteur
Mr. Jacques PERRIERE, DR CNRS, INSP, Paris VI, Paris ---------- Examinateur
Mr. Albert TIDU, PU, LETAM, ENIM, Metz ---------- Examinateur
Mr. Chedly BRAHAM, MdC HDR, LIM, ENSAM, Paris ----------Examinateur
Mr. Vincent JI, MdC HDR, LIM, ENSAM, Paris ---------- Examinateur

Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux
ENSAM, CER de Paris

L'ENSAM est un Grand Établissement dépendant du Ministère de l'Éducation Nationale, composé de huit centres :
AIX-EN-PROVENCE ANGERS BORDEAUX CHÂLONS-EN-CHAMPAGNE CLUNY LILLE METZ PARIS

DETERMINATION DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS DES REVETEMENTS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN FAIBLE INCIDENCE

RESUME

Une nouvelle méthode d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante, notée $\sin^2\psi^*$, a été développée pour répondre à la demande d'analyse du niveau et la distribution des contraintes résiduelles (CR) dans un revêtement. La méthode est basée sur la technique de DRX en faible incidence et elle tient compte des orientations cristallines et de la géométrie de mesure (l'angle d'incidence, les angles ψ et de l'épaisseur de couche à analyser) afin de connaître la profondeur de pénétration exacte du faisceau incident. Par cette méthode, on peut non seulement évaluer le niveau moyen des CR dans le revêtement, mais également déterminer le gradient et la distribution en variant l'angle d'incidence pour différentes profondeurs de pénétration voulues. Les incertitudes de mesure ont été ensuite évaluées, et l'influence de la rugosité de surface a été étudiée avec des éprouvettes sous sollicitation mécanique connue. Un modèle analytique a été établi pour la correction de l'influence de la rugosité sur la détermination des CR. Par ailleurs, une éprouvette en alliage base nickel rectifiée avec un fort gradient de contrainte résiduelle a été étudiée en appliquant notre méthode $\sin^2\psi^*$ pour évaluer la sensibilité de la méthode développée.
Deux séries d'échantillons de revêtements (Cuivre sur substrat Ni élaboré par le procédé PVD, et Tantale biphasé sur substrat Ti élaboré par le procédé CVD) ont été étudiées avec la nouvelle méthode d'étude afin d'analyser la distribution des CR. La comparaison des résultats avec deux autres méthodes a montré que cette nouvelle méthode d'évaluation par DRX en faible incidence est fiable et facile à utiliser pour déterminer le niveau et la distribution des CR.

Mots-clefs : *diffraction des rayons X, faible incidence, contrainte résiduelle, gradient, revêtement, Tantale, Cuivre.*

DETERMINATION OF RESIDUAL STRESSES IN COATINGS BY PSEUDO-GRAZING INCIDENCE X-RAY DIFFRACTION METHOD

ABSTRAT

A new Pseudo-Grazing Incident X-Ray Diffraction (Pseudo-GIXRD) method for experimental stress analysis, noticed $\sin^2\psi^*$, was developed to analyze the residual stress (RS) gradient in coatings. This method takes into account the crystalline orientations, the geometry of measurement (the incidence angle, the tilt angles ψ and the thickness of analyzed layer) in order to know the exact depth of penetration. By this method, we can not only evaluate the average level of the RS in coatings, but also determine the gradient and their distribution by varying the incident angles for various desired penetration depths. Uncertainties of measurement were then evaluated and the influence of the surface roughness was studied with some samples loaded by known mechanical traction. An analytical model was established for the correction of the roughness influence on RS determination. In addition, a machined sample of Nickel based alloy with strong RS gradient was studied by applying our $\sin^2\psi^*$ method to evaluate the sensitivity of this method.
Two series of thin film (Cu on the substrate of Ni with a phase obtained by PVD and Tantalum on the substrate of Ti with two phases α and β obtained by CVD) were applied by the new method to study the distribution of RS in these near surface layers. The comparison of the results obtained with those by two other methods showed that this new Pseudo-GIXRD method is reliable and easy to be used to determine the level and the distribution of RS.

Key-words: Pseudo-Grazing Incidence, X-ray *diffraction residual stress, gradient, coatings, Tantalum, Copper.*

ENSAM

Remerciements

Cette étude a été effectuée au laboratoire d'ingénierie des matériaux (LIM, UMR CNRS 8006) de l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers à Paris. Je remercie Mr. Thierry Bretheau, directeur du LIM, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Madame Adèle CARRADO, Maître de conférences HDR à l'Université de Strasbourg et Monsieur Philippe GOUDEAU, Directeur de recherches CNRS à l'Université de Poitiers, d'avoir accepté d'être rapporteurs et je remercie sincèrement Messieurs Jacques Perrière, Directeur de recherches CNRS à l'Université Paris VI et Albert Tidu, Professeur des Universités à l'École Nationale d'Ingénieurs de Metz qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Vincent Ji, Maître de conférences HDR, à l'ENSAM Paris, co-directeur de thèse, qui m'a fait don de ses compétences, de ses connaissances et de son temps avec chaleur tout au long de ce travail. Je remercie Monsieur Chedly Braham, Maître de conférences HDR à l'ENSAM Paris, co-directeur de thèse, pour m'avoir consacré son temps, pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux et pour son aide dans la rédaction du manuscrit.

Je remercie vivement Mr. Wilfrid Seiler, Ingénieur de recherches au LIM, en plus de m'avoir initié à la technique de diffraction des rayons X à l'occasion de cette thèse, m'a fait don de son temps et de ses suggestions constructives et ses encouragements.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres de l'équipe DRX pour leurs conseils, leur aide et pour tous les moments agréables passés ensemble.

Je remercie tous ceux qui m'ont soutenu et aidé, dans la mesure de leur moyen, tout au long de cette thèse.

Table des matières

INTRODUCTION 1

REFERENCES 5

1. -- ANALYSE DES CONTRAINTES RÉSIDUELLES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 7

1.1. Origines des contraintes résiduelles 7

1.2. Les 3 ordres de contraintes résiduelles 9

1.3. Contrainte résiduelle et diffraction des rayons X (Loi de Bragg) 12

1.4. Principe d'analyse des déformations 14

1.5. Géométrie de diffraction 17

1.6. Diffraction classique - Méthode des $\sin^2\psi$ 21

1.6.1. Principe de la méthode 21

1.6.2. Avantages et limitations de la méthode 24

1.7. Diffraction en faible incidence 25

1.7.1. Introduction 25

1.7.2. Différentes méthodes en faible incidence 27

REFERENCES 33

2. -- DÉVELOPPEMENT ET MISE EN ŒUVRE DE LA MÉTHODE DES $\sin^2\Psi^*$ EN FAIBLE INCIDENCE 37

2.1. Méthode de la faible incidence conventionnelle 38

2.2. Évolution de la méthode des $\sin^2\psi^*$ 40

2.3. Absorption et profondeur de pénétration 45

2.4. Incertitudes de mesure en faible incidence 52

2.5. Études de l'influence de la rugosité sur les contraintes résiduelles déterminées expérimentalement 54

2.5.1. Introduction 54

2.5.2. Études expérimentales 55

2.5.3. Résultats et discussions 59

2.5.4. Un modèle analytique de correction de la rugosité 65

2.5.5. Synthèse sur l'influence de la rugosité 66

2.6. Validation expérimentale de la méthode développée 67

2.7. Conclusion du chapitre 71
REFERENCES 75
3. ---APPLICATIONS 79
3.1. Les techniques de dépôt (PVD et CVD) et les CR 80
3.1.1. PVD 80
3.1.2. CVD 82
3.1.3. Les trois types de CR générées par PVD ou CVD 85
3.2. Choix du rayonnement et du plan cristallin de mesure 85
3.3. Dépôt mince de Cuivre sur Nickel 87
3.3.1. Matériaux 87
3.3.2. Analyse de la texture par DRX 89
3.3.3. Conditions de DRX pour l'analyse des CR 90
3.3.4. Paramètres de goniomètre par la méthode des $\sin^2\psi^*$ 92
3.3.5. Conditions expérimentales pour la méthode des multi-réflexions 95
3.3.6. Synthèses des études et discussions 96
3.4. Dépôt mince de Tantale sur Titane 100
3.4.1. Préparation des échantillons 101
3.4.2. Analyse de la texture par DRX 103
3.4.3. Conditions de diffraction pour l'analyse des CR 105
3.4.4. Paramètres du goniomètre par la méthode des $\sin^2\psi^*$ 106
3.4.5. Conditions expérimentales par la η-méthode 109
3.4.6. Résultats d'analyse en contraintes résiduelles 111
3.4.7. Synthèse des études et discussions 117
3.5. Conclusion du chapitre 121
REFERENCES 123
CONCLUSION GÉNÉRALE 127
ANNEXE I
Les constantes d'élasticité radio-cristallographiques 135
ANNEXE II
Programme d'analyse des CR par la méthode des $\sin^2\psi^*$ 139
ANNEXE III
Influence de la réfraction sur la diffraction des rayons X en faible incidence 153

Introduction

Les contraintes résiduelles (CR) sont définies par leurs aspects macro et microscopiques au niveau du matériau. Cependant, l'origine de ces CR est liée au fait que le matériau fait partie d'un produit ou demi-produit élaboré suivant différents processus, puis soumis à diverses sollicitations. Il est donc important de noter d'une part, qu'indépendamment des CR introduites par le moyen d'élaboration principal, des CR peuvent préexister dans le matériau, et que d'autre part, les contraintes d'élaboration peuvent être modifiées ultérieurement par des sollicitations extérieures (fatigue, cycles thermiques…) ou par des traitements de parachèvement (usinage, soudage…). Dans le cas de revêtements, l'origine des CR est liée surtout au procédé d'élaboration. L'existence des déformations et des contraintes résiduelles peut influencer les propriétés d'utilisation (physico-chimiques, mécaniques…) des matériaux élaborés.

Dans un matériau hétérogène (anisotrope ou bien à gradient de propriétés), il existe très souvent un fort gradient de CR lié aux différentes étapes du procédé de fabrication. La caractérisation expérimentale de ce gradient est relativement difficile et complexe. On sous-estime alors très souvent ce gradient de CR, (i.e. le niveau maximal et la distribution) qui joue un rôle extrêmement important, en réalité, dans la compréhension des phénomènes physique-métallurgique-mécaniques lors de la genèse de CR et leurs influences sur les propriétés d'utilisation et notamment sur la loi de comportement local des revêtements.

Il existe plusieurs techniques nondestructives pour déterminer le niveau et la distribution des

CR dans des matériaux cristallins, par exemple, la méthode de la courbure [1], la spectroscopie Raman [2], la diffraction des rayons X [3] etc. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients. Ces méthodes permettent de déterminer les CR et les caractéristiques élastiques de matériaux polycristallins [4]. Parmi les techniques de mesure, la diffraction des rayons X (DRX) occupe une place toute particulière car elle permet d'évaluer de façon non destructive et quantitative les contraintes de surface. Cette technique permet également d'avoir accès au profil des CR présentes en sous-couche grâce aux enlèvements locaux de la matière. L'état de contrainte peut être déterminé dans le volume très proche de la surface par DRX et dans l'échantillon jusqu'à quelques centaines de microns de profondeur en utilisant le rayonnement synchrotron aux grandes énergies [5,6] ou bien jusqu'à plusieurs centimètres par diffraction des neutrons [7,8]. A ce jour, la technique de DRX est largement utilisée dans divers secteurs (aérospatiale, automobile, énergie, militaire, mécanique et biomatériaux) pour déterminer le niveau et la distribution des CR dans des matériaux cristallins à vocation mécanique. Cette méthode d'analyse est fondée sur la détermination des déformations élastiques du réseau cristallin à partir de la variation des distances interréticulaires des plans cristallins, auxquelles on associe les contraintes à l'aide de la théorie de l'élasticité linéaire. De nombreux progrès et développements ont été réalisés ces dernières années dans le domaine de la DRX qui ont permis d'étendre son utilisation à des cas extrêmes (matériaux muliphasés, dépôts, revêtements…).

Dans le cas de forts gradients de contraintes, l'application de la méthodologie classique de DRX s'avère être très limitée. Plusieurs études ont tenté de répondre à la demande d'analyse du gradient des contraintes résiduelles, mais toutes les méthodes d'analyse de tels gradients présentées dans la bibliographie ne sont applicables que sur des échantillons et matériaux spécifiques. [9,10] Nous présentons ici une méthodologie développée au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de l'ENSAM (LIM) en faible incidence adaptée à la détermination de gradients de déformations et de contraintes pour les applications des revêtements. [11,12]

Dans le premier chapitre, nous rappelons les origines des CR, la classification des CR en 3 ordres selon l'échelle d'observation et les principes d'analyse des déformations par DRX. Les études concernant la DRX en faible incidence et le développement de méthodes y sont synthétisées.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du développement théorique et pratique pour l'analyse de CR par la technique de DRX en faible incidence (méthode des $\sin^2\psi^*$). L'aptitude de cette nouvelle méthodologie pour des mesures de déformation anisotropie et des modèles mécaniques est analysée au travers de l'évaluation des CR microscopiques (passage micro-macro) dans des matériaux homogènes et isotropes. Les incertitudes de mesure ont été ensuite évaluées et l'influence de la rugosité de surface a été étudiée avec des éprouvettes sous sollicitation mécanique connue. Un modèle numérique a été proposé pour la correction de l'influence de la rugosité sur la détermination de CR. Par ailleurs, une éprouvette en alliage base nickel rectifiée et contenant un fort gradient de CR, a été étudiée en appliquant notre méthode des $\sin^2\psi^*$ pour évaluer la sensibilité de la méthode développée.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la mise en œuvre des méthodologies d'analyse et d'évaluation par DRX en faible incidence. La méthode développée est appliquée à deux séries échantillons à gradient de propriétés afin d'évaluer les limites et la validité de la méthodologie développée. Deux autres méthodes (la méthode des Multi-réflexions et la η-méthode) sont appliquées pour comparer les résultats d'analyse afin de déterminer la fiabilité et la facilité d'utilisation de la nouvelle méthode dans la détermination du niveau et la distribution des CR. Enfin, ce mémoire exploite les résultats d'analyse et de calcul en relation avec l'évolution de la microstructure et des paramètres d'élaboration pour essayer de comprendre l'origine des gradients de CR et leur évolution dans des revêtements.

Le mémoire se termine par quelques remarques et conclusions, ainsi que des perspectives d'études dans le domaine de l'analyse des CR par DRX en faible incidence.

REFERENCES

[1] Gahlin R., Alahelisten A., Jacobson S. The effects of compressive stresses on the abrasion of diamond coatings Wear 196 (1996) pp.226-233

[2] Nakamura Y., Sakagami S., Amamoto Y & Watanabe Y. Measurement of internal stresses in CVD diamond films Thin Sol. Films 308-309 (1997) pp.249-253

[3] Noyan I.C., Cohen J.B. Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation Springer-Verlag, New York, 1987

[4] Noyan I. C. Determination of the Elastic Constants of Inhomogeneous Materials with X-ray diffraction Mat. Sci. Eng. Vol.75 (1985) pp.95-103

[5] Eigenmann B. & Macherauch E. Determination of inhomogeneous residual stress states in surface layers of machined engineering ceramics by synchrotron X-ray Nuclear Instruments & Methods in Physics Research (B) 97 (1995) pp.92-97

[6] Lebrun J.L., Gergaud P., Ji V. & Beisset M. Interests of synchrotron raidiation for internal stress analysis J. Phy. III Vol 4 (1994) pp.265-268

[7] Baczmanski A., Levy-Tubiana R., E. Fitzpatrick M & Lodini A. Elastoplastic deformation of Al/SiCp metal matrix composite studied by self-consistent modelling and neutron diffraction Acta Mater. 52 (2004) pp.1565-1577

[8] Baczmanski A., Levy-Tubiana R., Fitzpatrick M. E. & Lodini A. Phase stresses in Al/SiCp Metal Matrix Composite Determined by Modeling and Neutron Diffraction J. Neutron Res (2004) pp.1-3:5-8

[9] Genzel Ch. A study of X-ray residual stress gradient analysis in thin layers with strong fibre texture I. Evaluation of the stress factors F_{ij} Phys. Stat. Sol. (a) 165 (1998) pp.347-359

[10] Genzel Ch. & Reimers W. A study of X-ray residual stress gradient analysis in thin layers with strong fibre texture II. Exemples Phys. Stat. Sol. (a) 166 (1998) pp.751-760

[11] Bein S., Le Calvez C., & Lebrun J. L. Determination of stress gradients by X-ray diffraction : comparison of different methods and applications Z. Metallkd 89 (1998) pp.289-296

[12] Marques M.J., Dias A.M., Gergaud P. & Lebrun J.L. A methodology development for the study of near surface stress gradients Mat. Sci. & Eng. A287 (2000) pp.78-86

Chapitre I

1. Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X

1.1. Origines des contraintes résiduelles

L'état mécanique d'un matériau est entièrement défini par les sollicitations extérieures auxquelles est ou a été soumise la pièce. On peut distinguer deux mécanismes de création des contraintes résiduelles (CR): [1]

- La sollicitation hétérogène (par exemple une flexion) sur un matériau homogène (par exemple monophasé)

- La sollicitation homogène (par exemple une traction) sur un matériau hétérogène (par exemple polyphasé)

Mais généralement les deux sollicitations surviennent simultanément. Les contraintes induites dans le matériau doivent compenser les forces et les moments extérieurs en respectant les conditions d'équilibre.

En réalité, les matériaux ne sont jamais parfaitement homogènes. Ils présentent toujours des inhomogénéités telles que des joints de grain, des porosités ou des inclusions. A une échelle plus fine, à l'intérieur d'un grain, des discontinuités existent encore : précipités, dislocations,

lacunes. Certains de ces défauts peuvent migrer, s'éliminer ou se multiplier au cours de la mise en charge. Les discontinuités de structure, l'irréversibilité des mécanismes microstructuraux liés à la déformation plastique font que les déformations ne sont plus compatibles (ne vérifient plus les équations de compatibilité). Pour valider les équations classiques de la mécanique, on peut décomposer la déformation plastique (dilatation, changement de phase ou déformation plastique) en 2 parties selon que les déformations vérifient ou non les équations de compatibilité:[2]

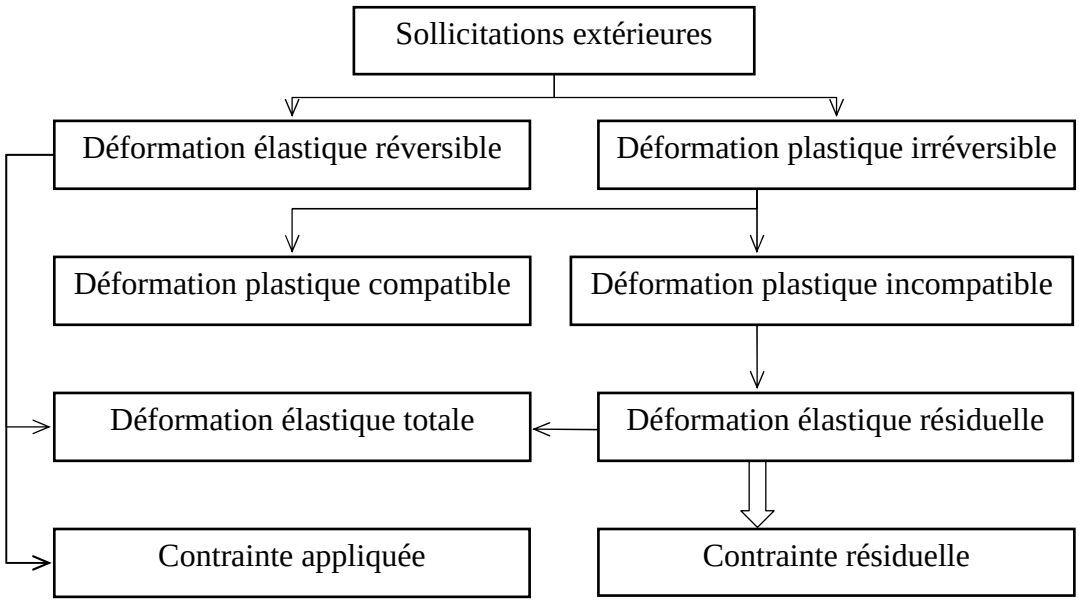


Figure 1.1 Schéma de l'introduction des contraintes résiduelles par déformation plastique

La dernière partie de la déformation plastique est compensée par des déformations élastiques irréversibles, car elles subsistent même en l'absence de toutes sollicitations extérieures. On relie donc ces déformations élastiques irréversibles à des contraintes appelées « contraintes résiduelles » (Figure 1.1), qui s'ajoutent aux contraintes dues aux sollicitations extérieures de la pièce appelées « contraintes appliquées ». Ces contraintes résiduelles (CR) expriment les tensions ou les compressions internes liées à la présence des discontinuités structurales du matériau. Il s'agit de contraintes multiaxiales statiques qui existent pour un système isolé non soumis à des forces extérieures et en équilibre mécanique

et thermique. [3]

1.2. Les 3 ordres de contraintes résiduelles

A cause du caractère polycristallin et hétérogène des matériaux, les sources de CR peuvent provenir des déformations aux échelles macroscopiques, mésoscopiques (à l'échelle du grain) et microscopiques. [4,5]

Un matériau est, dans la plupart du temps, constitué de plusieurs phases qui sont, elles-mêmes, composées d'une multitude de grains. Généralement, pour un matériau polyphasé, les propriétés mécaniques des phases et des constituants ne sont pas les mêmes. Le comportement sous une sollicitation extérieure est alors une moyenne des comportements des phases constituant le matériau. Dans une phase non soumise à des sollicitations externes, un grain est considéré comme un monocristal. Lors d'un chargement extérieur suffisamment élevé pour induire des déformations plastiques, des sous joints de grains et des dislocations peuvent apparaître dans le matériau. Ceux-ci sont le résultat des interactions et des réarrangements des dislocations au cours de la déformation. Les grains seront alors divisés par ces discontinuités du réseau cristallin.

Quelle que soit l'échelle à laquelle on considère le matériau, on peut mettre en évidence des CR associées à des déformations élastiques assurant la continuité du matériau. Une classification des CR en trois ordres, liés à l'échelle à laquelle on considère le matériau, a été proposée il y a quelques années. Ces trois ordres seront définis en s'appuyant sur les schémas suivants: [5]

Les CR macroscopiques - d'ordre I (σ^I) [6]: elles sont homogènes sur un très grand nombre de domaines du matériau (plusieurs grains soit quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres). Les forces internes liées à ces contraintes sont en équilibre dans

chaque section, et les moments liés à ces forces sont nuls autour de tout axe. Des variations dimensionnelles macroscopiques résultent toujours d'une modification de l'équilibre des forces et des moments liés à ces contraintes.

Les CR mésoscopiques – d'ordre II (σ^{II}) : elles sont homogènes sur de petits domaines du matériau (un grain ou une phase soit à une échelle de quelques dizaines de micromètres). Les forces internes et les moments liés à ces contraintes sont en équilibre dans un assez grand nombre de grains. Des variations dimensionnelles macroscopiques peuvent résulter d'une modification de cet équilibre.

Les CR microscopiques – d'ordre III (σ^{III}) : elles sont inhomogènes sur les plus petits domaines du matériau (quelques distances interatomiques, soit de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Les forces internes et les moments liés à ces contraintes sont en équilibre dans ces très petits domaines. Les modifications d'équilibre n'entraînent aucune variation dimensionnelle macroscopique.

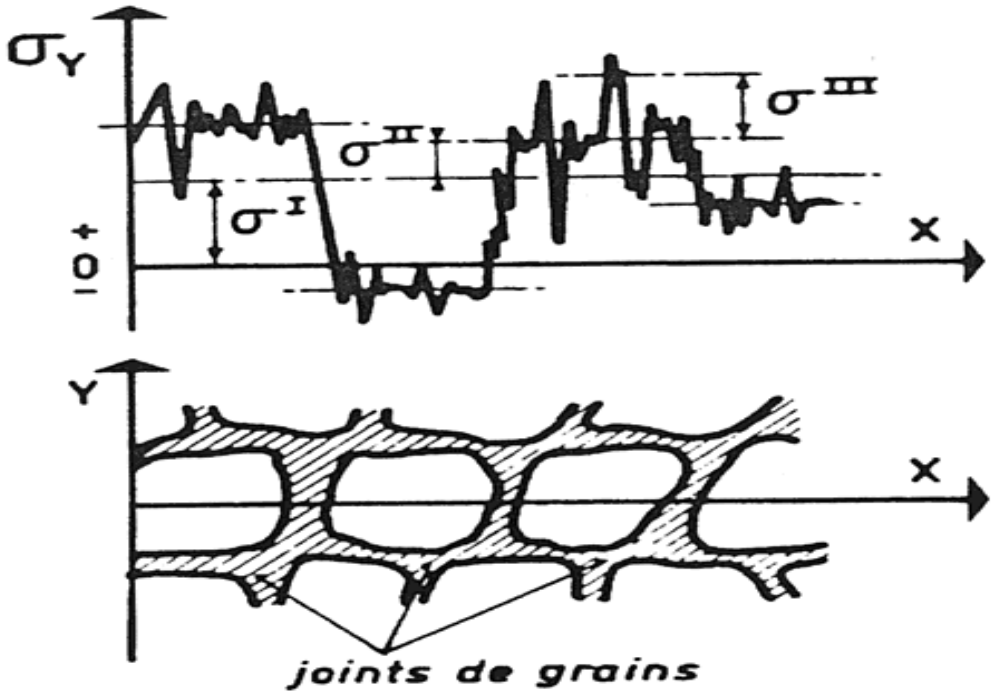


Figure 1.2 Représentation des différents ordres de contraintes (ou déformations) pour un matériau monophasé

Dans le cas de matériaux réels, l'état de CR résulte de la superposition des contraintes d'ordre I, II et III comme schématisé sur la Figure 1.2.

Sur ce schéma, la courbe des contraintes est représentée par la contrainte dans la direction de mesure en fonction de l'abscisse x traversant plusieurs grains [7].

• Les contraintes d'ordre I s'étendent, par définition, sur plusieurs grains et correspondent à une valeur moyenne dans le matériau.

• Les contraintes d'ordre II s'étendent sur un grain et peuvent être considérées comme des variations de contraintes autour de la valeur moyenne représentée par σ^I.

• Les contraintes d'ordre III, de la même façon, oscillent autour de la valeur moyenne des contraintes dans un grain, de telle sorte que ces contraintes d'ordre III correspondent à la variation locale de la somme des contraintes d'ordre I et II.

On peut donc écrire que la contrainte σ^R en un point est égale à :

$$\sigma^R = \sigma^I + \sigma^{II} + \sigma^{III} \quad \text{avec}$$

$$\sigma^I = \frac{\int \sigma^R dA}{\int dA} \quad \text{(plusieurs grains)} \quad d_A = \text{éléments de surface}$$

$$\sigma^{II} = \frac{\int \sigma^R dA}{\int dA} \quad \text{(un grain)}$$

$$\sigma^{III} = \sigma^R - (\sigma^I + \sigma^{II}) \quad \text{(un point)}$$

Cette définition propose une séparation très théorique des différents ordres de contraintes, chacune séparation qui n'étant atteinte par aucune méthode de mesure à l'heure actuelle. Néanmoins, elle a pour intérêt de montrer que toute hétérogénéité de déformation introduite à toutes les échelles dans la structure entraîne la création de CR.

La séparation des différents ordres de contraintes ne peut être effectuée à l'aide d'un seul et

unique moyen de contrôle. De plus en plus, les recherches mettant en œuvre différents moyens de mesures complémentaires, dans des domaines complémentaires, peuvent permettre d'une étude complète des CR présentes dans une pièce ou un échantillon à contrôler.

1.3. Contrainte résiduelle et diffraction des rayons X (Loi de Bragg)

Un matériau est en général un polycristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal (peut être non parfait) constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des ensembles de plans cristallins définis par une distance interréticulaire d_{hkl} en fonction des indices de MILLER hkl. Cette distance d_{hkl} est mesurable par diffraction des rayons X (DRX) grâce à la loi de BRAGG. Dans le cas d'un matériau polycristallin constitué d'un très grand nombre de grains vis-à-vis de la dimension du faisceau incident, il y aura toujours une famille de plans {hkl} donnant lieu à diffraction : on obtient donc simultanément les faisceaux susceptibles de diffracter et ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ (un cône par famille de plans {hkl}).[8]

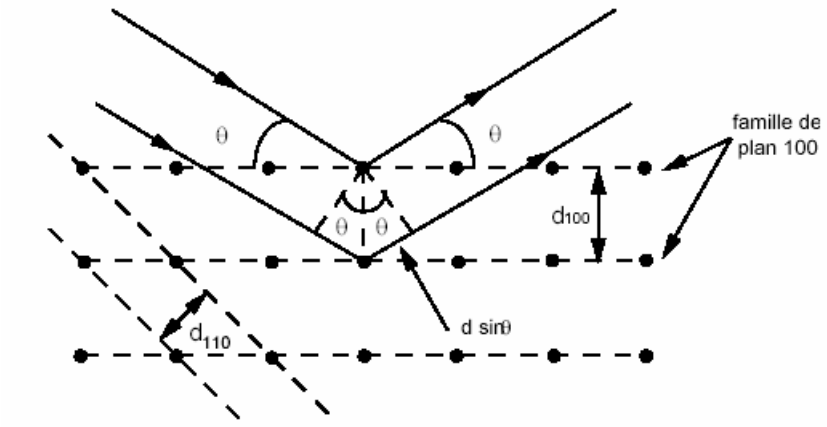


Figure 1.3 Illustration de la loi de Bragg. d(hkl) correspond à la distance entre deux plans consécutifs, θ étant l'angle d'incidence et de réflexion

La DRX est une diffusion cohérente des photons X du faisceau incident (photons diffractés de même longueur d'onde que les photons primaires) sur les électrons des atomes du réseau périodique qui composent l'échantillon analysé. Chaque atome du matériau constitue alors une source secondaire de photons X en phase avec les photons primaires. En effet les pics de diffraction X représentent des figures d'interférence (cônes de diffraction) de ces sources photoniques enregistrés par le détecteur. C'est donc la structure atomique (position relative des atomes) du matériau qui est analysée par cette technique. Une caractéristique de la DRX est qu'il s'agit d'une méthode non destructive ne prenant en compte que les couches superficielles. La pénétration du faisceau est de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns pour des matériaux industriels polycristallins dans les conditions de laboratoire. La surface irradiée est souvent de l'ordre du millimètre carré [7-9]. La technique de DRX est donc particulièrement intéressante pour l'investigation structurale de matériaux polycristallins.

La caractérisation par diffraction X de l'état microstructural d'un matériau polycristallin repose donc directement sur la relation entre la position des pics de diffraction et les contraintes macroscopiques. Après avoir éliminé les effets de solution solide et de composition sur la position, le déplacement de la position angulaire d'un pic de diffraction pour une famille de plans {hkl} est directement lié à la variation de la distance interréticulaire Δd, et donc à la déformation homogène macroscopique du matériau.

La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau, les rayons X diffusés ont des relations de phase entre eux, relations qui peuvent être destructives ou constructives suivant les directions. Les directions constructives correspondant aux faisceaux diffractés sont définies par la loi de Bragg [10].

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (1)$$

où λ : longueur d'onde monochromatique

n : ordre de la diffraction

hkl : la distance inter réticulaire des plans

θ : angle de diffraction

Cette équation fournit la condition de réflexion pour la DRX par un réseau cristallin. Les entiers h, k et l ne sont pas forcément premiers entre eux. S'ils ont un facteur commun, n, on peut faire passer ce facteur dans le second élément de l'équation. Dans ce cas, les entiers h, k et l sont premiers entre eux et s'appellent les indices de Miller. La valeur de n signifie que la diffraction peut être du $n^{ème}$ ordre, mettant en jeu les plans cristallins espacés de d_{hkl} /n.

Si le faisceau incident est très grand par rapport à la taille des grains, plusieurs familles de plan {hkl} favorablement orientés donnent des taches de diffraction.

1.4. Principe d'analyse des déformations

La distance interréticulaire des plans (hkl) sur lesquels est effectuée la mesure est reliée à la position 2θ 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 analysés 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 2θ (Figure 1.4), par rapport à un état de référence du matériau que nous appelons état sans contrainte. Dans cet état, la distance interréticulaire des plans (hkl) est d_0 qui est fonction des paramètres du matériau sans contrainte. [11]

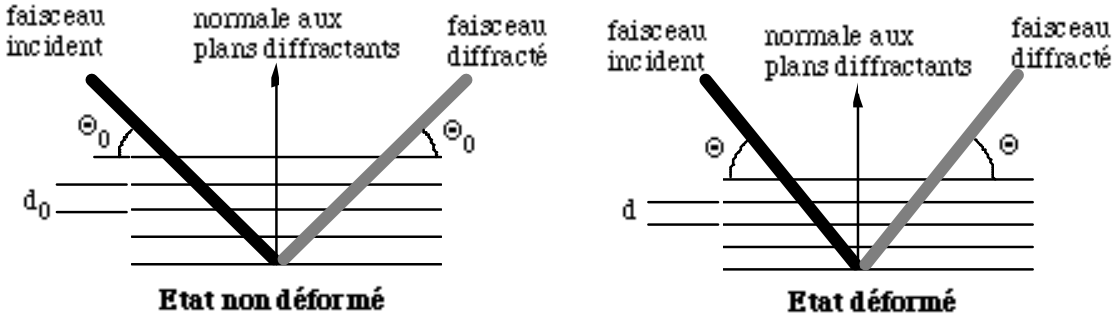


Figure 1.4 Variation de la distance interréticulaire et de l'angle de diffraction en fonction de la déformation élastique du réseau cristallin

La détermination des contraintes par DRX se fait comme pour la plupart des autres méthodes par la mesure des déformations et le calcul des contraintes à partir des équations de la mécanique. Les déformations correspondent aux variations des distances interréticulaires qui se traduiront par un déplacement de la raie de diffraction d'une quantité $\Delta 2\theta$ donnée par la différentiation de la loi de BRAGG (tableau 1.1).

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

Tableau 1.1 Les 4 approches d'évaluation des déformations à partir des déplacements de raies

Les 4 expressions courantes de déformations élastiques mesurées, présentées dans le Tableau 1.1, 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° en 2θ d'une raie de diffraction {211} $\lambda Cr_{k\alpha}$ de l'acier ($2\theta_0 \approx 156°$) correspond à des déformations de 369,3, 369,4, 369,5 et 371,0 µm/m respectivement lorsque l'on utilise la déformation conventionnelle, rationnelle, rationnelle approchée ou linéarité. Ces différences restent très faibles au regard des

incertitudes expérimentales. La déformation mesurée par la variation de position de l'angle de diffraction 2θ est donc une déformation élastique dans la direction de la normale aux plans diffractants, c'est-à-dire selon la bissectrice des faisceaux incident et diffracté.

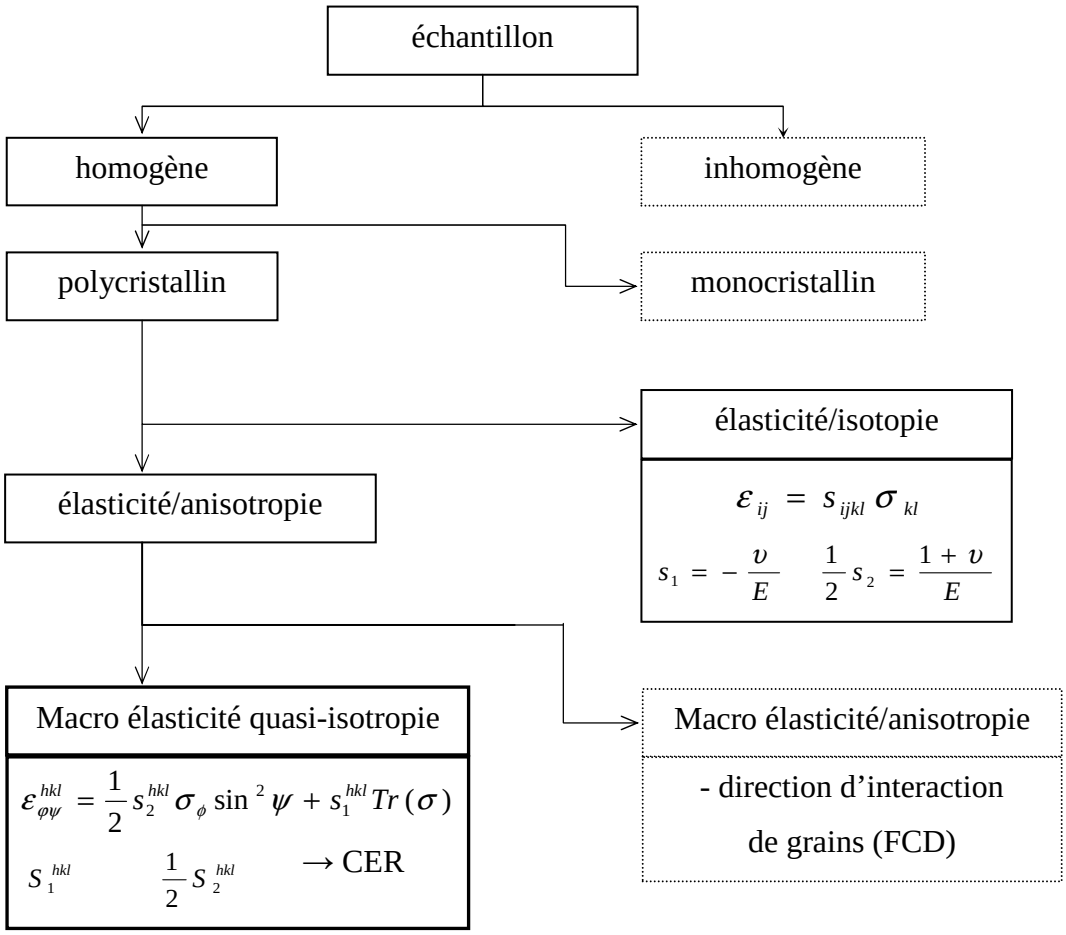


Figure 1.5 Schéma montrant différentes situations pour l'analyse des CR dans les matériaux de structures et de propriétés élastiques différentes (les cadres en pointillés ne sont pas pris en compte)

Vu qu'il existe très souvent des matériaux polycristallins composés de cristaux élastiques anisotropes, les contraintes résiduelles ou déformations ne sont pas constantes par suite de l'orientation des cristaux. Les interactions élastiques entre les grains résultent de la distribution des contraintes et des déformations surtout du fait de la représentation interne de l'anisotropie élastique. L'échantillon peut apparaître macroscopiquement isotrope d'un point

de vue élastique même si chaque cristal est élastiquement anisotrope. Dans ce cas, la texture est très faible ou l'interaction entre les grains est isotrope. Autrement dit, l'échantillon est élastique et isotrope [12]. Les deux cas envisagés ici, i.e. macroscopiquement isotrope (quasi-isotrope) et macroscopique anisotrope doivent être analysés distinctement en utilisant respectivement les constantes élastiques radio-cristallographiques (CER) et facteurs de contraintes de diffraction adéquats pour déterminer les contraintes. (Figure 1.5).

Dans le cas de matériaux quasi-isotropes, la loi des $\sin^2\psi$ est obtenue. Elle se différencie de celle utilisée avec les constantes d'élasticité S_1 et $1/2S_2$ pour des matériaux élastiques isotropes, en utilisant les CER $S_1(hkl)$ et $1/2S_2(hkl)$ qui dépendent de la famille des plans {hkl}. Ces CER peuvent être mesurées ou bien calculées en modélisant le comportement mécanique de l'agrégat polycristallin. [12,13]

1.5. Géométrie de diffraction

En diffraction conventionnelle des rayons X, l'angle ψ, défini entre la normale à la surface de l'échantillon et la normale au plan diffractant, varie quand l'échantillon subit une rotation hors plan. Le changement de l'angle ψ est associé à une variation de l'angle d'incidence Ω et il en résulte des variations de la profondeur de pénétration.

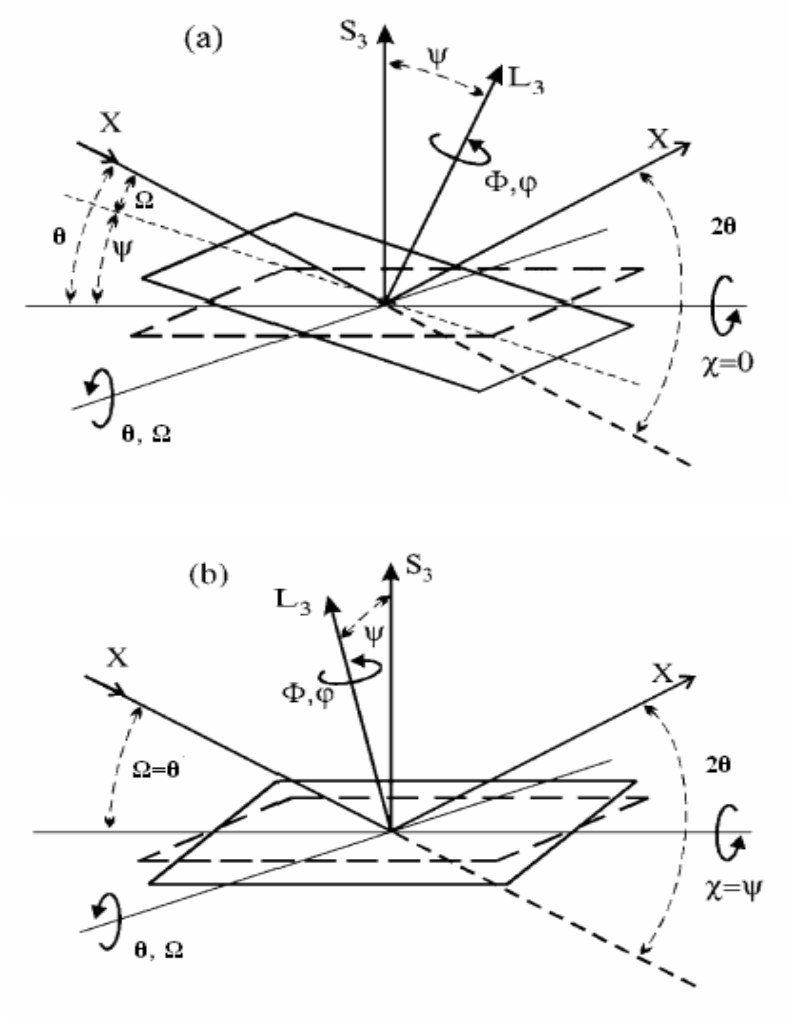


Figure 1.6 Définition des angles pour la géométrie de diffraction et la variation de l'angle ψ en (a) mode-ω (ici ψ<0) et (b) mode-χ.
L_3 est la normale au plan de diffraction, S_3 est la normale à la surface de l'échantillon

2θ = angle de diffraction, défini par la position du détecteur et de la source du faisceau X.

Φ = rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon. En général, l'axe L_3 et l'axe S_3 sont parallèles de telle manière que les deux rotations d'angle Φ et φ se trouvent liées par une constante

ω = angle de rotation de l'échantillon autour de l'axe perpendiculaire au plan de diffraction et à l'axe de rotation χ. Dans le cas de la diffraction symétrique (Bragg-Brentano), ω=θ et en plus pour χ=0 : Ω=ω

χ = angle de rotation de l'échantillon autour de l'axe défini par l'intersection du plan de diffraction avec la surface de l'échantillon.

Ω = l'angle d'incidence, soit l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau incident.

γ = l'angle de diffraction, soit l'angle entre la surface de l'échantillon et le faisceau diffracté.

Une profondeur de pénétration moyenne est en fait la profondeur de pénétration τ correspondant à une intensité de 1/e I_0 (e=2,71). Cette profondeur correspond au barycentre de la distribution en profondeur de l'intensité et correspond à une intensité de diffraction d'environ 63% de l'intensité incidente initiale I_0 dans le volume diffracté. τ s'écrit alors sous la forme:[14]

$$\tau = \sin\Omega \sin\gamma / \mu(\sin\Omega + \sin\gamma) \qquad (2)$$

En diffraction classique, on ne peut pas contrôler la profondeur de pénétration qui est associée à l'angle d'incidence Ω et l'angle de diffraction γ dans le matériau. Les rotations sont utilisées seulement pour amener certains plans (hkl) en position de diffraction, i.e. alignement de la normale au plan de diffraction avec la direction de mesure. La configuration expérimentale de la géométrie de diffraction est décrite sur la figure 1.6. Les angles φ et ψ, pour la définition de la direction de mesure normale au plan (hkl) dans le repère de l'échantillon S par la méthode des $\sin^2\psi$, et les angles Φ, ω et χ, pour la définition de l'orientation de l'échantillon dans le repère de l'expérimentation L, doivent être bien distinguées.[15]

Le plan de diffraction (hkl) analysé dans la direction (φ, ψ) par rapport au système de coordonnées de l'échantillon S, peut être choisi à partir des paramètres 2θ, Φ, ω et χ. La variation de l'angle ψ ajustée par ω ou par χ (ou une combinaison des deux angles) implique

une distinction entre les trois modes ci-dessous :

• mode - ω (Figure 1.6 a)

• mode - χ (Figure 1.6 b)

• mode combiné.

En mode-ω (χ = 0), la variation de ω provoque une variation d'inclinaison d'angle ψ pour un plan (hkl). Comme χ = 0, l'angle d'incidence Ω est égal à l'angle ω (ce mode s'appelle mode-Ω) et l'angle de diffraction γ peut être calculée : $\gamma = 2\theta - \omega = \theta - \psi$

Dans ce cas, la profondeur de pénétration τ devient :

$$\tau = \frac{\sin^2\theta - \sin^2\psi}{2\mu \sin\theta \cos\psi} \qquad (\psi = \omega - \theta) \tag{3}$$

En mode-χ (ω = θ), l'angle χ et l'angle ψ coïncident, c'est pourquoi ce mode s'appelle aussi mode-ψ. La variation de χ est associée à l'inclinaison ψ du plan de diffraction (hkl). L'angle d'incidence Ω et l'angle de diffraction γ s'écrivent :

$$\sin\Omega = \sin\gamma = \sin\omega\cos\chi \tag{4}$$

La profondeur de pénétration s'exprime dans ce cas par :

$$\tau = \frac{\sin\theta}{2\mu}\cos\chi \qquad (\psi = \chi) \tag{5}$$

En mode combinée, l'échantillon tourne simultanément autour des deux axes χ et ω. Les valeurs des angles ne sont plus faciles à déterminer directement, mais elles peuvent être calculées comme ci-dessous :

$$\sin\Omega = \sin\omega\cos\chi \;\text{ et }\; \sin\gamma = \sin(2\theta - \omega)\cos\chi \tag{6}$$

1.6. Diffraction classique - Méthode des $\sin^2\psi$

1.6.1. Principe de la méthode

La méthode la plus utilisée est la technique appelée « méthode des $\sin^2\psi$ ». La distance interréticulaire (d) des plans (hkl) sur lesquels est effectuée la mesure de DRX est reliée à la position angulaire 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg.

A partir des relations entre contraintes et déformations mesurées: [16]

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\upsilon}{E}\sigma_{ij} - \frac{\upsilon}{E}\delta_{ij}\sigma_{kk} \tag{7}$$

où $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$. Ici on utilise la convention de sommation d'Einstein : dans un produit de tenseurs, on effectue une sommation sur tout indice répété. La déformation mesurée $\varepsilon_{\varphi\psi}$ selon la direction φ avec l'angle variable ψ s'exprime alors:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\upsilon}{E}(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{12}\sin 2\varphi + \sigma_{22}\sin^2\varphi - \sigma_{33})\sin^2\psi + \frac{1+\upsilon}{E}\sigma_{33} \\ -\frac{\upsilon}{E}(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}) + \frac{1+\upsilon}{E}(\sigma_{13}\cos\phi + \sigma_{23}\sin\varphi)\sin 2\psi\end{aligned} \tag{8}$$

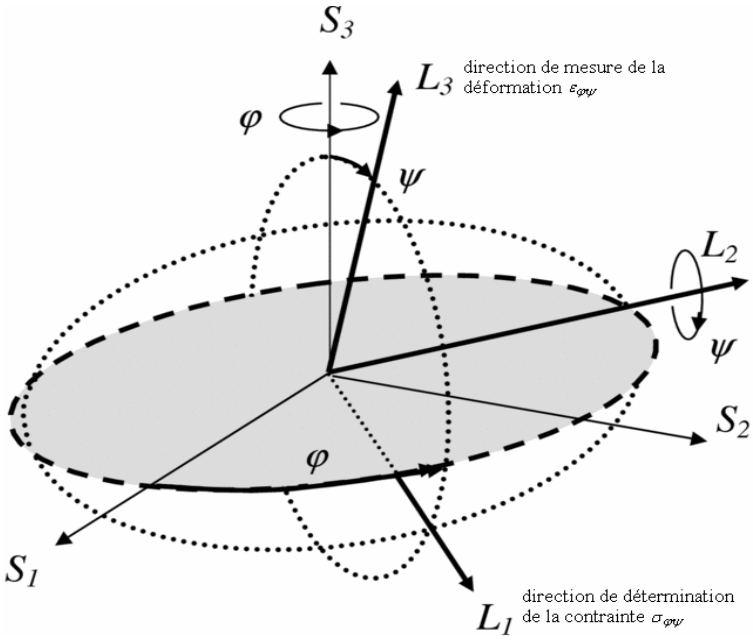


Figure 1.7 Définition du repère de mesure et angles φ et ψ

Le premier terme entre parenthèses est la contrainte normale dans la direction φ diminuée de σ_{33}, le deuxième terme entre parenthèses est la trace du tenseur des contraintes et le troisième terme entre parenthèses est la contrainte de cisaillement selon la direction φ. L'expression de la déformation mesurée peut également être notée sous une forme plus condensée :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = F_{ij}\sigma^{I}{}_{ij} \tag{9}$$

Où les σ_{ij} sont les composantes du tenseur des contraintes dans le repère de l'échantillon (figure 1.7), F_{ij} sont des coefficients appelés des constants élastiques radio-cristallographiques (CER). Si l'on connaît les coefficients F_{ij} par le calcul ou la mesure, on est alors capable de déterminer le tenseur des contraintes résiduelles à partir des mesures effectuées. Dans le cas d'un matériau isotrope, les CER F_{ij} peuvent s'écrire en fonction des angles φ et ψ et des constantes élastiques $\frac{1}{2}S_2 = \frac{1+\nu}{E}$ et $S_1 = -\frac{\nu}{E}$

$$\begin{aligned} F_{11} &= \frac{1}{2}S_2\cos^2\varphi\sin^2\psi + S_1 & F_{12} &= \frac{1}{4}S_2\sin 2\varphi\sin^2\psi \\ F_{22} &= \frac{1}{2}S_2\sin^2\varphi\sin^2\psi + S_1 & F_{31} &= \frac{1}{4}S_2\cos\varphi\sin 2\psi \\ F_{33} &= \frac{1}{2}S_2\cos^2\psi + S_1 & F_{23} &= \frac{1}{4}S_2\sin\varphi\sin 2\psi \end{aligned} \tag{10}$$

La notation $\varepsilon_{\varphi\psi} = F_{ij}\sigma^{I}_{ij}$ présente deux intérêts. D'une part, elle rend aisée l'implémentation d'une régression linéaire généralisée pour calculer les composantes du tenseur des contraintes à partir de mesures d'une série de valeurs de $\varepsilon_{\varphi\psi}$ dans plusieurs directions. D'autre part, on peut montrer qu'elle reste valide dans le cas où l'échantillon n'est plus isotrope ou présente une géométrie cylindrique.

En général, nous traitons souvent les CR 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 principe de la détermination d'une contrainte dans une direction φ est alors le suivant : on trace l'évolution de la déformation mesurée $\varepsilon_{\varphi\psi}$ 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. Pour le cas où la contrainte résiduelle est uniaxiale et φ = 0, l'expression s'écrit:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1}{2} S_2 * \sigma_{11} * \sin^2\psi + S_1 * \sigma_{11} \quad (11)$$

S'il n'y a pas de gradient de contraintes résiduelles, l'évolution de la déformation ε_ψ en fonction de $\sin^2\psi$ est linéaire et la pente est proportionnelle à la contrainte σ_{11} que l'on cherche à déterminer. Le coefficient de proportionnalité $1/2S_2$ ne dépend que des caractéristiques d'élasticité du matériau.

Les formules ci-dessus sont déduites sous condition que le matériau soit isotrope macroscopiquement et que les contraintes soient homogènes dans le matériau. Mais en diffraction asymétrique, les constantes d'élasticité $1/2S_2$ et S_1 dépendent du plan cristallin (hkl) sur lequel on effectue la mesure. Les constantes d'élasticité radiocristallographiques $1/2S_2(hkl)$ et $S_1(hkl)$ sont utilisées, elles peuvent être calculées en modélisant le comportement mécanique de l'agrégat polycritallin ou bien être mesurées. Par exemple, dans le cas des matériaux de symétrie cristalline cubique, les CER $1/2S_2(hkl)$ et $S_1(hkl)$ peuvent être calculées d'après le modèle de Reuss à partit des S_{ij} du monocristal :

$$\frac{1}{2} S_2(hkl) = \frac{1}{2} S_2[1 + 3(0{,}2 - \Gamma(hkl))\Delta] \quad (12)$$

$$S_1(hkl) = S_1 - \frac{1}{2} S_2[0{,}2 - \Gamma(hkl)]\Delta \quad (13)$$

$$\Gamma(hkl) = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$ facteur d'orientation du plan {hkl} (14)

$$\Delta = \frac{5(A_{RX} - 1)}{3 + 2A_{RX}} \qquad A_{RX} = 2\,\frac{S_{11} - S_{12}}{S_{14}} \quad (15)$$

A_{RX} est un coefficient appelé coefficient d'anisotropie radiocristallographique qui exprime l'anisotropie élastique du volume diffractant. Ce volume étant un ensemble de cristallites,

son anisotropie est moins forte que celle de chaque cristallite et A_{RX} aura donc une valeur numérique intermédiaire entre le coefficient d'anisotropie du monocristal et 1. [17,18]

1.6.2. Avantages et limitations de la méthode

En théorie, on remonte facilement au paramètre de maille libre de contraintes par l'intermédiaire de la loi de Bragg. Cette donnée microstructurale est extrêmement importante pour l'étude de la structure intragranulaire des films minces car elle reflète directement la présence et la nature de défauts ponctuels dans la phase diffractante. Cette méthode permet, de plus, la détermination sélective des contraintes dans plusieurs phases d'un même film; par exemple, dans chacun des constituants d'alliages métalliques polyphasés massifs ou déjà, encore dans la phase α (cubique centrée) et dans la phase β (quadratique) qui peuvent être présentes simultanément dans un dépôt de tantale sur un substrat de titane.

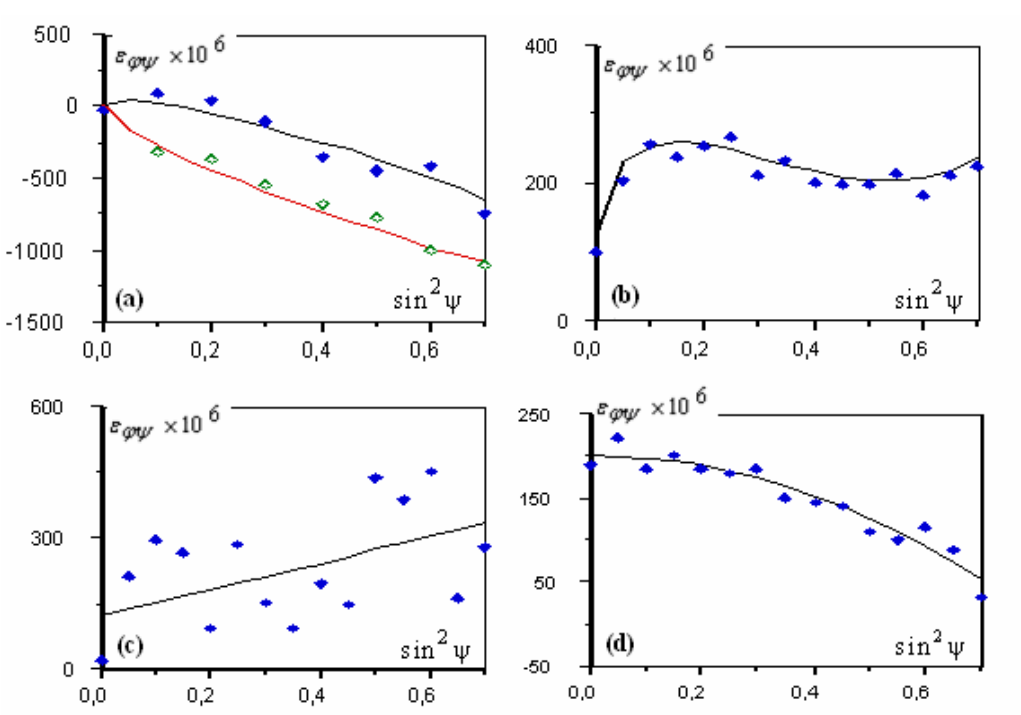


Figure 1.8 Exemple de courbes $\varepsilon_{\varphi\psi} = f(\sin^2\psi)$ *:*
(a) matériau isotrope, état triaxial de contraintes ; (b) matériau texturé ; (c) matériau à gros grains ; (d) matériau présentant un fort gradient de contraintes ou de composition

Mais les développements précédents sont valables pour tous les matériaux polycristallins

avec les hypothèses suivantes (figure 1.8): [19,20]

- matériaux homogènes, macroscopiquement isotropes, il n'y a pas de texture marquée, c'est à dire pas d'orientations préférentielles des grains,

- les grains sont petits par rapport au volume de diffraction, le volume diffractant représente alors un échantillonnage satisfaisant du polycristal,

- le gradient du champ de contrainte dans l'épaisseur de mesure ou de composition n'est pas sensible à l'échelle du volume diffractant,

- localement la surface analysée doit être plane.

Ces hypothèses sont vérifiées dans beaucoup de cas rencontrés en pratique. Toutefois, si elles ne sont pas vérifiées, il est nécessaire d'étendre la théorie. 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.

1.7. Diffraction en faible incidence

1.7.1. Introduction

Par les différents procédés de dépôt sur un substrat (allant de quelques nanomètres à quelques micromètres), par exemple CVD et PVD, l'état mécanique d'un revêtement peut être modifié localement. Il est nécessaire de chercher à caractériser l'état mécanique des revêtements, surtout l'état des CR. Les CR combinées avec les charges extérieures peuvent détruire ou protéger le revêtement. La traction accélère la croissance des fissures et peut provoquer la destruction du revêtement quand la force extérieure est appliquée. Les CR de traction, issues des différences de propriétés des matériaux employés, se concentrent surtout

au voisinage de l'interface entre le revêtement et le substrat. La nécessité de conserver dans le volume de la pièce un équilibre mécanique, va obligatoirement engendrer un gradient de CR entre la zone non modifiée de la pièce et la zone affectée.

De tels gradients peuvent être classés en trois catégories : [21]

- Les très forts gradients pour lesquels la CR varie notablement sur des distances inférieures à la profondeur de pénétration des rayons X (typiquement quelques micromètres µm). Ils peuvent alors être analysés par une dérivation du polynôme de la contrainte déterminée par rapport à l'épaisseur.

- Les forts gradients pour lesquels la CR varie sur des distances de l'ordre des profondeurs de pénétration obtenues par différents rayonnements (typiquement quelques dizaines de micromètres). Ils peuvent être analysés de manière non destructive en effectuant des mesures classiques avec plusieurs tubes différents.

- Les gradients moyens et faibles avec des CR variant sur quelques dizaines micromètres ou quelques millimètres. Il est alors nécessaire de procéder par enlèvement de matière avec un usinage chimique ou électrochimique (afin de ne pas introduire de contraintes supplémentaires). Toutefois, suivant le volume relatif de matière enlevé par rapport au volume total de l'échantillon et suivant l'état de contraintes, cet usinage, en perturbant l'équilibre des CR, peut provoquer une redistribution des contraintes. La contrainte déterminée après enlèvement de matière ne sera alors pas la contrainte originale. Cet effet est particulièrement sensible dans le cas de pièces cylindriques et peut conduire à des erreurs de mesure très importantes (inversion du signe traction en compression, par exemple) et il est nécessaire de recalculer la contrainte vraie connaissant la contrainte modifiée.

Outre la texture, on peut rencontrer des problèmes expérimentaux tels que le manque d'intensité diffractée, lié au faible volume irradié. Si l'épaisseur du revêtement est plus petite que la profondeur de pénétration des rayons X choisis, les raies de diffraction des

revêtements peuvent se superposer aux raies issues du substrat ou peuvent coïncider avec ces raies, ou bien le rapport intensité sur bruit de fond devient très petit. Les deux inconvénients amènent des difficultés qui compliquent l'analyser pics des revêtements. Deux solutions peuvent être utilisées pour ce problème: [22,23]

- Soustraction du spectre de diffraction du substrat après une mesure sur un échantillon non revêtu

- Diminution de l'angle d'incidence Ω.

De plus, si le champ de CR varie rapidement dans les couches superficielles en fonction de la profondeur on observe une non-linéarité des courbes $\varepsilon_{\Phi\psi}$ en fonction de $\sin^2\psi$ due au fait que la profondeur de pénétration moyenne des rayons X varie avec l'angle ψ. Il est possible de déterminer ce gradient de contraintes en le modélisant par des fonctions simples et interpréter les courbes obtenues ou en utilisant plusieurs rayonnements à profondeurs de pénétration différentes ou bien en employant la technique de faible incidence. [21]

En bref, pour les problèmes souvent rencontrés dans l'analyse de la distribution des CR dans les revêtements, la DRX en faible incidence, technique choisie dans cette étude, est souvent appliquée pour augmenter le volume diffractant.

1.7.2. Différentes méthodes en faible incidence

La méthode conventionnelle des $\sin^2\psi$ a été souvent utilisée pour déterminer les CR moyennes (type I) dans une couche très fine [24]. Cette méthode ne peut donner de bons résultats que dans le cas où la profondeur de pénétration est plus grande que l'épaisseur du revêtement, i.e. le volume total du revêtement est uniformément irradié pour une série d'angles ψ. Mais le volume dans lequel la mesure est exécutée n'est pas bien défini et l'interprétation des résultats peut s'arrêter délicate. Par cette méthode, le gradient de CR ne

peut être analysé qu'avec des hypothèses sur le type d'évolution (i.e. variation exponentielle ou linéaire en fonction de la profondeur de pénétration). En plus, l'estimation basée sur la courbure du tracé ($\varepsilon=f(\sin^2\psi)$) peut être influencée par d'autres facteurs (i.e. la présence de σ_{13}^I ou σ_{23}^I ou de l'anisotropie de l'échantillon etc.…) [25].

Plusieurs méthodes ont été développées pour l'analyse du gradient des CR par DRX en faible incidence depuis de nombreuses années. Elles peuvent être classées selon deux familles.

A) La première famille : Méthodes basées sur la variation de l'angle ψ ;

1). Multi-χ [9]: pour une famille de plans {hkl} choisie, la mesure est effectuée en tournant l'échantillon autour de l'axe χ et en même temps l'angle ψ change comme dans le mode -ψ classique. De plus, un petit angle d'incidence Ω est choisi selon la profondeur de pénétration à laquelle on s'intéresse comme dans le mode-Ω classique, ici $\Omega=\omega$ quand $\chi=0$. Ainsi, la méthode combine le mode-ψ et le mode-Ω. Comme l'échantillon tourne dans une géométrie asymétrique, l'angle ψ change par rapport au cas de géométrie symétrique. Pour garder une profondeur de pénétration constante, l'angle d'incidence Ω doit être ajusté pour chaque valeur de $\chi\neq0$, en même temps, l'angle instrumental Φ doit varier pour maintenir une orientation φ fixe (dans le cas de la rotation antisymétrique). La nouvelle méthode des $\sin^2\psi$* développée dans le chapitre 2 est basée sur cette méthode pour réduire les inconvénients de la méthode des $\sin^2\psi$ dans la géométrie asymétrique.

2). Multi-réflexions [26]: pendant la mesure, l'angle d'incidence Ω ($=\omega$ quand $\chi=0$) est toujours constant et plusieurs familles de plans {hkl} sont analysés par le balayage en 2θ (Figure 1.9). On va analyser une série de familles de plans (hkl) avec un angle d'incidence fixe Ω dans les différentes directions de mesure définies par l'angle φ (souvent deux directions $\varphi=0°$ et $\varphi=90°$) [27]. Les angles ψ, définis par la normale au plan analysé et la

normale à la surface de l'échantillon, varient avec les angles de Bragg. Donc l'inclination ψ est liée à la famille de plans et à l'angle d'incidence Ω choisis, par:

$$\psi = \theta_{hkl} - \Omega \tag{16}$$

Dans ce cas, comme l'angle d'incidence Ω est petit et constant, le parcours du faisceau de diffraction dans l'échantillon analysé est plus court que celui du faisceau incident. Donc la profondeur de pénétration reste presque toujours constante pour les valeurs différentes $2\theta_{hkl}$, i.e. pour différents plans de diffraction {hkl} et un angle d'incidence Ω donnée, donc en changeant l'angle d'incidence Ω, plusieurs profondeurs de pénétration peuvent être examinées. Mais du fait de la limitation dans le choix des plans pour une expérience, l'angle ψ ne peut pas être choisi indépendamment.

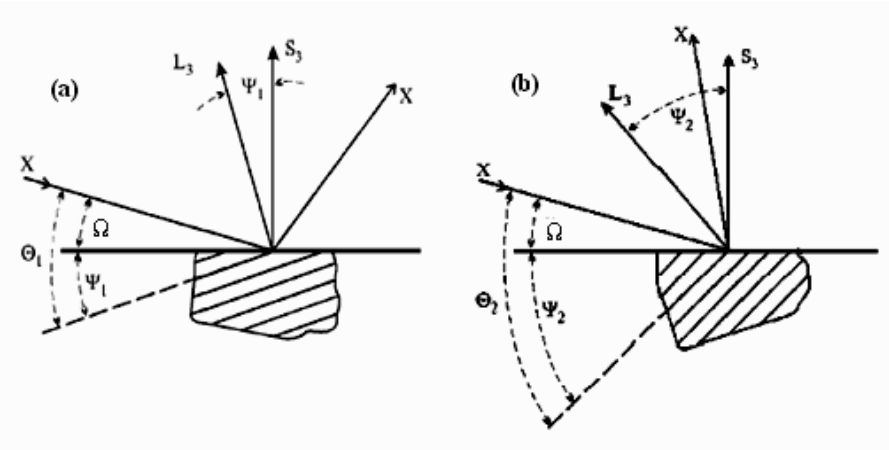


Figure 1.9 Diffraction en faible incidence, multiples hkl et multiples longueurs d'ondes. Illustration de la variation de l'angle ψ en les angles de Bragg différentes θ^{hkl}, θ_1(a) et θ_2(b), ou en utilisant deux longueur d'onde différentes

Cette méthode permet la détermination des CR dans le matériau élastique, isotrope ou anisotrope, dans toutes les directions. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'analyse des revêtements dont la contrainte est inconnue et où la profondeur de pénétration est du même ordre de grandeur que l'épaisseur du revêtement. Quand l'épaisseur du revêtement devient trop petite, l'évaluation de la contrainte est peu fiable. Son avantage est la profondeur de pénétration constante pour différentes orientations de la direction du plan mesure. Mais quand un très fort gradient apparaît dans le revêtement en fonction de la

profondeur de pénétration, cette méthode devient inadaptée à la mesure [28].

Récemment, Arnold C. Vermeulen [29] a fait une expérience sur le Zirconium, de structure hexagonale, par cette méthode pour vérifier la validité des différentes méthodes. Il a analysé tout le diffractogramme I=f(2θ) qu'il a divisé en deux parties avec un angle d'incidence fixe Ω=1°, la profondeur de pénétration est d'environ 0,2µm et elle est constante pendant la mesure. En comparant les résultats avec ceux obtenus par les deux autres méthodes (la méthode des f(ψ) et la méthode des $\sin^2\psi$), l'auteur a montré que cette méthode était plus précise pour la détermination des contraintes résiduelles hétérogènes dans un matériau anisotrope.

3). Multi-rayonnements [30]: la mesure pour une famille de plans {hkl} utilise des longueurs d'onde différentes, i.e. différents angles de Bragg $2\theta_{hkl}$ correspondant aux différents angles ψ. Par cette méthode, une courbure du tracé ($\varepsilon=f(\sin^2\psi)$) peut être obtenue comme avec la méthode conventionnelle des $\sin^2\psi$. Cette méthode implique que le rayonnement est changé et par la suite ajusté, cela augmente le temps de l'expérience. Pour chaque longueur d'onde, on doit ajuster l'angle d'incidence afin de garder la même profondeur de pénétration. Mais cette méthode peut seulement permettre de déterminer des gradients faibles et convient au cas où la variation de contrainte résiduelle dans le volume irradié est faible.

B) La deuxième famille: basée sur une géométrie de type « η-méthode » (Figure 1.10), l'angle ψ fixe [31-35]

Cette géométrie, appelée η-mode, permet de calculer directement la contrainte à partir des déformations $\varepsilon_{\varphi\psi}$, mesurées par DRX. On change uniquement l'angle η présentant la rotation de l'échantillon autour du vecteur $g_{\varphi\psi}$ qui est parallèle à la normale des plans (hkl), mais l'angle φ et l'angle ψ ne change pas avec la géométrie de référence pendant une mesure. Si $\eta = 0$ ou bien $\eta = \pi$, le mode-Ω est obtenu ; si $\eta = \pi/2$ ou bien $\eta = 3\pi/2$, le mode-

ψ est obtenu.

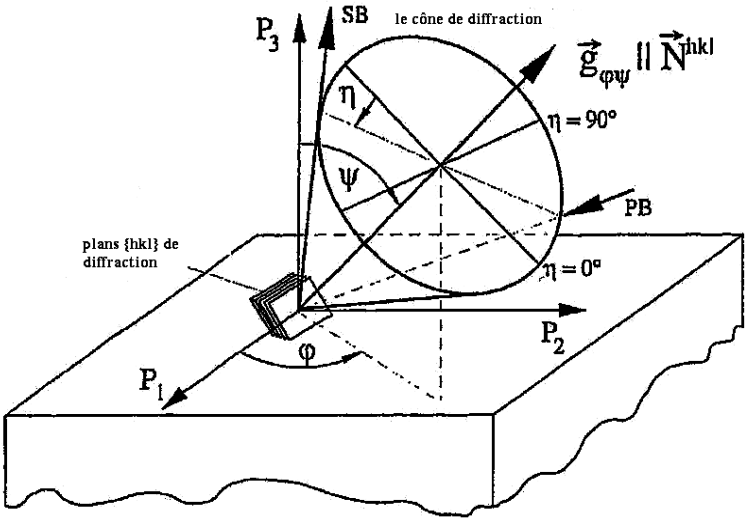


Figure 1.10 Géométrie de la η-méthode

La profondeur de pénétration peut être calculée de la façon suivante par cette méthode:

$$\tau = \frac{\sin^2\theta - \sin^2\psi + \cos^2\theta \sin^2\psi \sin^2\eta}{2\mu \sin\theta \cos\psi} \tag{17}$$

μ - coefficient d'absorption linéaire (cm^{-1}).

Le calcul de la profondeur de pénétration est très important pour l'analyse du gradient des contraintes résiduelles dans un revêtement. Quand on diminue l'angle η, la profondeur de pénétration varie entre τ_Ω et τ_ψ. Puisque l'angle ψ garde toujours la même valeur pour une mesure utilisant l'angle φ, dès le premier choix de la direction de mesure définie par (φ, ψ), elle n'est plus associée à la variation de la profondeur de pénétration τ, par contre, elle devient un paramètre utile comme l'angle φ pour diminuer le nombre de termes inconnus dans l'expression de la déformation mesurée par ce η-mode. Il devient donc facile de déterminer chaque composant du tenseur des contraintes de la formule (18), si les déformations $\varepsilon_{\varphi\psi}(hkl, \tau_\eta)$ obtenues pour des positions (φ, ψ) convenables sont combinées de façon adéquate. Dans un état de contraintes résiduelles bi-axiales, l'expression de la contrainte résiduelle en fonction de la profondeur z dans la direction φ = 0, peut être

obtenue par deux différentes inclinaisons ψ_1 et ψ_2 en éliminant le terme σ_{22} :

$$\sigma_{11}(\tau_\eta) = \frac{\varepsilon_{0\psi_1}(hkl,\tau_\eta) - \varepsilon_{0\psi_2}(hkl,\tau_\eta)}{\{\varepsilon_0[F_{11}(hkl,0,\psi_1) - F_{11}(hkl,0,\psi_2)]\}} \quad (18)$$

Dans le cas d'un matériau quasi-isotrope, avec F_{11}:

$$F_{11}(hkl,\varphi,\psi) = \left[\frac{1}{2}S_2(hkl)\cos^2\varphi\sin^2\psi + S_1(hkl)\right] \quad (19)$$

$$\sigma_{11}(\tau) = \frac{\varepsilon_{0\psi_1}(hkl,\tau_\eta) - \varepsilon_{0\psi_2}(hkl,\tau_\eta)}{\frac{1}{2}S_2(hkl)(\sin^2\psi_1 - \sin^2\psi_2)} \quad (20)$$

De la même façon, on peut calculer la contrainte σ_{22} dans le cas où $\varphi = 90°$.

La méthode permet d'exclure les raies issues du substrat qui influencent et perturbent parfois les raies issues du revêtement. Du fait de l'utilisation de petits angles d'incidence, la raie obtenue par cette méthode ne ressemble pas à celle de la méthode classique; il devient alors important de choisir un traitement de raies de DRX. Le résultat obtenu par cette méthode est fiable si la taille des grains du matériau est bien inférieure au volume irradié. Cette méthode peut être utilisée non seulement dans le cas où les matériaux à examiner, ont un état de contraintes bi-axiales et sont macroscopiquement isotropes, mais aussi dans le cas d'un matériau texturé et de l'existence d'une anisotropie superficielle.

REFERENCES

[1] Laboratoire LM3/MET-X ENSAM, Paris Détermination des contraintes résiduelles par diffractions des rayons X Première Partie : Cas Général (2000)

[2] Maeder G., Lebrun J.L. & Sprauel J.M. Détermination par Diffraction des Rayons X des Contraintes Internes: Aspects Macro et Microscopiques Physique et Mécanique de la Mise en Forme des Métaux 2 ENSAM Paris (1993) pp.142-155

[3] François M., Sprauel J.M., Déhan C.F., James M.R., Convert F., Lu J., Lebrun J.L., Ji V. & Hendricks R.W. X-Ray Diffraction Method: Chapter 5 - Handbook of measurement of residual stresses Ed. Jian Lu, The Fairmont Press Inc. Lilburn, USA (1996) pp.71-131

[4] Zaoui A., Berveiller M., Rey C. Exposés et T.P. École d'été (1979)

[5] Zaoui A. Les différents type de contraintes internes et leur origine Séminaire sur les contraintes internes 16.17 Nov. VOREP (1978)

[6] Gourbesville Olivier. Caractérisation par DRX de la microstructure d'alliages à base de nickel et à base de Titane forgés : prévision des propriétés mécaniques Thèse de doctorat ENSAM Paris (2000)

[7] N. Ji Application de l'analyse des profils de raies de DRX pour caratériser l'état microstructural et mécanique des matériaux métalliques Thèse de doctorat ENSAM Paris (1989)

[8] Klug H.P. & Alexander L.E. X-ray diffraction procedures Ed. Wesley, London (1969)

[9] Marques M.J., Dias A.M., Gergaud P. & Lebrun J.L. A methodology development for the study of near surface stress gradients Mat. Sci. & Eng. A287 (2000) pp.78-86

[10] Bragg W. H. The universe of light Macmillan New York (1934)

[11] Noyan I.C. & Cohen J.B. Residual Stress, Measurement by diffraction and interpretation Springer-Verlag New York (1987)

[12] Welzel U., Ligot J., Lamparter P., Vermeulen A.C. & Minttemeijer E.J. Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction Journal Applied Crystallography 38 (2005) pp.1-29

[13] Sprauel J.M. Détermination des constantes élastiques radiocristallographiques d'un acier inoxydable austénitique Thèse de 3ème cycle Orsay (1980)

[14] Delhez R., De Keijser Th. T. & Mittemeijer E. J. X-ray diffraction analysis of macro- and microstrains Ultramicroscopy Vol. 27, Issue 2, (1989) pp.202

[15] Schubert A., Kampfe B., in : V. Hauk, HP Hougardy, E. Macherauch, HD Tietz (Eds) Residual Stresses DGM Informationsgesellschaft mbH Verlag, Oberusel (1992) pp.663-671

[16] Sprauel J.M. & Castex L, Proc. 1st Eur. Powder Diffraction Int. Conf. (EPDIC1), München (14-16 March 1991)

[17] François M. Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X – Deuxième Partie: Cas spécifique (Chapitre VI: Constantes d'élasticité radiocristallographique Document de Formation Continue LM3 ENSAM (1997)

[18] Zaouali M. Caractérisation par DRX de l'état mécanique et microstructure des couches minces métalliques et céramiques obtenues par PVD et Plasma Thèse de doctorat, ENSAM Paris (1990)

[19] Li A., Ji V., Lebrun J.L. & Inglebert G. Surface roughness effects on stress determination by the X-ray diffraction method Exp. Tech. March/April (1995) pp.9-11

[20] Peng J., Ji V., Seiler W., Levesque A., Bouteville A. & Braham C. GIXRD residual stress analysis on CVD tantalum thin films Proc, ATEM'03, Nagoya Japan (10-12 September 2003)

[21] Houhou M., Ledaudy F., Lebrun J.L. & Zaouali M. Détermination des contraintes résiduelles dans les dépôts élabores par plasma École d'été ENSAM (1988)

[22] Acker K. V., De Buyser L., Celis J. P. & Houtte P. V. J. Characterization of thin nickel electrocoatings by the low-incident-beam-angle diffraction method Journal Applied Crystallography 27 (1994). pp.56-66

[23] Kamminga J.-D., De Keijser T. H., Mittemeijer E. J. & Delhez R. New methods for

diffraction stress measurement: a critical evaluation of new and existing methods Journal Applied Crystallography 33 (2000). pp.1059-1066

[24] Nowak R., Yoshida F., Morgiel J. & Major B. Postdeposition relaxation of internal stress in sputter-grown thin films caused by ion bombardment Journal Applied Physique 85 (1999) pp.841-852

[25] Skrzypek S.J., Baczmanski A., Ratuszek W. & Kusior E. New approach to stress analysis based on grazing-incidence X-ray diffraction Journal Applied Crystallography 34 (2001) pp.427-435

[26] Cremona M., Mauricio M.H.P., Fehlberg L.V., Nunes R.A., Scavarda do Carmo L.C., de Avillez R.R & Caride A.O. Grazing incidence X-ray diffraction analysis of alkali fluoride thin films for optical devices Thin Solid Films 333 (1998) pp.157-164

[27] Baczmanski A., Braham C., Seiler W., Shiraki N. Multi-refection method and grazing incidence geometry used for stress measurement by X-ray diffraction Surface and Coatings Technology, Volume 182, Issue 1, (2004) pp.43-54

[28] Bein S., Le Calvez Ch., & Lebrun J. L. Determination of stress gradients by X-ray diffraction : comparison of different methods and applications Z. Metallkd 89 (1998) pp.289-296

[29] Arnold C. V. Assumptions in thin film residual stress methods Material Science Forum Vols. 404-407 (2002) pp.35-42

[30] Predecki P. K, Ballard B. L. & Zhu X. Advances in X-Ray analysis Applied Clay Science, volume 8, Issue 6 (1994) pp.485-486

[31] Dummer T., Eigenmann B., Lohe D. Proceedings of the Third International Conference on Computer Method and Experimental Measurements for Surface Treatment Effects; Surface Treatment Oxford, UK, July 15-17, Computational Mechanics Publications, Southampton, Boston (1997) pp.371-379

[32] Genzel C. Formalism for the evaluation of strongly non-linear surface stress fields by X-ray diffraction performed in the scatting vector mode Phys. Stat. Sol. (a) 146 (1994) pp.629-637

[33] Genzel C. A study of X-ray residual stress gradient analysis in thin layers with strong fibre texture I. Evauation of the stress factors F_{ij} Phys. Stat. Sol. (a) 165 (1998) pp.347-

359

[34] Genzel C. & Reimers W. A study of X-ray residual stress gradient analysis in thin layers with strong fibre texture II. Exemples Phys. Stat. Sol. (a) 166 (1998) pp.751-760

[35] Genzel C. & Reimers W. Some new aspects in X-ray stress analysis of thin layers Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) pp.404-409

Chapitre II

2. Développement et mise en œuvre de la méthode des $\sin^2\psi^*$ en faible incidence

L'analyse des contraintes résiduelles (CR) dans les couches superficielles par diffraction des rayons X (DRX) en faible incidence est une technique développée depuis la fin des années 80 et fait l'objet de certaines applications pour la caractérisation des matériaux.[1-5] La pénétration des rayons X peut atteindre, selon leur énergie, plusieurs centaines de microns ou correspondre à l'épaisseur des revêtements ou/et à la profondeur des couches affectées par les traitements de surface, meulage, usinage, implantation ionique, etc. Ces dernières années, plusieurs auteurs [4-11] ont étudié le problème de la détermination du gradient des CR particulièrement en surface. Tous les efforts ont porté sur l'analyse de la distribution en profondeur des CR non-uniforme et compliquée $\sigma_{ij}(z)$ dans les matériaux polycristallins [12]. Lorsque la pièce analysée présente un fort gradient dans des couches de quelques dixièmes de micromètres d'épaisseur, il devient alors nécessaire d'exprimer la déformation mesurée, non seulement en fonction de la contrainte (moyenne), mais également en fonction de la profondeur.

Dans la présente étude, nous présentons une modification de la géométrie expérimentale de la méthode conventionnelle employée de DRX en faible incidence pour évaluer la distribution des CR dans les revêtements superficiels. Cette technique, nommée $\sin^2\psi^*$, sera

appliquée à l'étude des revêtements. En faible incidence, le parcours du faisceau incident dans le revêtement augmente et le signal provenant du film augmente. Un autre avantage dans le cas des revêtements est l'élimination du signal de substrat qui interfère parfois avec le signal du film. Une formulation modifiée pour la détermination des CR, y compris une expression des constantes d'élasticité F_{ij} adaptée à la géométrie employée, sera présentée. Les limites de la nouvelle technique seront examinées avant de l'appliquer à la détermination du gradient CR dans des revêtements de cuivre et de tantale déposées sur des substrats de Nickel et de Titane, respectivement.

2.1. Méthode de la faible incidence conventionnelle

La méthode en faible incidence conventionnelle combine le mode Ω et le mode ψ classiques, comme l'indique la géométrie de la figure 2.1.

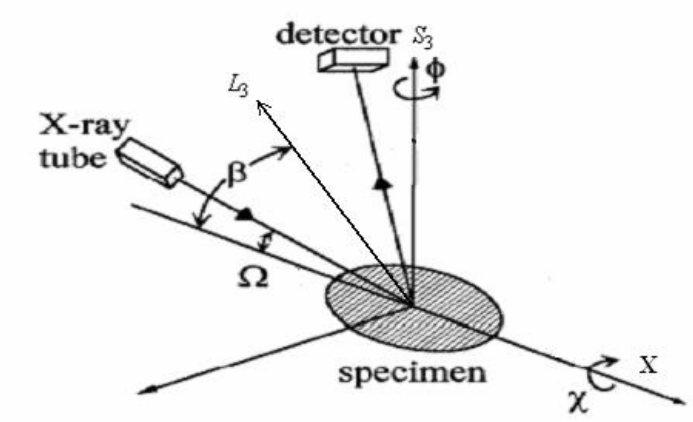


Figure 2.1 Géométrie de la méthode en faible incidence conventionnelle

Où θ – angle de Bragg

χ – l'angle de rotation de l'échantillon autour de l'axe X défini par l'intersection de la surface d'échantillon et le plan de diffraction. Dans le mode ψ, χ=ψ.

Ω - angle d'incidence

$\beta = \pi/2 - \theta + \Omega$ est l'angle entre l'axe X et la bissectrice du faisceau d'incidence et du faisceau diffracté.

D'une part un angle d'incidence Ω (mode Ω) plus petit que celui de l'incidence normale (où $\Omega < \theta$) est utilisé; d'autre part l'échantillon tourne autour de l'axe χ (mode ψ). Dans ce cas, une géométrie asymétrique modélisée [13] (voir la Figure 2.1) est souvent utilisée.

Aussi, puisque l'angle d'incidence Ω n'est plus égal à l'angle de Bragg, les CER F_{ij} peuvent être obtenues par les équations ci-dessous :

$$
\begin{aligned}
F_{11} &= \frac{1}{2} S_2(hkl)(\cos^2\varphi\sin^2\psi\sin^2\beta + \sin^2\varphi\cos^2\beta - \frac{1}{2}\sin 2\varphi\sin\psi\sin 2\beta) + S_1(hkl) \\
F_{22} &= \frac{1}{2} S_2(hkl)(\cos^2\varphi\cos^2\beta + \sin^2\varphi\sin^2\psi\sin^2\beta - \frac{1}{2}\sin 2\varphi\sin\psi\sin 2\beta) + S_1(hkl) \\
F_{33} &= \frac{1}{2} S_2(hkl)\cos^2\psi\sin^2\beta + S_1(hkl) \\
F_{12} &= \frac{1}{2} S_2(hkl)(\cos 2\varphi\sin\psi\sin 2\beta - \sin 2\varphi\cos^2\psi\sin^2\beta) \\
F_{13} &= \frac{1}{2} S_2(hkl)(\cos\varphi\sin 2\psi\sin^2\beta - \cos\varphi\sin\psi\sin 2\beta) \\
F_{23} &= \frac{1}{2} S_2(hkl)(\sin\varphi\sin 2\psi\sin^2\beta + \cos\varphi\cos\psi\sin 2\beta)
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

La technique est appliquée pour exclure les signaux de DRX provenant du substrat qui seraient susceptibles d'influencer et de perturber les signaux issus du revêtement. Du fait de l'utilisation de petits angles d'incidence, le profil de la raie de diffraction obtenu est différent de celui obtenu par la méthode classique; il est donc très important de choisir un traitement des raies de DRX pour obtenir un résultat correct.

Néanmoins, par suite de la géométrie asymétrique, trois questions posées demeurent sans réelles réponses et amènent les remarques suivantes:

- l'angle ψ n'est plus celui de la rotation autour de l'axe X, il faut, donc, tenir compte du changement de l'angle ψ dans les CER F_{ij} définies précédemment, en introduisant l'angle

noté ψ^*, entre la normale à la surface de l'échantillon et la normale au plan de diffraction. L'angle ψ reste l'angle de rotation de l'éprouvette autour de l'axe χ.

- quand l'angle d'incidence Ω change en fonction de la rotation de l'éprouvette autour de l'axe χ, la profondeur de pénétration est modifiée.

- la direction de mesure φ varie quand l'éprouvette tourne autour de l'axe χ.

2.2. Évolution de la méthode des $\sin^2\psi^*$

Dans le cas de la DRX classique (incidence normale), le mode de géométrie importe peu et toutes les combinaisons instrumentales d'angles Ω, ψ, Φ, θ sont possibles. En effet, dans ce cas, l'orientation de l'éprouvette et l'angle de diffraction θ peuvent être choisis indépendamment, contrairement au cas de la méthode de faible incidence étudiée ici. Ces aspects seront analysés dans la suite de l'étude. Les valeurs des angles variables ne sont pas mesurables directement mais peuvent être calculées à partir de la définition des directions du faisceau incident, du faisceau diffracté et du vecteur de diffraction d'éprouvette (figure 2.2 – figure 2.4), bien que la profondeur de pénétration puisse rester constante, en tournant l'éprouvette autour de l'axe χ.

- Premièrement, dans le cas présent, le repère de l'échantillon et le repère du laboratoire ne coïncident plus, par conséquent, l'angle d'incidence Ω n'est plus égal à l'angle de Bragg et l'angle ψ, entre la normale à la surface d'échantillon et la normale au plan de diffraction, n'est plus égal à celui de la rotation de l'échantillon autour de l'axe X. Il faut donc redéfinir l'angle ψ en faible incidence. Nous le notons ψ^* pour le distinguer de l'angle de rotation de l'échantillon qui restera noté ψ (en cas de système symétrique $\psi=\chi$,). La géométrie corrigée est définie par la figure 2.2.

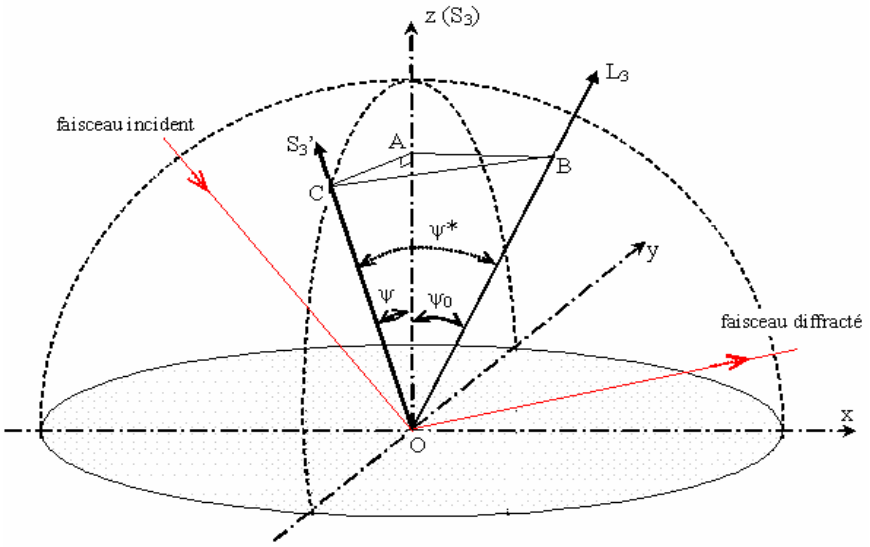


Figure 2.2 Définition de l'angle ψ* dans le cas de faible incidence

On déduit :

$$\left\{\begin{array}{l} \cos\psi^* = \dfrac{OC^2 + OB^2 - BC^2}{2 * OC * OB} \\ OC = \dfrac{OA}{\cos\psi} \qquad OB = \dfrac{OA}{\cos\psi_0^*} \\ BC = \dfrac{OA}{tg^2\psi} + \dfrac{OA}{tg^2\psi_0^*} \end{array}\right\} \qquad \Rightarrow \cos\psi^* = \cos\psi_0^* \cdot \cos\psi \qquad (2)$$

où $\psi^*_0 = \theta - \Omega$ (quand $\chi = 0$).

Cette formule peut être exprimée par l'angle ψ*:

$$\psi^* = \frac{\psi}{|\psi|} \arccos\left[\cos\psi \cos\psi_0^*\right] \qquad (3)$$

- Deuxièmement, quand l'échantillon tourne autour de l'axe X, l'angle d'incidence Ω défini entre la surface et le faisceau d'incidence diminue de manière à réduire la profondeur de pénétration. Pour garder l'analyse toujours à la même profondeur de pénétration, l'angle d'incidence Ω^* initial avant la rotation de l'échantillon doit être ajusté pour chaque position ψ de manière à atteindre l'angle d'incidence constant Ω ($\Omega = \Omega^*$ quand $\chi = 0$). D'après la figure 2.3, on peut facilement trouver l'angle d'incidence initial Ω^*.

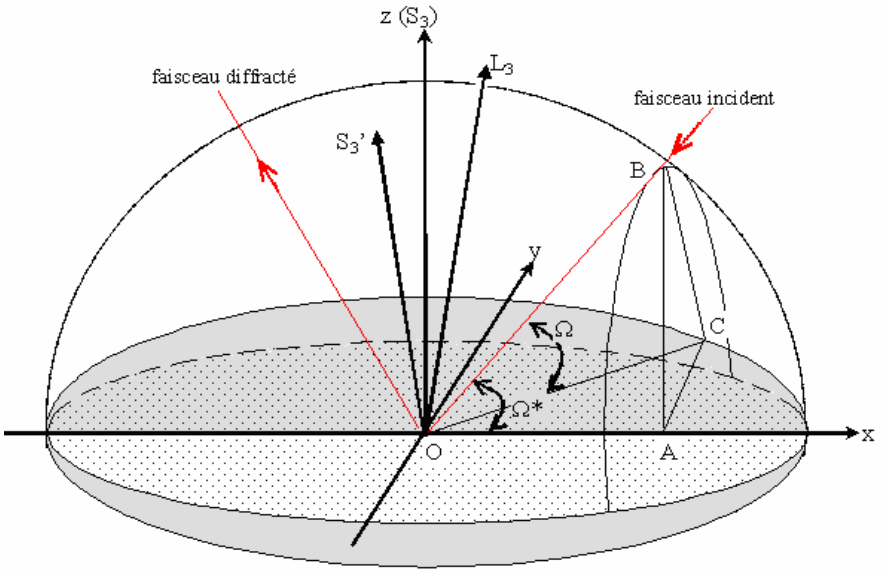


Figure 2.3 Définition de l'angle Ω* dans le cas de faible incidence

$$\left\{\begin{array}{ll} dans RT\Delta OAB & AB = OB\cdot\sin\Omega^* \\ dans RT\Delta OCB & BC = OB\cdot\sin\Omega \\ dans\Delta RTACB & \sin(90°-\psi) = \dfrac{BC}{AB} \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \Omega^* = \arcsin\frac{\sin\Omega}{\cos\psi} \qquad (4)$$

où - Ω^* est l'angle initial d'incidence (nommé dans ce travail), qui correspond à la rotation de l'échantillon autour de l'axe X, avec $\Omega \leq \Omega^* \leq \theta$.

- pour un angle choisi d'incidence Ω, constant pendant la rotation d'angle ψ, sa valeur reste toujours égale à celle du cas où χ=0, avec $\Omega \leq 90°-\psi$

- Troisièmement, la direction de mesure (φ, ψ), définie dans le repère d'échantillon (S) n'est pas toujours la même quand l'échantillon tourne autour de l'axe X, elle peut être exprimée par la direction du faisceau incident et du faisceau diffracté, le vecteur de diffraction L_3 (figure 2.4):

$$\left\{\begin{array}{l} AB = OA\cdot tg(90°-\theta+\Omega^*) \\ AC = AB\cdot\cos(90°-\psi) \\ AC = OA\cdot tg\varphi \end{array}\right\} \quad \Rightarrow tg\varphi = tg(90°-\theta+\Omega)\cdot\sin\psi$$

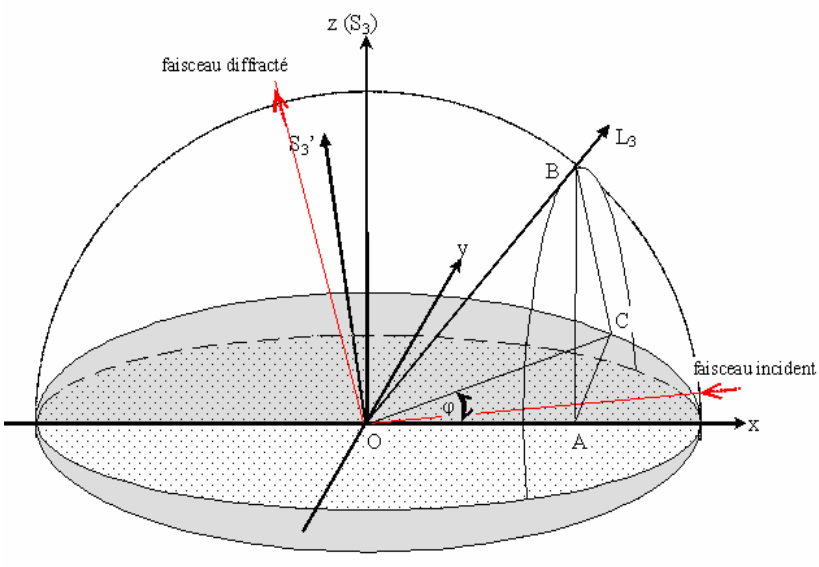


Figure 2.4 Définition de l'angle φ dans le cas de faible incidence

En tenant compte de la direction initiale Φ représentant la direction de contrainte visée par la mesure, on obtient l'équation ci-dessous :

$$\varphi = \phi + \arctan\left[\frac{-\sin\psi}{\tan(\Omega^* - \theta)}\right] \tag{5}$$

Après les trois corrections, l'expression des CER s'écrit sous:

$$\begin{aligned}
F_{11} &= \frac{1}{2}S_2(hkl)(\cos^2\varphi\sin^2\psi^*\sin^2\beta^* + \sin^2\varphi\cos^2\beta^* - \frac{1}{2}\sin 2\varphi\sin\psi^*\sin 2\beta^*) + S_1(hkl)\\
F_{22} &= \frac{1}{2}S_2(hkl)(\cos^2\varphi\cos^2\beta^* + \sin^2\varphi\sin^2\psi^*\sin^2\beta^* - \frac{1}{2}\sin 2\varphi\sin\psi^*\sin 2\beta^*) + S_1(hkl)\\
F_{33} &= \frac{1}{2}S_2(hkl)\cos^2\psi^*\sin^2\beta^* + S_1(hkl)\\
F_{12} &= \frac{1}{2}S_2(hkl)(\cos 2\varphi\sin\psi^*\sin 2\beta^* - \sin 2\varphi\cos^2\psi^*\sin^2\beta^*)\\
F_{13} &= \frac{1}{2}S_2(hkl)(\cos\varphi\sin 2\psi^*\sin^2\beta^* - \cos\varphi\sin\psi^*\sin 2\beta^*)\\
F_{23} &= \frac{1}{2}S_2(hkl)(\sin\varphi\sin 2\psi^*\sin^2\beta^* + \cos\varphi\cos\psi^*\sin 2\beta^*)
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\text{avec} \qquad \beta^* = 90° - \theta + \Omega^* \tag{7}$$

Les formules ci-dessus sont aussi valables pour CR bi-axiales, notées σ_{11} et σ_{22}. Dans la

plupart des cas d'études, les CER F_{11} et F_{22} sont identiques et on suppose que le matériau à étudier est homogène et isotrope. Il suffit donc d'examiner uniquement une seule direction. L'expression dans la première direction devient:

$$F_{11} = \frac{1}{2} S_2(hkl)(\cos^2\varphi \sin^2\psi^* \sin^2\beta^* + \sin^2\varphi \cos^2\beta^* - \frac{1}{2}\sin 2\varphi \sin\psi^* \sin 2\beta^*) + S_1(hkl) \qquad (8)$$

Si cette direction correspond à φ = 0°, l'expression ci-dessus peut être notée :

$$F_{11} = \frac{1}{2} S_2(hkl)(\sin^2\psi^* \sin^2\beta^*) + S_1(hkl) \qquad (9)$$

Avec la déformation élastique du matériau mesurée dans la direction (0, ψ):

$$\varepsilon_{0,\psi} = 1 - \frac{\sin\theta_{0,\psi}}{\sin\theta_0} \qquad (10)$$

En utilisant une régression linéaire (méthode des moindres carrés) de forme:

$$b = \frac{n\sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \qquad (11)$$

La contrainte résiduelle dans la direction (0, ψ) peut être obtenue par la détermination de la pente :

$$\varepsilon_{0,\psi} = F_{11} * \sigma_{11}^I \qquad (12)$$

Quand l'échantillon tourne autour de l'axe X (changement de l'angle ψ), l'angle d'incidence Ω* et la direction de mesure φ sont bien définis par les deux formules (4 et 5), en vue d'avoir une profondeur de pénétration fixe et une direction de mesure fixe pendant la mesure. Après avoir déterminé les déformations des plans diffractant pour les différentes inclinaisons, les CER doivent être redéfinies par une régression linéaire pour obtenir la valeur de la contrainte résiduelle.

En effet, cette méthode est beaucoup plus simple à utiliser en pratique car on a amélioré la

méthode classique en faible incidence grâce à la correction de la direction de mesure (φ, ψ) et l'angle d'incidence Ω en tenant compte de la géométrie du système optique (faisceau incident, rotations du goniomètre). Dans le cadre de cette thèse nous développerons cette nouvelle méthode qui représente mieux la réalité géométrique de la mesure et qui est valable pour analyser les CR planes dans n'importe quelle direction à une profondeur de pénétration exacte et choisie, d'une manière précise, avant que la distribution de ces CR en fonction de la profondeur de pénétration, surtout dans le cas de forts gradients superficiels.

2.3. Absorption et profondeur de pénétration

La réduction de l'intensité du faisceau de rayons X dépend de l'absorption et de l'épaisseur du revêtement. Lors des analyses des revêtements, nous devons tenir compte du cas particulier où la profondeur de pénétration est plus grande que l'épaisseur de la couche. Quand un faisceau de rayons X traverse une éprouvette polycristalline contenant une surface plane, la décroissance de l'intensité par un revêtement d'épaisseur d_Z à la profondeur Z est décrite par le facteur d'absorption :

$$A = \exp[-\mu k Z] \tag{13}$$

avec μ – le coefficient d'absorption linéaire est une constante du matériau indépendante de son état physique (gaz, liquide, solide) qui dépend de la longueur d'onde λ du rayonnement et de la composition chimique de l'échantillon Z ($cm^2 \cdot g^{-1}$)

k - le facteur trigonométrique dépendant de la géométrie de diffraction, il s'exprime usuellement pour la méthode classique en faible incidence :

$$k = \frac{2\sin\theta \cdot \cos(\theta - \Omega)}{(\sin^2\theta - \sin^2(\theta - \Omega)) \cdot \cos\psi} \tag{14}$$

En pratique, on définit une profondeur de pénétration τ pour un revêtement d'épaisseur *e*,

par:

$$\tau = \int_0^e ZAdz \,/\, \int_0^e Adz \tag{15}$$

La profondeur de pénétration τ, correspondant à une mesure moyenne, indique à quelle distance sur l'axe z, l'intensité du faisceau I_0 a diminué pour atteindre la valeur $I_0 \times 1/e$ (e=2.71828). La mesure est souvent attribuée au centre de gravité de toute la distribution d'intensité diffracté, i.e. au point situé à la profondeur de pénétration τ, environ 63% de l'intensité incidente sortent du volume irradié si on suppose la couche suffisamment épaisse. L'expression modifiée de la profondeur de pénétration s'écrit de la façon suivante [14] :

$$\tau = \frac{\sin\Omega\sin\gamma}{\mu(\sin\Omega + \sin\gamma)} \tag{16}$$

Ω – angle choisi d'incidence qui correspond à la profondeur de pénétration envisagée pour l'expérimentation : $\sin\Omega = \sin\Omega^* \cdot \cos\psi$ (ici Ω* est l'angle initiale d'incidence pour chaque position ψ)

γ – angle entre la surface et le faisceau diffracté, dans le cas de la faible incidence

$$\sin\gamma = \sin(2\theta - \Omega^*)\cos\psi \tag{17}$$

Donc, la profondeur de pénétration peut être aussi exprimée de la façon ci-dessous :

$$\tau = \frac{\cos\psi\left[\sin^2\theta - \sin^2(\theta - \Omega^*)\right]}{2\mu\sin\theta\cdot\cos(\theta - \Omega^*)} \tag{18}$$

Dans cette formule, on note que la profondeur de pénétration est fonction uniquement de l'angle ψ et l'angle Ω*, la formule ne peut être utilisée que dans le cas où l'épaisseur d'échantillon n'est pas suffisamment importante. Mais, dans le cas des revêtements, on ne peut pas omettre l'influence de l'épaisseur de revêtement. En recomposant l'équation 16 ci-dessus, on obtient l'expression de τ :

$$\tau = \frac{1}{k\mu} + \frac{e}{1 - \frac{1}{\exp(-\alpha k e)}} \tag{19}$$

avec $$k = \frac{2\sin\theta\cos(\theta - \Omega^*)}{\cos\psi\left[\sin^2\theta - \sin^2(\theta - \Omega^*)\right]}$$

et e – épaisseur du revêtement. Si e est suffisamment grand (i.e >100µm), la deuxième partie de la formule devient négligeable et la formule s'écrit sous la forme : $\tau = \frac{1}{k\mu}$.

en mode-Ω, $$\left.\begin{matrix}\Omega^* = \Omega \\ \psi = 0\end{matrix}\right\rangle \Rightarrow k = \frac{2\sin\theta\cdot\cos(\theta - \Omega)}{\sin^2\theta - \sin^2(\theta - \Omega)}$$

en mode-ψ, $$\Omega^* = \theta \Rightarrow k = \frac{2}{\sin\theta\cdot\cos\psi}$$

Ces deux formules, à partir desquelles on retrouve les précis correspondant au cas des deux géométries particulières, prouvent que la modification apportée est correcte. De plus, les résultats sont discutés pour deux exemples de revêtements de Cu d'épaisseur de 0,5µm et de 5,0µm respectivement, en comparaison avec des matériaux massifs (d'épaisseur considérée infinie par rapport aux deux éprouvettes revêtues).

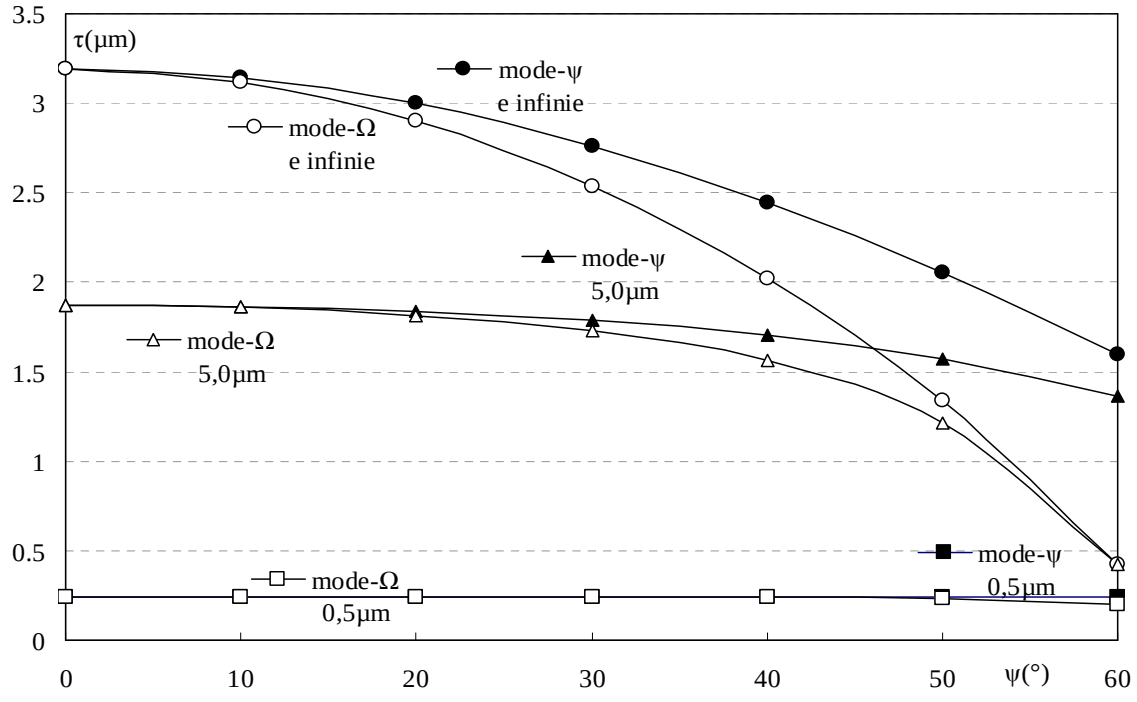


Figure 2.5 Évolution de la profondeur de pénétration dans un revêtement de Cu avec Cr-Kα {220}, pour trois différentes épaisseurs 0,5µm, 5,0µm et infinie en mode-Ω et mode-ψ

La figure 2.5 montre la variation de la profondeur de pénétration en fonction de ψ selon la formule (19), en mode-ψ et en mode-Ω, avec la radiation K_α du Cr. On remarque qu'avec l'augmentation soit de l'épaisseur de l'échantillon, soit de l'angle ψ, la différence de profondeur de pénétration en deux différentes modes Ω et ψ devient de plus en plus grande.

On remarque que cette formule tient compte de l'angle incident initial par rapport à la formule correspondant au cas d'une géométrie symétrique. Ici $\psi = \chi$ est la rotation de l'échantillon et n'est plus l'angle entre la normale au plan de diffraction et la normale à la surface de l'échantillon qui a été renommé ψ^*.

Les profondeurs de pénétration, pour deux angles différents $\psi=0°$ et $\psi=63°$ ne sont pas tout à fait identiques (figure 2.6). Par contre, les profondeurs de pénétration doivent en théorie rester identiques selon la formule (19), avec la rotation de l'échantillon, si on corrige l'angle d'incidence avec la formule (19) modifiée. En plus, quand l'angle d'incidence augmente, l'écart entre les résultats, pour $\psi=0°$ et $\psi=63°$, devient plus important. Le même phénomène peut être observé quand l'épaisseur de l'échantillon devient plus grande. Par exemple, pour l'angle d'incidence 25°, les écarts relatifs, à la profondeur de pénétration correspondant à $\psi=0°$, sont de 5,9% et 16% pour les épaisseurs de 1,5µm et 4µm, respectivement. Ces écarts (ou erreurs) sont évidemment importants, mais restent acceptables, pour des analyses dans des épaisseurs de l'ordre du micromètre.

Lorsque la pièce analysée présente un gradient dans les quelques dixièmes de micromètres, la courbe de déformation mesurée en fonction des $\sin^2\psi$ présente une forme non linéaire qui n'est pas prise en compte dans la théorie classique. Il devient alors nécessaire d'exprimer la déformation mesurée, non seulement en fonction de la contrainte moyenne dans le volume analysé, mais également en fonction de la profondeur. Mais jusqu'à aujourd'hui, les formulations ne donnent qu'une information moyenne de la profondeur de pénétration. En changeant l'angle d'incidence, on peut avoir une information approximative sur les variations des contraintes résiduelles dans l'épaisseur, mais dans des épaisseurs faibles de

quelques dixièmes de micromètres, le résultat doit être plus précis.

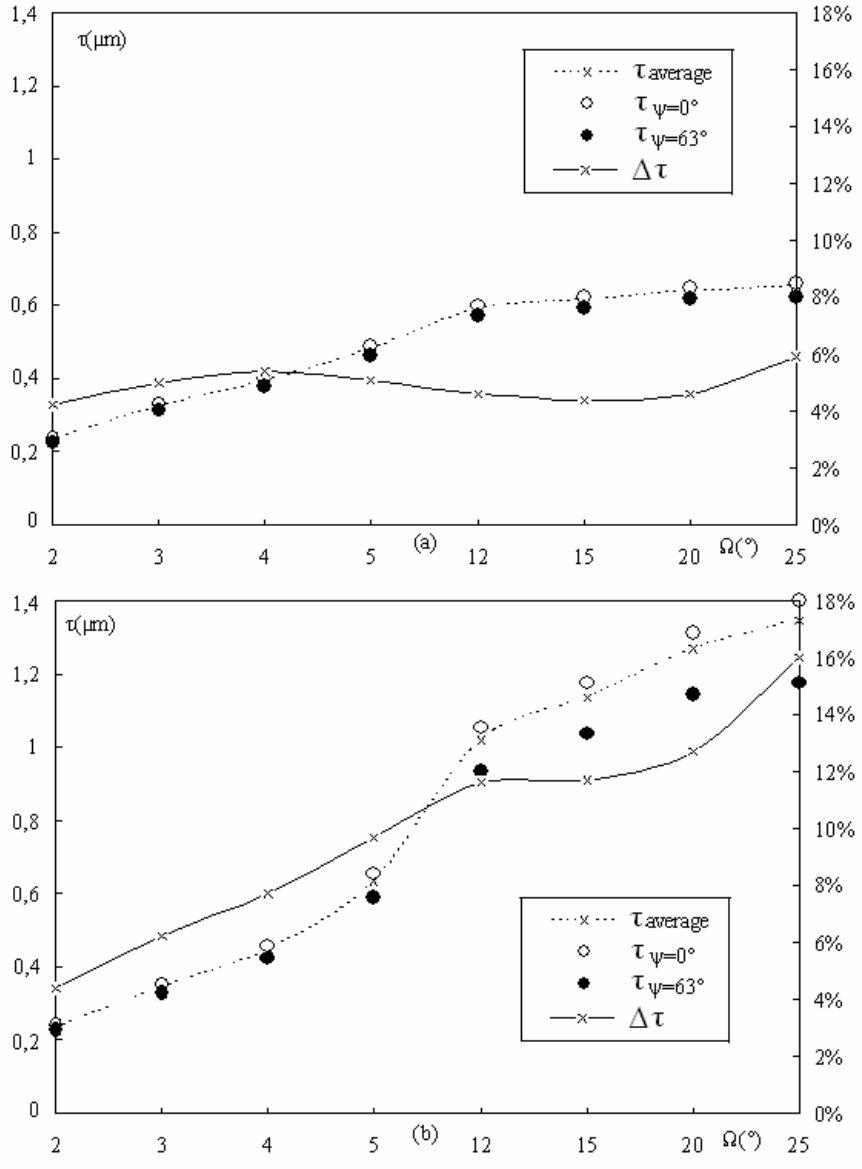


Figure 2.6 Profondeur de pénétration (rond plein – τ quand ψ=63°, rond creux – τ quand ψ=0°, ligne en pointillé – τ moyenne, ligne continue – $\Delta\tau = (\tau_{\psi=0°}-\tau_{\psi=63°})/\tau_{\psi=0°}$) en fonction de l'angle d'incidence Ω pour les revêtements d'épaisseur 1,5µm (a) et d'épaisseur 4,0µm (b)

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement aux informations localisées dans des profondeurs de pénétration choisies pour analyser la distribution de CR dans les revêtements (voir figure 2.7). Pour cela, nous avons inversé la formulation (19) pour trouver les autres paramètres, en fixant une profondeur de pénétration précise. On peut, ainsi, trouver facilement les angles d'incidences initiaux pour chaque ψ. Cette inversion, se traduit par une

nouvelle formule:

$$\Omega^*=\Gamma(\tau, \psi, e) \quad (20)$$

Le calcul, à partir de cette formulation, donne des résultats légèrement différents de ceux obtenus à partir de la formulation directe (4), correspondant au cas où l'écart est plus grand que celui de ψ inférieur à 63° (Figure 2.7). La profondeur de pénétration τ_2, correspondant au cas de ψ = 63°, est obtenue par la formule 20 avec l'angle d'incidence Ω^*_1. L'écart constaté de la profondeur de pénétration entre τ_1 et τ_2 est encore plus faible quand les couches sont plus fines. Dans tous les cas, l'écart, en termes de profondeur, ne dépasse pas 10% et reste raisonnable.

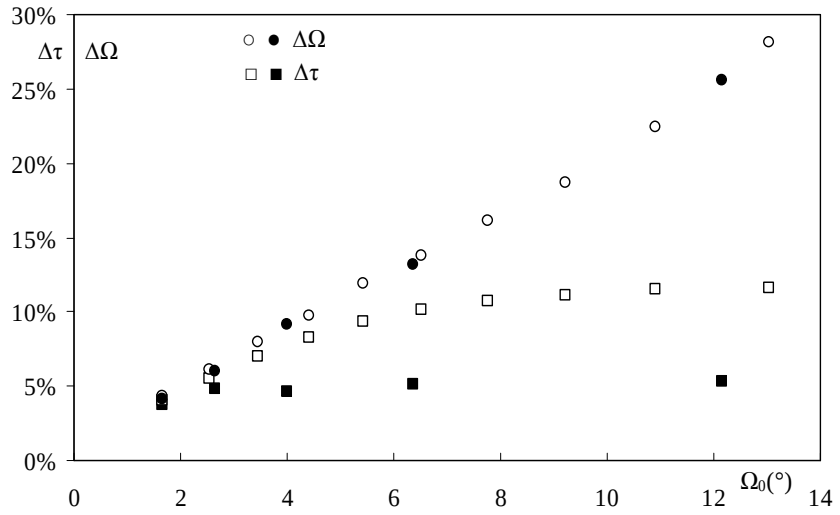


Figure 2.7 Comparaison des profondeurs de pénétration $\Delta\tau\% = (\tau_2 - \tau_1)/\tau_2$ (τ_1 - cas de ψ=63° et τ_2 – cas de ψ=0° et l'écart de l'angle d'incidence $\Delta\Omega = (\Omega^*_2 - \Omega^*_1)/\Omega^*_2$ ($\Omega^*_1 = \arcsin(\sin\Omega_0/\cos\psi)$, Ω^*_2 – inverse $\tau = \Gamma(\psi, \Omega^*, e)$, ψ = 63° pour les deux formules)
pour des revêtements de Cu sur substrat de Ni d'épaisseurs de 1,5µm (symbole plein) et 4µm (symbole creux) avec la radiation Cr-Kα

Ces erreurs proviennent, en partie, des approximations de la formule retenue pour ce développement et également de la variation de l'aire de la surface irradiée suite à la rotation de l'éprouvette, soit du problème numérique. En bref, il existe des différences entre les deux calculs, par les équations $\Omega^*=\arcsin(\sin\Omega/\cos\psi)$ (4) et $\Omega^*=\Gamma(\tau, \psi, e)$ (20) respectivement. Avec l'augmentation de l'épaisseur de revêtement, l'écart des deux calculs devient assez

important. Même il n'est pas un facteur très important pour notre résultat final, nous avons enfin choisi le dernier calcul pour chercher l'angle initial d'incidence pour chaque ψ à une profondeur de pénétration fixe.

Les différentes étapes de la mise en œuvre de la méthode $\sin^2\psi^*$ sont présentées dans l'organigramme ci-dessous et le programme détaillé est donnée dans l'annexe II (figure 2.8).

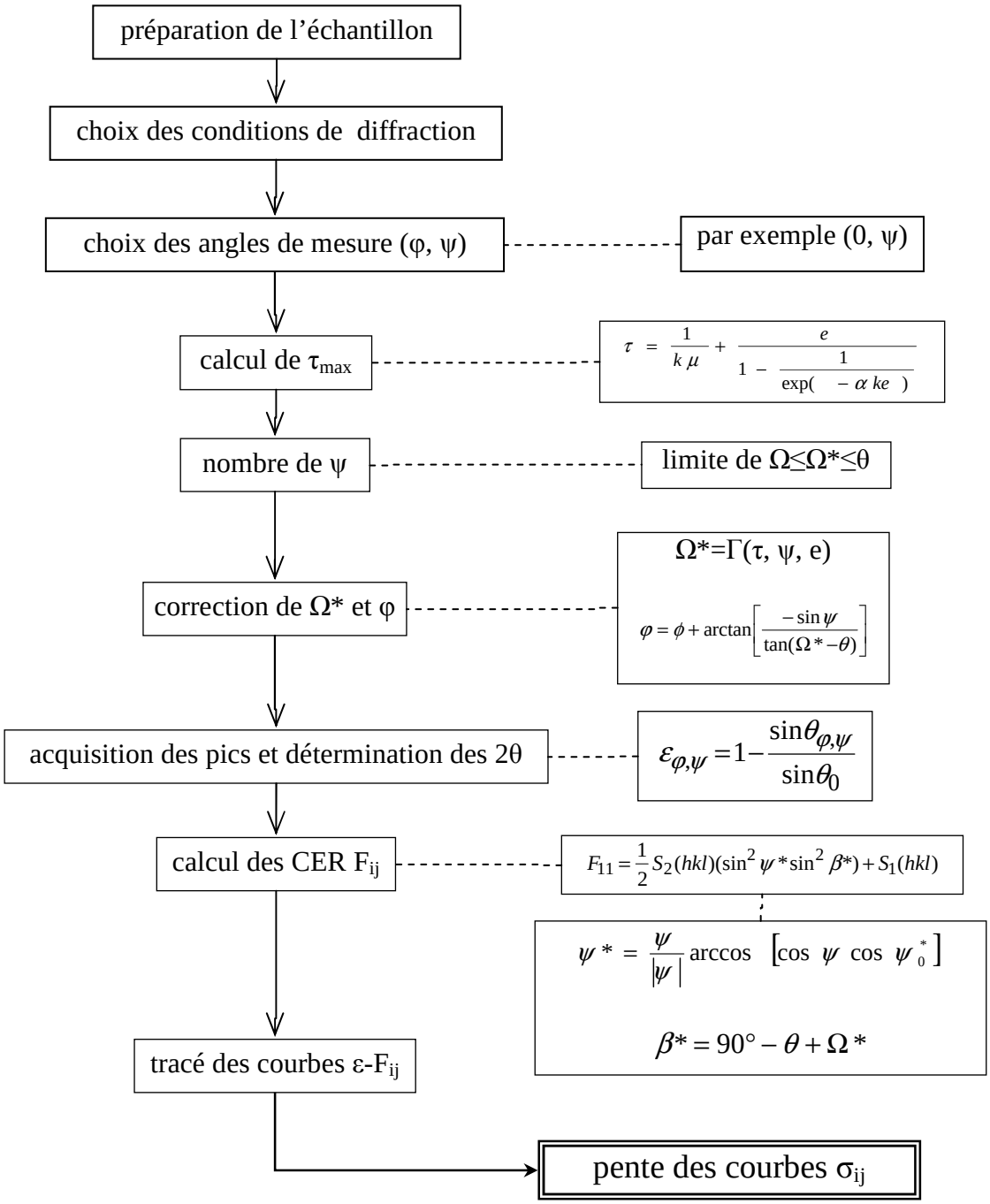


Figure 2.8 Procédure de la méthode des $\sin^2\psi^*$

2.4. Incertitudes de mesure en faible incidence

Il est nécessaire de minimiser un certain nombre d'incertitudes pouvant influencer les résultats obtenus. Ces incertitudes proviennent de cinq origines:

- un mauvais réglage du système optique (excentrement, divergence),

- un mauvais positionnement de l'échantillon par rapport au centre du goniomètre et au faisceau incident (décentrement, décalage en ψ),

- un mauvais réglage du goniomètre (décalage en ψ),

- un traitement inadéquat dans la localisation des pics de diffraction.

- un problème de géométrie de la surface de l'échantillon

i- Pour réduire les erreurs d'origine optique, il faut considérer l'intensité relative des faisceaux diffractés dans le cas d'un faisceau incident monochromatique. Les facteurs affectant cette intensité sont les suivants:

- Facteur de LPA (Lorentz, Polarisation, Absorption)

- Facteur de structure,

- Facture de multiplicité,

- Facteur de température.

On a vu plus haut que le rayonnement de fluorescence réduisait la précision statistique de la localisation des pics suite à la diminution du rapport signal/bruit-de-fond. Cette fluorescence dépend essentiellement du rayonnement incident et de la composition chimique de l'échantillon. Dans l'analyse de la fluorescence n'interviennent que les éléments chimiques majoritaires.

Afin d'affiner le spectre en énergie et en particulier d'éliminer la raie K_β, on utilise un filtre composé d'un élément dont la discontinuité d'absorption est située entre les raies K_α et K_β du rayonnement utilisé. Les filtres peuvent être placés en amont ou en aval de l'échantillon. Un essai préalable peut être nécessaire pour choisir la position optimale du filtre.

ii- Un mauvais positionnement de l'échantillon par rapport au centre du goniomètre et au faisceau incident va engendrer un décentrement et un décalage en ψ. Le réglage doit être suivi d'une mesure sur une poudre pour corriger systématiquement les valeurs de 2θ mesurées sur l'échantillon étudié dans les mêmes conditions.

iii- Un mauvais réglage du goniomètre (décalage en ψ) peut entraîner un déplacement supplémentaire sensible des pics de diffraction. L'utilisation d'un étalon de déplacement $\Delta\psi \leq 1°$est efficace afin d'éviter l'erreur, mais contrairement aux autres erreurs, le décalage en ψ ne peut pas être mis en évidence de façon simple.

iv- Pour une évaluation précise de la valeur de contraintes, il est très important de choisir la méthode la plus adéquate pour localiser la position des pics de diffraction. Trois méthodes sont couramment utilisées : la méthode du barycentre, celle du barycentre centré et celle du milieu de corde à mi-hauteur (ou à 40%). Dans cette étude, le choix se fera à la suite d'expérimentations préliminaires. Dans le cas d'un pic parfaitement défini (sans fluctuations statistiques, non tronqué,..), le résultat est, bien sûr, identique quelle que soit la méthode. Par contre, grâce au logiciel « Profil » commercialisé par SOCABIM utilisé pour calculer la position du pic, la variation des positions de pics issues du choix des méthodes de traitements numériques peut être négligée avec les trois méthodes citées ci-dessus.

v- Enfin, l'état géométrique de la surface doit être correct, surtout sur des pièces de géométries complexes. Néanmoins, il est possible d'étendre facilement les méthodes couramment utilisées en considérant l'épaisseur du matériau très grande ou très faible par

rapport à la pénétration des rayons X. Ce point, crucial dans le cas de la faible incidence, est développé dans le paragraphe ci-dessous.

2.5. Études de l'influence de la rugosité sur les contraintes résiduelles déterminées expérimentalement

2.5.1. Introduction

La géométrie de la surface a une forte influence sur le niveau de la CR analysée. Souvent, la rugosité est à l'origine d'une relaxation apparente des contraintes déterminées expérimentalement à l'extrémité superficielle de la pièce. C'est un des points clés pour interpréter la distribution (le gradient) des CR dans le cas des revêtements [15]. Pour un angle d'incidence faible, l'influence de la rugosité devient importante et l'intensité de diffraction très faible [16]. Cependant, cet aspect n'a pas été beaucoup étudié à ce jour d'après la recherche bibliographique.

Une étude a donc été réalisée dans le cadre de notre travail pour examiner l'évolution du niveau de contrainte, déterminé par DRX sur des surfaces présentant différentes rugosités connues, sous l'effet d'un chargement unidirectionnel imposé. Dans ce but, nous avons préparé un échantillon contenant quatre zones de rugosités différentes, pour étudier uniquement l'effet de la rugosité de la surface sous chargement extérieur connu, et ensuite nous permettre d'interpréter les résultats de l'évolution de CR et contrainte appliquée.

Vu que l'influence de la réfraction (voir Annexe III) est associée à la rugosité de l'échantillon et à l'angle d'incidence [17], son influence doit être considérée dans la détermination des contraintes (résiduelles et/ou sous chargement) par DRX en faible incidence [18]. En effet, l'influence de la réfraction devient moins importante en fonction de l'augmentation de la rugosité (à ce point, on pourra négliger l'effet de la rugosité) ; d'autre

part, l'augmentation de l'angle d'incidence peut réduire l'influence de la rugosité. Par contre, quand l'angle d'incidence est très proche de l'angle critique, même si la rugosité de la surface est très grande, l'effet de réfraction est toujours très important. Comme nous travaillons souvent avec un angle d'incidence petit pour atteindre une profondeur de pénétration faible, il est nécessaire de tenir compte de cette influence. Quand la rugosité moyenne de la surface est comprise entre 50nm et 500nm, la combinaison de la méthode de diffraction et réfraction en faible incidence est un outil très efficace pour l'analyse des gradients de contraintes dans les revêtements, puisque l'indice de réfraction obtenu par la géométrie de réflexion permet de corriger le décalage de la position du pic de diffraction 2θ [19, 20]. Dans ce travail, comme l'angle critique de réflexion est inférieur à 1°, la détermination de contraintes est appliquée avec des angles d'incidence souvent supérieurs à 2°. Dans ce cas, l'influence de ce facteur, que nous étudions hors de ce travail, demeure marginale. Par exemple, avec une indice de réfraction n_1=0,9999493 on obtient l'angle critique de réflexion totale α_c = 0,577° par un calcul par la loi Snell pour le cuivre.

2.5.2. Études expérimentales

a) Matériau et préparation des éprouvettes

Pour étudier l'effet de la rugosité, l'usinage des éprouvettes avec une rugosité contrôlée est nécessaire. Cependant l'usinage induit des CR. Pour minimiser cet effet de l'usinage, un revenu à haute température serait nécessaire. Dans certains cas, l'augmentation de la taille des grains du matériau pendant ce revenu pourrait être observée et la mesure par DRX devient délicate. En tenant compte de cette contrainte de microstructure, nous avons choisi un acier de type 35CD4 (0,35%C - 1%Cr-Mo) pour réaliser quatre éprouvettes (n°1, n°2, n°3 et n°4). Sa structure martensitique revenue après traitement thermique présente une taille de cristallites relativement faible et toujours très stable au cours du traitement

thermique. La dureté HV sous 200g pour l'éprouvette n°4 destinée pour l'essai sous chargement in-situ était de 185 ce qui correspond à une limite d'élasticité d'environ 300 MPa. Les constantes d'élasticité utilisées sont :

$E_{macroscopique}$=210GPa, υ=0,29 A_{RX}=1,39

Un rugosimètre de type PERTHEN M4P (normes DIN-ISO AFNOR) a été utilisé pour mesurer la rugosité moyenne de surface sur les quatre éprouvettes dans le sens transversal, avec des parcours l_m (figure 2.9) de 2,5mm pour les échantillons 1, 2 et 3 et de 0,8mm pour l'échantillon 4.

$$R_a = \frac{1}{l_m}\int_{l_m} |y| dx$$

$$R_z = \frac{1}{5}(R_{z1} + R_{z2} + R_{z3} + R_{z4} + R_{z5})$$

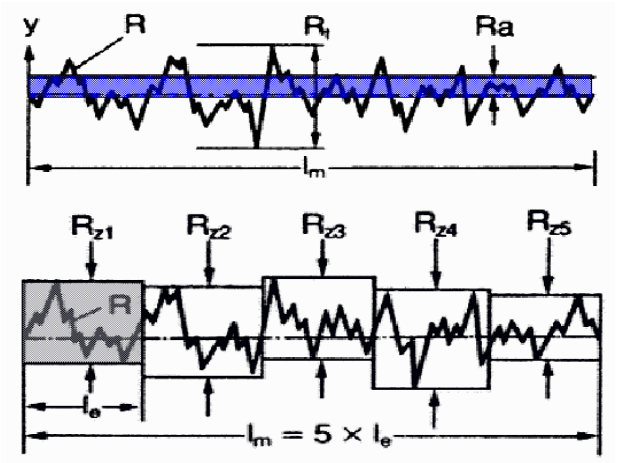


Figure 2.9 Définition de Ra et Rz (normes DIN-ISO AFNOR)

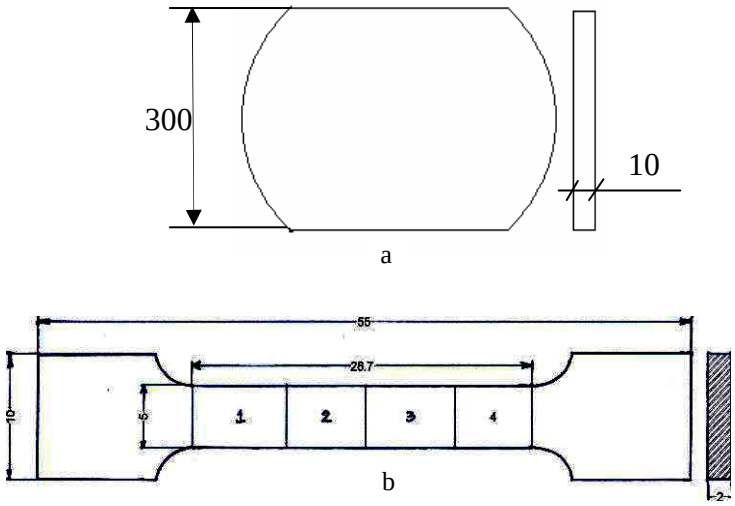


Figure 2.10 Schéma des éprouvettes n°1 n°2 n°3 (figure a) et n°4 (figure b)

N° éprouvette		Ra (µm)	Rz (µm)	usinage
n°1		1,39	9,5	rectification
n°2		0,75	6,5	
n°3		0,45	4,2	
n°4	Zone1	1,32	9,2	rectification+polissage
	Zone2	0,86	7,9	
	Zone3	0,58	5,7	
	Zone4	0,36	3,8	

Tableau 2.1 Éprouvettes utilisées et les moyens de préparation associés

Les éprouvettes n°1 n°2 et n°3 sont usinées par rectification. Le plan de l'éprouvette n°4 (éprouvette de traction monotone) est présentée dans la figure 2.10 (b); la surface à analyser est usinée par rectification et ensuite polie mécaniquement. Quatre zones de différentes rugosités sont préparées. Les rugosités Ra et Rz définies d'après la référence DIN4768, ISO/DIS 4287/1 sont présentées dans le tableau 2.1.

b) Traitement thermique

Un revenu sous vide primaire (pression d'air = -10^{-1} torr.), à 500°C pendant 24 heures, a été effectué pour relaxer les CR due aux usinages. Cependant les résultats d'analyses préliminaires effectuées en incidence normale (tableau 2.2) avec le rayonnement K_α de Cr montrent qu'il reste encore des CR de compression en surface des éprouvettes n°3 et n°4.

N° éprouvette		Ra (µm)	CR après usinage	CR après revenu
n°1		1,39	-125(MPa)	-5(MPa)
n°2		0,75	-180(MPa)	-5(MPa)
n°3		0,45	-245(MPa)	-45(MPa)
n°4	Zone1	1,32	-135(MPa)	-35(MPa)
	Zone2	0,86	-195(MPa)	-40(MPa)
	Zone3	0,58	-270(MPa)	-70(MPa)
	Zone4	0,36	-460(MPa)	-260(MPa)

Tableau 2.2 Contraintes résiduelles dans le sens L
après les usinages et après le revenu avec Cr $\lambda_{k\alpha}$=0,229nm

c) Essais de traction monotone et diffraction des rayons X

Lors des essais de traction monotone, la charge mécanique est appliquée à l'aide d'un montage spécial. La valeur de la charge (de 500N à 2000N) est mesurée à l'aide d'un capteur de force, avec une précision de l'ordre de 15N (figure 2.11).

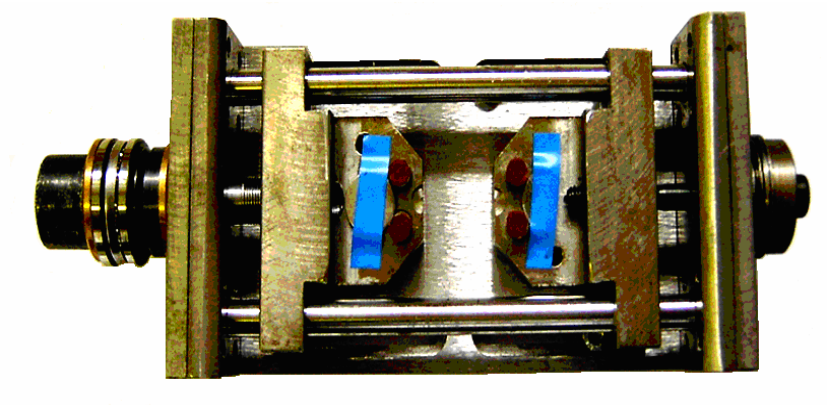


Figure 2.11 Montage de traction

La détermination des contraintes par DRX sur les surfaces des éprouvettes est réalisée avec un appareil SET-X et aussi sur un diffractomètre de 4-cercles Seifert-PTS équipé d'un détecteur solide de Germanium. Les conditions de mesure sont les suivantes :

- anticathode de chrome, $\lambda_{k\alpha}$=0,229nm,

- filtre arrière de vanadium

- diamètre du faisceau : 1,5mm

- plans de diffraction : {211} 2θ=156,37°

- nombre d'angles de rotations : 15 ψ entre $\pm$60°

- temps d'acquisition : pour obtenir un fort de comptage de 1000 coups

- les angles d'incidence:

pour les éprouvettes n°1, n°2 et n°3, six angles d'incidence ont été étudiés (tableau 2.3),

pour l'éprouvette n°4, les mesures ont été effectuées selon seulement deux profondeurs de pénétration 4,16µm et 1,94µm correspondant aux angles d'incidence 78° (incidence quasi-normale) et 20° (faible incidence), respectivement.

τ (µm)	4,16	1,94	1,12	0,63	0,27	0,14
Ω	78°	20°	10°	5°	2°	1°

Tableau 2.3 Les angles d'incidence et les profondeurs de pénétration pour les éprouvettes 1, 2 et 3

2.5.3. Résultats et discussions

N° de l'échantillon	τ (µm)	4,16	1,94	1,12	0,63	0,27	0,14
	Ω (°)	78	20	10	5	2	1
CR déterminée dans le sens longitudinal Φ=0° sans chargement							
1	σ (MPa)	-4±5	-3±5	-6±5	3±5	10±10	11±10
	$\sigma-\sigma_{nor}$	0	1	-2	7	14	15
2	σ (MPa)	-3±15	6±5	-1±10	0±10	12±15	14±20
	$\sigma-\sigma_{nor}$	0	9	2	3	15	17
3	σ (MPa)	-46±5	-6±15	-8±10	-3±15	-1±15	-11±15
	$\sigma-\sigma_{nor}$	0	40	38	43	45	35
CR déterminée dans le sens transversal Φ=90° sans chargement							
1	σ (MPa)	-2±5	-1±5	-4±10	3±5	8±15	10±15
	$\sigma-\sigma_{nor}$	0	1	-2	5	10	12
2	σ (MPa)	-1±10	4±15	1±5	2±10	8±15	10±20
	$\sigma-\sigma_{nor}$	0	5	2	3	9	11
3	σ (MPa)	-40±5	-5±10	-7±10	-1±10	1±15	-8±20
	$\sigma-\sigma_{nor}$	0	35	33	39	42	32
CR déterminée dans le sens transversal Φ=90° avec la traction extérieure							
4	τ	Ω (°)	σ_{app}(MPa)	zone 1	zone 2	zone 3	zone 4
	4,16µm	78	50	-50±5	10±5	-10±5	-130±10
			100	5±5	60±5	30±5	-110±10
			150	60±10	100±5	80±5	-100±10
			200	100±10	155±5	130±10	-45±10
	1,94µm	20	50	-5±0	0±5	5±5	-25±10
			100	5±5	10±5	5±10	-25±5
			150	10±5	15±5	20±10	-20±5
			200	5±5	25±5	20±5	-10±10

Tableau 2.4 Contraintes résiduelles déterminées pour les 4 échantillons

Le tableau 2.4 indique tous les résultats d'analyse des CR dans les deux directions étudiées (sens long et sens transversal) en fonction des différentes profondeurs de pénétration du faisceau pour les 4 échantillons: 3 échantillons à l'état résiduel (n°1, 2, 3), ainsi que les résultats d'analyse des contraintes axiales de l'éprouvette n°4 sous 4 niveaux de chargement de traction en fonction des deux profondeurs de pénétration.

a) Discussion pour les échantillons 1, 2 et 3

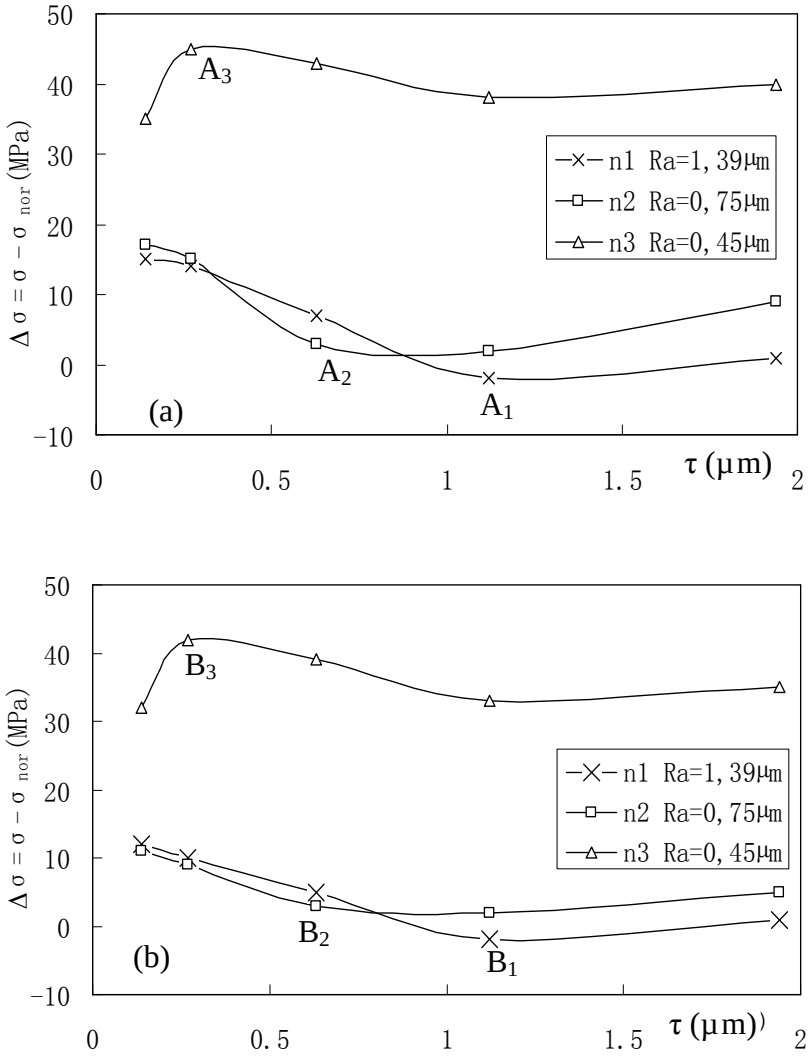


Figure 2.12 Écart de contraintes entre les deux méthodes (faible incidence et incidence normale) en fonction de la rugosité pour les trois échantillons 1, 2 et 3
(figure a : CR dans le sens longitudinal, figure b : CR dans le sens transversal)

L'écart $\Delta\sigma=\sigma-\sigma_{nor}$ (σ : CR déterminée en faible incidence, σ_{nor} : CR déterminée par la

méthode standard, en incidence normale) en fonction de la profondeur de pénétration τ sur les trois éprouvettes n°1, n°2 et n°3 à l'état résiduel est présenté dans la figure 2.12. On peut constater que globalement l'écart reste relativement faible surtout pour les éprouvettes n°1 et n°2 avec une rugosité superficielle plus importante que celle de l'éprouvette n°3. Quand la profondeur de pénétration est plus grande, la CR déterminée est plus proche que celle déterminée en incidence normale ($\Delta\sigma$=1MPa, σ= -3MPa, σ_{nor}= -4MPa où τ=1,94µm pour l'échantillon n°1 par exemple). Ceci est constaté sur toutes les éprouvettes y compris celles qui présentent la plus grande rugosité. Nous notons pour l'éprouvette n°3, dont la rugosité est la plus faible, qu'une influence plus importante liée à son niveau élevé de contrainte résiduelle initiale.

La variation sur les trois éprouvettes n'est pas monotone en fonction de la profondeur de pénétration, il existe un point d'inflexion situé à une profondeur de pénétration du même ordre de grandeur que la rugosité (Tableau 2.5). Par exemple, pour l'éprouvette n°1, le point d'inflexion se trouve à $\tau \approx$ 1,12µm (Ω=10°) pour Ra = 1,39µm (R_Z = 9,5µm). Le phénomène prouve que la rugosité a évidemment une influence sur la détermination de CR, surtout à partir du moment où la rugosité est du même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration.

points	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3
τ (µm)	1,12	0,63	0,27	1,12	0,63	0,27
Ra (µm)	1,39	0,75	0,45	1,39	0,75	0,45

Tableau 2.5 Points d'inflexion correspondant à la profondeur de pénétration et à la rugosité

b) Discussions pour l'échantillon 4

Les résultats des mesures sur l'échantillon 4, réalisées sous 4 différentes charges extérieures, pour deux profondeurs de pénétration (1,94µm et 4,16µm), sont présentés sur la figure 2.13. La Figure 2.13 (a –profondeur de pénétration 4,16µm, b –profondeur de pénétration 1,94µm) montre l'évolution des contraintes, dans le sens longitudinal de traction, déterminées par DRX (σ_{DRX}) en fonction des contraintes appliquées (σ_{app}). Les courbes relatives aux zones 1, 2

et 3, où les CR initiales (après revenu) sont relaxées, sont assez rapprochées et passent quasiment par le point zéro alors que dans la zone 4, un décalage correspondant à la présence de CR initiales non négligeables (-260MPa) est observé pour les mesures effectuées avec une profondeur de pénétration de 4,16µm.

Nous notons qu'il y a une bonne réponse à la charge appliquée dans le cas de la profondeur de pénétration de 4,16µm qui est plus grande que la rugosité (figure 2.13 a), la pente de la courbe contrainte sous chargement déterminée par DRX en fonction de la contrainte imposée est d'environ 1 (0,92 pour la zone 4, 0,98 pour la zone 3 et 0,96 pour la zone 2). Pour la zone 1, dont la rugosité est la plus grande, la pente est seulement de 0,76. On suppose que la CR initiale de -260MPa après le revenu, dans la zone 4, provoque un décalage avec les autres mesures et la pente reste relativement plus petite 0,92 que celles des zones 2 et 3, même si la rugosité est la plus petite.

Dans le cas de la profondeur de pénétration de 1,94µm (figure 2.13 b), les zones avec une rugosité supérieure à Rz=3,8µm ont une très mauvaise réponse à la charge appliquée, la pente est de l'ordre de 0,15 pour les zones de rugosité Rz ~ 5,7µm, et même de 0,05 seulement pour celles d'environ 9,2µm.

La zone 4 avec une importante CR initiale de -260MPa répond aussi très mal à la charge appliquée comme les zones qui ont une CR initiale moins importante. La pente, de l'ordre 0,92 pour la profondeur de pénétration de 4,16µm, est de 0,05 à la profondeur de pénétration de 1,94µm. Le décalage observé de la courbe de la zone 4, à la profondeur de pénétration de 1,94µm, est bien plus petit que celui observé dans le cas de la profondeur de pénétration de 4,16µm, c'est-à-dire qu'il existe une relaxation apparente de contrainte due à la rugosité.

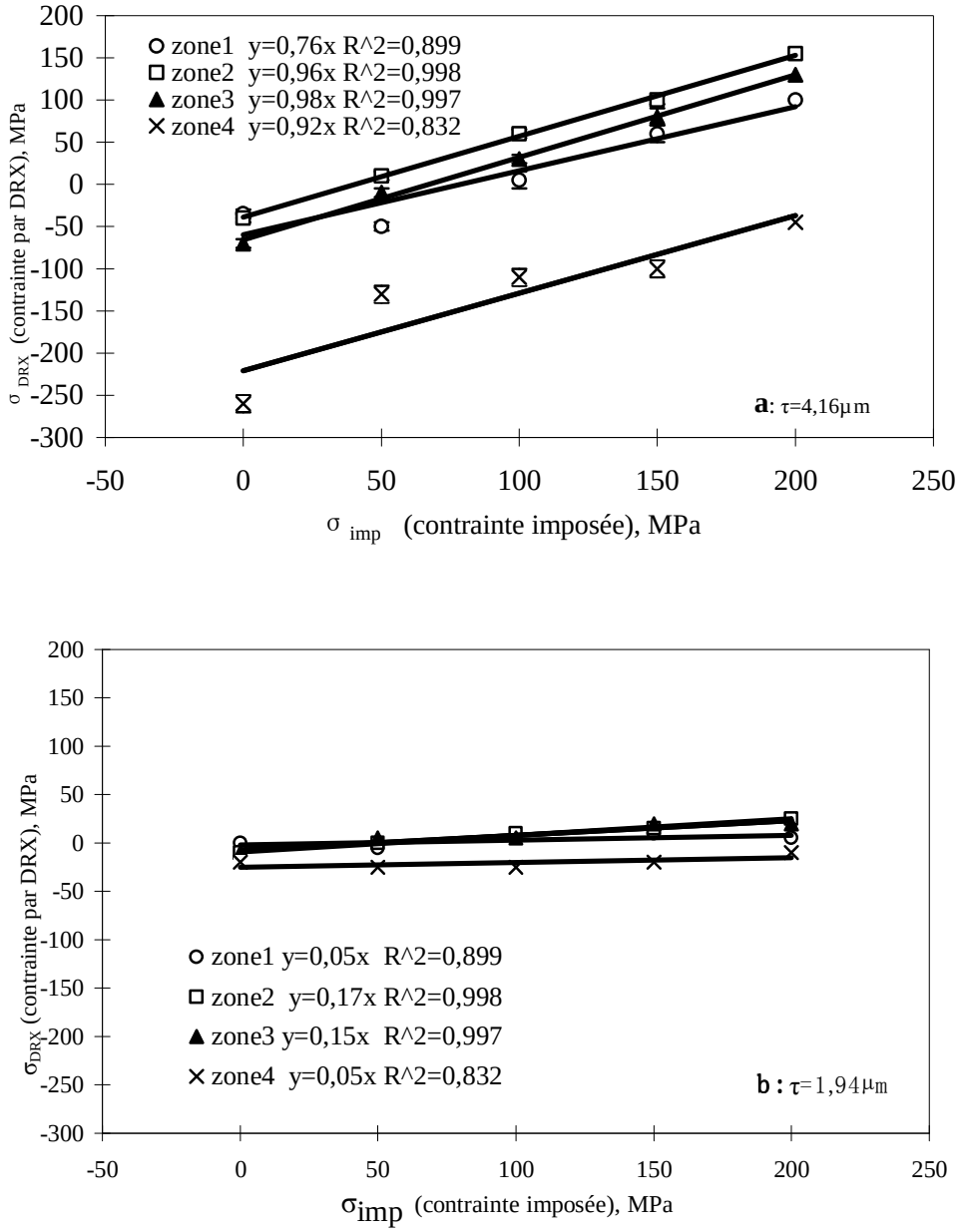


Figure 2.13 Contraintes déterminées par DRX sur les surfaces rugueuses en fonction de la contrainte imposée pour l'échantillon 4

Nous avons tracé (figure 2.14) la variation, en fonction de la rugosité, du rapport $(\sigma_{DRX}-\sigma_{int})/\sigma_{app}$ pour l'éprouvette n°4. Ce rapport devient de plus en plus sensible quand la rugosité est supérieure à 7,9µm, pour la profondeur de pénétration de 4,16µm (figure 2.14 a). Dans le cas de la profondeur de pénétration de 1,94µm, les rapports sont très petits (inférieurs à 0,4) (figure 2.14 b), c'est-à-dire que les contraintes déterminées sont bien plus petites que les contraintes imposées. Il y a toujours une « relaxation apparente » très forte des

contraintes à cause de la rugosité qui est plus grande (Rz varie de 3,8µm à 9,2 µm) que la profondeur de pénétration (1,94µm). En fait, dans ce cas, les contraintes déterminées correspondent à une mesure moyenne dans un volume constitué essentiellement de crêtes.

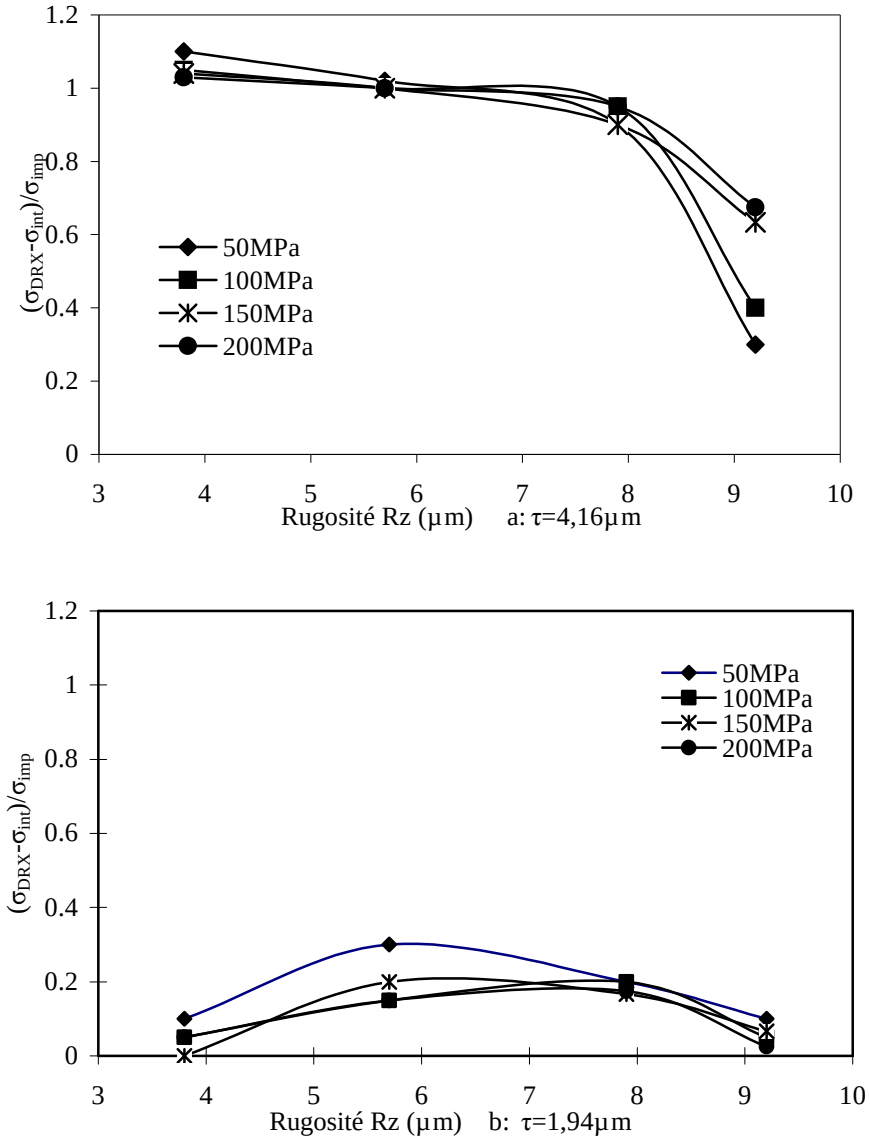


Figure 2.14 Le rapport de contraintes déterminée par DRX et contrainte imposée en fonction de la rugosité - $(\sigma_{DRX}-\sigma_{int})/\sigma_{imp}$

Les résultats pour l'échantillon 4 nous conduisent à constater :

- Dans le cas d'une faible pénétration du faisceau incident, sur une zone avec une rugosité Rz>>1,94µm, c'est-à-dire lorsque les rayons X ne prennent essentiellement que les informations sur les crêtes, l'effet de la rugosité sur les résultats par DRX devient important.

En effet, si les rayons X ne pénètrent que sur une profondeur moyenne de 1,94µm (incidence pseudo-rasante), la diffraction portera essentiellement sur les crêtes, c'est-à-dire là où se manifeste un effet de relaxation apparente de contrainte. Ainsi, dans le cas d'une rugosité relativement forte, l'évaluation des contraintes déterminées par DRX n'est plus représentative de l'état de contrainte du matériau.

- Par contre, dans le cas d'une rugosité inférieure à la profondeur de pénétration des rayons X (environ 4µm, dans le cas de la pénétration de 4,16µm avec une incidence quasi-normale), la relaxation apparente de contrainte dans les crêtes et la concentration apparente de contraintes dans les creux sont prises en compte par DRX. Dans ce cas, l'influence de la rugosité sur la détermination de la contrainte par DRX devient faible et on trouve une bonne corrélation entre les contraintes déterminées par DRX et les charges appliquées.

2.5.4. Un modèle analytique de correction de la rugosité

Les résultats d'analyse de l'influence de la rugosité seront utiles pour apporter d'éventuelles corrections aux études de contraintes par DRX en faible incidence sur les surfaces qui présentent une assez forte rugosité. Pour cela, nous utilisons les résultats sur l'acier pour évaluer un modèle de correction, que nous développons ci-dessous, à apporter à la valeur de contraintes déterminée en fonction de la rugosité et de l'angle d'incidence:

$$\sigma_{corr} = \sigma_{DRX}/A \qquad (21)$$

où σ_{DRX} est la contrainte déterminée par diffraction des rayons et le coefficient A est un facteur lié à la rugosité (Ra ou Rz) et correspondant au cas d'incidence normale d'après la Figure 2.13 (a). Le coefficient A prend les valeurs en fonction de Rz :

$A=1$ pour $Rz< 4\mu m$

$0,15<A<1$ pour $4<Rz<8,5\mu m$

A=0,15 pour Rz>8,5µm

Ce modèle analytique permettra la correction de contrainte, déterminée par DRX. Mais il restera toutefois certaines incertitudes sur les corrections que nous allons effectuer :

- La nature des CR près de la surface de l'échantillon, de même que l'état de la déformation plastique, est très différent du cas de la traction élastique que nous avons utilisée dans cette étude ;

- La géométrie précise des surfaces de l'échantillon à analyser est aussi différente de celles usinées dans ces expérimentations.

Pour une correction plus précise, il faut que nous utilisions encore des éprouvettes avec une rugosité Rz plus petite, surtout dans le cas de la faible incidence. En même temps, les éprouvettes que nous allons étudier doivent avoir une CR initiale faible, par exemple <±5MPa. Il sera souhaitable, également, d'utiliser des rayonnements avec des longueurs d'onde différentes pour avoir une bonne base de comparaison.

Mais ce modèle analytique que l'on a établi à partir des résultats expérimentaux obtenus en incidence normale tient compte seulement de l'influence de la rugosité. On devra améliorer ce modèle en tenant compte de la profondeur de pénétration. Par exemple, le coefficient A pourra être exprimé en fonction du rapport profondeur de pénétration sur rugosité (τ/Ra).

2.5.5. Synthèse sur l'influence de la rugosité

Il y a trois sources principales qui influencent les résultats d'analyse par DRX en faible incidence :

- Premièrement, l'évolution de la contrainte elle-même : les crêtes peuvent causer une relaxation apparente de contrainte par rapport au cœur de la matière et les creux, au

contraire, peuvent conduire à une concentration de contrainte. En faible incidence, le faisceau va irradier principalement les crêtes. Ceci s'est traduit dans notre expérimentation par une sous-estimation systématique de la contrainte appliquée. [21]

- Deuxièmement, dans notre cas, la technique elle-même : la détermination des contraintes par DRX peut aussi être influencée par la rugosité notamment par les effets d'ombre portée entre les crêtes et les creux, les effets d'intégration et l'inclinaison de la surface. [22]

- Troisièmement, l'utilisation du système d'optique: la réfraction peut se produire fortement quand la surface est lisse et quand l'angle d'incidence est assez proche de l'angle critique de réflexion totale α_c, le faisceau qui sort du matériau étudié est moins intense et conduit à sous-estimer la contrainte résiduelle dans le volume diffracté.[17] Pour les revêtements plus fins, la détermination des CR peut être analysée par un petit angle d'incidence, un volume bien défini est confiné dans un petit volume plus proche de la surface d'où la diffraction est plus intense. Mais pour l'angle d'incidence plus proche de l'angle critique de réflexion (quelques dixièmes de degré, correspondant à une profondeur de pénétration de l'ordre de quelques nanomètres), la réfraction provoque un déplacement de la position du pic $\Delta 2\theta^{hkl}$ mesurée plus grande par rapport à l'angle de Bragg attendu $2\theta^{hkl}$.

Il est difficile de séparer les effets de ces trois paramètres et il n'existe que très peu d'études sur ces aspects dans la bibliographie.

2.6. Validation expérimentale de la méthode développée

Pour valider la méthode développée et prouver son efficacité, nous avons utilisé un échantillon B extrait d'une pièce A en alliage base Nickel sans revêtement. A est une pièce longue prismatique (figure 2.15). Des CR subsistent dans l'éprouvette, notamment dans les couches superficielles, après une rectification mécanique qui engendre des déformations

plastiques incompatibles. Les constantes d'élasticité macroscopiques de l'alliage de Ni utilisées pour analyser les CR sont le module d'Young E = 199,5GPa et le coefficient de Poisson ν = 0,312. On suppose que le facteur d'anisotropie élastique radiocristallographique A_{Rx}=1,5.

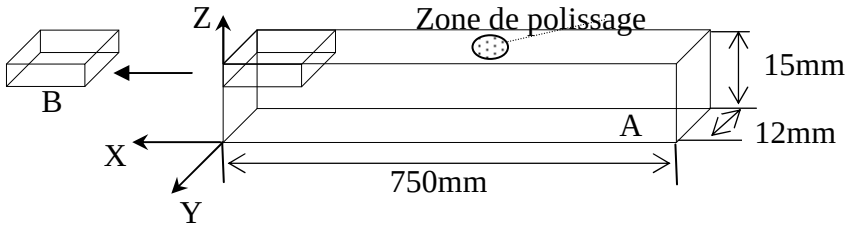


Figure 2.15 Schéma de l'échantillon étudié B extrait de la pièce A

Tenant compte de son poids élevé, la pièce A ne peut pas être bien fixée sur l'appareillage utilisé (Seifert PTS/MZ6). Aussi, compte tenu de sa forme, il risque que l'on puisse avoir un excentrement du faisceau incident et un décentrement de l'échantillon. C'est pourquoi, nous avons préféré travailler sur une partie découpée de la pièce. La distribution des CR dans le morceau B, surtout du côté de la surface, change peu après le découpage. Avant d'utiliser notre nouvelle méthode des $\sin^2\psi$*, la CR a été analysée dans l'échantillon B avec une profondeur de pénétration 4,82µm, correspondant à l'angle d'incidence normale, en utilisant un diffractomètre type SET-X et sur le plan (220) (2θ=133,67°). Le résultat est -390±75MPa dans le sens longitudinal.

Finalement, l'échantillon B a été analysé sur un diffractomètre quatre-cercle de type Seifert PTS/MZ6 sous 35kV et 30mA avec un rayon goniométrique de 295mm. Devant le détecteur ponctuel en cristal de Ge, une fente longue de divergence 0,4rad est utilisée et un collimateur de 1mm de diamètre est installé à la sortie du faisceau incident. Une longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ = 0,229nm du Chrome est utilisée pour analyser le plan (220) 2θ = 133,67°. Une variation de profondeur de pénétration de 0,25µm à 3,25µm, avec un pas de 0,25µm, est choisie en considérant la rugosité (Ra = 0,063µm, Rz = 0,38µm, Rmax = 0,52).

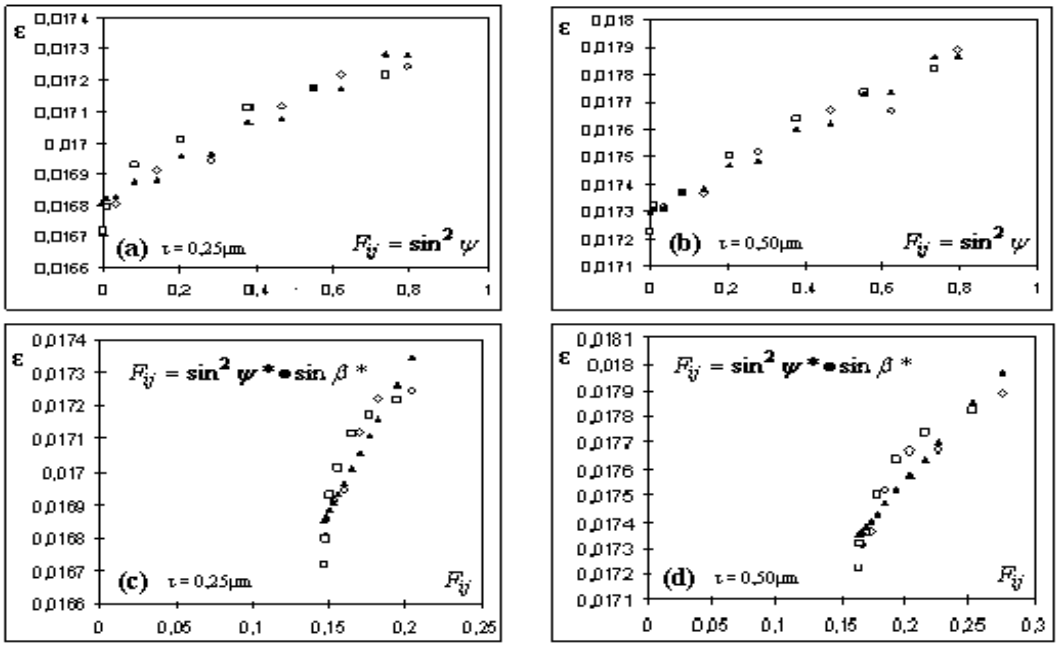


Figure 2.16 Les déformations déterminées à la profondeur de pénétration 0,25µm par (a) $\sin^2\psi$ σ = +100±20MPa et (c)$\sin^2\psi^*\sigma$ = +1310±250MPa et à la profondeur de pénétration 0,5µm par (b) $\sin^2\psi$ σ = +130±15MPa et (d) $\sin^2\psi^*$ σ = +835±130MPa pour l'éprouvette B en alliage de Ni

La Figure 2.16 montre la différence de l'incertitude par deux différentes méthodes : $\sin^2\psi$ (figure a et b) et $\sin^2\psi^*$ (figure c et d) à la profondeur de pénétration 0,25µm (a et c) et 0,5µm (b et d) à partir des mêmes données expérimentales mesurées. Deux pentes très différentes peuvent être observées, les abscisses par la méthode des $\sin^2\psi$ sont plus écartées que celles par la méthode des $\sin^2\psi^*$. En conséquence, les pentes sont plus faibles puisque les ordonnées sont identiques pour les deux méthodes. Dans le cas de la méthode classique des $\sin^2\psi$, on a remarqué que le niveau des CR reste du même ordre de grandeur pour les deux profondeurs (0,25 et 0,50 µm). En revanche, les CR déterminées par la méthode $\sin^2\psi^*$ pour les deux profondeurs de pénétration sont très différentes. Après la correction par la méthode $\sin^2\psi^*$, les C.E.R deviennent plus petites que celles utilisées dans la méthode des $\sin^2\psi$. Il est évident qu'il y a une erreur plus importante quand l'échelle des abscisses est plus serrée. La CR change brusquement en fonction de la profondeur de pénétration et révèle ainsi l'existence d'un gradient de CR à l'extrême surface.

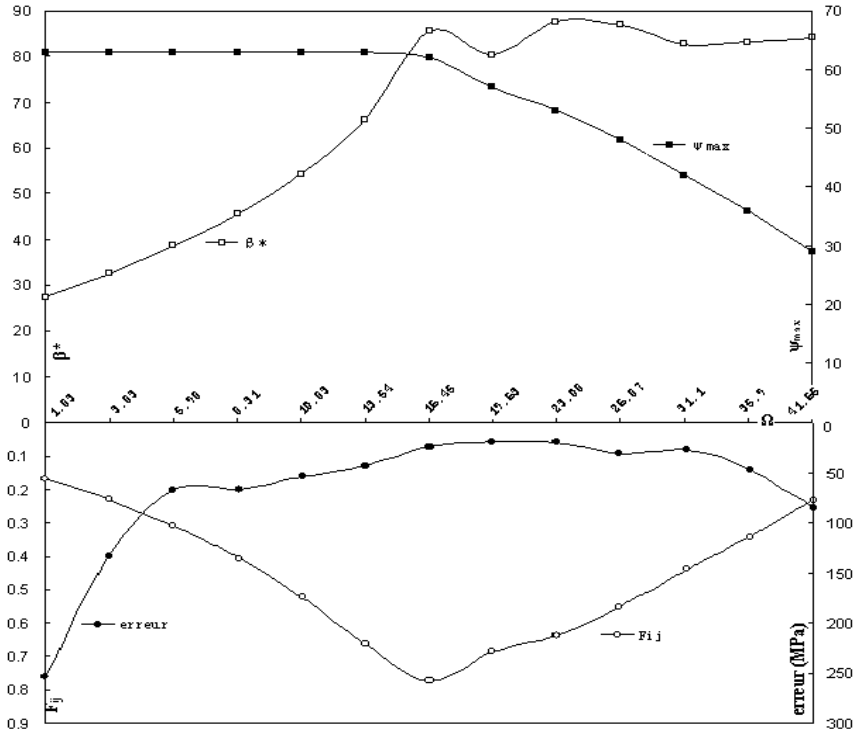


Figure 2.17 L'incertitude évaluée en fonction de l'angle d'incidence Ω dans le cas de la contrainte résiduelle déterminée par $F_{ij}=\sin^2\psi^*\bullet\sin^2\beta^*$ dans une direction

De plus, l'incertitude varie avec la profondeur de pénétration. La figure 2.17 montre une relation entre l'angle d'incidence et les deux paramètres : avec l'augmentation de l'angle d'incidence, la limite de l'angle ψ change de 63° à 30° ce qui va augmenter les incertitudes des résultats obtenus. D'autre part, l'augmentation de l'angle β* en fonction de l'angle d'incidence va réduire les incertitudes. Les courbes de l'erreur et de F_{ij} montrent que globalement, par notre méthode, un angle d'incidence adéquat garantit un bon résultat, correspondant au point d'intersection de la courbe de ψ_{max} et de β* où les F_{ij} sont les plus grands et l'erreur la plus petite. A ce point, l'inclinaison de la pente issue de F_{ij} (i.e. largement de l'échelle des abscisses) est importante tel que l'importance de l'erreur.

La figure 2.18 montre une tendance identique à celle prévue. Avec l'augmentation de la profondeur de pénétration, la CR de traction devient de plus en plus petite. D'une part, la CR de traction à la profondeur de pénétration la plus proche de la surface est plus grande, ex : σ = +1310±250MPa à τ = 0,25µm, σ = +835±130MPa à τ = 0,5µm. Les CR entre 0,75µm et 3,25 µm, correspondant à +700 ~ -530MPa, varient de la traction à la

compression. L'explication est qu'il existe peut être de la relaxation apparente de la CR quand la profondeur de pénétration (τ = 0,25µm et 0,5µm) n'est pas assez grande par rapport à la rugosité de la surface. D'autre part, l'erreur est minimale pour une profondeur de pénétration correspondant au milieu des profondeurs de pénétration étudiées (i.e. 2,00µm) et à la position de l'éprouvette ψ=0°. Sinon quand la profondeur de pénétration décroît ou augmente à partir de 2,00µm, l'erreur devient de plus en plus importante. Dans ce cas, la limite de la rotation d'angle ψ rend l'intervalle des C.E.R très serré.

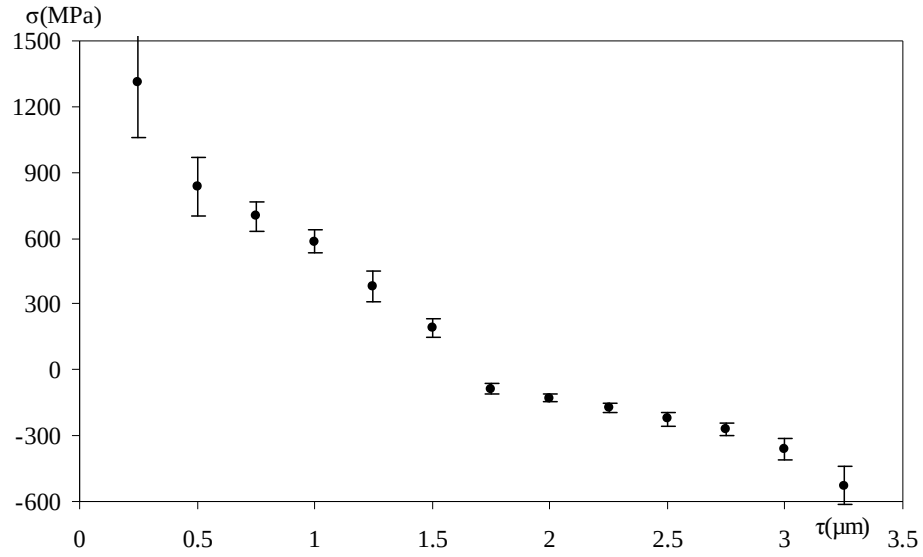


Figure 2.18 Résultats sur l'échantillon A en fonction de la profondeur de pénétration

2.7. Conclusion du chapitre

En prenant en compte, pour la correction, des angles ψ, Ω et φ qui changent en utilisant la géométrie asymétrique, nous avons développé une méthode des $\sin^2\psi^*$ dans ce chapitre. Elle est basée sur la méthode classique des $\sin^2\psi$ et représente mieux la réalité géométrique de mesure en faible incidence. Les facteurs influençant les résultats des analyses de contraintes (optique, réglage, rugosité etc.) ont été listés. L'influence de la rugosité de la

surface a été particulièrement étudiée. Les résultats d'analyse montrent que l'influence de la rugosité est importante dans la détermination de la distribution des CR par DRX en faible incidence. La sous-estimation des contraintes qui a été observée peut être reliée à une valeur de rugosité de même grandeur ou supérieure à la profondeur de pénétration des rayons X.

Cette méthode est bien adaptée pour analyser la distribution des CR en fonction de la profondeur de pénétration en utilisant différents angles d'incidence. Comme la direction de mesure est bien définie, cette méthode peut être aussi appliquée pour déterminer le niveau de CR dans n'importe quelle direction, donc même dans le cas de l'état de contrainte biaxiale pour $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$ par exemple.

En effet, cette méthode est beaucoup plus simple à utiliser en pratique, en comparaison à l'ancienne méthode d'évaluation. Il est facile de réaliser ces mesures par une simple adaptation de la géométrie, à partir des paramètres corrigés et du système optique bien choisi (faisceau incident, rotation du goniomètre). Les choix de l'angle d'incidence et de la direction mesurée sont indépendants par la méthode des $\sin^2\psi^*$. En plus, comme le deuxième terme l'indique dans la formule (19) donnant la profondeur de pénétration du faisceau, nous tenons compte de l'influence de l'épaisseur du revêtement à analyser. Cette influence ne doit pas être négligée quand l'épaisseur *e* est petite et peut causer une différence de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres, par exemple, un échantillon en alliage base Nickel massif (*e* infini) et un revêtement de Nickel (e=10µm), correspondant à une profondeur de pénétration de 3,74µm et 3,00µm respectivement.

Mais les incertitudes et les erreurs associées à cette méthode sont très sensibles à la géométrie. Tout d'abord dans le cas d'une profondeur de pénétration très faible (proche de la surface de revêtement), les CER [$F_{ij}=\Gamma(\varphi,\psi^*,\beta^*)$] deviennent plus petites par cette méthode que par la méthode des $\sin^2\psi$, la pente de la courbe $\varepsilon = f(F_{ij})$ augmente alors fortement ce qui associe des grandes incertitudes. D'autre part dans le cas d'une profondeur de pénétration très proche du maximum de profondeur moyenne correspondant à l'angle

d'incidence $\Omega=\theta$, la rotation d'angle ψ est limitée dans un petit domaine qui se traduite par de petites CER. Mais il est arbitraire de choisir la rotation d'angle φ.

REFERENCES

[1] François M., Sprauel J.M., Déhan C.F., James M.R., Convert F., Lu J., Lebrun J.L., Ji V. & Hendricks R.W. Chapter 5 – Handbook of measurement of residual stresses Ed. Jian Lu, The Fairmont Press Inc. Lilburn, USA (1996) pp.71-131

[2] Noyen C.I. & Cohen J.B. Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation Springer-Verlag, New York, (1987)

[3] Hauk V. Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods Elsevier, Amsterdam, (1997)

[4] Predecki P., Zhu X. & Ballard B. Proposed Methods for Depth Profiling of Residual Stresses Using Beam-Limiting Masks Advances in X-Ray analysis 36 (1993) pp.237-245

[5] Ruppersberg H., Detemple I. & Krier. Evaluation of strongly non linear surface stress fields. $\sigma_{xx}(z)$ and $\sigma_{yy}(z)$ from diffraction experiments Journal Physical Status Solid A 116 (1989) pp.681-687

[6] Eigenmann B., Scholters B. & Macherauch E. X-Ray Investigation of Stress States in. Materials Proceedings of the Third International Conference on Residual Stresses, ICRS3, Tokushima, Japan, July 23-26, (1991), Elsevier, London, (1992) pp.601-606

[7] Genzel C., Broda M., Dantz D. & Reimers W. A self-consistent method for x-ray diffraction analysis of multiaxial residual-stress fields in the near-surface region of polycrystalline materials. II. Examples Journal Applied Crystallography 32 (1999) pp.779-787

[8] Bein S., Le Caroez C., & Lerun J. L. Determination of stress gradients by X-ray diffraction : comparison of different methods and applications Z. Metallkd 89 (1998) pp.289-296

[9] Genzel C. A new type of X-ray stress and texture diffractometer for the analysis of complex near surface residuel stress fields ICRS-6 (1994) pp.74-81

[10] Maeder G., Lebrun J.L. & Sprauel J.M. Matériaux-Mise en forme-Pièces formées École d'été (1987) Ile d'oléron

[11] Genzel Ch. & Reimers W. A study of X-ray residual stress gradient analysis in thin layers with strong fiber texture II. Exemples Physical Statue Solid (a) 166 (1998) pp.751-760

[12] Genzel C. Proceedings of the Fifth International Conference on Residual Stresses, ICRS-5, Linköping, Sweden, June 16-18, (1997), Institute of Technology, Linköping Universitet (1997) pp.514-521

[13] Marques M.J., Dias A.M., Gergaud P. & Lebrun J.L. A methodology development for the study of near surface stress gradients Material Science & Engineer A287 (2000) pp.78-86

[14] U.Welzel, J.Ligot, P. Lamparter, A.C. Vermeulen and E.J. Minttemeijer, Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction Journal Applied Crystallography 38 (2005) pp.1-29

[15] Li A., Ji V., Lebrun J.L & Inglebert G. Surface roughness effects on stress determination by the X-ray diffraction method Experience Technique (1995) pp.9-11

[16] Tagliente M.A., Falcone R., Mello D., Esposito C. & Tapfer L. On the influence of carbon implantation on the structural properties of hard TiN coatings studied by glancing incidence X-ray diffraction Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 179 (2001) pp.42-54

[17] Michael H. Ott., Detleft Löhe. The influence of surface roughness on the refraction correction of Bragg peak positions Materials Science Forum Vols.404-407 (2002) pp.25-30

[18] Neerinck D.G. & Vink T.J. Depth profiling of thin ITO films by grazing incidence X-ray diffraction Thin Solid Films 278 (1996) pp.12-17

[19] Wulff H., Klimke J., Steffen H. & Eggs C. Investigations of titanium silicone formation in plasma activated physical vapor deposition Thin Solid Films 261 (1995) pp.25-28

[20] Quass M., Steffen H., Hippler R. & Wulff H. The growth process of plasma-deposited ITO films investigated by grazing incidence X-ray techniques Surface Science 454-

456 (2000) pp.790-795

[21] Li A. Application de la diffraction des rayons X à l'étude de la surface de rupture par fatigue sur un alliage d'aluminium Thèse de Doctorat ENSAM (1993) pp.64-65

[22] François M. Détermination de contraintes résiduelles sur des fils d'acier eutectoide de faible diamètre par diffraction des rayons X Thèse de Doctorat ENSAM (1991)

Chapitre III

3. Applications

Les contraintes résiduelles (CR) dans les revêtements influencent des propriétés mécaniques des couches telles que la dureté et l'adhérence. En général, l'état des CR est influencé par les paramètres des processus de dépôt utilisés pour l'élaboration de tels revêtements ainsi que pour la microstructure obtenue [1].

Les CR peuvent être bénéfiques ou néfastes, selon leur type et leur distribution, par rapport aux propriétés d'utilisation des matériaux. Le niveau de CR est également un paramètre important pour optimiser le processus d'élaboration vis-à-vis des propriétés et de la microstructure et pour analyser la défaillance éventuelle du dépôt. L'analyse théorique de l'état mécanique (des CR par exemple) dans les revêtements n'est pas, actuellement, facile du fait de la complexité du processus de dépôt des revêtements et du milieu non continu entre couche et substrat. Par conséquent, les mesures expérimentales par DRX permettent d'établir une approche quantitative pour mieux comprendre le rôle et la distribution des CR. Ceci aiderait à l'optimisation des conditions de dépôt des revêtements en tenant compte des propriétés d'usage et de la microstructure. [2]

Ce chapitre est consacré à l'application de la nouvelle méthode développée des $\sin^2\psi^*$ pour analyser des gradients des CR par DRX en faible incidence, afin d'effectuer une

détermination quantitative des déformations, et calculer les CR avec les modèles élastiques. Les analyses par cette nouvelle méthode ne tiennent pas compte directement de l'influence de l'interface entre les revêtements et les substrats [3]. Pour cela nous avons choisi deux séries d'éprouvettes, une série avec revêtement de Cu déposé par PVD sur un substrat de Ni et une autre avec revêtement de Tantale déposé par CVD sur un substrat de Ti. Le premier type de revêtement est monophasé alors que le second est composé de deux phases α et β.

3.1. Les techniques de dépôt (PVD et CVD) et les CR

Les principales méthodes utilisées, par voie sèche, pour réaliser des revêtements sont les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) ou de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

3.1.1. PVD [4]

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Sur la base de la taille des espèces constituant le dépôt, les techniques des dépôts physiques peuvent être classées en trois types : atomistiques, granulaires et massifs.

Les espèces qui constituent un dépôt atomistique peuvent être des molécules, des atomes ou des ions. Ces espèces se trouvent initialement dans une source du matériau utilisé pour le dépôt qui peut être un solide, un liquide ou un gaz. Peu importe si la source est une poudre, un fil ou un barreau, c'est seulement sa composition chimique et la distribution interne des éléments qui déterminent la composition du dépôt.

On distingue différentes variantes en fonction de la technique d'évaporation de la cible.

- L'évaporation thermique (figure 3.1a) est la technique la plus simple : une résistance réfractaire chauffée par effet Joule permet d'obtenir les températures nécessaires pour obtenir une pression de vapeur saturante suffisante (voire une fusion). Un vide très poussé (10^{-5} Pa) est nécessaire pour éviter que les collisions entre les particules lors du transport entre la source et le substrat et par conséquent pour éviter une germination en phase homogène. Cependant, les vapeurs obtenues ne réagissent que partiellement avec l'oxygène ce qui ne permet pas une bonne adhérence entre le dépôt et le substrat. Afin de combler ce manque de réactivité, la réaction peut être séquentielle en réalisant dans un premier temps un revêtement par évaporation qui est, par la suite, oxydé soit en chauffant le dépôt sous atmosphère oxydante (H_2O, O_2), soit par un plasma d'oxygène.

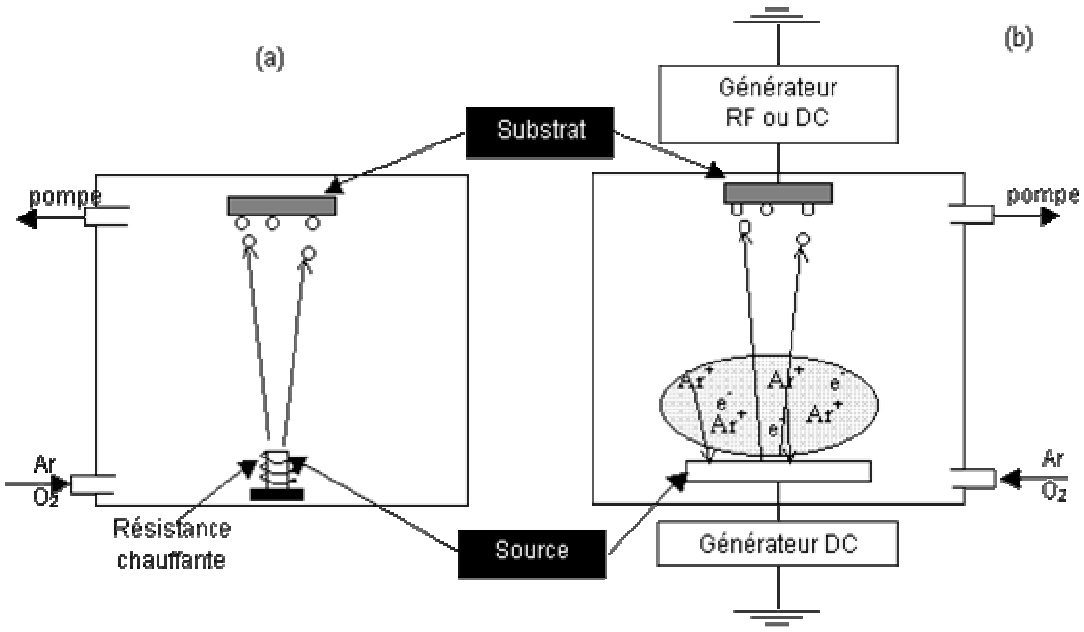


Figure 3.1 Principe de (a) l'évaporation thermique et (b) la pulvérisation cathodique

- Si la pression de vapeur saturante est trop faible, les dépôts par évaporation thermique directe d'un solide ne sont pas possibles. Une technique de pulvérisation de la surface de la source (cible) sans passer par l'état liquide est largement employée. Le bombardement ionique créé par un plasma de décharge continue ou radiofréquence d'un gaz neutre (Ar) permet d'obtenir des dépôts sans chauffer la cible, en utilisant une cible soit état solide soit en atmosphère oxydant par pulvérisation (sputtering) cathodique (figure 3.1b).

Afin d'améliorer la pulvérisation de la source, l'application d'un champ magnétique permet de confiner les électrons énergétiques du plasma aux alentours de la cible et donc de créer un nombre plus important d'ions et, de ce fait, d'augmenter la vitesse de pulvérisation (magnetron sputtering). Les espèces créées sont plus énergétiques que pour l'évaporation thermique (quelques eV contre 0,1 eV) mais peuvent être excitées par un plasma radiofréquence (ionized sputtering). Les pressions utilisées sont plus élevées (1-10 Pa) que pour l'évaporation thermique car un nombre de collisions assez important doit permettre au plasma d'être entretenu.

- Une autre technique consiste à liquéfier localement la surface de la cible à l'aide d'un faisceau électronique (Electron Beam PVD, EBPVD): Cette technique permet de vaporiser et de déposer le matériau à des vitesses très importantes (entre 500 et 1000 $nm.min^{-1}$).

3.1.2. CVD [5]

Contrairement à la PVD, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. La première utilisation industrielle (dépôts de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence) date de 1893. Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

En CVD thermique, la température nécessaire à l'activation de la réaction est souvent supérieure à la température maximale que peut admettre le substrat. Afin de réduire la température de synthèse, il faut utiliser des précurseurs plus réactifs à basses températures, ou changer de source d'énergie. L'utilisation d'un précurseur plus réactif passe par l'utilisation d'un ou plusieurs composés présentant des liaisons de faible énergie et qui se rompent à basse température. Les plus utilisés sont les organométalliques qui comportent, la

plupart du temps dans leur structure, des liaisons caractéristiques du matériau à déposer. Toutefois les dépôts par MOCVD (Metal-Organic CVD), réalisés à des températures inférieures de 200 à 500 °C par rapport à la CVD thermique, ont un coût supérieur induit par le prix élevé des précurseurs organométalliques. Si la pression de vapeur saturante est trop faible, l'introduction d'un ou plusieurs précurseurs liquides directement dans le réacteur (Pulsed Injection MOCVD), ou en atomisant les précurseurs dans un aérosol (Aerosol Assisted CVD) et/ou en polarisant le substrat (Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition ESAVD) permet de réaliser des dépôts à partir de précurseur liquide. La réaction de dépôt peut aussi être activée grâce à :

- une onde électromagnétique, laser ultraviolet ou visible, qui peut servir soit à chauffer localement le substrat, pour initier la réaction (effet photothermique) à des points chauds sur le substrat, soit à activer les réactions en phase gazeuse (effet photolytique) : Photo-Assisted CVD ou Laser CVD,

- un faisceau d'électrons ou d'ions qui apporte directement les espèces ionisées (Electron-Beam/Ion-Beam CVD EB-CVD / IB-CVD),

- une flamme dans laquelle est injecté un spray atomisé du précurseur (Flame-Assited CVD ou Combustion CVD).

La technique de CVD met en jeu de nombreux mécanismes liés à différents domaines tels que la thermodynamique, la mécanique des fluides ou la cinétique de croissance. Le processus de dépôt résulte de la succession de séquences décrites ci-après et sur la figure 3.2. Les précurseurs sont tout d’abord générés à l’état gazeux (1), et sont transportés par diffusion dans la chambre de réaction au voisinage du substrat chauffé (2). Puis, les espèces gazeuses traversent la couche limite avant d’arriver sur le substrat.

Différents mécanismes de surface interviennent alors :

- Absorption des espèces réactives sur la surface du substrat

(physisorption ou chimisorption) (3a)

- Formation d'intermédiaires dans la phase gazeuse (3b)

- Nucléation ou incorporation à un plan cristallin déjà existant, conduisant à la formation d'un film solide (5)

- Désorption des co-produits de réaction gazeux (6)

- Extraction des résidus de réaction par convection forcée ou pompage (7)

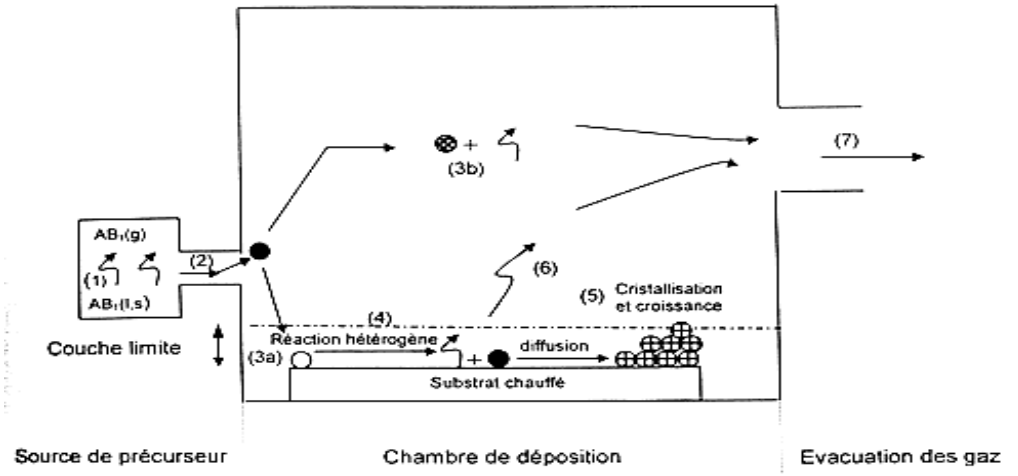


Figure 3.2 Représentation des mécanismes généraux du dépôt chimique en phase vapeur

Dans beaucoup de procédés de dépôt chimique en phase vapeur, on considère que la réaction se fait totalement en phase hétérogène, par catalyse de surface entre la couche de réactants absorbés et le substrat ou le film en cours de croissance. Dans ce cas, l'état (3b) (formation d'intermédiaires dans la phase gazeuse) est généralement absent. Enfin, l'étape la plus lente contrôle la vitesse de croissance des couches.

processus	PVD	CVD
pression	sous vide (10^{-2} à 10^{-4} torr)	dans une atmosphère contrôlée
température	basse (0°- 470°C)	haute (1600°C)
épaisseur	2-5 µm	5-10 µm
densité	haute	basse
traitement thermique	aucun	requis
résistance de couche	mieux	moyenne
surface de couche	plane	rugueuse
adhésivité	moins forte	forte
interface	régulier	non régulier
matériaux de dépôt	tous	élément céramique

Tableau 3.1 Comparaison de deux processus de dépôt

3.1.3. Les trois types de CR générées par PVD ou CVD

Le processus de dépôt de revêtements engendre des CR inhomogènes dans les revêtements et à l'interface entre revêtement et substrat [6]. Les trois ordres de CR définies dans le chapitre 1 et générées pendant le procédé PVD ou CVD peuvent être observées dans les revêtements : [7]

Type I. Macro-contrainte générée à la croissance du revêtement et de la disparité de l'expansion thermique correspondant à la variation moyenne dans le réseau cristallin entre le revêtement et le substrat, elle peut être évaluée à partir des mesures du déplacement de pic de diffraction. Ce type de contrainte est souvent non-uniforme et varie en fonction de la profondeur de pénétration. Un très fort gradient de CR peut être observé, par exemple, en surface traitée par grenaillage [8], dans un revêtement déposé par la pulvérisation thermique [9] ou dans un revêtement déposé par PVD [10].

Type II. Méso-contrainte générée par l'anisotropie de l'élasticité et de la plasticité des grains, elle provoque un déplacement de la position du pic et un élargissement du pic.

Type III. Micro-contrainte liée à la présence des dislocations et des autres défauts locaux cristallins [11], elle cause des fluctuations locales dans le réseau cristallin et affecte l'intensité et la forme (l'élargissement, par exemple) des pics de diffraction.

3.2. Choix du rayonnement et du plan cristallin de mesure

Pour analyser des CR, nous devons choisir le rayonnement X en faible incidence et la famille des plans cristallins de façon optimale. Pour chaque matériau étudié, cinq critères sont à examiner pour choisir le rayonnement à utiliser parmi les longueurs d'ondes disponibles [12] :

1 - fluorescence,

2 - position des pics,

3 - intensité des pics,

4 - largeur des pics – bruit de fond disponible de chaque coté des raies,

5 - multiplicité des plans cristallins et profondeur de pénétration.

1) Le premier critère d'élimination d'un rayonnement est lié au problème de fluorescence. Sauf exception ou emploi d'un matériau peu (ou pas) sensible à la fluorescence, un rayonnement K_α provoquant la fluorescence du matériau étudié ne sera pas retenu car le rapport signal/brut de fond est trop mauvais pour être analysé correctement. Si la fluorescence est provoquée par la raie K_β ou par le fond continu, on pourra l'atténuer de façon efficace par un filtre placé en amont ou en aval par rapport à l'échantillon à analyser.

2) Le critère le plus important dans le choix d'un couple plan de diffraction-rayonnement est l'angle 2θ du pic de diffraction. L'information obtenue par la technique conventionnelle de DRX est une moyenne sur un grand nombre de grains dans le volume irradié et le résultat ne peut être utilisé seulement qu'avec l'hypothèse d'un matériau isotrope. Dans le cas des revêtements, l'épaisseur des revêtements étudiés ne doit pas trop grande pour absorber toute la diffraction, sinon, les intensités diffractées des pics à grand angle sont toujours trop faibles pour être employées [13]. En effet, le principe même de la méthode implique qu'elle est d'autant plus sensible que l'angle de Bragg est élevé. D'autre part, l'influence de diverses erreurs diminue avec l'augmentation de l'angle 2θ.

3) L'intensité relative des raies est essentiellement fonction de la structure de la maille cristalline et de la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Elle est liée à la répartition des phases et la distribution des orientations.

4) Une détermination précise de la position des pics de diffraction nécessite une soustraction correcte du bruit de fond, bien que les différentes méthodes de localisation soient plus ou

moins sensibles à cette soustraction. Dans le cas de pics très larges (i.e. 8° de largeur à mi-hauteur de 2θ), il est possible que le pic s'étende en 2θ au-delà de la limite maximale du goniomètre. Il peut alors être préférable de choisir une raie située à un angle 2θ plus faible, pour avoir une raie moins large et disposer de bruit de fond complet des deux cotés du pic.

5) Lorsque l'échantillon est composé de gros grains, le choix d'une raie de grande multiplicité et d'un rayonnement pénétrant permet d'augmenter aisément le nombre de cristallites analysées dans chaque pic pour augmenter la statistique de comptage. Il peut alors être préférable de renoncer à une plus grande sensibilité pour favoriser la multiplicité des plans cristallins et la profondeur de pénétration.

Les cinq points considérés sont en fait à examiner simultanément et les arguments en faveur d'un paramètre ou de l'autre n'ont pas de caractère absolu mais constituent un guide général.

3.3. Dépôt mince de Cuivre sur Nickel

Le cuivre est largement utilisé depuis des années en raison de sa qualité essentielle de bon conducteur électrique. Une résistance mécanique moins élevée entraîne une facilité de mise en forme liée à un moindre coût de fabrication. La solidité du fil de cuivre et la fiabilité des contacts qu'il permet d'obtenir sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé du cuivre dans toute l'industrie de la construction électrique. D'autre part, le cuivre présente une relative bonne stabilité chimique ou électrochimique. On met cette propriété à profit pour faire des tuyaux en cuivre/avec revêtement de cuivre ou des récipients et conteneurs pour de nombreuses industries. [14]

3.3.1. Matériaux

Dans cette partie, nous avons étudié trois échantillons de Ni sur lesquels nous avons déposé un revêtement de Cu par la technique de PVD (dépôt physique en vapeur), ces échantillons

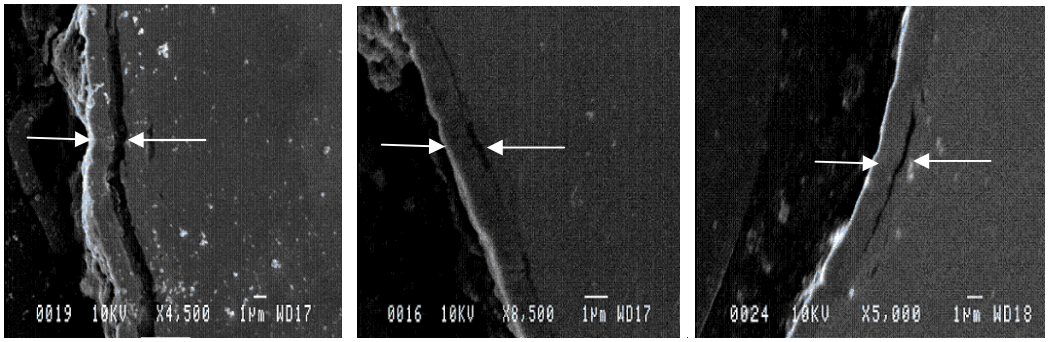
sont élaborés au sein de « State-Key Laboratory for Mechanical Behivor of Materials » à l'université normale de Xi'an en Chine. Le cuivre pur a été déposé sur le substrat par la pulvérisation cathodique magnétron sous courant continu (DC). Les conditions de pulvérisation suivantes ont été appliquées: 2,66 × 10^{-3} Pa de pression de base; 2,66 × 10^{-1} Pa de pression d'Ar avec une pureté de 99,98% ; et la puissance de pulvérisation était de 610 V × 0,49 A. Les revêtements ont été recuits à 300°C pendant 2,5 h à l'intérieur d'un tube de quartz dans lequel un vide de 1 × 10^{-3} Pa a été et qui a été ensuite rempli avec de l'Ar pur à 99.98% sous une pression de 6 × 10^{-1} Pa. Après le recuit, les revêtements ont été refroidis dans le four sous vide pour ne pas les oxyder.

échantillon	temps (min)	épaisseur (µm)	Ra (µm)	Rz (µm)	Rmax (µm)
A	30	4	0,23	0,47	0,83
B	20	1,3	1,73	2,78	4,82
C	15	1,5	2,57	2,60	5,30

Tableau 3.2 Rugosités des revêtements de Cu sur substrat Nickel

vide	pression de gaz (Ar)	distance (Substrat-cible)	tension de cible	intensité de cible
2,66×10^{-3}Pa	2,66×10^{-1}Pa	8cm	-610V	490mA

Tableau 3.3 Paramètres de dépôt de l'échantillon, couche Cu sur Nickel



A B C

Figure 3.3 Micrographies des échantillons A, B et C par MEB

Les rugosités de surface mesurées par un rugosimètre PERTHEN M4P (normes DIN-ISO AFNOR) sont montrées dans le tableau 3.2 et les paramètres du procédé de revêtement des échantillons sont regroupés dans le tableau 3.3. L'épaisseur du revêtement a été évaluée par

des observations au microscope électronique à balayage (MEB) sur coupes transverses (figure 3.3).

Les constantes d'élasticité macroscopiques du Cu utilisées pour analyser les CR sont le module d'Young E = 120GPa et le coefficient de Poisson ν = 0,33. Le facteur d'anisotropie élastique radiocristallographique A_{Rx} est de 1,79. Pour le Cuivre de structure cubique, les constantes d'élasticité radio-cristallographiques (CER), $S_1(hkl)$ et $\frac{1}{2} S_2(hkl)$ s'expriment à l'aide du modèle de Reuss [Annexe I] en fonction des constantes macroscopiques S_1 et $\frac{1}{2} S_2$ par les équations suivantes [15]:

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

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

$$\Gamma(hkl) = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \qquad \Delta = \frac{5(A_{RX} - 1)}{3 + 2A_{RX}} \qquad (3)$$

3.3.2. Analyse de la texture par DRX

Avant d'effectuer les analyses des CR dans les revêtements, la texture cristallographique a été caractérisée qualitativement à l'aide de la DRX en utilisant le rayonnement monochromatique du Cobalt $K_{\alpha 1}$. Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre quatre cercles de type Siemens D500 avec une tension de source X de 30kV et un courant de 35mA. Les acquisitions de DRX ont été effectuées avec des positions de Bragg 2θ comprises entre 50° et 89° afin d'examiner principalement les familles de plans {111} et {200}. Le pas est de 5° respectivement pour la rotation de l'angle φ (entre 0° et 360°) et l'angle ψ (entre 0° et 70°), le temps de comptage par pas est 3 secondes.

Les figures de pôles {111} et {200} de chaque échantillon sont montrées dans la figure 3.4. On a noté une faible texture de fibre avec un rapport de l'intensité (entre le maximum et le minimum) inférieur à 3. Tous les pôles analysés sur les trois échantillons étudiés (A, B et C)

sont semblables. Nous pourrons donc faire l'hypothèse que le matériau étudié peut être assimilé à un matériau non-texturé lors des analyses de contraintes.

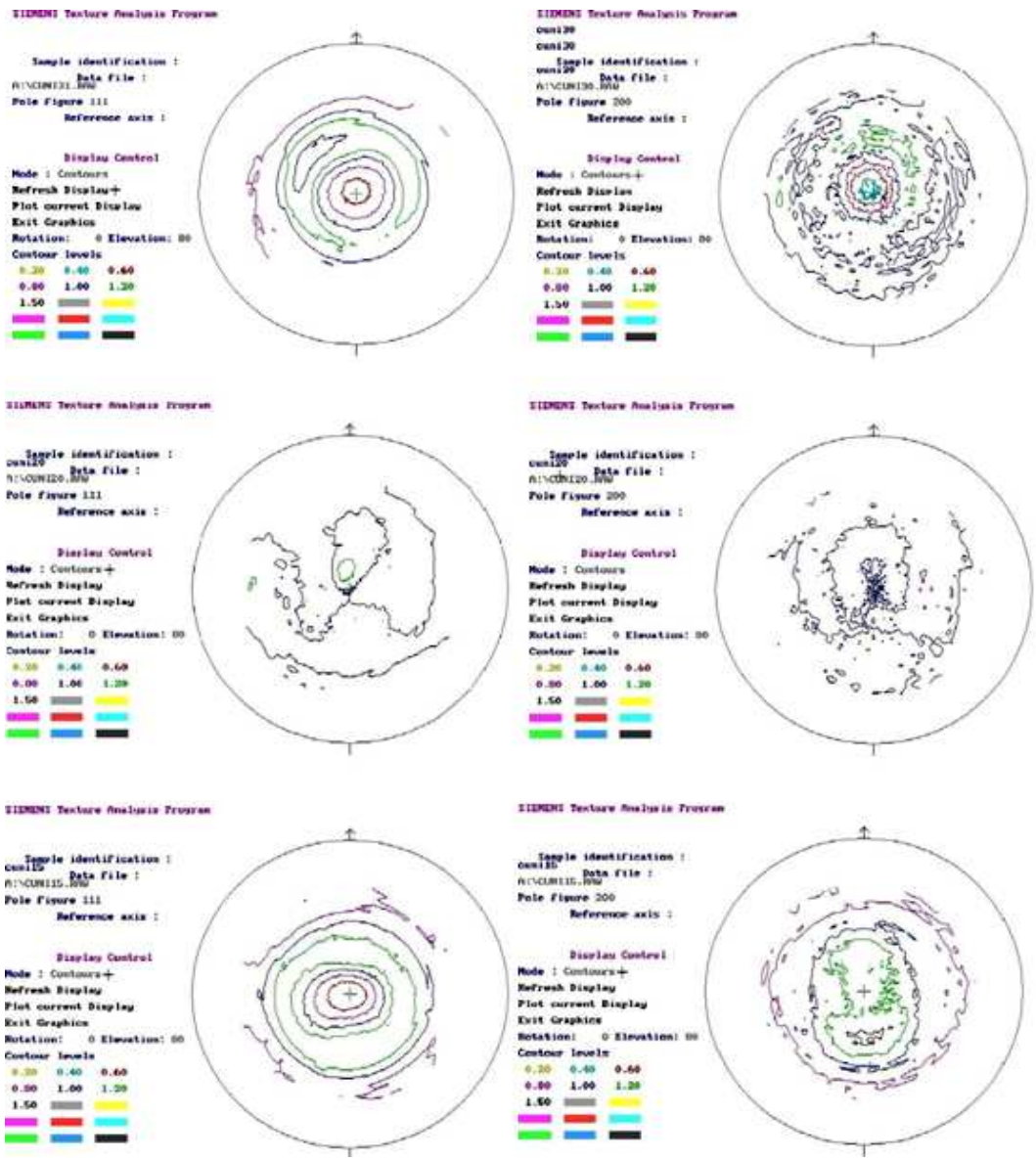


Figure 3.4 Figures de pôles, (111) à gauche et (200) à droite, des trois échantillons A, B et C

3.3.3. Conditions de DRX pour l'analyse des CR

Les mesures de déformations ont été réalisées sur un goniomètre quatre cercles de type Seifert PTS/MZ6 équipé d'un détecteur ponctuel en cristal de Germanium. Devant ce

détecteur, une fente longue de 0,4 rad de divergence a été utilisée.

Le rayonnement du Chrome a été utilisé ($\lambda_{K\alpha Cr}$ = 0,229nm) car sa longueur d'onde relativement grande permet d'éviter d'exciter la fluorescence X du matériau à étudier et d'obtenir une petite profondeur de pénétration des rayons X incidents. Un spectre typique de DRX de l'échantillon A est montré dans la figure 3.5. Les pics du substrat et les pics du revêtement de Cu sont observés du fait que l'épaisseur du revêtement n'est pas assez grande par rapport à la profondeur de pénétration (3µm pour (220) sous $CrK_{\alpha 1}$ défini en 63% en cas d'incidence normale) correspondant au rayonnement employé. Un filtre de Vanadium est utilisé en amont pour éliminer la fluorescence et le faisceau K_β. Un collimateur de 3mm de diamètre et une fente de 1,5mm sont installés à la sortie du faisceau incident pour limiter la divergence du faisceau.

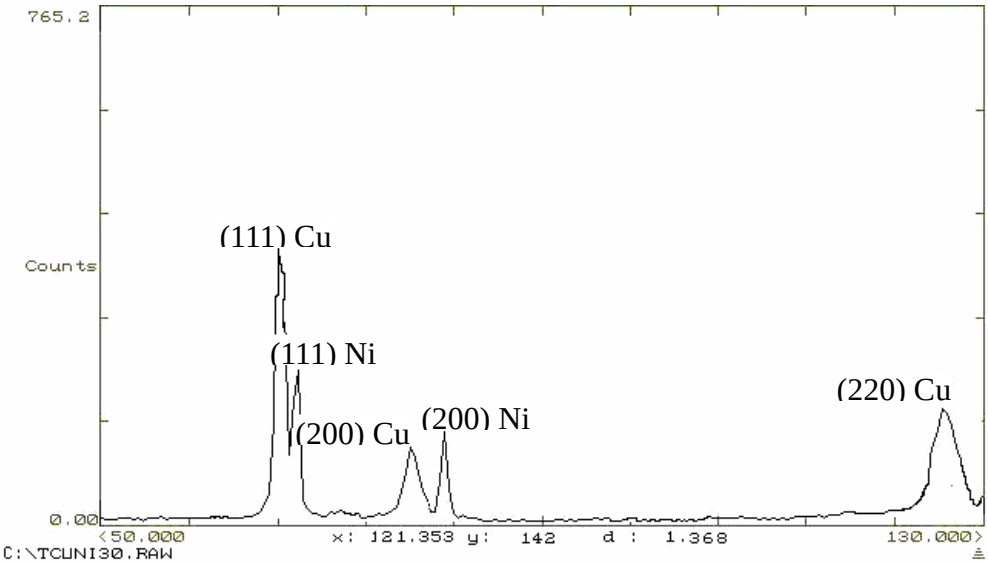


Figure 3.5 Le spectre θ/2θ de DRX sur A sous λKαCr

Un grand angle de diffraction est souhaitable afin de réduire les erreurs instrumentales et d'obtenir suffisamment de points pour bien définir la courbe ε-F_{ij}. Dans cette étude, le plan de diffraction Cu (220) a été choisi avec 2θ = 127,34° pour $CrK_{\alpha 1}$ et une intensité relative de 70%. Afin d'obtenir une résolution suffisante pour déterminer avec précision la position 2θ des pics de diffraction, on a choisi un balayage en 2θ de 123° à 131° pour faire apparaître complètement un bruit de fond suffisant de chaque coté de la raie et en utilisant un pas de

0,04° dans la plupart des cas. Le temps d'acquisition par pas augmente quand la profondeur de pénétration diminue pour garantir une meilleure définition du profil des pics de diffraction.

Le plan de diffraction Cu (200) pour l'échantillon A avec une épaisseur de 4µm est examiné avec $2\theta = 78{,}66°$ pour $CrK_{\alpha 1}$ et une intensité relative de 48%. La distribution des contraintes, aux mêmes profondeurs de pénétration que celles pour le plan (220), est déterminée par notre méthode des $\sin^2\psi^*$.

3.3.4. Paramètres de goniomètre par la méthode des $\sin^2\psi^*$

D'abord, la profondeur de pénétration maximale, liée à l'épaisseur de l'échantillon, est calculée à partir de la formule (19) du chapitre 2 (voir tableau 3.4) correspondant au cas de l'angle d'incidence normal, i.e. $\Omega = \theta$ et $\chi = \psi = 0$. Dès que les profondeurs de pénétration étudiées pour chaque échantillon sont choisies (voir les tableaux 3.5 – 3.7), selon l'inclination ψ, la direction de mesure (φ, ψ^*) et l'angle d'incidence Ω^* doivent être bien déterminées avant la mesure.

Pour l'inclination de l'échantillon ψ, il est préférable de choisir autant de directions que possible en considérant les limites physiques et géométriques du goniomètre:

- Premièrement, la vitesse de déplacement des moteurs n'étant pas infinie, il existe un temps mort minimum par pic correspondant au déplacement d'une direction à l'autre ainsi qu'aux oscillations éventuelles;

- Deuxièmement, il est nécessaire d'avoir un pic avec une hauteur nette minimale pour que le pic présente une définition statistiquement suffisante et que le logiciel puisse le localiser avec une précision raisonnable et acceptable;

- Troisièmement, notre méthode introduit une limite supplémentaire : $\Omega \leq \Omega^* \leq \theta$ (ici, Ω correspondant au cas où $\psi = 0$ pour chaque profondeur de pénétration choisie).

Théoriquement, le nombre minimum doit être égal au nombre de paramètres à déterminer mais statistiquement égal au triple du nombre de paramètres (robustesse de la régression). Ceci conduit à au moins 6 directions de mesures pour une régression linéaire. Dans notre travail, au moins 13 angles ψ sont choisies entre -63° et +63° et parfois dans un intervalle plus réduit selon les trois limites. L'intervalle de l'angle ψ, entre le minimum (=0°) et le maximum correspondant à différentes profondeurs de pénétration, est indiqué dans les tableaux 3.5 – 3.7.

numéro	formule
19	$\tau = \frac{1}{k\mu} + \frac{e}{1 - \frac{1}{\exp(-\alpha k e)}}$
5	$\varphi = \phi + \arctan\left[\frac{-\sin\psi}{\tan(\Omega^* - \theta)}\right]$
20	$\Omega^* = \Gamma(\tau, \psi, e)$
3	$\psi^* = \frac{\psi}{\lvert\psi\rvert}\arccos\left[\cos\psi\cos\psi_0^*\right]$
7	$\beta^* = 90° - \theta + \Omega^*$
9	$F_{11} = \frac{1}{2}S_2(hkl)(\sin^2\psi^*\sin^2\beta^*) + S_1(hkl)$
10	$\varepsilon_{0,\psi} = 1 - \frac{\sin\theta_{0,\psi}}{\sin\theta_0}$

Tableau 3.4 Formules déductives du chapitre 2 pour la détermination de la distribution de la contrainte résiduelle par la méthode des $\sin^2\psi^*$

Nous pouvons facilement trouver les paramètres goniométriques φ et Ω* à l'aide des formules déductives (5) et (20) respectivement du chapitre 2 (tableau 3.4). A chaque inclinaison de l'échantillon effectuée pour une mesure, l'appareil doit être réglé selon les valeurs de ces deux paramètres déjà calculés pour maintenir la profondeur de pénétration constante.

Les corrections de ψ* et β* (voir les formules dans le tableau 3.4) ont pour objet de calculer la constante d'élasticité radiographique F_{11} avec laquelle, nous pouvons lisser le nuage de points par une droite en combinant la déformation mesurée ε. La pente de la courbe de ε-F_{11} est reliée à la contrainte résiduelle dans la direction Φ.

τ (µm)	ψ (°)	ψ* (°)	Ω* (°)	φ (°)	β*
1,5	36	45,20	58,15	80,66	84,48
	0	29,43	34,24	0	60,57
1,2	62	71,66	60,92	86,88	87,25
	0	47,92	15,75	0	42,08
0,9	63	74,70	25,38	48,46	51,71
	0	54,46	9,21	0	35,54
0,6	63	76,18	13,62	36,74	39,95
	0	58,25	5,42	0	31,75
0,3	63	77,34	5,98	29,40	32,31
	0	61,12	2,55	0	28,88

Tableau 3.5 Les paramètres pour l'échantillon A avec l'épaisseur de 4µm (τ_{max}=1,593µm)

τ (µm)	ψ (°)	ψ* (°)	Ω* (°)	φ (°)	β*
0,5	63	74,95	23,08	46,12	49,41
	0	55,12	8,55	0	34,88
0,4	63	76,55	11,04	34,23	37,37
	0	59,17	4,50	0	30,83
0,3	63	77,25	6,52	29,91	32,85
	0	60,91	2,76	0	29,09
0,2	63	77,69	3,87	27,41	30,20
	0	61,98	1,69	0	28,02

Tableau 3.6 Les paramètres pour l'échantillon B avec l'épaisseur de 1,3 (τ_{max}=0,606µm)

τ (µm)	ψ (°)	ψ* (°)	Ω* (°)	φ (°)	β*
0,6	63	73,58	37,18	60,78	63,51
	0	51,50	12,17	0	38,50
0,5	63	75,81	16,26	39,32	42,59
	0	57,31	6,36	0	32,69
0,4	63	76,74	9,75	32,99	36,08
	0	59,66	4,01	0	30,34
0,3	63	77,29	6,23	29,64	32,56
	0	61,01	2,66	0	28,99
0,2	63	77,69	3,85	27,39	30,18
	0	61,99	1,68	0	28,01

Tableau 3.7 Les paramètres pour l'échantillon C avec l'épaisseur de 1,5µm (τ_{max}=0,691µm)

3.3.5. Conditions expérimentales pour la méthode des multi-réflexions

D'autre part, nous avons appliqué la méthode des mutli-réflexions pour comparer les résultats obtenus avec ceux de la méthode des $\sin^2\psi$*. Dans ce cas, cinq familles et trois familles de plans sont examinées avec $FeK_{\alpha 1}$ et avec $CrK_{\alpha 1}$ (figure 3.6 et tableau 3.8) en prenant des précautions pour disposer de suffisamment points de mesures et d'une intensité de diffraction suffisamment intense. La mesure est réalisée sur le même goniomètre de type Seifert PTS/MZ6. Les même profondeurs de pénétration sont étudiées, par exemple, pour l'échantillon A, les cinq profondeurs de 1,5µm, 1,2µm, 0,9µm, 0,6µm et 0,3µm, choisies selon l'épaisseur de l'échantillon par notre méthode des $\sin^2\psi$*. Avec les profondeurs de pénétration choisies, nous pouvons facilement calculer les angles d'incidence correspondants. Dans le tableau 3.8, une profondeur de 1,5µm est indiquée comme exemple. Par cette méthode, le choix de l'angle ψ dépend seulement de l'angle d'incidence et du plan diffractant ($\psi = \theta - \Omega$). Il est possible que cet angle s'étende au-delà de la limite maximale du goniomètre selon le mode ω (indiqué dans le chapitre 1.5), différent dans le mode combiné utilisé par notre nouvelle méthode.

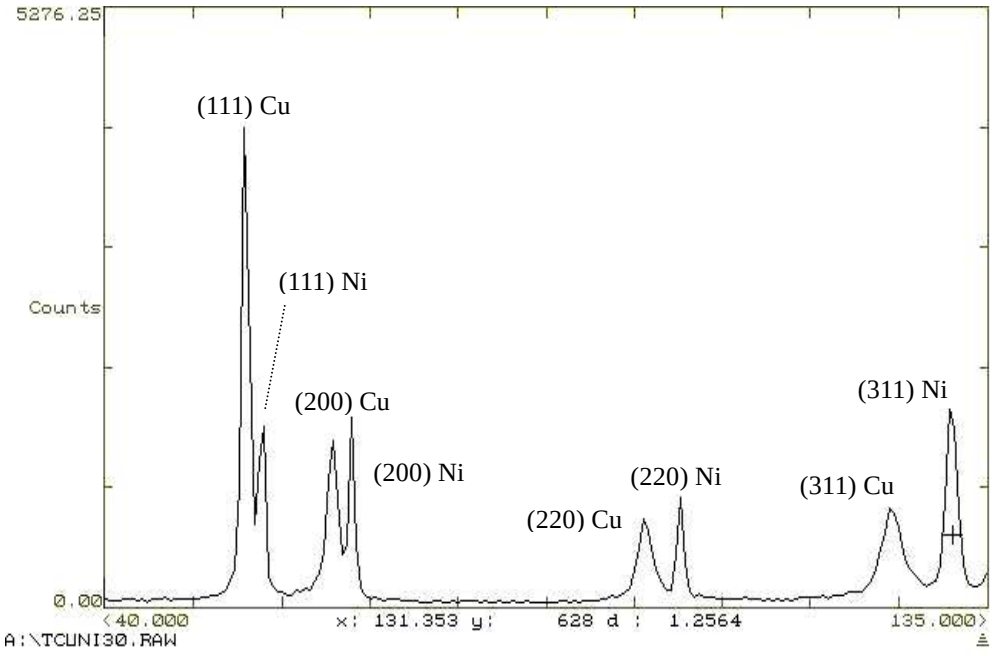


Figure 3.6 Le spectre θ/2θ de DRX sur A sous $\lambda_{K\alpha}Fe$

rayons X	plan	2θ (°)	intensité relative	ψ (°)	
$FeK_{\alpha1}$	{111}	55,31	100	-6,59	τ = 1,5µm Ω = 34,24°
	{200}	64,81	46	-1,84	
	{220}	98,56	33	15,04	
	{311}	125,43	67	28,48	
	{222}	136,33	27	33,93	
$CrK_{\alpha1}$	{111}	66,58	100	-0,95	
	{200}	78,66	48	5,09	
	{220}	127,34	70	29,43	

Tableau 3.8 Plans examinées par la méthode des multi-réflexions pour l'échantillon A

3.3.6. Synthèses des études et discussions

plan (220) avec 2θ = 127,34°						
échantillon A *e*=4µm	τ (µm)	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
	Ω	2,55°	5,42°	9,21°	15,75°	34,24°
	σ_1(MPa) $\sin^2\psi$*	-600±60	-325±30	-175±15	-80±10	-70±5
	σ_2(MPa) multi réflexions	-585±45	-295±35	-150±20	-75±10	-60±10
échantillon B *e*=1,3µm	τ (µm)	0,2	0,3	0,4	0,5	
	Ω	1,69°	2,76°	4.5°	8,55°	
	σ_1(MPa) $\sin^2\psi$*	+670±85	+475±65	+335±35	+160±10	
	σ_2(MPa) multi réflexions	+635±50	+440±40	+325±30	+145±15	
échantillon C *e*=1,5µm	τ (µm)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
	Ω	1,68°	2,66°	4,01°	6,36°	12,17°
	σ_1(MPa) $\sin^2\psi$*	+330±35	+185±30	+180±20	+105±15	+45±10
	σ_2(MPa) multi réflexions	+215±30	+175±25	+165±15	+95±10	+35±10
plan (200) avec 2θ = 78,66°						
échantillon A *e*=4µm	τ (µm)	0,3	0,6	0,9	1,2	1,35
	Ω	2,53°	5,35°	9,11°	15,96°	23,64°
	σ_1(MPa) $\sin^2\psi$*	-500±30	-285±20	-120±15	-95±5	-85±10

Tableau 3.9 CR déterminées par deux méthodes (σ_1 – $\sin^2\psi$*, σ_2 – multi réflexions) dans les revêtements de Cu sur substrat de Ni

Le tableau 3.9 regroupe les valeurs des CR déterminées par la méthode des $\sin^2\psi$* et par la méthode des multi-réflexions en fonction de la profondeur de pénétration. Les CR

déterminées par les deux méthodes sont assez proches et tout à fait comparables pour chaque profondeur de pénétration et les erreurs associées restent également comparables selon les résultats des deux méthodes. Notre méthode développée parait tout à fait convenable à utiliser pour l'analyse des gradients de CR dans un revêtement. Toutefois, on notera que les niveaux de CR déterminées par la méthode des multi-réflexions sont légèrement inférieurs à ceux obtenus par notre méthode. Les résultats obtenus sur le plan (220) et le plan (200) pour l'échantillon A ne sont pas identiques à chaque profondeur. L'écart est moins important quand la profondeur analysée se trouve proche de l'interface entre revêtement et substrat.

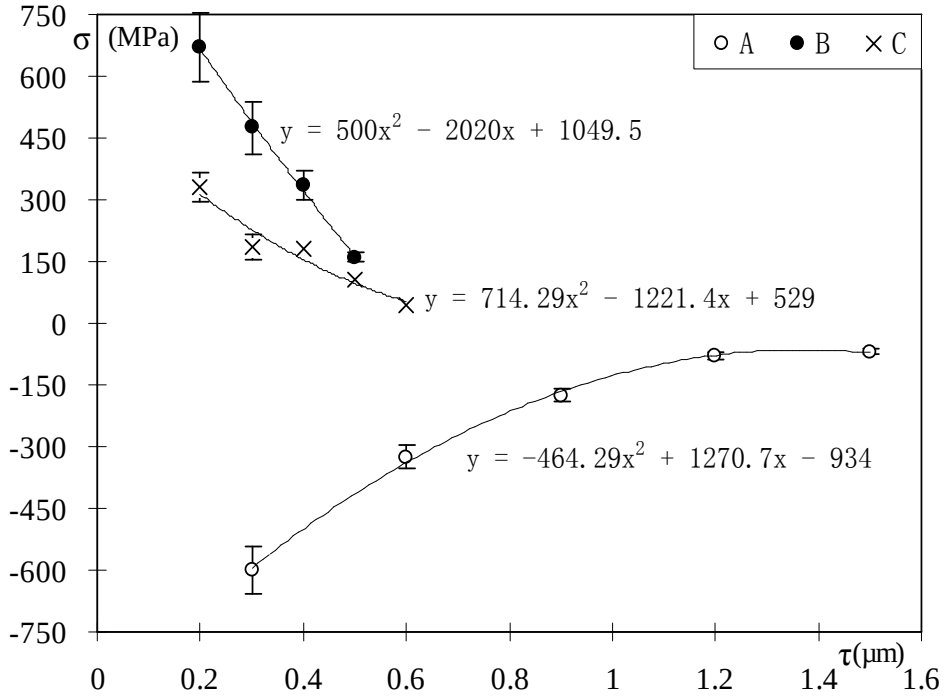


Figure 3.7 Les CR en fonction de τ pour un revêtement de Cu sur substrat Ni (A – épaisseur de 4μm, B – épaisseur de 1,3μm, C – épaisseur de 1,5μm)

échantillons	*e*-épaisseur (μm)	τ_{max1} (μm) (en essaie)	τ_{max1} (μm) (en théorie)	$(\tau_{max1}- e)/e$
A	4	1,5	1,593	37,5%
B	1,3	0,5	0,606	38,5%
C	1,5	0,6	0,691	40%

Tableau 3.10 Les maximales profondeurs de pénétration et les épaisseurs

La figure 3.7 montre que les CR dans le revêtement sont soit de traction soit de compression selon les conditions d'élaboration. L'état de compression correspond au temps de dépôt le plus long et au revêtement le plus épais (échantillon A). Ceci est peut être lié à la microstructure issue de la différente vitesse de dépôt, et par ailleurs la densité de revêtement devient de plus en plus grande en fonction du temps de dépôt [16]. Avec des temps de dépôt plus courts et des couches plus fines (échantillons B et C), les CR sont de traction. Ces contraintes peuvent affecter la résistance à la corrosion du composant et l'adhérence du revêtement au substrat. [17] La présence de la traction et la diminution de celle-ci dans les revêtements peut être liée à l'incapacité de la structure à relaxer des déformations autour des défauts locaux [18].

Pour les trois échantillons étudiés, on a remarqué qu'en fonction de la profondeur de pénétration, la CR devient de plus en plus faible, c'est-à-dire qu'il y a une diminution des contraintes en plus grande profondeur mais les profondeurs étudiées restent, ici, faibles comparées à l'épaisseur du dépôt (voir tableau 3.10). Par exemple, pour échantillon A avec une épaisseur de 4µm, mais une profondeur de pénétration la plus grande que l'on ait étudiée (1,5µm). Par la méthode des $\sin^2\psi^*$, nous pouvons analyser les informations proches de la surface du revêtement, donc plus éloignée de l'interface.

La figure 3.8 montre les gradients de CR évaluées à partir de la distribution des CR obtenues expérimentalement par la méthode des $\sin^2\psi^*$ à chaque profondeur de pénétration pour les trois échantillons. Le gradient est calculé à partir de la dérivation du polynôme que l'on a ajouté pour tracer l'évolution des CR en fonction de la profondeur de pénétration (figure 3.7). Vers l'extrême surface, le gradient est plus fort qu'en profondeur pour les trois échantillons, c'est-à-dire que la vitesse de changement de la CR est plus rapide, proche de la surface qu'en profondeur. Sur l'échantillon A, le gradient est positif quand la profondeur de pénétration est inférieure à 1,4µm. De la surface du revêtement à cette profondeur, les CR de compression deviennent de plus en plus faibles; par contre, le gradient négatif, à partir du

moment où la profondeur est supérieure à 1,4µm, illustre une croissance de CR de compression. Sur les deux autres échantillons B et C, les CR de traction décroissent en fonction de la profondeur de pénétration, associée aux gradients négatifs. Le gradient est plus fort pour l'échantillon B où le changement de CR est le plus abrupt dans cet échantillon.

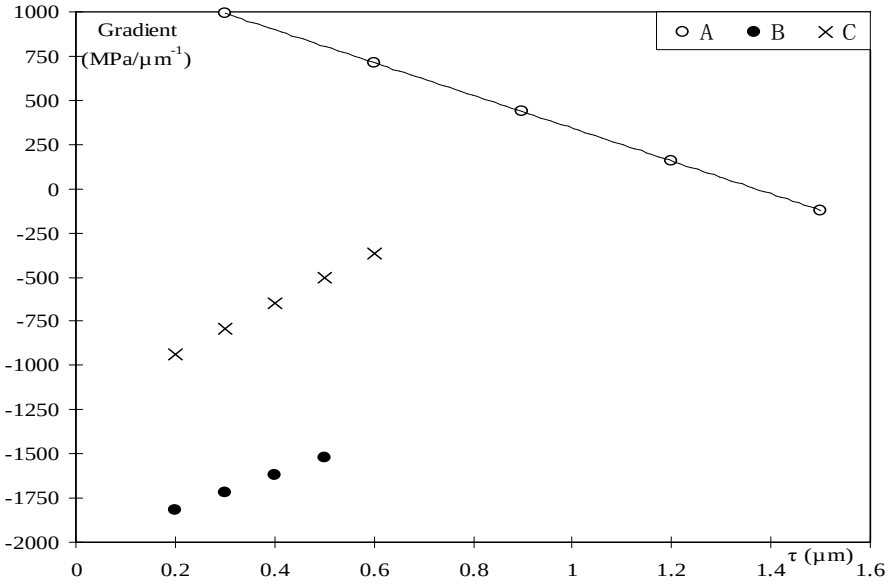


Figure 3.8 Les gradients de CR en fonction de τ pour un revêtement de Cu sur substrat Ni (A – épaisseur de 4µm, B – épaisseur de 1,3µm, C – épaisseur de 1,5µm)

Le tableau 3.11 montre la valeur de A_{Rx} dans les trois différents cas: le cas d'un matériau isotrope (A_{Rx} = 1) ; le cas d'un monocristal (A_{Rx} = 3,2 selon l'équation 4) et le cas d'un matériau quasi isotrope (macroscopiquement). Pour le Cuivre de structure cubique, A_{Rx} en fonction des constants élastiques du monocristal dépend du modèle utilisé, ici en modèle de Reuss [Annexe I]:

$$A_{Rx} = 2\frac{S_{11} - S_{22}}{S_{44}} \tag{4}$$

Les importantes variations de F_{11} sont liées à la variation de A_{Rx}, de 1 à 3,2, cette variation est très grande par rapport aux autres matériaux, par exemple, pour TiN, A_{mono} = 0,86 et pour l'acier, A_{mono} = 2,4. Les différences de F_{11} et des CR déterminées dans les trois cas pour le plan (200) sont plus marquées avec la variation des angles ψ que pour les plans

(220), c'est-à-dire que l'hypothèse de l'isotropie engendre une erreur moins importante pour le plan (220). A partir des déformations mesurées pour les plans (220), les CR déterminées dans les trois cas (trois différentes A_{Rx}) ne sont pas identiques.

plan	Ω / τ	ψ (°)	$F_{11}(10^{-6}MPa^{-1})$		
			A_{Rx}=1	A_{Rx}=1,79	A_{Rx}=3,27
220	15,75° 1,2µm	62	7,213	6,648	6,094
		32	1,118	1,103	1,087
		0	-0,008	0,078	0,162
		σ (MPa)	-70	-80	-85
220	9,21° 0,9µm	63	3,602	3,363	3,128
		32	0,363	0,416	0,467
		0	-0,271	-0,161	-0,054
		σ (MPa)	-160	-175	-195
200	15,96° 1,2µm	48	4,120	5,264	6,388
		24	0,113	-0,187	-0,481
		0	-1,281	-2,083	-2,870
		σ (MPa)	-95	-70	-55
200	9,11° 0,9µm	63	6,349	8,296	10,209
		32	1,235	1,340	1,443
		0	-0,652	-1,229	-1,795
		σ (MPa)	-120	-90	-70

Tableau 3.11 Les constantes d'élasticité radiocristallographique F_{11} liées à la contrainte résiduelle σ_{11} correspondant aux cas isotrope, quasi-isotrope et anisotrope respectivement pour le modèle Reuss pour l'échantillon A (épaisseur de 4µm) du revêtement Cu avec la profondeur de pénétration de 1,2µm et de 0,9µm

3.4. Dépôt mince de Tantale sur Titane

Le tantale présente de nombreuses propriétés intéressantes mais son coût important limite considérablement son application. En effet, l'énergie requise pour extraire le tantale du minerai est très importante, de plus les réserves naturelles de tantale sont rares. Des études de marché ont cependant montré qu'à long terme, l'utilisation du tantale aurait un intérêt pour sa longue durée de vie et pour ses faibles coûts de maintenance. Son utilisation sous forme massive a plusieurs inconvénients notamment le coût mais aussi des propriétés

mécaniques souvent très faibles. Par contre, le tantale peut être utilisé sous forme de dépôt ou de revêtement. Le tantale est utilisé, par exemple, dans la fabrication des électrodes comme des barrières anti-corrosion. La résistance chimique du tantale est nettement supérieure à celles des métaux réfractaires. La résistance exceptionnelle du tantale à la corrosion est une conséquence de sa propriété superficielle très spécifique. En effet, l'oxyde protecteur Ta_2O_5 qui se forme spontanément lors de l'oxydation du métal possède des propriétés très singulières comparées à celles des autres oxydes de métaux réfractaires. Pour protéger le métal, la couche d'oxyde doit avoir des liaisons fortes avec le métal, être dépourvue de défauts, et être fine afin de limiter les CR qui peuvent endommager son efficacité. Le métal recouvert d'une telle couche devient noble et ses performances peuvent être comparées à ceux du platine et de l'or dans un environnement agressif. [19] En bref, les revêtements de Ta sont largement répandus comme protecteur sur des outils d'acier et de métal dur en cas de protection de corrosion et d'amélioration de la résistante mécanique en raison de sa longue vie et de ses bas coûts de maintenance. [20]

3.4.1. Préparation des échantillons

Nous avons utilisé trois échantillons avec différentes épaisseurs de Tantale déposé sur des substrats de Titane (TA53 – 0,55µm ; TA54 – 2,55µm; TA55 – 1,16µm) par la technique de C.V.D [21].

Les revêtements de tantale des trois échantillons sont analysées par la spectroscopie à décharge luminescente (SDL) avec un appareil LEICO GDS 750A pour déterminer l'existence et la distribution des différents éléments présents dans les revêtements (figure 3.9 – figure 3.11).

Selon les spectres de DRX obtenus (figure 3.12), on observe que les 3 échantillons sont tous bi-phasés. Les structures cristallines de chaque phase sont décrites dans le tableau 3.12.

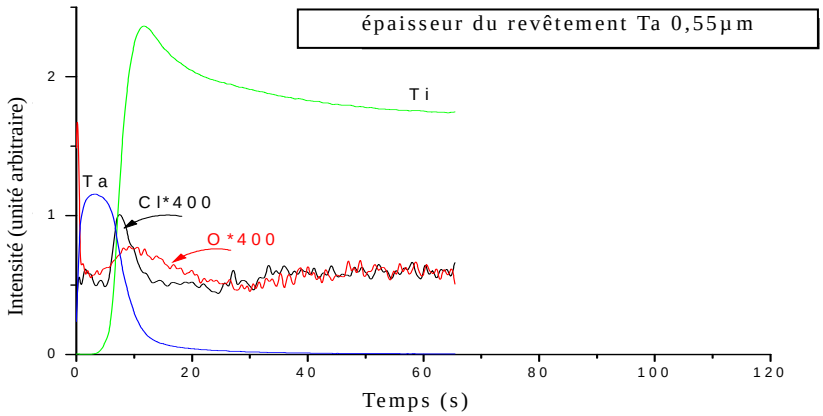


Figure 3.9 Composition de l'échantillon Ta53 (Ta, Ti, C, O)

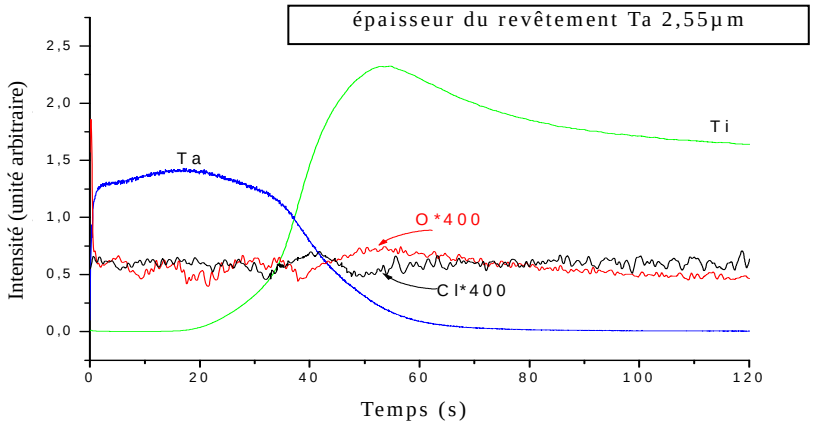


Figure 3.10 Composition de l'échantillon Ta54 (Ta, Ti, C, O)

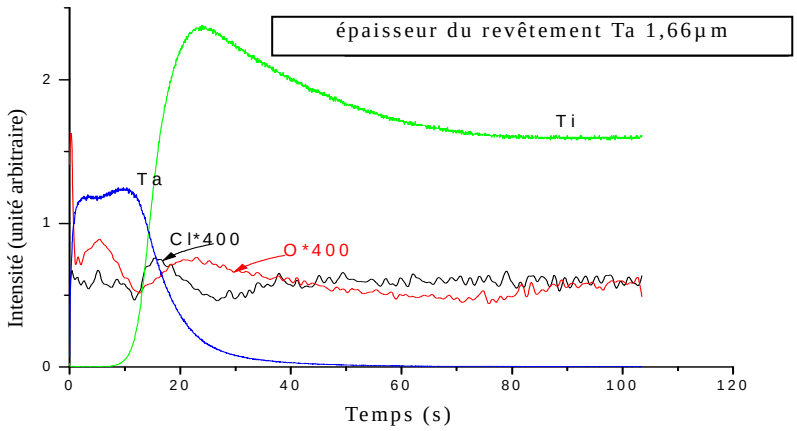


Figure 3.11 Composition de l'échantillon Ta55 (Ta, Ti, C, O)

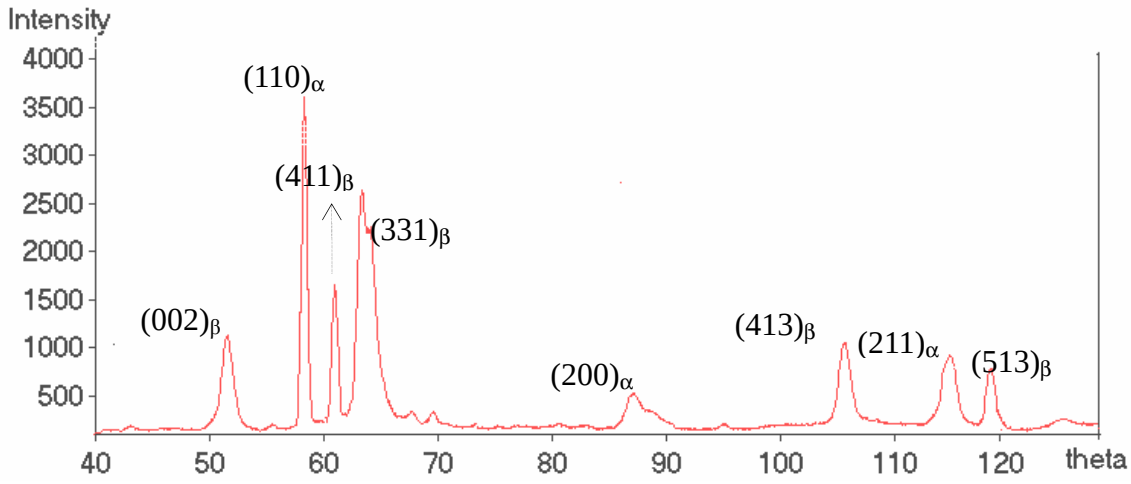


Figure 3.12 Exemple de spectre de DRX sur l'échantillon TA54 avec $\lambda_{K\alpha}$Cr

	Taα	Taβ
Structure cristalline	Cubique centrée	Quadratique
Paramètre de maille	a=b=c=3,3058Å	a=b=5,313Å c=10,194Å
Nombre d'atomes par maille	2	30
Densité volumique /g.cm-3	16,634	16,326
Groupe d'espace	1m3m	P42/mm

Tableau 3.12 Caractéristiques cristallographiques du tantale

Les modules d'élasticité macroscopiques des échantillons utilisés pour analyser les CR sont le module d'Young (E = 185,7GPa) et le coefficient de Poisson (ν = 0,34). Du fait de la méconnaissance de l'anisotropie élastique des deux phases de tantale en question, on suppose que le facteur d'anisotropie élastique A_{Rx}=1 pour les deux phases et que les modules d'élasticité des deux phases sont identiques. La valeur est proche de celle du cas d'un matériau monocristallin, par exemple, A_{Rx} = 1,56 pour la phase α. Donc les résultats obtenus sont fiables avec cette hypothèse. [22, 23]

3.4.2. Analyse de la texture par DRX

Avant la détermination des CR, nous avons étudié la texture du revêtement sur un diffractomètre quatre cercles de type Siemens D500 sous 30kV et 35mA avec le rayonnement monochromatique de cobalt $K_{\alpha 1}$. Les mesures ont été effectuées sur une gamme étroite de 2θ, typiquement entre 50° et 89°. Le pas est de 5° pour la rotation de l'angle φ (entre 0° et 360°) et de 3° pour l'angle ψ (entre 0° et 70°), le temps de comptage

par pas est de 3 secondes. Les figures de pôle {200} ont été déterminées pour la phase α de l'échantillon Ta53 et l'échantillon Ta55, et la figure de pôle {220} pour la phase α de l'échantillon Ta54 et la figure de pôle {002} pour la phase β des trois échantillons (figure 3.13 – figure 3.15). Il existe une faible texture qui peut être négligée lors des calculs de contraintes. Pour les trois échantillons, le rapport d'intensité de diffraction entre le maximum et le minimum est inférieur à 2.

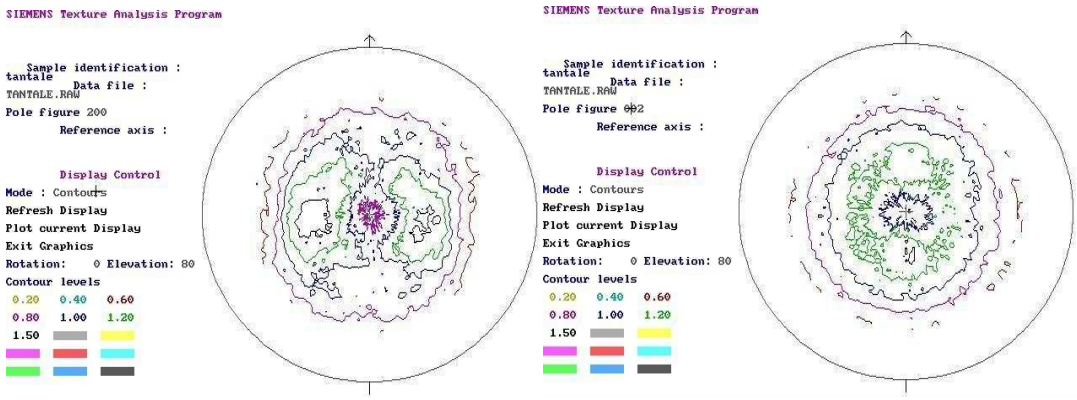


Figure 3.13 Les figures de pôles (200) dans α et (002) dans β pour Ta53

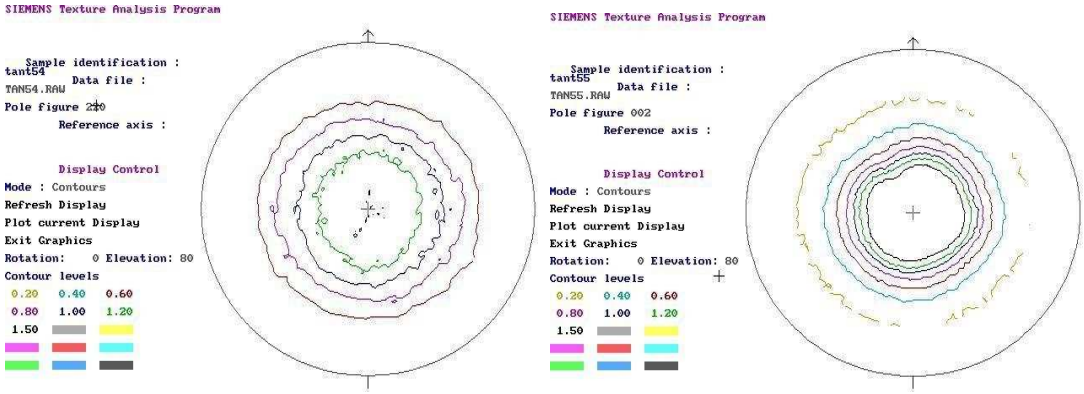


Figure 3.14 Les figures de pôles (220) dans α et (002) dans β pour Ta54

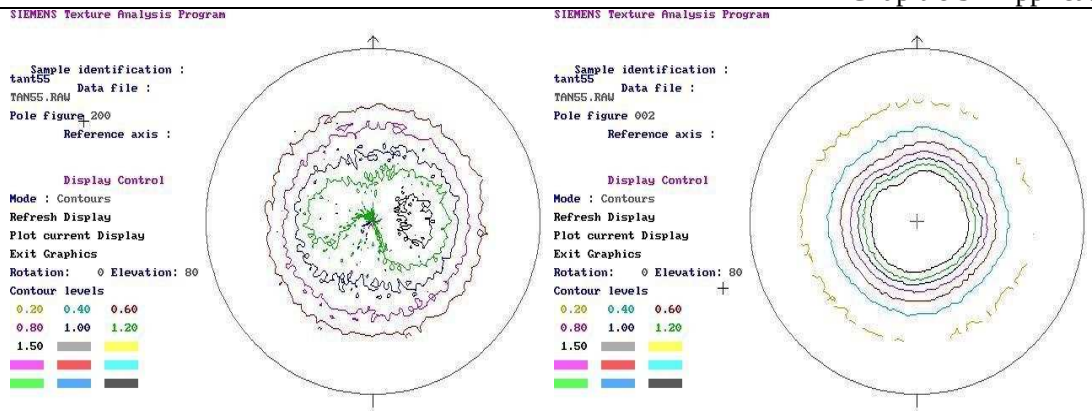


Figure 3.15 Les figures de pôles (200) dans α et (002) dans β pour Ta55

3.4.3. Conditions de diffraction pour l'analyse des CR

Un diffractomètre à quatre-cercles de type Seifert PTS/MZ6 est utilisé pour déterminer les CR en faible incidence. Une fente longue de divergence 0,4 rad est utilisée devant le détecteur ponctuel en cristal de Ge pour minimiser la défocalisation dans le cas d'une faible incidence. Un collimateur d'1mm de diamètre est installé à la sortie du faisceau incident.

Phase alpha α						Phase beta β		
(211) 2θ = 115,998° (200) 2θ = 87,671°						(513) 2θ = 119,398° (413) 2θ = 105,317°		
TA53	plan	direction	τ	0,1	0,14	0,18	0,2	
	(211)	Φ = 0°	Ω	4,71°	7,54°	12,66°	17,86°	
	(513)	Φ = 0°	Ω	4,72°	7,57°	12,70°	17,92°	
TA54	plan	direction	τ	0,1	0,16	0,28	0,36	0,46
	(211)	Φ=0°/90°	Ω	4,56°	7,69°	15,12°	21,31°	32,15°
	(200)	Φ=0°/90°	τ	0,28		Ω	15,24°	
	(513)	Φ = 0°	Ω	4,57°	7,72°	15,17°	21,37°	32,06°
	(413)	Φ = 0°	Ω	4,54°	7,65°	15,04°	21,33°	32,99°
TA55	plan	direction	τ	0,1	0,15	0,25	0,31	
	(211)	Φ = 0°	Ω	4,56°	7,18°	14,04°	24,15°	
	(513)	Φ = 0°	Ω	4,57°	7,20°	14,09°	24,19°	
	(413)	Φ=0°/90°	τ		0,16		0,25	
			Ω		7,69°		13,96°	

Tableau 3.13 Conditions de diffraction pour les phases α et β du tantale par la méthode des $\sin^2\psi$*

Le rayonnement du Chrome a été utilisé ($\lambda K_\alpha Cr$ = 0,229nm) pour sa longueur d'onde relativement grande. Puis, nous avons réalisé des spectres $\theta/2\theta$ (un exemple pour échantillon Ta54 est indiquée dans la figure3.12) pour choisir les plans de diffraction (voir tableau 3.13) d'après les critères discutés au début de ce chapitre. Les deux plans supplémentaires (200) dans la phase α et (413) dans la phase β sont choisis pour vérifier l'anisotropie élastique du matériau. Les plans choisis donnent une raie qui se trouve à un 2θ au voisinage de 100° pour diminuer l'influence de diverses erreurs, notamment les défauts d'alignement du goniomètre, les problèmes de défocalisation, les déformations du pic aux grandes valeurs de ψ.

Afin d'obtenir une résolution suffisante pour déterminer avec précision la position 2θ des pics de diffraction, pour chaque plan, un balayage d'environ ±4° de chaque coté de 2θ est exécuté pour avoir un bruit de fond complet et bien déterminé. Un pas de 0,04° est pour la plupart des cas et le temps d'acquisition par pas varie selon la profondeur de pénétration.

3.4.4. Paramètres du goniomètre par la méthode des $\sin^2\psi$*

En utilisant les formules indiquées dans le tableau 3.14, nous avons obtenu les paramètres de la méthode des $\sin^2\psi$* dans les tableaux 3.15 – 3.17.

Les angles ψ, choisis avec les trois limites indiquées dans le paragraphe 3.3.4, varient en général de -63° à +63°. En même temps l'écart de la variation de l'angle ψ diminue quand la profondeur de pénétration choisie est proche de l'interface du revêtement et du substrat. Pour une mesure, 11 angles de ψ sont choisis. Le pas d'acquisition du détecteur est de 0,04°. Le temps d'acquisition par pas augmente quand la profondeur de pénétration diminue. Par exemple, le temps d'acquisition est de 15s par pas avec une profondeur de 0,1µm et de 7s par pas avec une profondeur de 0,20µm.

numérotée	formule
19	$\tau = \frac{1}{k\mu} + \frac{e}{1 - \frac{1}{\exp(-\alpha k e)}}$
5	$\varphi = \phi + \arctan\left[\frac{-\sin\psi}{\tan(\Omega^* - \theta)}\right]$
20	$\Omega^* = \Gamma(\tau, \psi, e)$
3	$\psi^* = \frac{\psi}{\lvert\psi\rvert}\arccos\left[\cos\psi\cos\psi_0^*\right]$
7	$\beta^* = 90° - \theta + \Omega^*$
9	$F_{11} = \frac{1}{2}S_2(hkl)(\sin^2\psi^*\sin^2\beta^*) + S_1(hkl)$
10	$\varepsilon = 1 - \frac{\sin\theta}{\sin\theta_0}$

Tableau 3.14 Les formules déductives dans le chapitre 2 pour la détermination de la distribution de la contrainte résiduelle par la méthode des $\sin^2\psi^*$

phase	τ (µm)	ψ (°)	ψ* (°)	Ω* (°)	φ (°)	β*
α (211)	0,2	56	64,69	51,79	82,52	83,79
		0	40,14	17,86	0	49,86
	0,18	63	71,39	42,48	72,69	74,48
		0	45,34	12,66	0	44,66
	0,14	63	73,20	19,96	48,72	51,97
		0	50,46	7,54	0	39,54
	0,1	63	74,25	11,52	40,24	43,52
		0	53,29	4,71	0	36,71
β (513)	0,2	57	66,04	55,11	84,54	85,42
		0	41,78	17,92	0	48,22
	0,18	63	71,96	41,91	70,19	72,21
		0	47,00	12,70	0	43,00
	0,14	63	73,82	20,02	47,05	50,32
		0	52,13	7,57	0	37,87
	0,1	63	74,90	11,56	38,60	41,86
		0	54,98	4,72	0	35,02

Tableau 3.15 Les paramètres pour l'échantillon Ta53 avec l'épaisseur de 0,55 (τ_{max}=0,232µm) par la méthode des $\sin^2\psi^*$

phase	τ (µm)	ψ (°)	ψ* (°)	Ω* (°)	φ (°)	β*
α (211)	0,46	35	42,51	54,82	84,47	86,82
		0	25,85	32,15	0	64,15
	0,36	51	59,69	54,25	85,18	86,25
		0	36,69	21,31	0	53,31
	0,28	61	69,19	56,21	87,96	88,21
		0	42,88	15,12	0	47,12
	0,16	63	73,14	20,38	49,15	52,39
		0	50,30	7,69	0	39,70
	0,1	63	74,31	11,21	39,93	43,21
		0	53,44	4,56	0	36,56
β (513)	0,46	36	44,22	53,58	79,66	83,88
		0	27,64	32,06	0	62,36
	0,36	52	61,12	59,34	89,55	89,64
		0	38,33	21,37	0	51,67
	0,28	61	69,78	51,30	80,42	81,60
		0	44,53	15,17	0	45,47
	0,16	63	73,76	20,44	47,47	50,74
		0	51,98	7,72	0	38,02
	0,1	63	74,96	11,25	38,29	41,55
		0	55,13	4,57	0	34,87

Tableau 3.16 Les paramètres pour l'échantillon Ta54 avec l'épaisseur de 2,55µm (τ_{max}=0,546µm) par la méthode des $\sin^2\psi$*

phase	τ (µm)	ψ (°)	ψ* (°)	Ω* (°)	φ (°)	β*
α (211)	0,33	47	55,50	57,64	89,51	89,64
		0	33,84	24,15	0	56,16
	0,25	62	69,57	43,89	73,97	75,89
		0	43,96	14,04	0	46,04
	0,15	63	73,33	18,76	47,49	50,76
		0	50,82	7,18	0	39,18
	0,1	63	74,31	11,21	39,93	43,21
		0	53,44	4,56	0	36,56
β (513)	0,33	47	56,28	51,84	79,31	82,14
		0	35,51	24,19	0	54,49
	0,25	63	71,48	53,80	83,39	84,10
		0	45,61	14,09	0	44,39
	0,15	63	73,95	18,82	45,83	49,12
		0	52,49	7,20	0	37,51
	0,1	63	74,95	11,25	38,30	41,55
		0	55,13	4,57	0	34,87

Tableau 3.17 Les paramètres pour l'échantillon Ta55 avec l'épaisseur de 1,16µm (τ_{max}=0,397µm) par la méthode des $\sin^2\psi$*

3.4.5. Conditions expérimentales par la η-méthode

Une autre méthode, la η-méthode, a été aussi appliquée sur les trois échantillons avec le même rayonnement $CrK_{\alpha 1}$et sur le même goniomètre de type Seifert PTS/MZ6. Les familles des plans (211) pour phase α et (513) pour phase β sont examinés à la même profondeur de pénétration que celles par la méthode des $\sin^2\psi$*. En général, la η-méthode est facilement utilisée sur un appareil 5-circle, donc avec le type de 4-circle Seifert PTS/MZ6 nous avons choisi deux cas particuliers, i.e. η = 0° et η = 90° correspondant au mode-ω et au mode-χ respectivement. Selon les profondeurs de pénétration choisies par la méthode des $\sin^2\psi$*, nous pouvons calculer l'angle ψ correspondant aux deux angles η en inversant la formule dessous:

$$\tau_\eta = \frac{\sin^2\theta - \sin^2\psi + \cos^2\theta\sin^2\psi\sin^2\eta}{2\mu\sin\theta\cos\psi} \tag{5}$$

Mais dans les deux cas, l'angle d'incidence n'est pas identique et varie quand l'angle η change. Quand η = 0°, l'angle d'incidence Ω = θ - ψ et quand η = 90°, l'angle Ω = θ. Par exemple, le plan (200) dans la phase α pour l'échantillon Ta54 est mesuré dans deux directions à la profondeur de 0,28μm. Dans le cas de η = 0°, ψ = 28,61° et Ω = θ – ψ = (87,671/2)-28,61 = 15,23°, dans le cas de η = 90°, ψ = 53.52° et Ω = θ = 43,84°. Les tableaux 3.18 – 3.20 montrent les paramètres goniométriques par cette méthode pour les plans dans les phases α et β.

Dans ce cas de contrainte résiduelle bi-axiale dans ce travail, après avoir mesuré les déformations dans la direction de φ = 0° et deux position de ψ_1 et ψ_2, le contrainte résiduelle peut être obtenue par:

$$\sigma_{11} = \frac{\varepsilon_{0\psi 1}(h,\tau_{\eta 1}) - \varepsilon_{0\psi 2}(h,\tau_{\eta 2})}{\frac{1}{2}S_2(hkl)(\sin^2\psi_1 - \sin^2\psi_2)} \tag{6}$$

α (211) 1165,00°	Ta53 e=0,55µm	τ(µm)	0,10	0,14	0,18	0,20	0,22
		η=0° Ω = θ - ψ (°)					
		Ω=θ - ψ (°)	4,58	6,64	8,84	10,00	11,20
		ψ_1	53,42	51,36	49,16	48,00	46,80
		η=90° Ω = θ (°)					
		ψ_2	80,00	75,95	71,81	69,70	67,57
	Ta54 e=2,55µm	τ(µm)	0,10	0,16	0,28	0,36	0,46
		η=0° Ω = θ - ψ (°)					
		Ω=θ - ψ (°)	4,58	7,72	15,10	21,13	30,81
		ψ_1	53,42	50,28	42,90	36,87	27,19
		η=90° Ω = θ (°)					
		ψ_2	80,00	73,89	60,95	51,37	37,08
	Ta55 e=1,16µm	τ(µm)	0,10	0,15	0,25	0,33	0,361
		η=0° Ω = θ - ψ (°)					
		Ω=θ - ψ (°)	4,58	7,17	13,10	18,74	20,97
		ψ_1	53,42	50,83	44,90	39,26	37,03
		η=90° Ω = θ (°)					
		ψ_2	80,00	74,92	64,3	55,09	51,62

Tableau 3.18 Les angles η et ψ à différentes profondeurs pour le plan (211) dans la phase α pour les trois échantillons par la η méthode

β (513) 119,40°	Ta53 e=0,55µm	τ(µm)	0,10	0,14	0,18	0,20	0,22	
		η=0° Ω = θ - ψ (°)						
		Ω=θ - ψ (°)	4,59	6,66	8,87	10,04	11,24	
		ψ_1	55,11	53,04	50,83	49,66	48,46	
		η=90° Ω = θ (°)						
		ψ_2	80,19	76,2	72,14	70,08	67,99	
	Ta54 e=2,55µm	τ(µm)	0,10	0,16	0,28	0,36	0,46	0,462
		η=0° Ω = θ - ψ (°)						
		Ω=θ - ψ (°)	4,59	7,74	15,16	21,19	30,75	30,98
		ψ_1	55,11	51,96	44,54	38,51	28,95	28,72
		η=90° Ω = θ (°)						
		ψ_2	80,19	74,18	61,51	52,17	38,41	38,09
	Ta55 e=1,16µm	τ(µm)	0,10	0,15	0,25	0,33	0,361	
		η=0° Ω = θ - ψ (°)						
		Ω=θ - ψ (°)	4,59	7,19	13,14	18,80	21,27	
		ψ_1	55,11	52,51	46,56	40,90	38,43	
		η=90° Ω = θ (°)						
		ψ_2	80,19	75,20	64,79	55,79	52,06	

Tableau 3.19 Les angles η et ψ à différentes profondeurs pour le plan (513) dans la phase β pour les trois échantillons par la η méthode

β (413) 105,32°	Ta54 e=2,55µm	τ(µm)	0,10	0,16	0,28	0,36	0,46	0,462
		η=0° Ω = θ - ψ (°)						
		Ω=θ - ψ (°)	4,56	7,67	15,03	21,15	31,48	31,74
		ψ_1	48,10	44,99	37,63	31,51	21,18	20,92
		η=90° Ω = θ (°)						
		ψ_2	79,34	72,78	58,80	48,24	31,68	31,28
			Φ=0°		Φ=90°			
	Ta55 e=1,16µm	τ(µm)	0,16	0,25	0,16	0,25		
		η=0° Ω = θ - ψ (°)						
		Ω=θ - ψ (°)	7,67	13,02	7,67	13,02		
		ψ_1	44,99	39,64	44,99	39,64		
		η=90° Ω = θ (°)						
		ψ_2	72,78	62,45	72,78	62,45		

Tableau 3.20 Les angles η et ψ à différentes profondeurs pour le plan (413) dans la phase β pour les trois échantillons par la η méthode

3.4.6. Résultats d'analyse en contraintes résiduelles

a) Échantillon Ta53

Les résultats d'analyse dans chaque phase sont présentés dans les tableaux 3.21 et 3.22.

Nous pouvons constater que pour les deux phases, les contraintes ne sont pas homogènes en fonction de la profondeur de pénétration du faisceau ; il y a un gradient de contrainte, et le gradient est un peu plus fort dans la phase β.

A partir d'une profondeur de pénétration de 0,14µm, le niveau de contraintes est presque le même dans les deux phases pour chaque profondeur; la contrainte résiduelle diminue en fonction de l'augmentation de l'angle d'incidence.

Les deux méthodes d'analyse des contraintes dans le cas de la faible incidence donnent des résultats presque identiques, pour les deux phases.

Méthode	plan	2θ = 116,00°	Profondeur (µm)				
			0,1	0,14	0,18	0,2	0,22
		Ω	4,71°	7,54°	12,66°	17,86°	58°
$\sin^2\psi$*	211	σ_{11}(MPa)	-685±95	-480±75	-210±50	-135±55	-365±60
η-méthode	211	σ_{11}(MPa)	-610±80	-430±85	-250±70	-175±90	-370±80

Tableau 3.21 CR en la phase α , échantillon Ta53 (ϕ = 0 et 13 angles ψ)

Méthode	plan	2θ = 119,40°	Profondeur (µm)				
			0,1	0,14	0,18	0,2	0,22
		Ω	4,72°	7,57°	12,70°	17,92°	60°
$\sin^2\psi$*	513	σ_{11}(MPa)	-805±70	-495±35	-245±35	-195±30	-450±25
η-méthode	513	σ_{11}(MPa)	-765±65	-535±40	-290±35	-175±40	-455±30

Tableau 3.22 CR en la phase β, échantillon Ta53 (ϕ = 0 et 13 angles ψ)

Dans la figure 3.16, nous remarquons que les contraintes résiduelles, correspondant au point de profondeur de 0,22µm, sont de l'ordre de la moyenne de contrainte résiduelle déterminée pour chaque profondeur étudiée par les deux méthodes. D'après la tendance de gradient, on suppose que vers interface entre le revêtement et le substrat, la contrainte résiduelle deviendrait soit nulle, soit en traction.

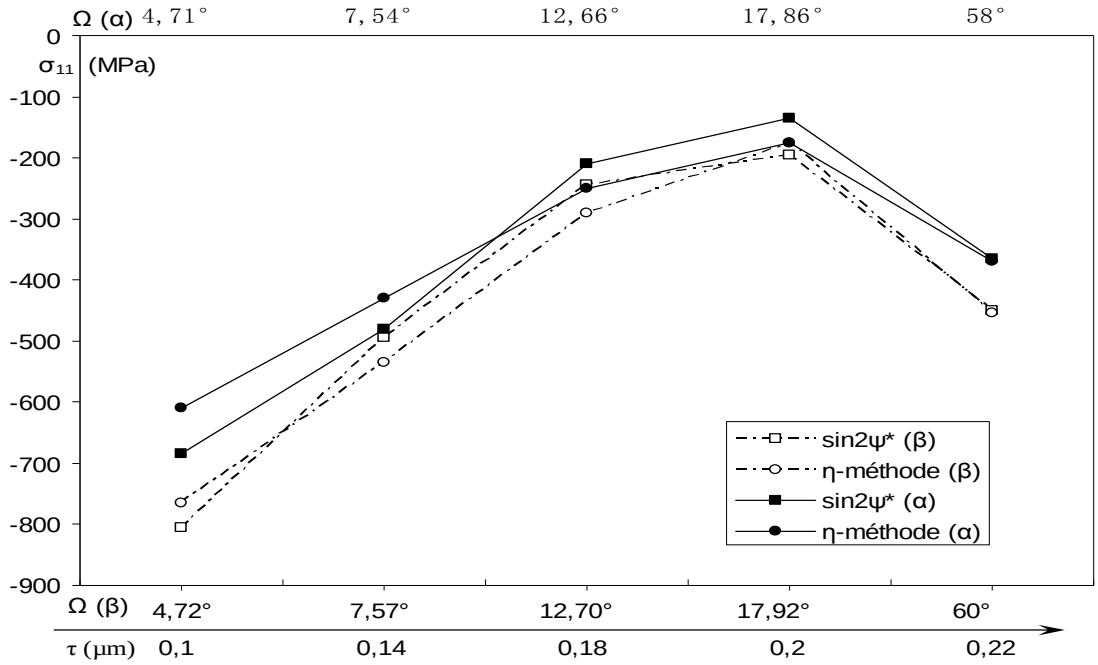


Figure 3.16 Comparaison des CR déterminées en deux phases par deux méthodes pour Ta53

b) Échantillon Ta54

Les résultats d'analyse pour le plan (211) dans la phase α sont montrés dans le tableau 3.23 et dans la figure 3.17 (la profondeur de pénétration de 0,462µm correspond à l'angle d'incidence normale).

Méthode	plan	2θ = 116,00°	Profondeur (µm)					
			0,1	0,16	0,28	0,36	0,46	0,462
		Ω	4,56°	7,69°	15,12°	21,31°	32,15°	58°
sin2ψ*	211	σ_{11}(MPa)	-645±100	-525±85	-260±40	-205±25	-155±30	-295±20
		σ_{22}(MPa)	-1360±360	-475±75	-400±65	-160±25	-110±25	-300±40
η-méthode	211	σ_{11}(MPa)	-690±180	-545±70	-245±70	-250±25	-145±35	-295±45
		σ_{22}(MPa)	-735±140	-485±70	-420±70	-170±50	-115±30	-300±25

Tableau 3.23 CR dans la phase α pour échantillon Ta54
dans deux directions (ϕ = 0° et 90° et 15 angles ψ)

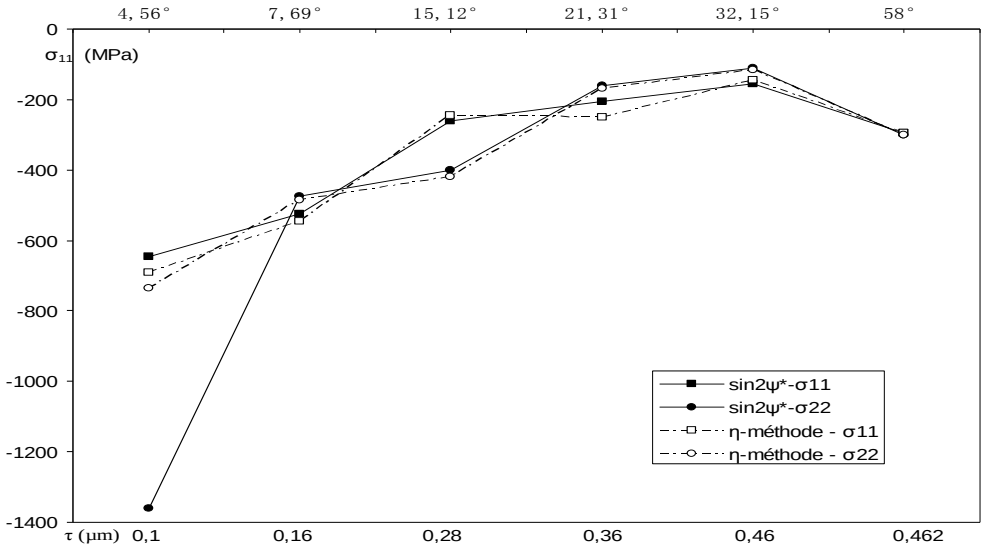


Figure 3.17 Comparaison des CR déterminées dans la phase α
dans deux directions par deux méthodes pour échantillon Ta54

Nous pouvons constater que:

- à l'angle d'incidence égal à θ (= 58°), les contraintes sont isotropes dans le plan des deux directions étudiées; avec la diminution de la profondeur de pénétration, ces contraintes

augmentent;

- à faible profondeur de pénétration, les erreurs d'évaluation sont très grandes quelle que soit la méthode de traitement. Ceci est surtout lié à la très mauvaise statistique des signaux de mesures car l'intensité de diffraction devient très faible;

- la méthode d'évaluation « η-méthode » donne de très importantes erreurs même avec une incidence normale ; tandis que la méthode «$\sin^2\psi^*$» présente une erreur d'évaluation tout à fait acceptable dans le cas, avec une pénétration relativement importante (à partir de 0,28µm par exemple).

Afin d'étudier l'effet de l'anisotropie élastique, nous avons également déterminé les CR dans la phase α avec la famille de plans (200) dans les deux directions ($\phi = 0°$ et $\phi=90°$) à la profondeur de pénétration 0,28µm correspondant à l'angle d'incidence Ω de 15,24°, les résultats ci-dessous montrent que :

- par la méthode $\sin^2\psi^*$, on a :

$$\sigma_{11} = -450 \pm 65 \text{ MPa} \qquad \sigma_{22} = -445 \pm 60 \text{ MPa} ;$$

- par la méthode η-méthode, on a :

$$\sigma_{11} = -510 \pm 60 \text{ MPa} \qquad \sigma_{22} = -505 \pm 55 \text{ MPa} ;$$

Nous pouvons constater une très bonne homogénéité entre les deux directions de mesures. Par contre, il y a une légère différence des contraintes obtenues avec les deux méthodes de traitements (50 à 60 MPa).

D'après les résultats d'analyse avec la famille de plans (200), on peut constater qu'il y a un effet d'orientation non négligeable car le niveau de CR obtenu est différent par rapport à celui obtenu avec la famille de plans (211) pour la même profondeur de pénétration.

Les résultats d'analyse obtenus avec les plans (513) et (413) par notre méthode permettent de constater que l'anisotropie élastique dans la phase β ne peut pas être négligeable, les CR

obtenues à partir de deux familles de plans correspondant à chaque profondeur de pénétration sont très différentes. Mais ces résultats nous donnent satisfaction sur les CR déterminées et les erreurs sont acceptables (tableau 3.24).

Plan	2θ		Profondeur (µm)					
			0,1	0,16	0,28	0,36	0,46	0,462
513	119,40°	Ω	4,57°	7,72°	15,17°	21,37°	32,06°	60°
		σ_{11}(MPa)	-255±50	-200±40	-95±20	-60±20	-95±15	-195±20
413	105,32°	Ω	4,54°	7,65°	15,04°	21,33°	32,99°	53°
		σ_{11}(MPa)	-570±10	-405±65	-255±25	-260±15	-275±55	-370±45

Tableau 3.24 CR dans la phase β pour Ta54 (ϕ = 0° et 15 angles ψ) par la méthode des $\sin^2\psi$*

c) Échantillon Ta55

méthode	plan	2θ = 116,00°	Profondeur (µm)				
			0,1	0,15	0,25	0,33	0,358
		Ω(°)	4,56°	7,18°	12,70°	24,15°	58°
sin2ψ*	211-α	σ_{11}(MPa)	-780±140	-565±85	-245±50	-155±30	-360±20
η-méthode	211-α	σ_{11}(MPa)	-720±90	-480±60	-230±15	-145±30	-355±20

Tableau 3.25 CR dans la phase α pour échantillon Ta55 dans la direction ϕ = 0

méthode	plan	2θ = 119,40°	Profondeur (µm)				
			0,1	0,15	0,25	0,33	0,361
		Ω(°)	4,57°	7,20°	14,09°	24,19°	60°
sin2ψ*	513-β	σ_{11}(MPa)	-645±105	-500±65	-210±35	-165±45	-355±20
η-méthode	513-β	σ_{11}(MPa)	-680±60	-455±65	-255±40	-185±35	-335±15

Tableau 3.26 CR dans la phase β pour échantillon Ta55 dans la direction ϕ = 0

Pour l'échantillon Ta55, les résultats d'analyse des CR obtenus dans chacune des phases sont regroupés dans le tableau 3.25 et le tableau 3.26. Nous pouvons constater que:

- l'évolution des contraintes dans la phase α en fonction de la profondeur de pénétration du faisceau incident est significative ; les résultats issus des deux méthodes de traitements sont pratiquement identiques compte tenu des incertitudes; (voir tableau 3.25)

- dans la phase β, l'évolution des contraintes en fonction de la profondeur est également supportable; les deux méthodes d'analyse donnent des résultats assez similaires; (voir

tableau 3.26)

- la figure 3.18 montre que les CR déterminées par les deux méthodes, pour chaque profondeur de pénétration, sont proches dans les deux phases. Avec la croissance de la profondeur, la différence devient plus petite.

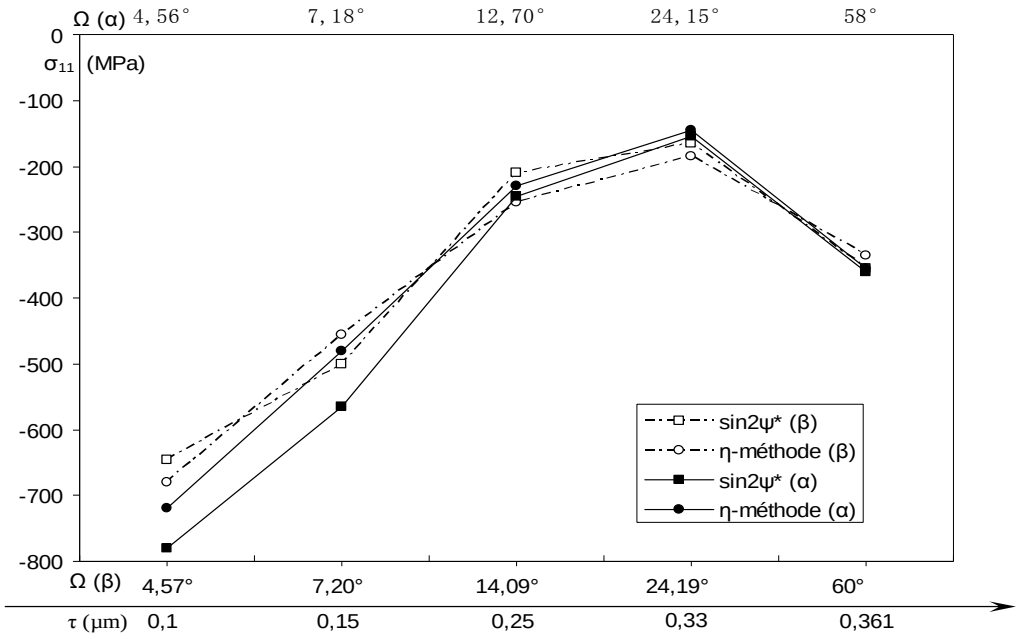


Figure 3.18 Comparaison des CR déterminées dans les deux phases pour Ta55 par deux méthodes

Nous avons mesuré les CR σ_{11} et σ_{22} dans les deux directions (ϕ = 0° et 90° respectivement) dans la phase β avec le plan (413) par la méthode des $\sin^2\psi^*$. Nous présentons les résultats dans le tableau 3.27.

Profondeur (μm)	0,16	0,25
Ω(°)	7,69	13,96
σ_{11}(MPa)	-700±75	-365±45
σ_{22}(MPa)	-675±45	-340±45

Tableau 3.27 CR, échantillon Ta55 dans la phase α (413)
dans deux directions par la méthode des $\sin^2\psi^*$

Les résultats d'analyse montrent une homogénéité satisfaisante entre les deux directions de mesures, confirment notre hypothèse initiale et nous permettent de ne déterminer qu'une seule direction de contraintes avec la nouvelle méthode développée. Par contre, nous constatons qu'il y a une forte anisotropie d'orientation entre les familles des plans (513) et

(413) en termes du niveau de CR dans la phase β.

3.4.7. Synthèse des études et discussions

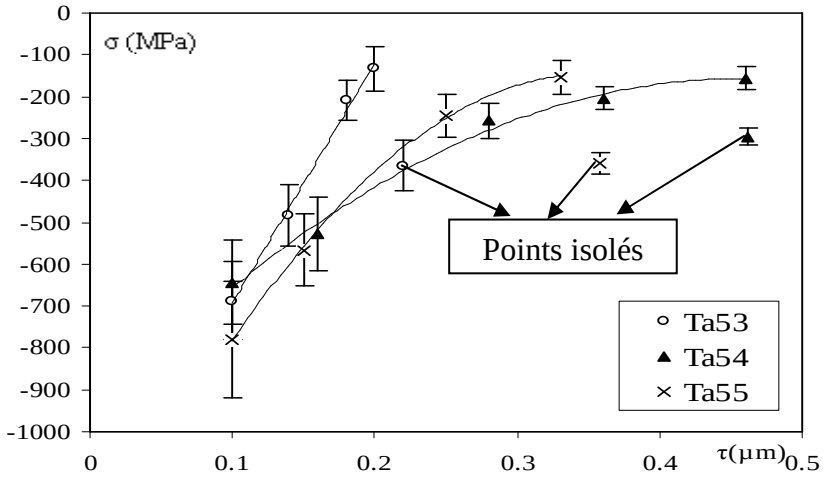


Figure 3.19 Évolution des CR de la phase α en fonction de la profondeur,
les contraintes sont obtenues par la méthode des $\sin^2\psi^*$

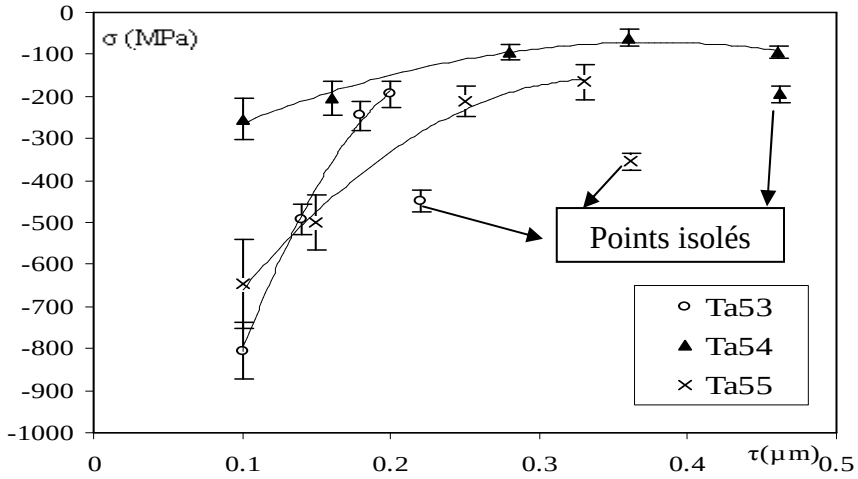


Figure 3.20 Évolution des contraintes résiduelles dans la phase β en fonction de la profondeur,
les contraintes sont obtenues par la méthode des $\sin^2\psi^*$

La figure 3.19 présente une vue globale des CR de la phase α obtenues avec notre méthode d'analyse $\sin^2\psi^*$. Les CR moyennes sur les 3 échantillons sont un peu différentes : ≈

-375MPa avec Ta53 (e=0,55µm), ≈-355 MPa avec Ta 54 (e=2,55µm) et ≈ -435 MPa avec Ta55 (e=1,16µm). Les trois points isolés, dans la figure 3.19, correspondent à l'angle d'incidence normale, i.e. la méthode des $\sin^2\psi$. Les résultats à ces trois points sont très proches des CR moyennes sur les trois échantillons. Nous pouvons constater que le gradient de contraintes reste relativement important dans la phase α pour les 3 échantillons étudiés et le gradient diminue en fonction de la profondeur de pénétration (figure 3.21).

En analysant le plan (513) de la phase β, la figure 3.20 montre qu'en fonction de l'épaisseur des échantillons, les contraintes moyennes dans l'épaisseur étudiée diminuent : elles sont en moyenne de l'ordre de –440MPa avec Ta53 (e=0,55µm), –140MPa avec Ta54 (e=2,55µm) et -380 MPa avec Ta55 (e=1,16µm). Ces résultats de moyennes sont bien proches des résultats correspondant aux trois points isolés par la méthode des $\sin^2\psi$. La présence d'un gradient de CR (figure 3.21) est beaucoup plus visible que dans la phase β pour les échantillons Ta54 et Ta55.

La figure 3.21 montre les gradients de la dérivation du polynôme, liée à la tendance de CR, dans les trois échantillons pour les deux phases. Vers la surface, le gradient est plus fort qu'en profondeur pour tous les échantillons dans les deux phases, c'est-à-dire au voisinage de la surface, les CR évoluent plus rapidement. Pour les deux échantillons Ta54 et Ta55, le gradient est plus grand dans la phase α que dans la phase β. Les valeurs du gradient sont positives, sauf deux points (section A dans la figure 3.21) correspondant à celles dans la phase α et dans la phase β respectivement à la même profondeur de pénétration de 0,46µm pour l'échantillon Ta54. Les contraintes de compression dans les trois échantillons décroissent, suite au gradient positif, en fonction de l'accroissance de la profondeur de pénétration.

Pour les échantillons Ta54 et Ta55, on a analysé le plan (413) dans la phase β avec différentes profondeurs de pénétration. En comparant les résultats obtenus pour les plans (513) et (413) au même niveau de profondeur de pénétration (figure 3.22), on a trouvé qu'ils

ne sont pas rapprochés les uns des autres, c'est à dire que le matériau examiné est relativement anisotrope (contrairement à notre hypothèse de départ).

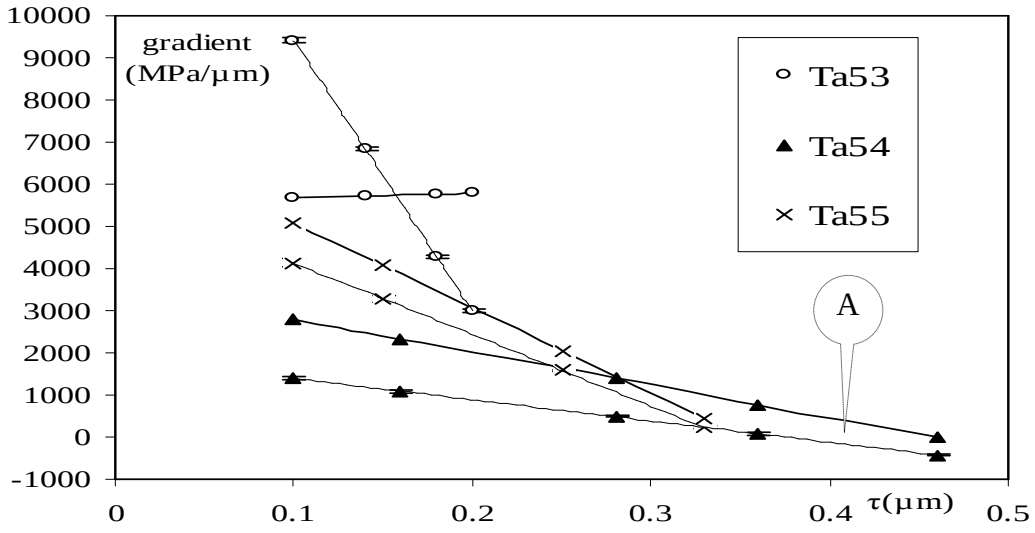


Figure 3.21 Les gradients dans les deux phases pour les trois échantillons en fonction de la profondeur de pénétration (ligne continue – phase α, ligne pointillé - phase β)

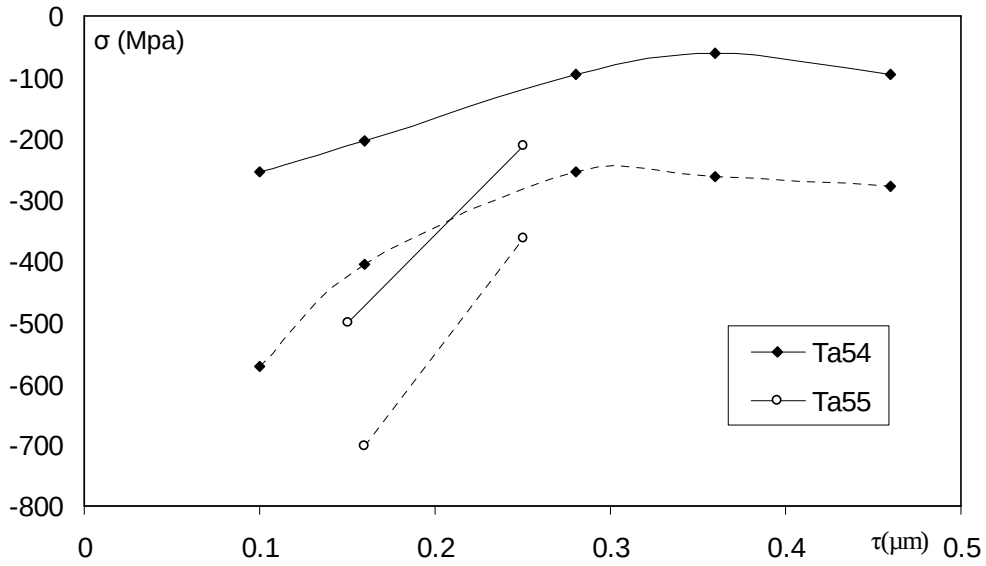


Figure 3.22 Les CR dans les échantillons Ta54 et Ta55 avec deux plans en fonction de la profondeur de pénétration [ligne continue – plan (513), ligne pointillé – plan (413)]

Les valeurs de A_{Rx} dans trois cas de matériau isotrope ($A_{Rx} = 1$), d'un monocristallin ($A_{Rx} = 1{,}562$) et de matériau anisotrope sont indiqués dans le tableau 3.28. Pour la phase α du Tantale, en système cubique $A_{Rx} = 2\frac{S_{11} - S_{22}}{S_{44}}$.

Le facteur A_{Rx} de la phase β du même matériau est supposé égal à la même valeur que celui de la phase α à cause de la complexité de la structure. Nous avons remarqué que pour le Tantale, le facteur A_{Rx} = 1,562 qui est un peu plus petit que celui pour le matériau de Cu, la différence entre les deux cas pour les trois plans étudiés ne sont pas très importantes. Donc, la différence de CER par les trois modèles de Voigt(A_{RX}), Reuss(A_{RX}) et Eshelby/Krôner(A_{RX}) est assez petite, qui légitime l'utilisation du modèle de Reuss pour la détermination des CER dans ce travail. Les contraintes déterminées dans les trois différents cas sont du même ordre de grandeur, donc l'hypothèse d'anisotropie engendre des résultats corrects. Les CER varient évidemment avec les différents plans, cela entraîne des incertitudes en transposant la contrainte microscopique à l'échelle macro.

plan	Ω / τ	ψ (°)	$F_{11}(10^{-6}MPa^{-1})$		
			A_{Rx}=1	A_{Rx}=1,25	A_{Rx}=1,562
211	15,12° 0,28µm	61	4,468	4,335	4,200
		32	0,827	0,818	0,810
		0	-0,037	-0,016	0,005
		σ (MPa)	-260	-265	-275
513	15,17° 0,28µm	61	4,387	4,357	4,327
		32	0,787	0,786	0,784
		0	-0,028	-0,023	-0,018
		σ (MPa)	-95	-95	-100
413	15,04° 0,28µm	58	3,990	3,964	3,937
		30	0,762	0,760	0,759
		0	-0,144	-0,139	-0,133
		σ (MPa)	-250	-260	-270

Tableau 3.28 La constante d'élasticité radiocristallographique F_{11} liée à la contrainte résiduelle σ_{11} correspondant aux cas de quasi-isotropie et d'anisotropie respectivement par le modèle Reuss pour l'échantillon Ta54 (épaisseur de 2,55µm) de revêtement Tantale à la profondeur de pénétration de 0,28µm

3.5. Conclusion du chapitre

Les techniques de DRX donnent un moyen unique pour caractériser l'état mécanique et microstructural dans les revêtements. En particulier, les informations dans le revêtement à l'interface avec substrat et près de l'interface peuvent être obtenues, à condition de choisir un rayonnement convenable. Par la méthode développée, dite méthode des «$\sin^2\psi$*», on peut assez facilement déterminer le gradient des CR en faible incidence dans des revêtements pour chaque profondeur de pénétration de faisceau bien définie.

Les contraintes résiduelles dans les revêtements de Cu déposés par PVD sont étudiées par la méthode des $\sin^2\psi$*. La contrainte de compression apparaît dans le revêtement de Cu déposé avec un temps de dépôt le plus long. Cette contrainte de compression explique la résistance mécanique et la dureté de revêtement, par contre l'adhérence devient moins importante si la compression est intense. Avec l'augmentation da la profondeur de pénétration, les contraintes résiduelles diminuent quels que soient les échantillons étudiés. L'existence du gradient est surtout liée aux conditions choisies pour réaliser le dépôt et à la microstructure associée.

La méthode des «$\sin^2\psi$*» est ensuite appliquée sur des revêtements de Tantale obtenus par CVD. En raison de la complexité de la microstructure des couches de Tantale, des précautions spécifiques ont été prises pour évaluer le gradient de contraintes dans chacune des phases qui constituent la couche. Le gradient dans la phase α est beaucoup plus visible que dans la phase β sur les trois échantillons dans lesquels la contrainte résiduelle est plus importante à l'extrême surface qu'en profondeur.

Le coefficient d'anisotropie A_{Rx} a une influence sur le calcul des CER, dépendant de la constante d'élasticité cristalline. Les CER varient en fonction des différents plans cristallins analysés. La petite valeur de A_{Rx} étant assez proche de 1, engendre un résultat assez fiable par le modèle de Reuss.

La η-méthode et la méthode des multi réflexions ont été utilisées afin de comparer les résultats d'analyse. Le niveau de CR obtenu et la précision de mesure par notre méthode sont tout à fait compatibles avec ceux des deux autres méthodes.

REFERENCES

[1] Abadias G. & Tse Y.Y. Determination of intrinsic stresses in textured and epitaxial TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering Surface and Coatings Technology 180-181 (2004) pp.33-40

[2] Rai S., Sujith S. & Jayakumar T. X-ray diffraction based residual stress analysis of repair welds of Cr-Mo steels WCNDT Proceedings of the 14th world conference on non-destructive testing, New Delhi 8-13 Dec. Vols. 2 (1996) pp.905-910

[3] Leche P. Dépôt physiques (Techniques, microstructures et propriétés) Presses polytechniques et universitaires romandes (2003)

[4] Hervé H. Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde Thèse de doctorat Université de Limoges (2003)

[5] Genzel C. & Reimers W. Some new aspects in X-ray stress analysis of thin layers Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) pp.404-409

[6] Skrzypek S.J., Baczmanski A., Ratuszek W.& Kusior E. New approach to stress analysis based on grazing-incidence X-ray diffraction Journal Applied Crystallography 34 (2001) pp.427-435

[7] Noyen I. C. & Cohen J.B. Residual Stress, Measurement by Diffraction and Interpretation Springer-Verlag, New York (1987)

[8] Brown S. R., Turner I. G. & Reiter H. Residual stress measurement in thermal sprayed hydroxyapatite coatings Journal Material Science Mater Med. 5 (1994) pp.756—759

[9] Rickerby D. S., Jones A. M. & Bellamy B. A. X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings Surface and Coatings Technology Vols. 37 (1989) pp.111-137

[10] Perry A. J. On the existence of point defects in physical vapor deposited films of TiN, ZrN, and HfN Journal Vacuum Science Technique Vols. 6 Iss3 (1988) pp.2140-2148

[11] Sheng M., Xu K. & Ji V. Diagnostics of TiN coating process in pulsed D.C plasma

enhanced chemical vapor deposition Journal of Physique IV Vol.83 (2001) pp.1109-1116

[12] Laboratoire LM3/MET-X ENSAM, Paris, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction X Première Partie Cas Général (2000) pp.157-159

[13] Leoni M., Scardi P., Rossi S., Fedrizzi L. & Massiani Y. (Ti, Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: texture and residual stress Thin Solid Films 345 (1999) pp.263-269

[14] Camacho R. Microstructural analysis of copper thin films for characterization of stress induced voiding mechanisms Thesis Brigham Young University (2003)

[15] Manuel F. Détermination de contraintes résiduelles sur des fils d'acier eutectoide de faible diamètre par diffraction des rayons X Thèse de Doctorat ENSAM (1991)

[16] Choi H. M., Choi S. K., Anderson O. & Bange K. Influence of film density on residual stress and resistivity for Cu thin films deposited by bias sputtering Thin Solid Films 358 (2000) pp.202-205

[17] Strawbridge A. & Evans H.E. Mechanical failure of thin brittle coatings Engineer Failure Analysis 2 (1995) pp.85-103

[18] Grant W.K., Loomis C., Moore J.J., Olson D.L., Mishra B. & Perry A.J. Characterization of hard chromium nitride coatings deposited by cathode arc vapor deposition Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) pp.788-796

[19] Levesque A., Bouteville A. & Rémy J.C. Fabrication and properties of tantalum film deposited on titanium through LP-CVD from TaCl5-H2 Chemical Vapor Deposition 10 No. 1 (2004) pp.23-28

[20] Karagoz S. & Fischmeister H.F. Metallographic observations on the wear process of TiN-coated cutting tools Surface and Coatings Technology 81 (1996) pp.190-200

[21] Ruippi S. Advances in chemically vapor deposited wear resistant coatings Journal of Physique IV (proceedings) Vols. 11, Pr3, August (2001) pp.847-860

[22] Dummer T., Eigenmann B. & Lohe D. Proceedings of the Third International Conference on Computer Method and Experimental Measurements for Surface Treatment Effects; Surface Treatment, Oxford, UK, July 15-17, Computational

Mechanics Publications, Southampton, Boston (1997) pp.371-379

[23] Schuber A. & Kampfe B., in: V.Hauk, HP Hougardy, E.Macherauch, HD Tietz(Eds.) Residual Stresses DGM Informationsgesellschaft mbH, Verlag, Oberusel (1992) pp.663-671

Conclusion générale

Les principes de la technique de diffraction des rayons X (DRX) appliquée pour analyser des contraintes résiduelles (CR) sont connus depuis les années 60. La méthode de DRX en faible incidence a été développée afin d'évaluer le gradient des CR dans le cas des revêtements. En changeant l'angle d'incidence, on peut avoir des informations en fonction de la profondeur de pénétration du faisceau incident. Mais l'application de cette technique reste jusqu'à maintenant limitée du fait de nombreux problèmes liés à la mise en œuvre et au traitement numérique des données, à la rugosité superficielle, à la définition de la direction de mesure et à la maîtrise de la profondeur de pénétration.

Les développements de la technique de la faible incidence en DRX

– nouvelle méthode des $\sin^2\psi^*$

A l'aide des relations géométriques, nous avons redéfini la direction de mesure, l'angle d'incidence et l'angle ψ^* qui n'est plus l'angle de rotation de l'éprouvette autour de la normale à la surface de l'éprouvette; cette méthode est plus simple et pratique à utiliser en mesurant un seul plan cristallin. Ainsi, pour chaque profondeur d'analyse souhaitée, nous pouvons déterminer la configuration et définir les angles de rotation adéquats. Avec cet ajustement, la profondeur de pénétration reste toujours constante quelle que soit l'inclinaison de l'éprouvette. Après avoir développé notre méthode, la direction de mesure est bien définie et on obtient une valeur pour chaque direction, contrairement aux autres méthodes qui ne donnent que la valeur moyenne globale de toutes les directions. Donc cette

méthode peut être appliquée pour déterminer le niveau de CR dans n'importe quelle direction à étudier, par exemple, dans le cas de l'état de contrainte anisotrope pour $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$. En plus, la nouvelle méthode a tenu compte de l'épaisseur de couche à analyser, dans ce cas où l'épaisseur peut causer une erreur de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres de profondeur de pénétration par rapport à une couche infinie selon la formule classique, surtout pour une couche très fine.

Une éprouvette en alliage base Nickel dans laquelle un fort gradient de CR a été introduit par une rectification est utilisée pour vérifier la procédure. Les résultats d'analyse montrent que la méthode peut être bien utilisée, et s'avère, surtout, plus pratique pour déterminer la distribution des CR que les autres méthodes.

Effet de la rugosité pour la détermination des CR par DRX en faible incidence

Les mesures ont été réalisés sur une série d'éprouvettes en acier de type 35CD4 (0,5%C - 1%Cr-Mo) avec différentes rugosités obtenues par rectification (R_z 4,2µm ~ 9,5µm), à cinq différentes profondeurs de pénétration du faisceau incident. Les résultats montrent que le niveau de CR déterminé par DRX en faible incidence est largement influencé par la rugosité de surface, surtout si la rugosité et la profondeur de pénétration sont du même ordre de grandeur.

Les analyses sous chargement imposé ont également été effectuées sur une éprouvette en acier de type 35CD4 (0,5%C - 1%Cr-Mo) avec quatre zones de rugosités très différentes obtenues par rectification et polissage. Lors des mesures, l'éprouvette était soumise à une charge extérieure de traction, réalisées à deux différentes profondeurs de pénétration du faisceau: 4,16µm et 1,94µm. Les analyses montrent surtout un effet de relaxation apparente (sous-estimation) de contraintes, vers la surface, quand la rugosité devient plus importante que la profondeur de pénétration. Dans ce cas, seules les informations sur les crêtes sont prises en compte par les rayons X.

Un modèle analytique de correction de l'effet de la rugosité est établi au premier niveau par rapport aux résultats bruts de CR déterminée par DRX en faible incidence dans les revêtements : $\sigma_{corr.}=\sigma_{DRX}/A$

A=1 pour Rz< 4µm

0,15<A<1 pour 4<Rz<8,5µm

A=0,15 pour Rz>8,5µm

L'étude a été engagée en faible incidence avec des angles d'incidence supérieurs à l'angle critique de réflexion totale et, ainsi, l'influence de la réfraction (Annexe IV) sur la rugosité a pu être négligée dans ce travail, sinon quand l'angle est plus proche de l'angle critique de réflexion totale, cette influence devient plus importante.

Application de la nouvelle méthode sur les revêtements déposés par PVD et CVD

a) sur trois revêtements minces de Cu, déposés sur des substrats de Ni par PVD avec différentes durées de traitements.

Nous avons vérifié que leur texture est peu marquée et que l'on peut l'ignorer dans un premier temps pour les traitements numériques.

- On a, ainsi, mis en évidence la présence de contraintes résiduelles de traction dans les dépôts réalisés avec un temps de traitement court (échantillon C) et, au contraire, dans le dépôt réalisé avec un temps de traitement plus long (échantillon A), il existe des contraintes de compression. Les contraintes résiduelles diminuent fortement avec la profondeur de pénétration.

- Un gradient de contrainte résiduelle a été montré dans les trois éprouvettes et le gradient le plus fort se trouve vers la surface, par exemple pour l'échantillon A, le gradient est de 1000MPa/µm^{-1} à la profondeur de pénétration de 0,3µm et de 155 MPa/µm^{-1} à la

profondeur de pénétration de 1,2µm. Pour les échantillons B et C dans lesquels des tractions se trouvent, dans le revêtement de temps de traitement plus court (échantillon C), le gradient est plus faible et il est plus grand dans l'échantillon B.

b) sur trois échantillons de revêtements de Ta déposés par CVD sur des substrats de Ti

- Un gradient dans les deux phases α et β constituant le revêtement est bien trouvé en fonction de la profondeur de pénétration. Le gradient de contraintes reste relativement faible dans la phase α pour les échantillons Ta54 et Ta55. Le niveau global des contraintes résiduelles sur les 3 échantillons est un peu différent : ≈ -375MPa avec Ta53 (e=0,55µm), ≈ -435 MPa avec Ta55 (e=1,16µm) et ≈-355 MPa avec Ta 54 (e=2,55µm). En revanche, la présence d'un gradient de contraintes résiduelles est beaucoup plus visible dans la phase β. En fonction de l'épaisseur des échantillons, les contraintes moyennes dans l'épaisseur étudiée diminuent : elles sont en moyenne de l'ordre de –435MPa avec Ta53 (e=0,55µm), -380 MPa avec Ta55 (e=1,16µm) et –140MPa avec Ta54 (e=2,55µm).

- Les résultats sont très proches dans les deux directions σ_{11} et σ_{22} pour le plan (200) dans la phase α et le plan (413) dans la phase β, les matériaux étudiés sont donc homogènes et nous avons utilisé les mêmes constantes d'élasticité pour tous les plans. Par contre, les résultats sur deux plans (211) et (310) dans la phase α, (513) et (413) dans la phase β montrent que les matériaux ne sont pas isotropes.

Analyse de la validité de la nouvelle méthode des $\sin^2\psi^*$

- Deux autres méthodes « η-méthode » et « multi-réflexions » ont été choisies pour des traitements numériques afin de comparer les résultats d'analyse. Les contraintes résiduelles obtenues par notre méthode sont très proches que celles des deux autres méthodes et les erreurs obtenues par notre méthode restent tout à fait comparables à celles des deux autres méthodes. La méthode des $\sin^2\psi^*$ est donc tout à fait convenable pour être utilisée afin de déterminer la distribution des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur de

pénétration dans les revêtements fines.

- La méthode a été également validée par des mesures dans deux directions, avec plusieurs familles de plans diffractants.

Perspectives

A l'avenir, cette méthode pourra être utilisée pour déterminer les CR avec un état triaxial de contraintes et améliorée par l'optimisation des choix de la profondeur de pénétration et des paramètres pour balayer un domaine angulaire en ψ plus grand. Comme la détermination de CR est exécutée à partir d'un seul plan cristallin, le coefficient d'anisotropie A_{Rx} ou les CER $S_1(hkl)$ et $1/2S_2(hkl)$ doivent être bien étudiés et évalués avant la mesure.

Les incertitudes, concernant des problèmes de texture que l'on rencontre très souvent dans les revêtements déposés par PVD et de l'effet de la divergence du faisceau incident, devraient être évaluées en appliquant notre nouvelle méthode. Une étude approfondie de l'effet de la rugosité est souhaitée afin d'étudier l'effet de chargement mécanique dont l'ordre de grandeur de contraintes induites serait plus important que les CR existantes.

Dans le cas des applications industrielles, l'épaisseur de revêtements devient de plus en plus fine, notamment pour des couches minces, l'utilisation de la DRX en incidence rasante, relativement proche de l'angle critique de réflexion, sera nécessaire et donc il faudra tenir compte, dans ce cas précis, de l'influence de la réfraction.

Il aurait été intéressant d'appliquer la méthode sur les mêmes dépôts (cuivre et tantale) mais avec un substrat différent tel qu'un substrat de silicium poli optique et très plan afin d'éviter

ou d'atténuer les effets de surface pour étudier la distribution et le gradient des CR dû simplement aux procédés d'élaboration des dépôts.

Nous proposons d'étendre notre nouvelle méthode d'analyse de la distribution de CR sur les autres matériaux, notamment sur des revêtements céramiques ou sur des pièces massives à gradient de propriétés.

ANNEXE

Annexe I

Les constantes d'élasticité radiocristallographiques

Les constantes élastiques radiocristallographiques (CER) nécessaires à la détermination des contraintes résiduelles (CR) par diffraction des rayons X (DRX) peuvent être soit calculées soit mesurées.

La détermination expérimentale présente l'avantage d'être indépendante de tout modèle et permet de s'affranchir de l'erreur faite en prenant comme valeur des constantes élastiques monocristallines celles de la littérature (le matériau étudié n'est pas toujours exactement le même que celui trouvé dans les références et leurs états métallurgiques ne sont pas nécessairement identiques). Toutefois, les manipulations pratiques sont longues et délicates ; de plus il n'est possible de déterminer que les constantes F_{11}, F_{22} et plus difficilement F_{12}. On ne pourra donc pas toujours déterminer le tenseur complet des contraintes.

Les modèles les plus utilisés sont ceux de Voigt, Reuss et Kröner , nous nous limiterons au cas d'un matériau macroscopiquement quasi-isotrope et de symétrie cristalline cubique.

1. Le modèle de Voigt suppose que les déformations sont homogènes dans le matériau et égales aux déformations macroscopiques. Ceci consiste à négliger l'anisotropie élastique des domaines cohérents et conduit à l'expression. $\varepsilon^{II} = \varepsilon^{I}$

$$\frac{1}{2}s_2(hkl) = \frac{5(s_{11} - s_{12})s_{44}}{6s_0 + 5s_{44}} \qquad s_1(hkl) = \frac{2s_0(s_{11} + 2s_{12}) + 5s_{12}s_{44}}{6s_0 + 5s_{44}}$$

s_{11}, s_{12}, s_{44} constantes de souplesse du monocristal avec $s_0 = s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}$

2. Le modèle de Reuss suppose que les contraintes sont homogènes dans le matériau et égales aux contraintes macroscopiques. Ceci consiste à négliger le couplage réciproque des domaines cohérents et conduit à l'expression: $\sigma^{II} = \sigma^{I}$

$$\frac{1}{2}s_2(hkl) = s_{11} - s_{12} - 3\Gamma(hkl)s_0 \qquad s_1(hkl) = s_{12} + \Gamma(hkl)s_0$$

$\Gamma(hkl) = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$ facteur d'orientation du plan hkl

3. Le modèle de Hill qui est le résultat de la moyenne mathématique des deux modèles ci-dessus, mais la racine du modèle n'est pas unique même s'il soit plus identique que celui par expérimentation.

4. Le modèle de Kröner est un modèle élastique auto-cohérent (qui respecte la compatibilité des déformations) qui tient compte à la fois de l'anisotropie élastique des domaines cohérents et de leurs couplages. C'est donc ce modèle qui est généralement utilisé pour évaluer les composantes du tenseur de polarisation. Il conduit à une expression intermédiaire entre celles des modèles de Voigt et de Reuss. La déformation d'un cristal dans le matériau polycristallin peut être écrite :

$$\varepsilon_{ij}(\alpha,\beta,\gamma) = [s_{ijkl} + t_{ijkl}(\alpha,\beta,\gamma)](\sigma_{kl})$$

dans le cas d'un matériau macroscopiquement élastique isotrope, les CER s'écrivent :

$$s_1(hkl) = s_{12} + T_{12} + T_0\Gamma(hkl) \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}s_2(hkl) = s_{11} - s_{12} + T_{11} - T_{12} - 3T_0\Gamma(hkl)$$

avec $T_0 = T_{11} - T_{12} - 2T_{44}$ et $\Gamma(hkl) = (h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$

T_{11} et T_{12} peut être calculé de $T_{11} - T_{12} = \dfrac{(G-\upsilon)(3K+6G)}{G[8G^2 + G(9K+12\upsilon) + 6\upsilon K]}$

Et $2T_{44} = \dfrac{(G-\mu)(3K+6G)}{G[8G^2 + G(9K+12\mu) + 6\upsilon K]}$

Ici $3K = 1/(s_{11} + 2s_{12})$, $\mu = 1/s_{44}$ $2\upsilon = 1/(s_{11} - s_{12})$

Et module G de $G^3 + \alpha G^2 + \beta G + \gamma = 0$

Avec ici $\alpha = (9K + 4\upsilon)/8 \qquad \beta = -(3K + 12\upsilon)/8 \qquad \gamma = -3K\upsilon\mu/4$

On peut montrer par des considérations énergétiques, que les modèles de Voigt et de Reuss donnent les bornes inférieures et supérieures des valeurs des CER. On peut également constater que si l'on prend E=0 dans le modèle de Kröner, on retrouve le modèle de Voigt. De même, prendre E=S (tenseur de souplesse du polycristallin), on retrouve le modèle de Reuss. Les trois modèles peuvent donc s'exprimer avec le même formalisme.

Il est possible de donner une formulation des coefficients $S_1(hkl)$ et $1/2S_2(hkl)$ ne dépendant pas du modèle choisi, en fonction du facteur d'anisotropie radiocristallographique, du facteur d'orientation et des constantes élastiques macroscopiques :

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

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

$$\Gamma(hkl) = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \qquad \Delta = \frac{5(A_{RX} - 1)}{3 + 2A_{RX}}$$

A_{Rx} est le facteur d'anisotropie radiocristallographique de l'agrégat polycristallin défini par analogie avec la définition du facteur d'anisotropie d'un monocristal :

$$A = E(hhh)/E(hkl) \qquad A_{Rx} = \frac{\frac{1}{2}S_2(h00)}{\frac{1}{2}S_2(hhh)}$$

L'expression du facteur d'anisotropie en fonction des constants élastiques du monocristal dépend du modèle utilisé :

<u>Modèle de Voigt :</u> $A_{Rx} = 1$

<u>Modèle de Reuss :</u> $A_{Rx} = 2\dfrac{S_{11} - S_{12}}{S_{44}}$

<u>Modèle de Kröner :</u> $A_{Rx} = \dfrac{-2G^2 + 6GA_2 + 3A_1A_2}{4G^2 + 3A_1G}$

Pour chaque cas, par exemple, cas d'un matériau macroscopiquement isotrope et de symétrie cristalline cubique, cas d'un matériau macroscopiquement isotrope et de structure hexagonale, cas d'un matériau macroscopiquement anisotrope etc., il faut prendre des précautions pour calculer les CER.

Annexe II

Programme d'analyse des CR par la méthode des $\sin^2\psi$*

```
Sub PsiMaxProfondeurMax()


 "Déclaration des constantes et variables

  Dim N As Integer, I As Integer, Pi As Double,

  Range("C6").Select

  ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNT(R[4]C[-2]:R[18]C[-2])"

  N = Cells(6, 3).Value

  Range("I9:L24,E6").Select,  Selection.Clear

  Range("G1:G4,D10:G24").Select,  Selection.Clear

  Pi = 3.14159525358979

  Range("D6:E6").Select

  With Selection, .HorizontalAlignment = xlCenter,   End With

  Selection.NumberFormat = "0.000"

  Range("B6").Select

  With Selection, .HorizontalAlignment = xlCenter,   End With
```

```
Selection.NumberFormat = "0.00"

t = Cells(4, 1).Value, u = Cells(2, 4).Value, p = Cells(2, 3).Value

If Cells(6, 2) = Cells(6, 1) / 2 Then

Cells(5, 4) = "τ    average", Cells(4, 6) = "no limite", Cells(9, 7) = "penetration"

 k = 1 / (Sin(Cells(6, 1) / 2 * Pi / 180)), peng = 2 * p * u * k * t * 0.0001

    If Abs(peng) <= 706 Then

     penetration = (1 / (2 * k * p * u)) * 10000 + (t / (1 - Exp(2 * p * u * k * t * 0.0001)))

    Else

     penetration = (1 / (2 * k * p * u)) * 10000

    End If

 Cells(6, 5) = penetration

    For I = 1 To N

    k = 1 / (Cos(Cells(I + 9, 1).Value * Pi / 180) * (Sin(Cells(6, 1) / 2 * Pi / 180)))

    peng = 2 * p * u * k * t * 0.0001

    If Abs(peng) <= 706 Then

     penetration = (1 / (2 * k * p * u)) * 10000 + (t / (1 - Exp(2 * p * u * k * t * 0.0001)))

    Else

     penetration = (1 / (2 * k * p * u)) * 10000

    End If

    Cells(I + 9, 7) = penetration

    Sum = Sum + Cells(I + 9, 7)

    Next I
```

```
    Cells(6, 4) = Sum / N
Else
    Cells(5, 4) = "τ    <=", Cells(6, 2) = 1
    k = 1 / (Sin(Cells(6, 1) / 2 * Pi / 180)), peng = 2 * p * u * k * t * 0.0001
      If Abs(peng) <= 706 Then
    penetration = (1 / (2 * k * p * u)) * 10000 + (t / (1 - Exp(2 * p * u * k * t * 0.0001)))
    'calcul omiga0
    Range("G7").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("B6")
      Else
    penetration = (1 / (2 * k * p * u)) * 10000
    Range("E7").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("B6")
      End If
Cells(6, 5) = penetration
      If Cells(6, 4) > Cells(6, 5) Then
        Cells(6, 4) = "trop grande"
        Range("B6").Select, Selection.Clear
        GoTo Line1
        Else
Cells(4, 6) = 63, Cells(6, 6) = Cells(4, 6), Cells(6, 7) = Cells(6, 2)
If Abs(peng) <= 760 Then
  Range("G8").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("G6")
Else
```

```
        Range("E8").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("G6")
    End If
    While Cells(6, 7) > Cells(6, 1) / 2 Or Cells(6, 7) < Cells(6, 2)
    Cells(4, 6) = Cells(4, 6) – 1, Cells(6, 6) = Cells(4, 6), Cells(6, 7) = Cells(6, 2)
    If Abs(peng) <= 760 Then
        Range("G8").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("G6")
     Else
        Range("E8").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("G6")
    End If
    Wend
   End If
 End If
Line1:
End Sub



Sub OmigaFi()
"Déclaration des constantes et variables
 Dim N As Integer, I As Integer, Pi As Double, Dim peng As Double
 Dim Amatrice(), Dim Pisetoile(), Dim omigaetoile(), Dim sinbeta()
'nettoyage de l'ecran
   Range("D10:G24").Select
```

```
  Selection.Clear,  Range("F4,E6").Select, Selection.Interior.ColorIndex = 34
  Range("C6").Select, ActiveCell.FormulaR1C1 = "=COUNT(R[4]C[-2]:R[18]C[-2])"
  N = Range("C6").Value, Pi = 3.141595258979
  ReDim Amatrice(1 To N, 1 To 2), ReDim Pisetoile(1 To N)
  ReDim omigaetoile(1 To N), ReDim sinbeta(1 To N)
  Range("D6,E6").Select, Selection.NumberFormat = "0.000"
  t = Cells(4, 1).Value,   u = Cells(2, 4).Value,   p = Cells(2, 3).Value
'en cas de omega=theta
  If Cells(6, 2) = Cells(6, 1) / 2 Then
  Cells(9, 7) = "penetration",   Cells(5, 4) = "τ   average"
  Sum = 0,   For I = 1 To N
  Cells(I + 9, 4) = Cells(I + 9, 1).Value,   Cells(I + 9, 5) = Cells(6, 2)
  Cells(I + 9, 6) = 0,   Cells(4, 6) = "no  limite"
  k = 1 / (Cos(Cells(I + 9, 1).Value * Pi / 180) * (Sin(Cells(6, 1) / 2 * Pi / 180)))
      peng = 2 * p * u * k * t * 0.0001
      If Abs(peng) <= 706 Then
       penetration = (1 / (2 * k * p * u)) * 10000 + (t / (1 - Exp(2 * p * u * k * t * 0.0001)))
      Else
       penetration = (1 / (2 * k * p * u)) * 10000
      End If
      Cells(I + 9, 7) = penetration,        Sum = Sum + Cells(I + 9, 7)
      Next I
```

```
      Cells(6, 4) = Sum / N

   Else

'en cas de faible incidence

   Cells(6, 2) = 1,    Cells(9, 7) = "β*",    Cells(5, 4) = "τ     <="

   k = ((Sin(Cells(6, 1) / 2 * Pi / 180)) * (Cos((Cells(6, 1) / 2 - Cells(6, 2)) * Pi / 180))) / ((Sin(Cells(6, 1) / 2 * Pi / 180)) ^ 2 - (Sin((Cells(6, 1) / 2 - Cells(6, 2)) * Pi / 180)) ^ 2)

   peng = 2 * p * u * k * t * 0.0001

        If Abs(peng) <= 706 Then

      Range("G7").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("B6")

        Else

      Range("E7").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("B6")

        End If

   omiga0 = Cells(6, 2).Value,    pisetoile0 = (Cells(6, 1).Value / 2 - omiga0) * Pi / 180

   For I = 1 To N

   Arccos = 0,    Arccos = Cos(pisetoile0) * Cos(Cells(I + 9, 1).Value * Pi / 180)

     If Cells(I + 9, 1).Value = 0 Then

   Pisetoile(I) = (Atn(-Arccos / Sqr(-Arccos * Arccos + 1)) + 2 * Atn(1)) * 180 / Pi

     Else

   Pisetoile(I) = (Sgn(Cells(I + 9, 1)) * (Atn(-Arccos / Sqr(-Arccos * Arccos + 1)) + 2 * Atn(1))) * 180 / Pi

     End If

   Cells(I + 9, 4) = Pisetoile(I)
```

```
Next I

For I = 1 To N

Cells(6, 6) = Cells(I + 9, 1),    Cells(6, 7) = Cells(6, 2)

 If Abs(peng) <= 760 Then

    Range("G8").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("G6")

 Else

    Range("E8").GoalSeek goal:=Cells(6, 4), changingcell:=Range("G6")

End If

If Cells(6, 7) <= Cells(6, 1) / 2 And Cells(6, 7) >= Cells(6, 2) Then

Cells(I + 9, 5) = Cells(6, 7)

Else

Cells(I + 9, 5) = "reduit  ψ"

End If

Next I

fi = Cells(3, 6)

For I = 1 To N

If Cells(I + 9, 5) = "reduit  ψ" Then

Cells(I + 9, 6) = "fause"

Else

If Cells(I + 9, 1).Value = 0 Then

fietoile = Atn(Tan((90 - Cells(6, 1) / 2 + Cells(I + 9, 5)) * Pi / 180) * Sin(Cells(I + 9, 1) * Pi / 180))
* 180 / Pi
```

```
    Else,    sign = (Cells(I + 9, 1).Value / Abs(Cells(I + 9, 1).Value))

    If sign = -1 Then

    fietoile = fi + Atn(Tan((90 - Cells(6, 1) / 2 + Cells(I + 9, 5)) * Pi / 180) * Sin(Cells(I + 9, 1) * Pi / 180)) * 180 / Pi

    Else,      fietoile = -180 + fi + Atn(Tan((90 - Cells(6, 1) / 2 + Cells(I + 9, 5)) * Pi / 180) * Sin(Cells(I + 9, 1) * Pi / 180)) * 180 / Pi

    End If

    End If

    Cells(I + 9, 6) = fietoile

    End If

    Next I

    For I = 1 To N

    If Cells(I + 9, 5) = "reduit  ψ" Then

    Cells(I + 9, 7) = "fause"

    Else

    Cells(I + 9, 7) = 90 - Cells(6, 1) / 2 + Cells(I + 9, 5)

    End If

    Next I

  End If

'format

    Range("A10:G24").Select

    Selection.Borders(xlDiagonalDown).LineStyle = xlNone
```

```
Selection.Borders(xlDiagonalUp).LineStyle = xlNone
With Selection.Borders(xlEdgeLeft), .LineStyle = xlContinuous,
    .Weight = xlThin, .ColorIndex = xlAutomatic,    End With
With Selection.Borders(xlEdgeTop), .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin, .ColorIndex = xlAutomatic,    End With
With Selection.Borders(xlEdgeBottom), .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin, .ColorIndex = xlAutomatic,    End With
With Selection.Borders(xlEdgeRight), .LineStyle = xlContinuous
    .Weight = xlThin, .ColorIndex = xlAutomatic,    End With
With Selection.Borders(xlInsideVertical)
    .LineStyle = xlContinuous, .Weight = xlThin, .ColorIndex = xlAutomatic,    End With
With Selection.Borders(xlInsideHorizontal)
    .LineStyle = xlContinuous, .Weight = xlThin, .ColorIndex = xlAutomatic,    End With
With Selection,     .HorizontalAlignment = xlCenter, .VerticalAlignment = xlCenter
 .WrapText = False, .Orientation = 0, .AddIndent = False, .IndentLevel = 0, .ShrinkToFit =
False, .ReadingOrder = xlContext, .MergeCells = False
End With
Range("D10:G24").Select
Selection.NumberFormat = "0.00"
Range("C9:C24").Select
Selection.NumberFormat = "0.000"
Range("A11:G11,A13:G13,A15:G15,A17:G17,A19:G19,A21:G21,A23:G23").Select
```

```
    Range("A23").Activate

    With Selection.Interior, .ColorIndex = 15, .Pattern = xlSolid, .PatternColorIndex = xlAutomatic,

End With

End Sub



Sub CR()

' Déclaration des constantes et variables

 Dim N As Integer, Dim I As Integer, Dim Sigmalin As Integer

 Dim Sigma As Integer, Dim Sigmaell As Integer, Dim Alpha(1 To 23)

 Dim Amatrice(), Dim Pisetoile(), Dim sinbeta()

 Alpha(1) = 3.133: Alpha(2) = 1.883: Alpha(3) = 1.637: Alpha(4) = 1.533:

 Alpha(5) = 1.476: Alpha(6) = 1.44: Alpha(7) = 1.415: Alpha(8) = 1.397:

 Alpha(9) = 1.383: Alpha(10) = 1.372: Alpha(11) = 1.363: Alpha(12) = 1.356:

 Alpha(13) = 1.35: Alpha(14) = 1.345: Alpha(15) = 1.341: Alpha(16) = 1.337:

 Alpha(17) = 1.333: Alpha(18) = 1.33: Alpha(19) = 1.328: Alpha(20) = 1.325:

 Alpha(21) = 1.323: Alpha(22) = 1.321: Alpha(23) = 1.319

 Cells(9, 9) = "Fij", Cells(9, 10) = "pis<0", Cells(9, 11) = "pis>0", Cells(9, 12) = "ellipse"

 Range("I9:L9").Select: With Selection

  .HorizontalAlignment = xlCenter:  .VerticalAlignment = xlCenter

  .WrapText = False:  .Orientation = 0:  .AddIndent = False:  .IndentLevel = 0

  .ShrinkToFit = False:  .ReadingOrder = xlContext:  .MergeCells = False
```

```
End With

N = Cells(6, 3),  Sintheta0 = Sin(Cells(6, 1).Value * 3.1415 / 360)

K1 = Cells(2, 5) / (1 + Cells(2, 6)) * 10 ^ 3,  omiga0 = Cells(6, 2).Value

pisetoile0 = (Cells(6, 1).Value / 2 - omiga0) * 3.1415 / 180

somx = 0: somy = 0: somxy = 0: somx2 = 0: somy2 = 0: Errx = 0: Erry = 0

ReDim Amatrice(1 To N, 1 To 2), ReDim Pisetoile(1 To N), ReDim sinbeta(1 To N)

For I = 1 To N

Arccos = 0, Arccos = Cos(pisetoile0) * Cos(Cells(I + 9, 1).Value * 3.1415 / 180)

If Cells(I + 9, 1).Value = 0 Then

 Pisetoile(I) = (Atn(-Arccos / Sqr(-Arccos * Arccos + 1)) + 2 * Atn(1)) * 180 / 3.1415

Else

 Pisetoile(I) = (Sgn(Cells(I + 9, 1)) * (Atn(-Arccos / Sqr(-Arccos * Arccos + 1)) + 2 * Atn(1))) *
180 / 3.1415

End If

sinbeta(I) = Sin((90 - Cells(6, 1) / 2 + Cells(I + 9, 5)) * 3.1415 / 180)

Amatrice(I, 1) = (Sin(Pisetoile(I) * 3.1415 / 180)) ^ 2 * (sinbeta(I) ^ 2)

Amatrice(I, 2) = 1 - Sin(Cells(I + 9, 2).Value * 3.1415 / 360) / Sintheta0

x = Amatrice(I, 1), y = Amatrice(I, 2), somx = somx + x, somy = somy + y

somxy = somxy + x * y, somx2 = somx2 + x * x, somy2 = somy2 + y * y

Next I

Pp = N * somxy - somx * somy

Mm = N * somx2 - (somx) ^ 2
```

```
Tt = N * somy2 - (somy) ^ 2

Slope = Pp / Mm,  Origine = (Mm * (somy) - Pp * (somx)) / (N * Mm),, Tt2 = somx / N

For I = 1 To N

 x = Amatrice(I, 1),  y = Amatrice(I, 2)

Errx = Errx + (x - Tt2) ^ 2, Erry = Erry + (y - Slope * x - Origine) ^ 2

 Next I

 Sigmalin = Slope * K1

 Sigma = Abs(Alpha(N - 2) * K1 * (Erry / ((N - 2) * Errx)) ^ 0.5)

 Range("G1").Select: ActiveCell.FormulaR1C1 = "¦Ò(MPa)"

 Range("G3").Select: ActiveCell.FormulaR1C1 = "incertitude"

 For I = 1 To N

  Cells(I + 9, 9).Value = Amatrice(I, 1)

  If Cells(I + 9, 1) < 0 Then

   Cells(I + 9, 10).Value = Amatrice(I, 2)

  Else

   Cells(I + 9, 11).Value = Amatrice(I, 2)

  End If

   Cells(I + 9, 12).Value = Slope * Amatrice(I, 1) + Origine

 Next I

 Cells(2, 7).Value = Sigmalin, Cells(4, 7).Value = Sigma

 Range("G1:G4").Select

 With Selection.Interior
```

```
 .ColorIndex = 24,  .Pattern = xlSolid,        End With

 With Selection

  .HorizontalAlignment = xlCenter,  .VerticalAlignment = xlCenter,          End With

'Trace du graphe

  Range("I10:L24").Select

    ActiveWindow.SmallScroll Down:=-9

    ActiveSheet.ChartObjects.Add(410, 328, 298, 217).Select

    Application.CutCopyMode = False

    ActiveChart.ChartWizard Source:=Range("I10:L24"), _

        Gallery:=xlXYScatter, Format:=1, PlotBy:=xlColumns _

        , CategoryLabels:=1, SeriesLabels:=0, HasLegend _

        :=2, Title:="", CategoryTitle:="Fij", ValueTitle _

        :="epsilon", ExtraTitle:=""

End Sub
```

Annexe III

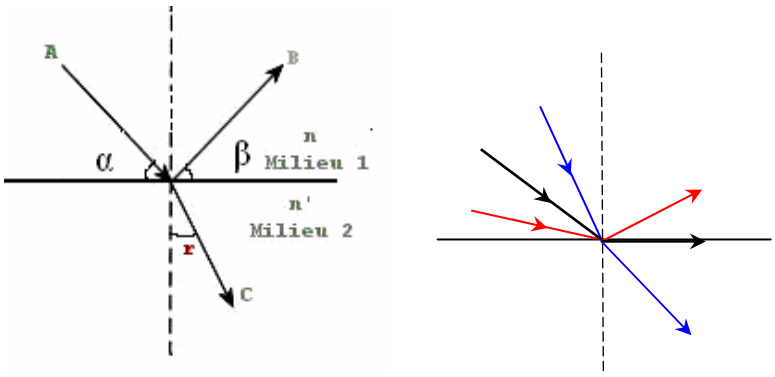
Influence de la réfraction sur la diffraction des rayons X en faible incidence

Lois de Snell - Descartes

Lois de la réflexion : Le rayon réfléchi est symétrique au rayon incident par rapport à la normale. L'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence : α=β.

Lois de la réfraction : L'angle de réfraction r est lié à l'angle d'incidence α par

$$n \cdot \cos\alpha = n' \cdot \sin r.$$

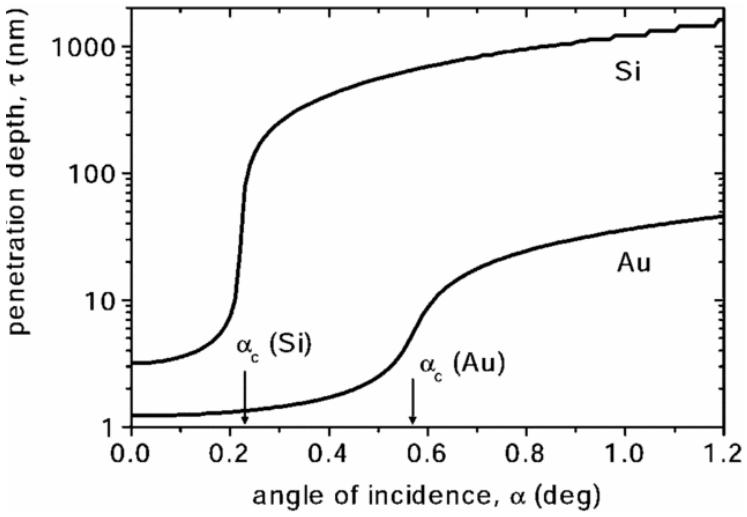


Dans le cas de propagation vers un milieu moins réfringent, i.e. n' < n. D'après la seconde loi de Descartes r < 90°- α. Le rayon réfracté s'éloigne de la normale. Lorsque α varie de 0° à 90°, l'angle de réfraction n'existe plus dans le deuxième milieu au delà d'un angle d'incidence α_c. Toute incidence supérieure correspond à sin r > 1, le rayon réfracté n'existe pas. Lors de cette limite, r = 90°, $n \cdot \cos\alpha_c = n'$. C'est la réflexion totale. Ici n'est égale souvent à 1 comme le milieu est dans l'air. Donc l'angle critique de réflexion total devient :

$$\alpha_c = \arccos n'$$

avec n' choisi dans les données de Lawrence Berkeley National Laboratory (USA) ou bien de National Institute of Standards and Technology (USA) pour le rayonnement utilisé, on peut facilement avoir l'angle critique de l'ordre de 1°.

Quand l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique de réflexion totale α_c, la réfraction devient un facteur très important. Elle provoque un décalage $\Delta 2\theta$ de la position du pic avec lequel l'angle mesuré est plus grand angle que l'angle de Bragg 2θ mesuré en théorie. Dans ce cas, la réfraction doit être corrigée. Le déplacement $\Delta 2\theta$ de la position du pic peut atteindre plusieurs dixièmes de degrés par rapport à l'angle critique de réflexion totale quand l'angle d'incidence est très proche de l'angle critique de réflexion totale α_c. En général, le déplacement $\Delta 2\theta$ s'amenuise à mesure que l'angle d'incidence α s'accroît, jusqu'à atteindre une très petite valeur de l'ordre de 10^{-3} degrés d'après 1/i.



La profondeur de pénétration dans Si et Au sous Cu Kα en fonction de l'angle d'incidence α

Annexe IV : liste de publications dans le cadre de la thèse de doctorat

dans des revues :

1. J. Peng, V. Ji & W. Seiler
   Surface roughness effect on pseudo-GIXRD stress analysis
   Materials Science Forum Vols490-491 (2005) pp. 153-158

2. J. Peng, V. Ji, W. Seiler, A. Levesque, A. Bouteville & C. Braham
   Residual stress gradient analysis by the GIXRD method on CVD tantalum thin films
   Surface & Coating Technology 200 (2006) pp. 2738-2743

3. J. Peng, V. Ji, J.M. Zhang & W. Seiler
   Residual stresses gradient determination in Cu thin films
   Accepted by Materials Science Forum (2006)

dans des conférences internationales :

4. J. Peng, V. Ji, W. Seiler, A. Levesque, A. Bouteville & C. Braham
   GIXRD residual stress analysis on CVD Tantalum thin films
   ATEM'03, JSME-MMD
   10-12 September 2003 Nagoya Japan

5. J. Peng, V. Ji & W. Seiler
   Surface roughness effect on pseudo-GIXRD stress analysis
   ICRS7
   14-17 Juin 2004 Xi'an Chine

6. J. Peng, V. Ji, W. Seiler & S.L. Ma
   RESIDUAL STRESS ANALYSIS BY X-RAY DIFFRACTION
   OF TiN BASED THIN FILMS
   ICEM12- 12th International Conference on Experimental Mechanics
   29 August - 2 September 2004 Politecnico di Bari, Italy

7. J. Peng, V. Ji, J. M.. Zhang & W. Seiler
   Residual stresses gradient determination in Cu thin films
   ECRS7
   13-15 September 2006 Berlin, Germany