

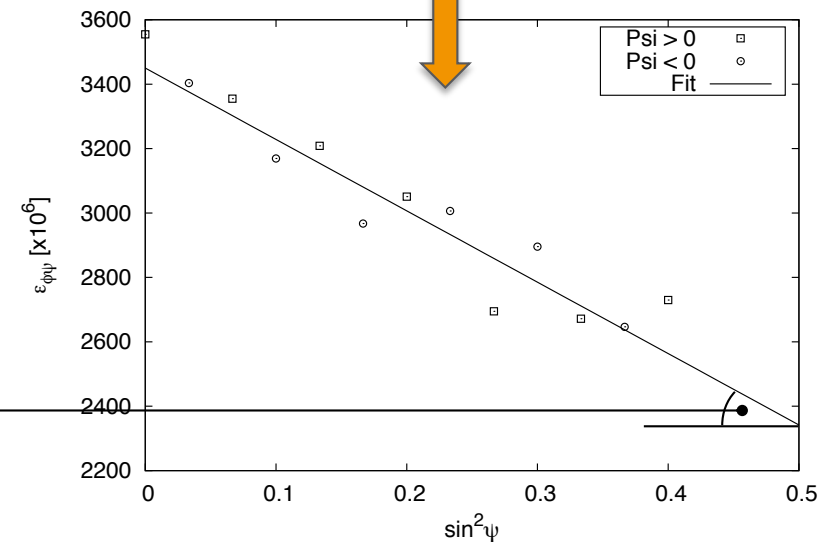
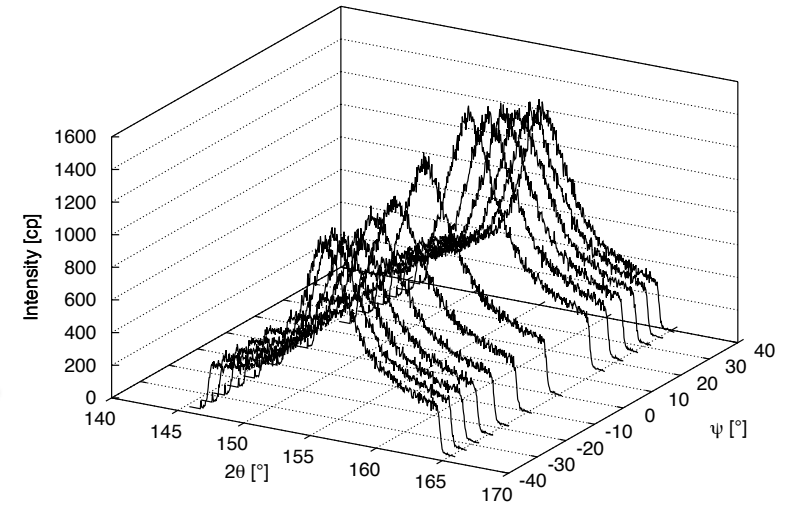
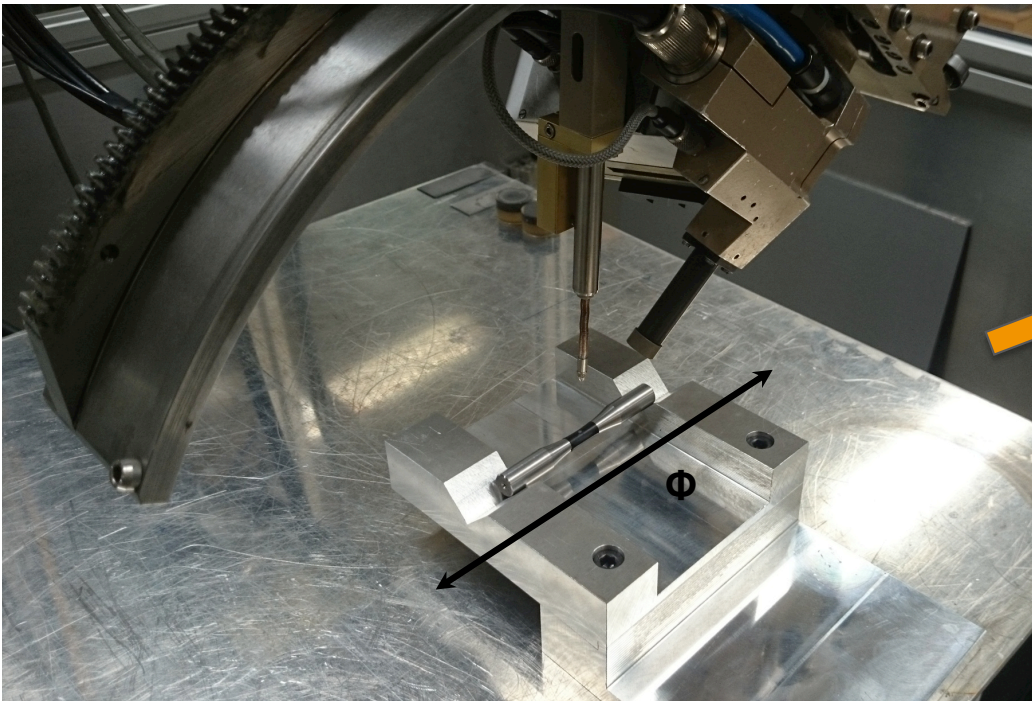
# Méthodes diffractométriques ...

... Vers l'analyse des matériaux cristallins et de leurs propriétés

Sébastien JÉGOU, 19 octobre 2016



Ex. Analyse de contraintes résiduelles



$$\sigma_{\phi} = \frac{\left( \frac{\partial \epsilon_{\phi\psi}^{hkl}}{\partial \sin^2 \psi} \right)}{\frac{1}{2} S_2^{hkl}}$$

## Partie 1 : Vers l'analyse des matériaux par méthodes diffractométriques ?

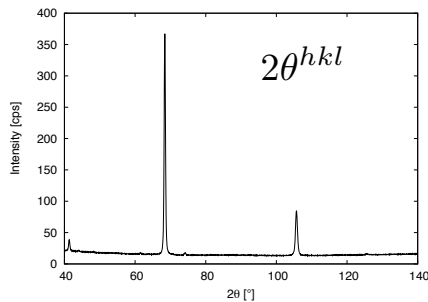
- ▶ Introduction : cristallographie et diffraction
  - Historique (X)
  - Rappel : phénomène de diffraction
  - Rappel : cristallographie
  - Diffraction d'un matériau cristallin
  - Loi de Bragg
  - Intensité diffractée
  - Spectre de diffraction: Montage Bragg-Brentano
  - Qu'est ce qui diffracte ? (orientation, VED)
  - Cône de diffraction (anneaux de Debye, détection)
  - Méthodes diffractométriques
    - Dualité onde/particule
    - Natures du faisceau incident
    - Équipements

## Partie 2 : Vers l'analyse des matériaux par diffraction des rayons X

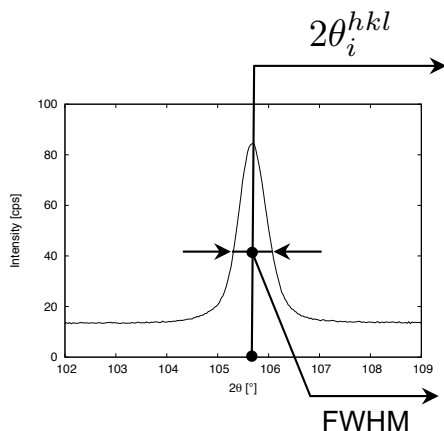
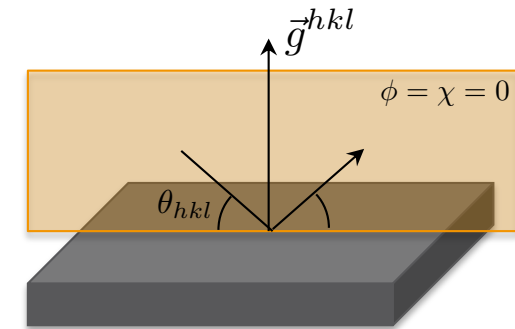
- ▶ **Les rayons X**
  - Nature
  - Spectres continu et caractéristiques (émission)
  - Spectre d'absorption
  - Source de rayons X
  - Filtrage
  
- ▶ **Intensité diffractée**
  - Généralisation : équation de Laue
  - Facteur de structure
  - Facteur de polarisation
  - Facteur de diffusion atomique
  - Facteur de multiplicité
  - Facteur de Lorentz
  - Facteur de température
  
- ▶ **Volume d'analyse**
  - Profondeur de pénétration
  - Volume de diffraction

## Partie 3 : Vers l'analyse des propriétés des matériaux cristallins ?

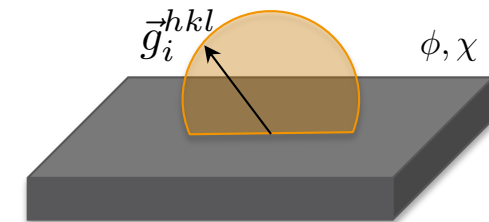
### ► Applications de la diffraction des rayons X



- Analyse de phases
  - Qualitative
  - Quantitative
- Détermination des paramètres de mailles



- Texture cristallographique
- **Analyse des contraintes résiduelles**
- Taille des volumes diffractants
- Hétérogénéités de déformations





## Partie 4 : Vers la pratique

- ▶ En pratique
  - Les rayons X
  - Faisceau mono/polychromatique
  - Fluorescence
  - Faisceau incident (géométrie)
  - Géométrie de Bragg-Brentano
  - Optiques
  - Détecteurs
  
- ▶ Préparation des échantillons
  
- ▶ Quelques précautions expérimentales
  - Zone irradiée
  - Volume irradié
  - Géométrie de Bragg-Brentano : les sources d'erreur
  - **Sécurité**

## Carte d'identité d'un matériau (et de son état microstructural et mécanique)

► Loi de Bragg

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

► Facteur de structure

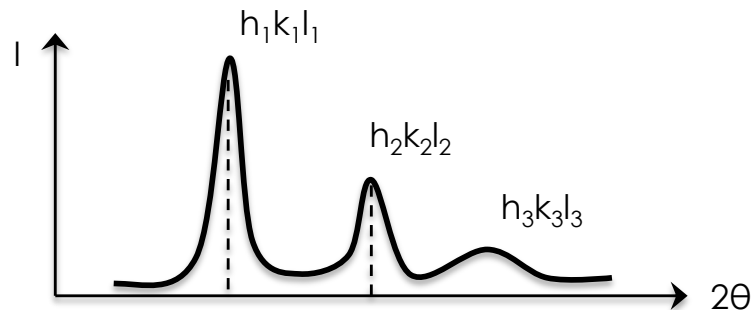
- Conditions d'extinction (Groupe d'espace + motif élémentaire)

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

► Intensité diffractée

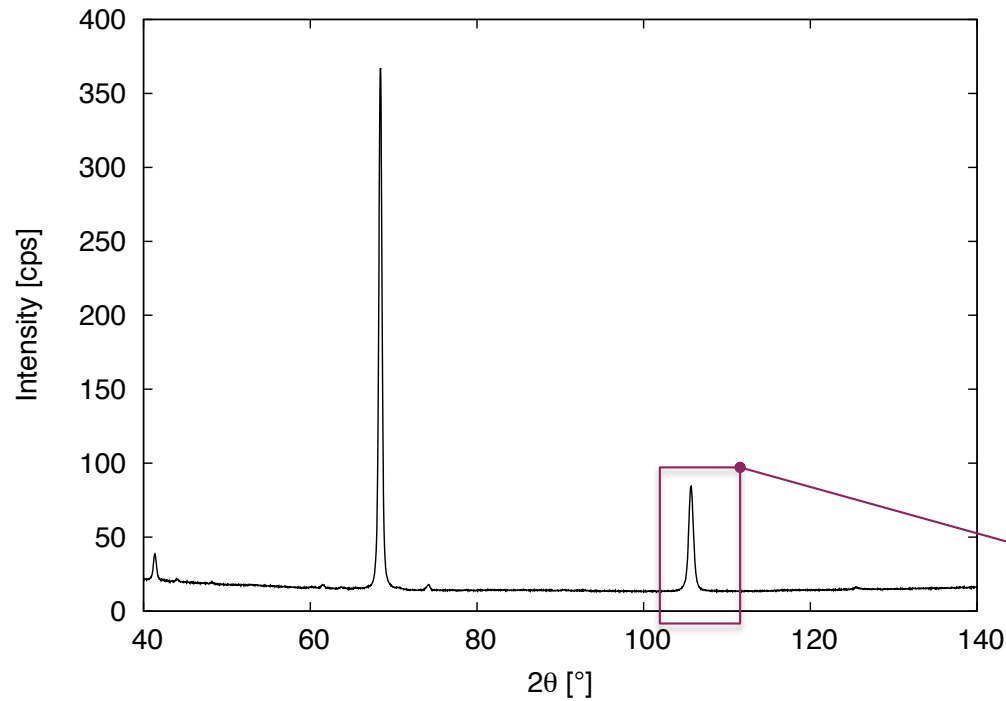
$$I = K \frac{1}{2\mu} |F^2| p \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \right) \exp(-2M) \frac{1}{V^2} = KR$$

⇒ Matériau polycristallin homogène isotrope : base de données (fiches JCPDS)



$$I_{hkl}^{theorique} = \frac{I_{hkl}}{I_{max}}$$

$$2\theta_{hkl}^{theorique}$$

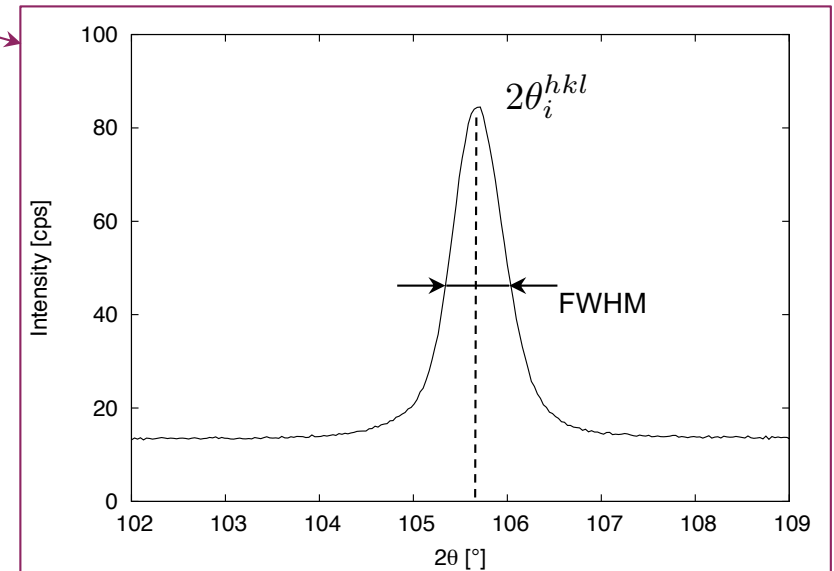


$\sum_i 2\theta_i^{hkl}$  } ⇒ Analyse de phases  
 - Qualitative  
 - Quantitative  
 $\sum_i I_i^{hkl}$  } ⇒ Analyse de paramètres de mailles

$2\theta_i^{hkl}(\phi; \chi)$  } ⇒ Analyse de contraintes résiduelles  
 $I_i^{hkl}(\phi; \chi)$  } ⇒ Analyse de texture cristalline

+

$FWHM_i^{hkl}(\phi; \chi)$  ⇒ Analyse de l'élargissement  
 - Taille des domaines diffractant  
 - Hétérogénéités de déformation



## Analyse qualitative

► Loi de Bragg

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$$

► Facteur de structure

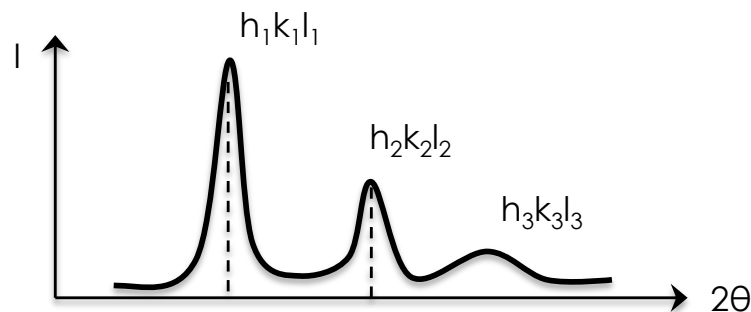
- Conditions d'extinction (Groupe d'espace + motif élémentaire)

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^m N_j f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

► Intensité diffractée (cad attention aux effets d'élargissement)

$$I = K \frac{1}{2\mu} |F^2| p \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \right) \exp(-2M) \frac{1}{V^2} = KR$$

⇒ Comparaison avec les bases de données (fiches JCPDS)



$$I_{hkl}^{theorique} = \frac{I_{hkl}}{I_{max}}$$

$$2\theta_{hkl}^{theorique}$$

## Analyse quantitative

- Convolution de différents effets (cf. partie 2)

$$I = K \frac{1}{2\mu} |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2(\theta)}{\sin^2(\theta) \cos(\theta)} \right) \exp(-2M) \frac{1}{V^2} = K \cdot R$$

- Matériau polyphasé à N phases

- Méthode par comparaison directe : 1 pic par phase, le plus intense

$$I_{\Phi i} = I_o \frac{1}{2\mu_{\Phi i}} |F_{\Phi i}|^2 p_{\Phi i} \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin 2(\theta) \cos(\theta)} \right) \exp(-2M) \frac{1}{V_{\Phi i}^2} y_{\Phi i}$$

$$\sum_{i=1}^N y_{\Phi i} = 1$$

- Méthode par comparaison multiple : moyenne des intensités des pics de chaque phase

## Traitement des spectres

- ▶ « Profile analysis (fitting)
  - Localisation des pics
    - corde, barycentre, lissage
  - Intégration de l'aire sous les pics (Intensité diffractée)
  - Déconvolution des erreurs instrumentales

- ▶ **Interfaçage**
  - Bases de données cristallographiques
  - Fiche JCPDS

- ▶ **Méthode de Rietveld**
    - Convolution de fonctions
    - Fonctions décrivant les effets attendus
    - Affinement du modèle
- ⇒ Etre certains que les effets sont présents !

6-696		Quality:star			
	d / Å	Int	h	k	l
Iron	2.02680	100	1	1	0
Iron, syn	1.43320	20	2	0	0
Subfiles: I M A NBS CP FOR EDU	1.17020	30	2	1	1
Fe	1.01340	10	2	2	0
	0.90640	12	3	1	0
	0.82750	6	2	2	2

Rad:CuKα1	λ: 1.5405	Filter:beta	d-sp:
Cut:		Int:	l/cor:
Ref: Swanson et al., NBSCAA Vol. IV, (1955) p. 3			

Sys:Cubic				S.G.:Im-3m
a:2.8664	b:	c:	A:	C:
α:	β:	γ:	Z: 2	mp:
Dx: 7.875	Dm	SS/FOM:		

Structur:cl 2.00: \W\

Color: Gray, light gray metallic

Comment: Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. Pattern taken at 25 C. The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., \ITJ. Met.\RG, \BF5\RG 1443 (1953)]. It was annealed in an H<sub>2</sub> atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. γ-Fe (fcc)=(1390 C)δ-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR# 2R#e= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. See ICSD 64795 (PDF 85-1410).

Mwt: 55.85, Volume[CD]: 23.55



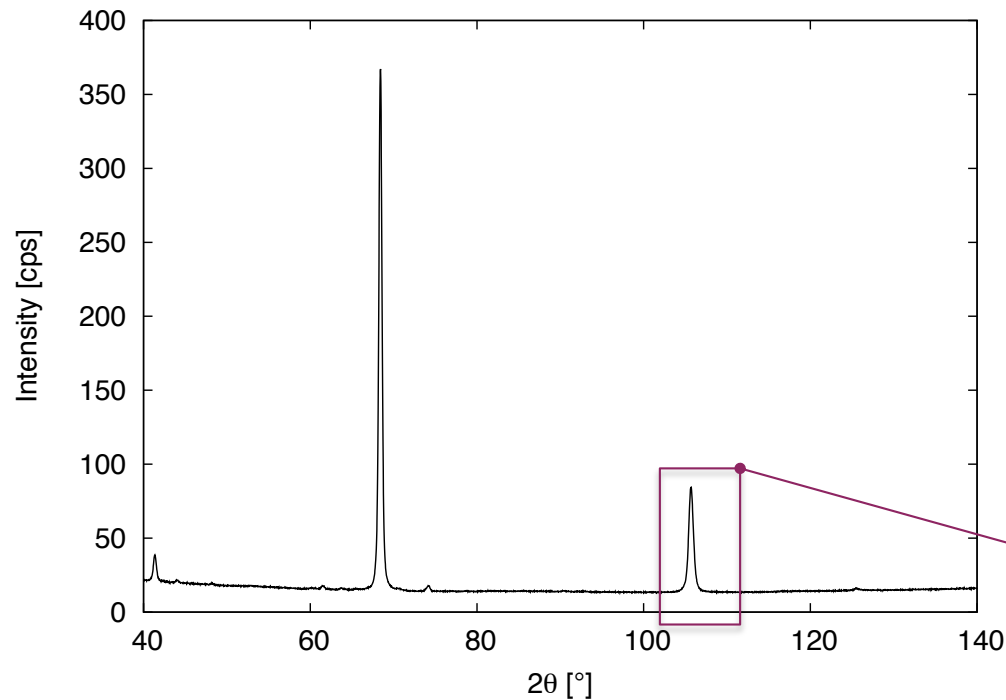
## Quelques limitations

### ► Position des pics de diffraction

- Faible nombre de coups (temps d'acquisition)
- Phases non stoechiométriques
  - Effet de composition chimique
  - Variation des paramètres de mailles
- Contraintes résiduelles (gradients d'hétérogénéités)
- Réglages goniométriques (erreurs instrumentales)
  - Divergence faisceau
  - Défocalisation
  - Positionnement du détecteur

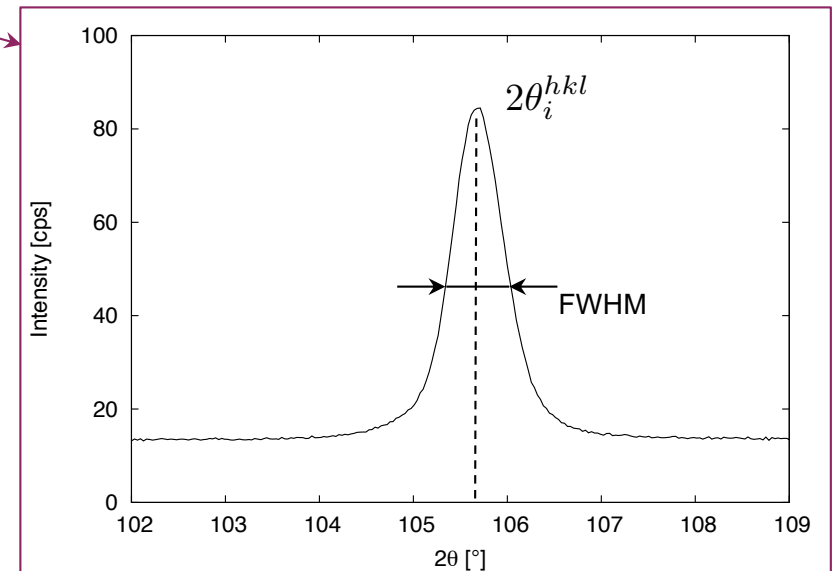
### ► Intensité diffractée

- Faible nombre de coups
- Comparaison intensités théorique et expérimentale
  - Même longueur d'onde ?
  - Exactement même matériau ?
- Effet de rapport taille de faisceau / taille de grains (statistique de comptage)
- Effet de volumes diffractant (élargissement des pics)
- Texture cristalline
- Fraction volumique de phases (> 3-5 %)



$\sum_i 2\theta_i^{hkl}$   
 $\sum_i I_i^{hkl}$

} ⇒ Analyse de phases  
 - Qualitative  
 - Quantitative  
 ⇒ Analyse de paramètres de mailles



$2\theta_i^{hkl}(\phi; \chi)$   
 $I_i^{hkl}(\phi; \chi)$

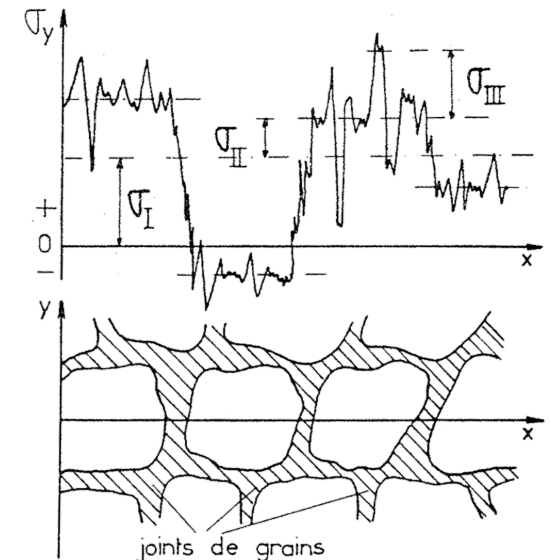
} ⇒ Analyse de contraintes résiduelles  
 ⇒ Analyse de texture cristalline

+  
 $FWHM_i^{hkl}(\phi; \chi)$  ⇒ Analyse de l'élargissement

- Taille des domaines diffractant
- Hétérogénéités de déformation

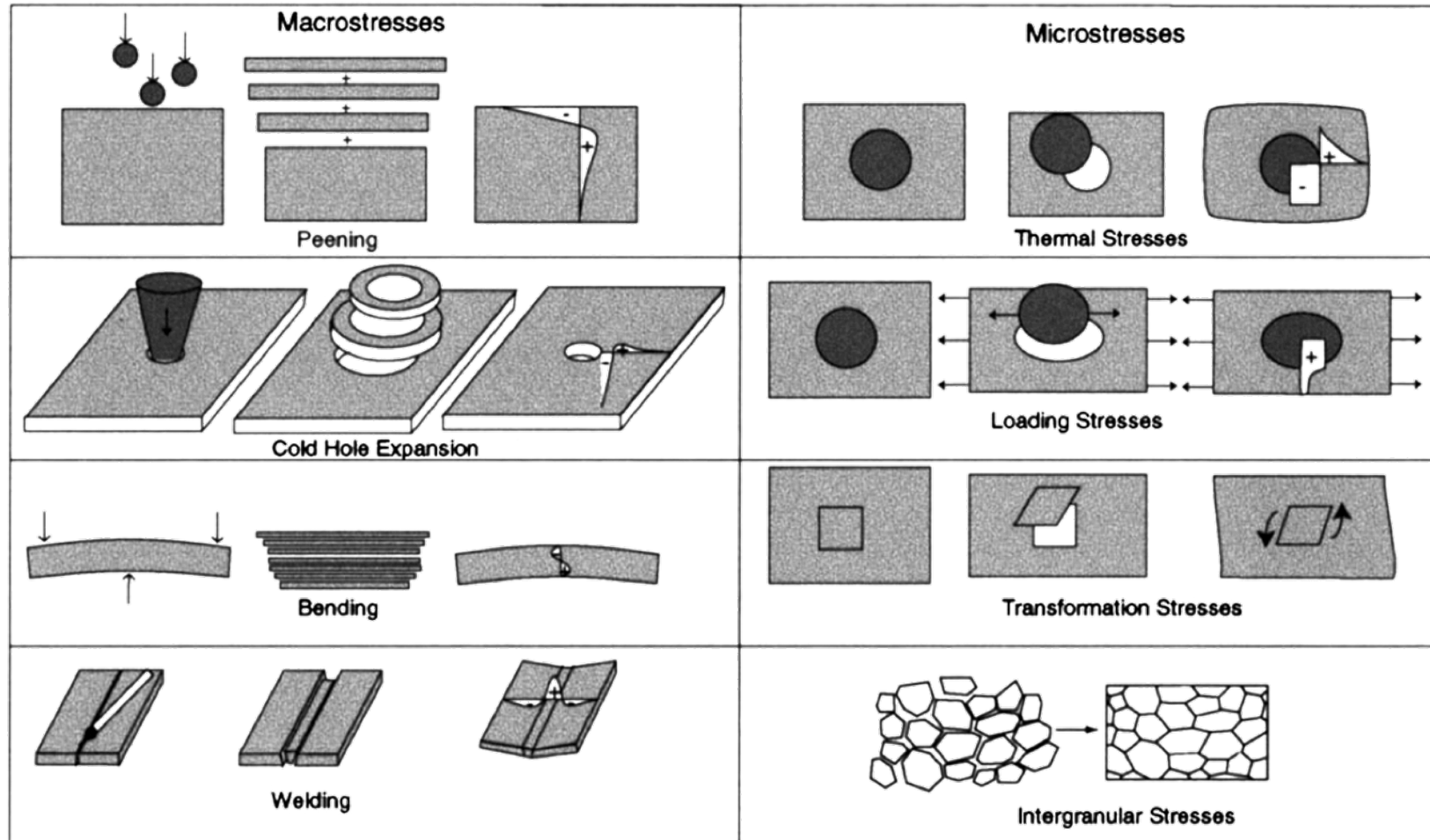
## Introduction

- ▶ **Contraintes résiduelles**
  - Contraintes qui subsistent dans une pièce à l'équilibre avec son environnement, sans application de force extérieures
  
- ▶ **Résultent d'hétérogénéités de déformations libre de contraintes (ou gradients)**
  - Différentes régions d'une pièce
    - Ex.: Traitements de surface
  - Différentes pièces d'un ensemble mécanique
    - Ex.: rivet
  - Différentes phases constituant un matériau
  
- ▶ **Échelles de contraintes**
  - Ordre I : échelle macroscopique
    - Moyenne sur les grains et les phases
  - Ordre II : échelle du cristallite
    - Moyenne sur les cristallites d'une phase
  - Ordre III : échelle atomique
    - Interface précipité/matrice, champ de dislocation



⇒ Effets bénéfiques ou non (résistance en fatigue, à l'usure, ...)

## Introduction



⇒ + couplage : Ex.: grenaille + nitruration

## Méthodes d'analyse

► Que recherche-t-on ?

- Échelles des contraintes

► Volume d'analyse pour l'étude

- Si supérieur au volume pour lequel il y a auto-équilibrage, l'échelle de contraintes correspondant ne sera pas accessible

► Exemples

Méthodes  
destructive

- Méthode du trou ou de la flèche
  - Ordre I
- Diffraction des rayons X
  - Position des pics : Ordre I (monophasé) +  $\langle II \rangle$  (polyphasé)
  - Largeur intégrale : Ordre II + III

Méthodes non-  
destructive

- Synchrotron
  - Position des pics : Ordre I (monophasé) +  $\langle II \rangle$  (polyphasé) voir II
  - Largeur intégrale : Ordre II + III
- Neutron
  - Ordre I (monophasé) +  $\langle II \rangle$  (polyphasé)

## Analyse par diffraction des rayons X : Principe

► **Jauge de déformations**

- Distance interréticulaire  $d^{hkl}$

⇒ Mesure de la variation de la distance interréticulaire

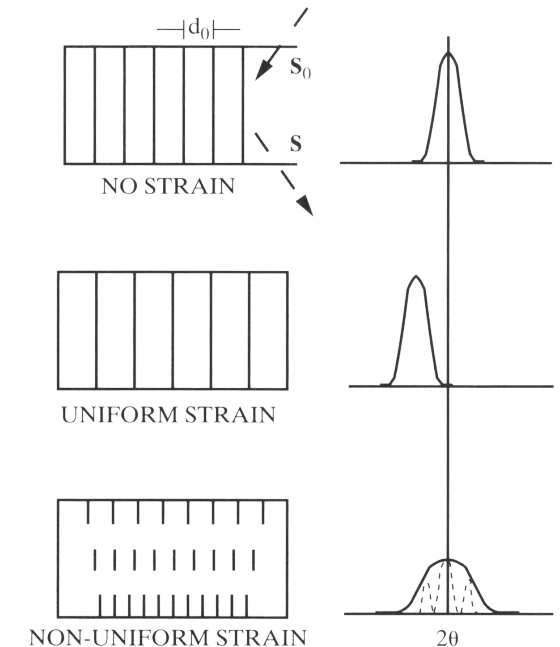
► **Déformations**  $\epsilon^{hkl} = \frac{d^{hkl} - d_o^{hkl}}{d_o^{hkl}} = \frac{\Delta d^{hkl}}{d_o^{hkl}}$

► **Loi de Bragg**

- Définition :  $2 \cdot d^{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$

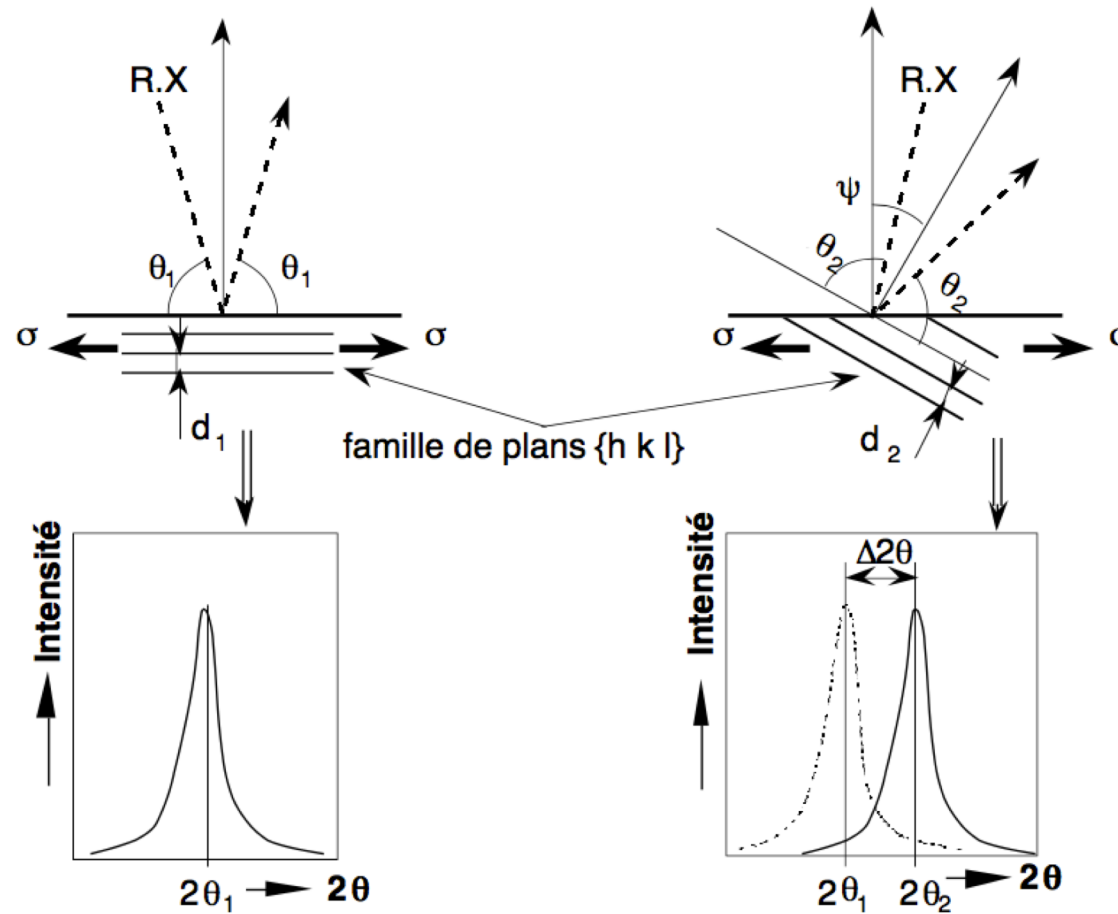
- Différentiation :  $\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d^{hkl}}{d^{hkl}} + \cotan(\theta) \Delta \theta$

⇒ Déformation :  $\epsilon^{hkl} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cotan(\theta) \Delta \theta$





## Analyse par diffraction des rayons X : Principe



## Analyse en dispersion d'énergie

▶ Travail à  $\theta$  fixée  $\Delta\theta = 0 \Rightarrow \epsilon^{hkl} = \frac{\Delta d^{hkl}}{d^{hkl}} = \frac{\Delta\lambda^{hkl}}{\lambda^{hkl}}$

▶ Conditions

- Rayonnement polychromatique (synchrotron)
- Discrimination en  $\lambda$  : dualité onde/particule
  - détecteur proportionnel, semi-conducteur (meilleure résolution)

▶ Loi de Bragg en terme d'énergie  $E^{hkl} = \frac{hc}{\lambda^{hkl}} = \frac{hc}{2d^{hkl} \sin(\theta)}$

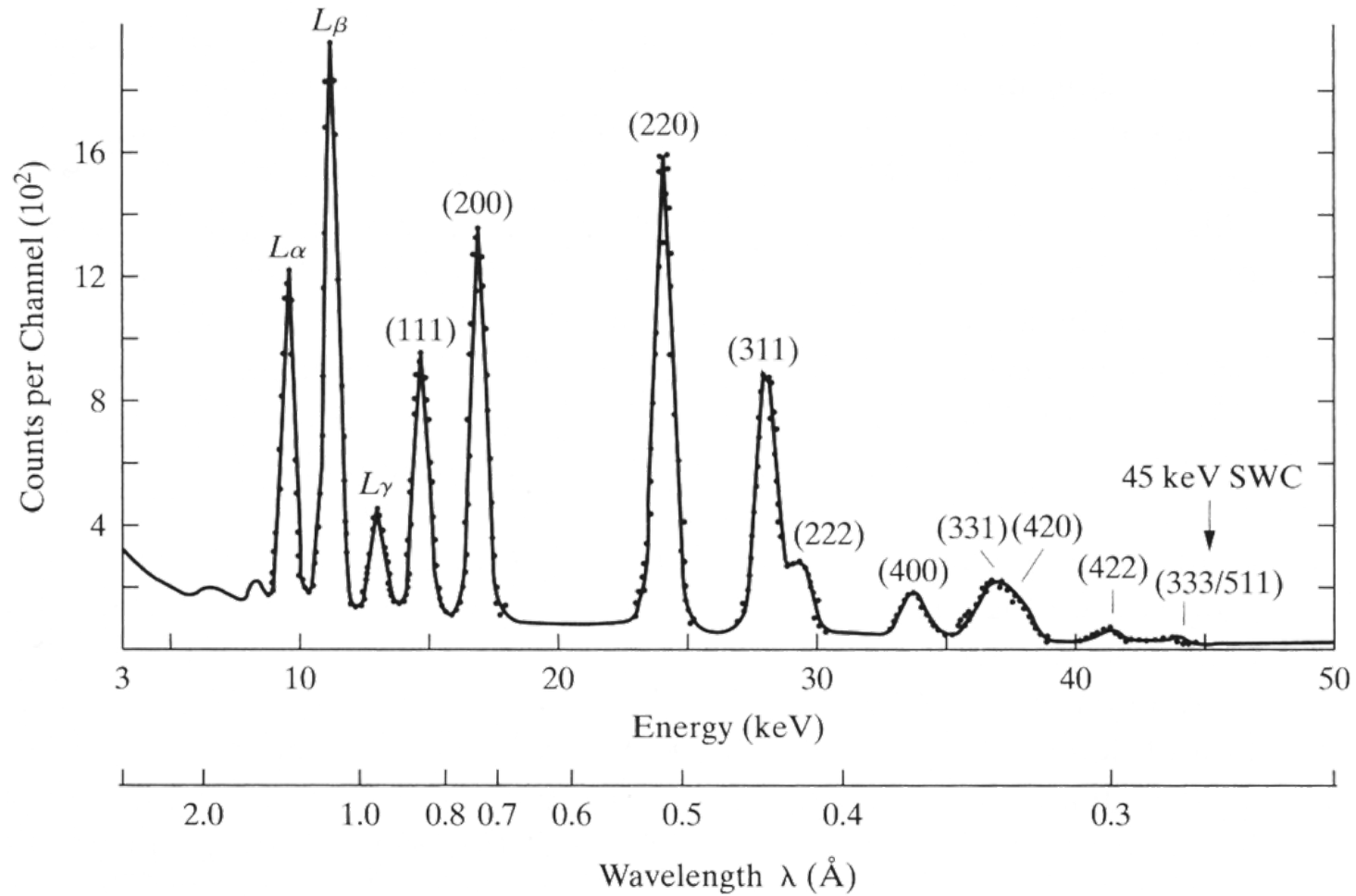
▶ Avantages

- Acquisition rapide
- Acquisition du spectre de diffraction en une seule fois (analyseur multicanaux)

▶ Désavantages

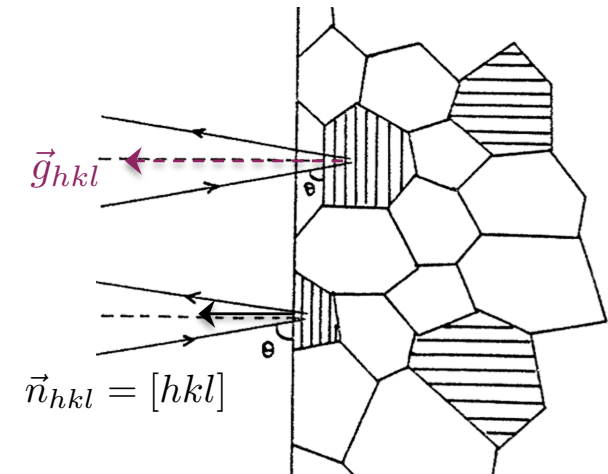
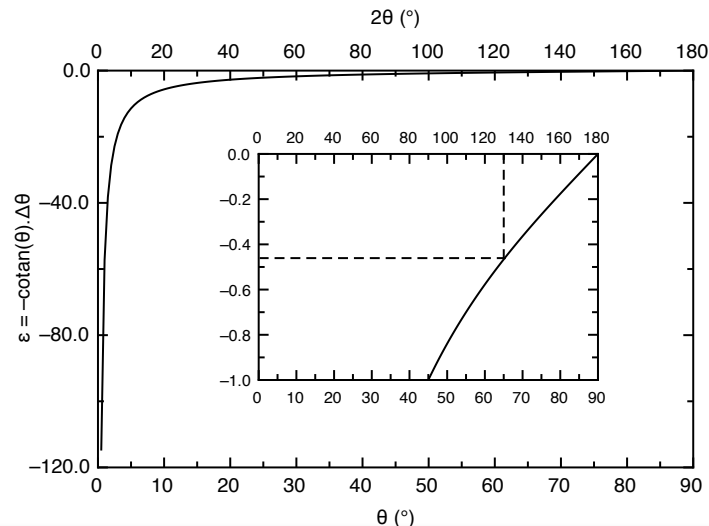
- Résolution des pics de diffraction (moins de points)
- Différence de profondeur de pénétration suivant  $\lambda$ 
  - Moyenne des déformations sur le volume irradié $\Rightarrow$  Profondeur d'analyse ?

## Analyse en dispersion d'énergie



## Analyse en dispersion d'angle

- ▶ Travail à  $\lambda$  fixée  $\Delta\lambda = 0 \Rightarrow \epsilon^{hkl} = -\cotan(\theta^{hkl}) \Delta\theta^{hkl}$ 
  - Rayonnement quasi-monochromatique
- ▶ Mesure des déformations
  - Perpendiculairement à la famille de plans de diffraction  $\{hkl\}$  suivant  $\vec{n}_{hkl} = [hkl]$
- ▶ Résolution des mesures de déformations
  - Augmente avec l'angle de réflexion  $\theta$
  - Choix de famille de plans de diffraction de faible distance interratomique $\Rightarrow$  Analyse en grands angles :  $2\theta > 130^\circ$



## Analyse en dispersion d'angle

- ▶ Matériau isotrope
- ▶ Déformation dans une direction quelconque  $(\phi; \psi)$

$$\epsilon_{\phi\psi} = -\frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) + \frac{1+\nu}{E} (\cos^2\phi\sigma_{11} + \sin^2\phi\sigma_{22} + \sin 2\phi\tau_{12}) \sin^2\psi$$

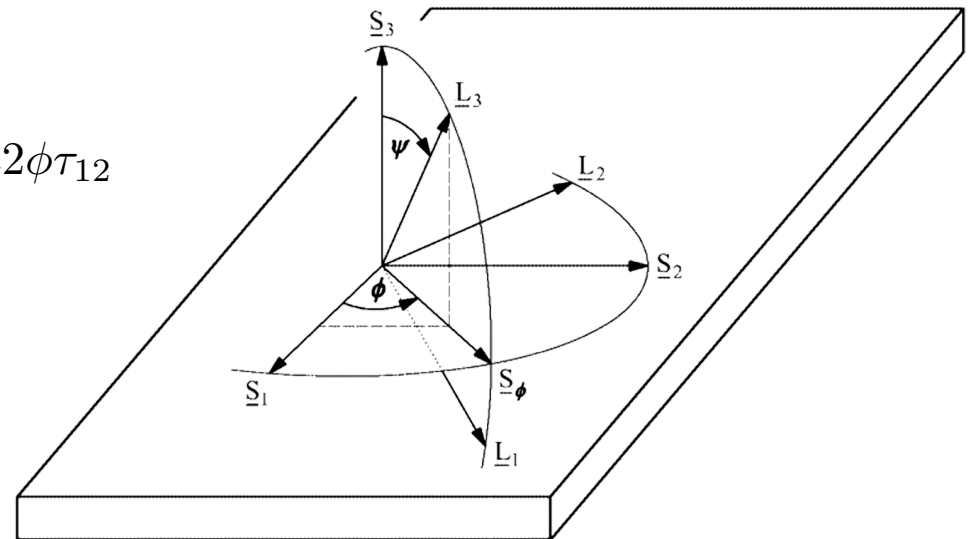
$$+ \frac{1+\nu}{E} \cos^2\psi\sigma_{33} + \frac{1+\nu}{E} (\cos\phi\tau_{13} + \sin\phi\tau_{23}) \sin 2\psi$$

- ▶ Suivant la direction  $\phi$ 
  - Contrainte normale

$$\sigma_{\phi} = \cos^2\phi\sigma_{11} + \sin^2\phi\sigma_{22} + \sin 2\phi\tau_{12}$$

- Contrainte de cisaillement

$$\tau_{\phi} = \cos\phi\tau_{13} + \sin\phi\tau_{23}$$



$$\Rightarrow \epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2\psi + \frac{1+\nu}{E} \tau_{\phi} \sin 2\psi - \frac{\nu}{E} \text{Tr}\underline{\sigma} + \frac{1+\nu}{E} \cos^2\psi\sigma_{33}$$

## Analyse en dispersion d'angle

- Hypothèse : faible pénétration des rayons X  $\Rightarrow \sigma_{33} = 0$

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi + \frac{1+\nu}{E} \tau_{\phi} \sin 2\psi - \frac{\nu}{E} Tr \underline{\sigma}$$

- Cas de l'état biaxial de contraintes  $\Rightarrow \sigma_{33} = \tau_{13} = \tau_{23} = 0$

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} Tr \underline{\sigma}$$

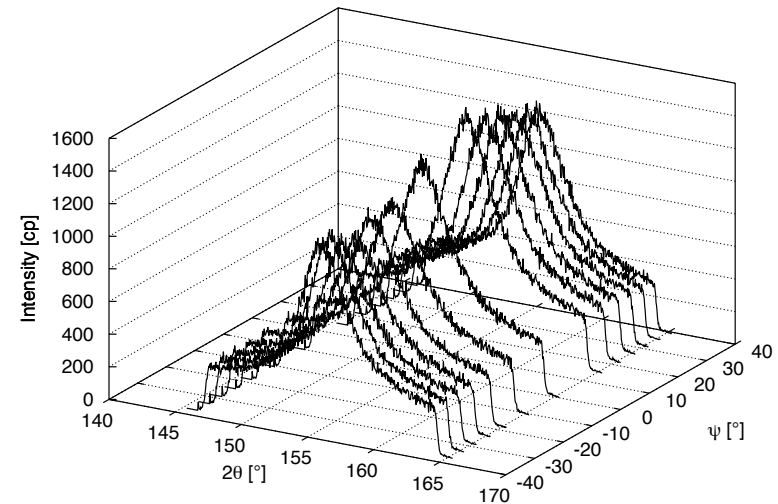
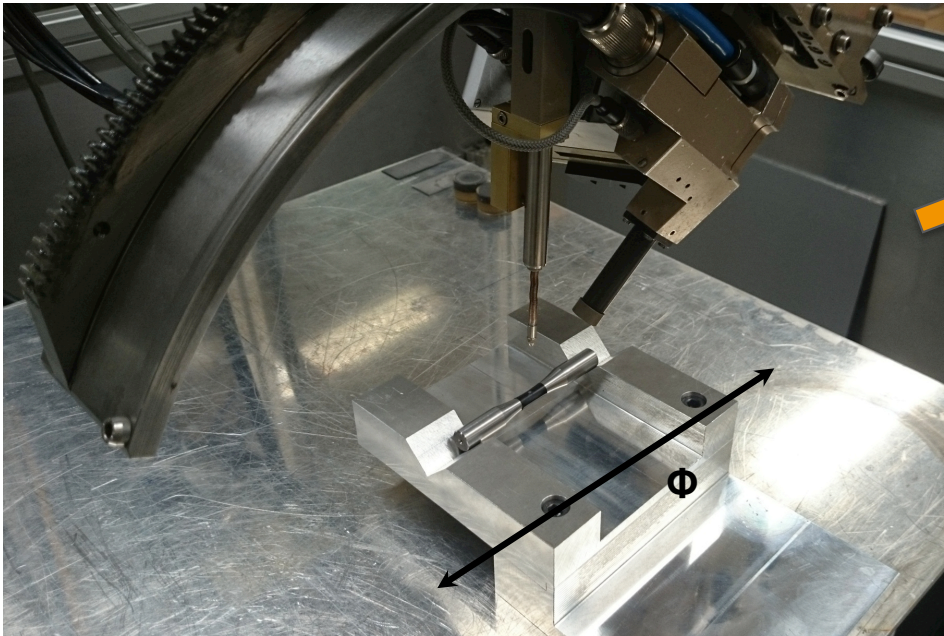
$\Rightarrow$  Relation fondamentale en analyse de contraintes par diffraction X

$\Rightarrow$  Loi des  $\sin^2 \psi$  :  $\epsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2 \psi)$

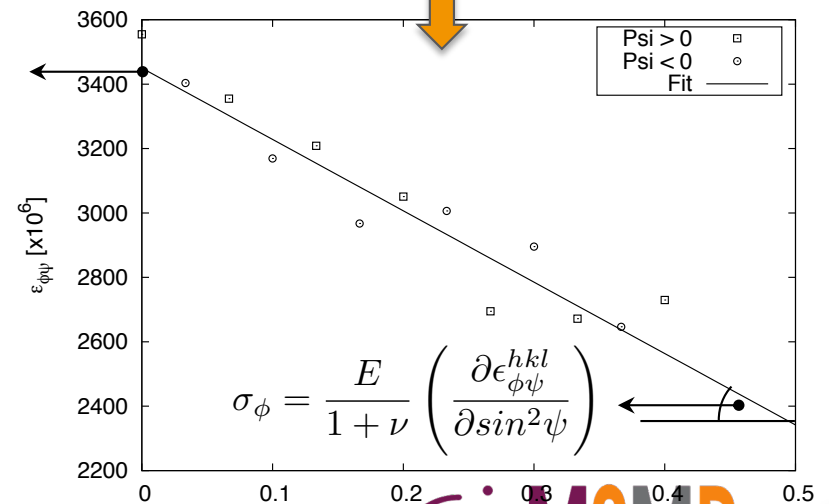


## Analyse en dispersion d'angle

► Loi des  $\sin^2\psi$



$$-\frac{\nu}{E} Tr \underline{\underline{\sigma}}$$



## Analyse en dispersion d'angle

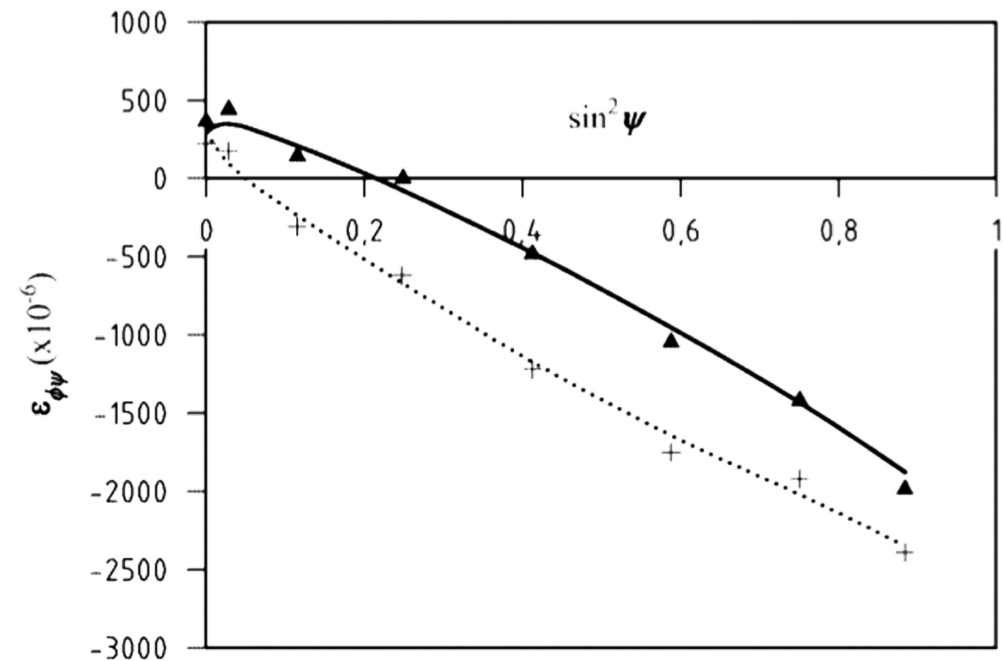
► État triaxial de contraintes  $\Rightarrow \tau_{13} \neq 0$  et/ou  $\tau_{23} \neq 0$

- **Cas 1**:  $\sigma_{33} = 0$

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{\phi}\sin^2\psi + \frac{1+\nu}{E}\tau_{\phi}\sin 2\psi - \frac{\nu}{E}Tr\sigma$$

- **Cas 2**:  $\sigma_{33} \neq 0$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\phi\psi} = & \frac{1+\nu}{E}\sigma_{\phi}\sin^2\psi \\ & + \frac{1+\nu}{E}\tau_{\phi}\sin 2\psi \\ & - \frac{\nu}{E}Tr\sigma + \frac{1+\nu}{E}\cos^2\psi\sigma_{33} \end{aligned}$$



## Analyse en dispersion d'angle

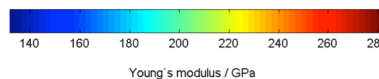
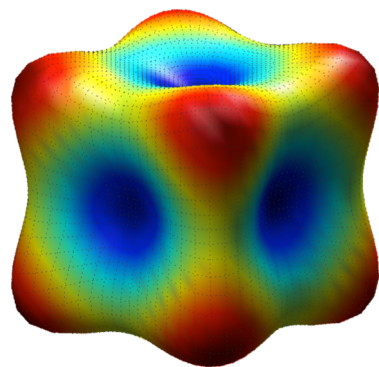
► Remarque

- $\sigma$  : concept mathématique, non physique
- ⇒ besoins de mesurer des variations de distances en fonction de variations angulaires

► Relation  $\epsilon \Leftrightarrow \sigma$

- Famille de plans  $\{hkl\}$
- Propriétés d'élasticité du matériau : E,  $\nu$

⇒ Constantes d'élasticité radiocristallographiques pour la famille de plans  $\{hkl\}$



$E_{\alpha-Fe}^{hkl}$

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi + S_1^{hkl} Tr \underline{\sigma}$$

$$S_1^{hkl} = -\frac{\nu^{hkl}}{E^{hkl}}$$

$$\frac{1}{2} S_2^{hkl} = \frac{1 + \nu^{hkl}}{E^{hkl}}$$

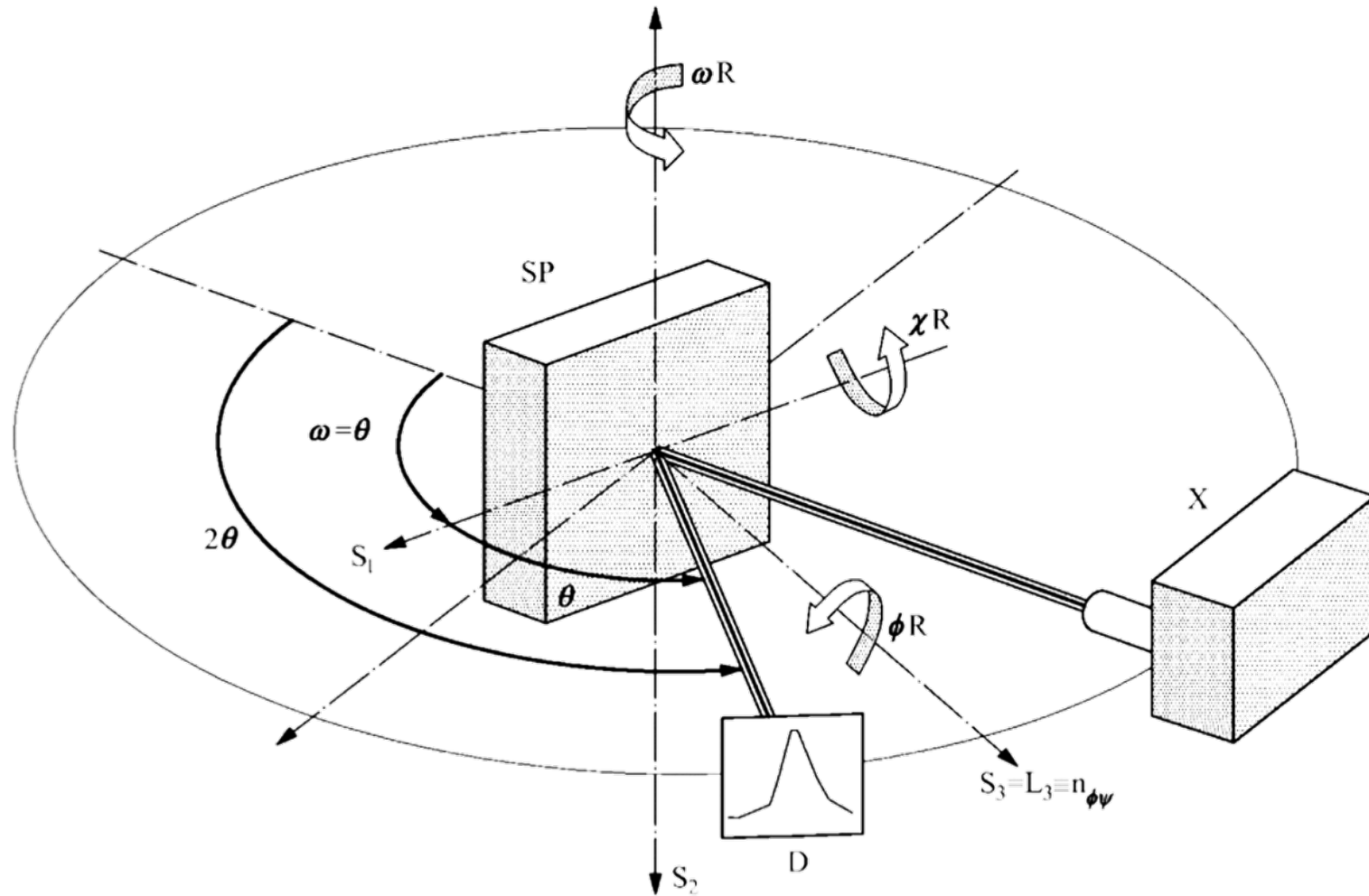
## Analyse en dispersion d'angle

- ▶ Constantes d'élasticité radiocristallographiques pour la famille de plans  $\{hkl\}$ 
  - Composition du matériau
  - Matériau polyphasé
  - Déformations plastiques préalables
  - Microstructure (taille des domaines diffractant)
  - Traitements thermiques
  - Taille de grains
- ▶ Matériau polyphasé, pour une phase  $\phi_i$

$$\epsilon_{\phi\psi}^{\phi_i} = \frac{1}{2} S_{2,\phi_i}^{hkl} \underbrace{(\sigma_{\phi}^{\phi_i} - \sigma_{33}^{\phi_i})}_{\downarrow} \sin^2\psi + \frac{1}{2} S_{2,\phi_i}^{hkl} \tau_{\phi}^{\phi_i} \sin 2\psi + S_{1,\phi_i}^{hkl} \text{Tr} \underline{\sigma}^{\phi_i} + \frac{1}{2} S_{2,\phi_i}^{hkl} \sigma_{33}^{\phi_i}$$

⇒ contraintes moyennes dans la phase  $\phi_i$

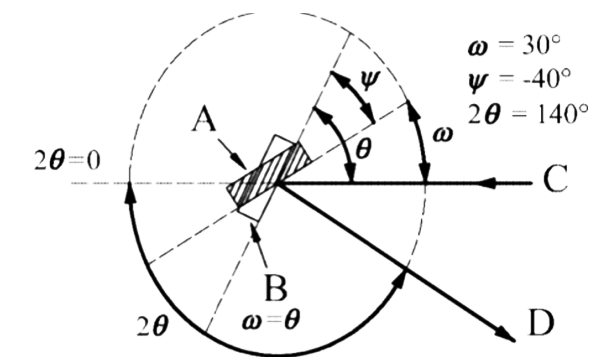
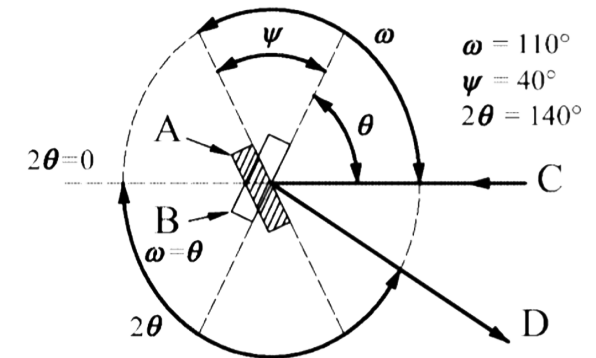
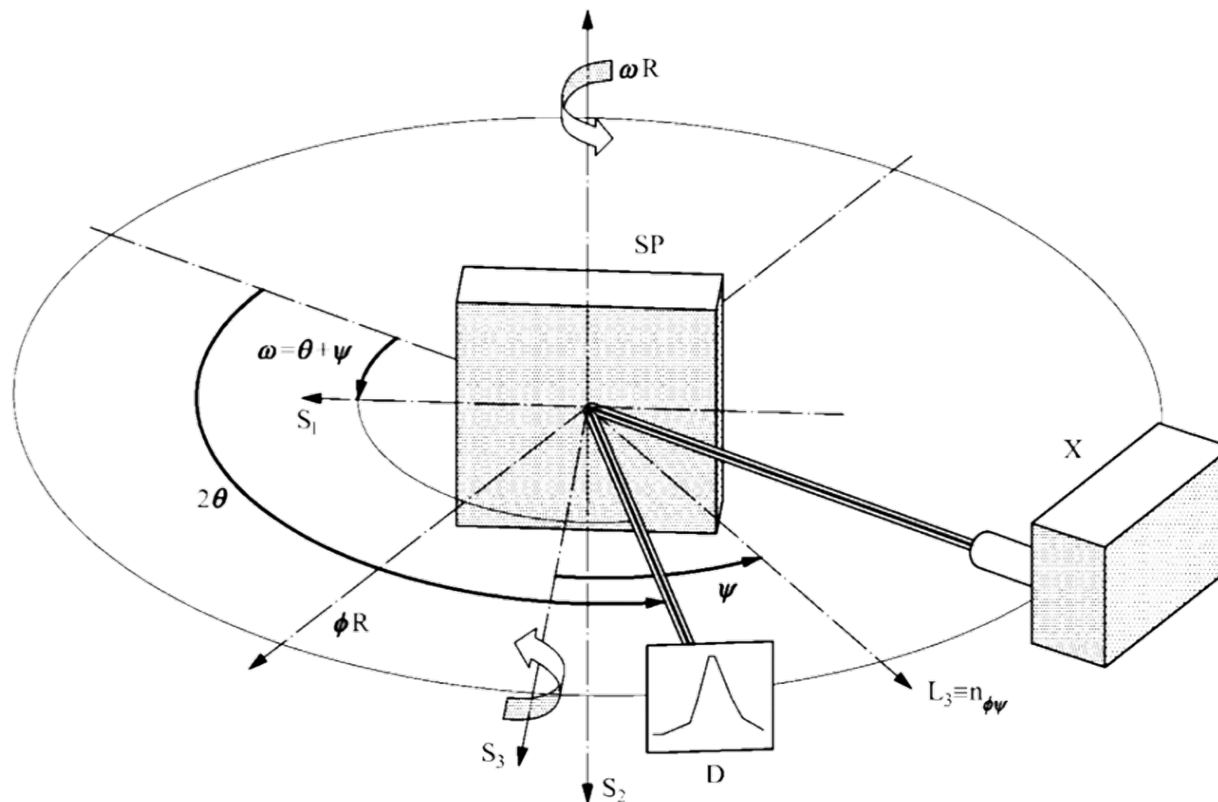
## Analyse en dispersion d'angle



## Analyse en dispersion d'angle

### ► Montage $\omega$

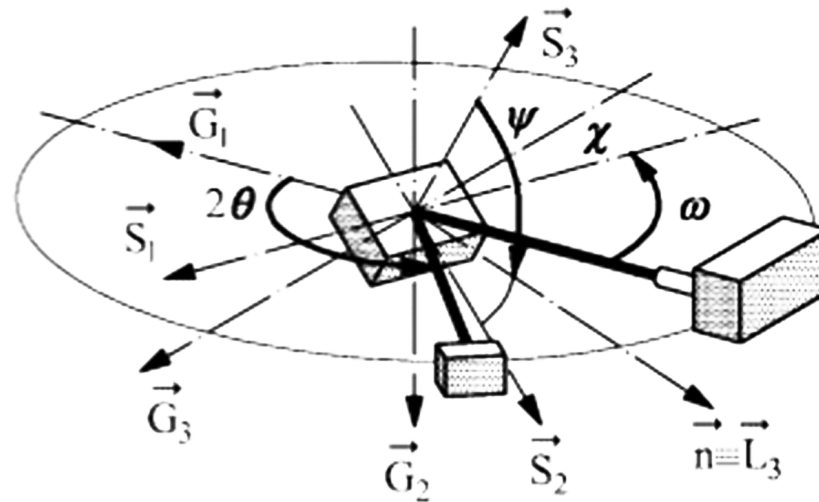
- Normal à l'échantillon et vecteur de diffraction coplanaires
- Problème de défocalisation du faisceau (volume irradié non constant)





## Analyse en dispersion d'angle

- ▶ Montage  $\chi$  ( $\psi$ )
  - Normal à l'échantillon et vecteur de diffraction non coplanaires
  - Volume irradiée constant (pas de défocalisation de faisceau)



## Analyse en dispersion d'angle

► **Détermination des déformations**  $\epsilon^{hkl} = \frac{d^{hkl} - d_o^{hkl}}{d_o^{hkl}} = \frac{\Delta d^{hkl}}{d_o^{hkl}}$

⇒ Nécessité de connaître  $d_o^{hkl}$  avec précision

⇒ Analyse sur échantillon de référence sans contraintes (poudre cristalline)

⇒ Compliquée à mettre en œuvre en pratique

► **Solution n°1** : en  $\psi = 0$  : colinéarité vecteur de diffraction et normal à l'échantillon

– Plans {hkl} qui diffractent sont parallèles à la surface

– Surface libre de contraintes :  $d_o^{hkl} \cong d_{\perp}^{hkl} \cong d_{\psi=0}^{hkl}$

– Expressions de la déformation :

$$\epsilon^{hkl} = \frac{d^{hkl} - d_{\psi=0}^{hkl}}{d_{\psi=0}^{hkl}} \quad \text{ou} \quad \epsilon^{hkl} \cong -\cotan(\theta^{hkl}) (\theta^{hkl} - \theta_{\psi=0}^{hkl})$$

⇒ méthode approximative !

## Analyse en dispersion d'angle

► Détermination des déformations  $\epsilon^{hkl} = \frac{d^{hkl} - d_o^{hkl}}{d_o^{hkl}} = \frac{\Delta d^{hkl}}{d_o^{hkl}}$

► Solution n°2 : déformation vraie :  $\epsilon^{hkl} = \ln \left( \frac{d^{hkl}}{d_o} \right) = \ln \left( \frac{\sin \theta_o}{\sin \theta^{hkl}} \right)$

⇒ Ex. : Cas état biaxiale :

$$\ln (\sin \theta_{\phi \psi}^{hkl}) = -\frac{1}{2} S_2^{hkl} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \underbrace{S_1^{hkl} Tr \underline{\sigma}}_{\text{ordonnée à l'origine}} + \ln (\sin \theta_o^{hkl})$$

⇒ Pas besoins de  $d_o^{hkl}$

ordonnée à l'origine

⇒ Méthode exacte !

⇒ Valable quelque soit l'état de contraintes

## Analyse en dispersion d'angle

► Estimation de  $d_o^{hkl}$

**Idéal !** ⇒ – Analyse sur échantillon de référence sans contraintes (poudre cristalline)  
⇒ Compliquée à mettre en œuvre en pratique

– **État plan équilibial de contraintes** :  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$  et  $\tau_{12} = 0$

$$\ln(\sin\theta_{\phi\psi}^{hkl}) = -\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{11}\sin^2\psi - 2S_1^{hkl}\sigma_{11} + \ln(\sin\theta_o^{hkl})$$

⇒ Approximatif

⇒ Idée de l'altération de  $d_o^{hkl}$

## Analyse en dispersion d'angle

► Estimation de  $d_o^{hkl}$

– État biaxial de contraintes

- En  $\phi = 0$

$$\ln(\sin\theta_{\phi\psi}^{hkl}) = -\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{11}\sin^2\psi - S_1^{hkl}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \ln(\sin\theta_o^{hkl})$$

- En  $\phi = 90$

$$\ln(\sin\theta_{\phi\psi}^{hkl}) = -\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{22}\sin^2\psi - S_1^{hkl}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \ln(\sin\theta_o^{hkl})$$

⇒ ordonnée à l'origine

⇒ analyses expérimentales en : (direction pour  $\varepsilon = 0$ )

$$\phi = 0 + \sin^2\psi^* = -\frac{S_1^{hkl}}{\frac{1}{2}S_2^{hkl}} \left(1 + \frac{\sigma_{22}}{\sigma_{11}}\right)$$

$$\phi = 90 + \sin^2\psi^* = -\frac{S_1^{hkl}}{\frac{1}{2}S_2^{hkl}} \left(1 + \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}}\right)$$

⇒ Approximatif

⇒ Idée de l'altération de  $d_o^{hkl}$

## Analyse en dispersion d'angle

► État triaxial de contraintes

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi + \frac{1+\nu}{E} \tau_{\phi} \sin 2\psi - \frac{\nu}{E} \text{Tr} \underline{\sigma} + \frac{1+\nu}{E} \cos^2 \psi \sigma_{33} \\ \sigma_{\phi} = \cos^2 \phi \sigma_{11} + \sin^2 \phi \sigma_{22} + \sin 2\phi \tau_{12} \\ \tau_{\phi} = \cos \phi \tau_{13} + \sin \phi \tau_{23} \\ \epsilon_{\phi\psi}^{hkl} = \ln \left( \frac{\sin \theta_o}{\sin \theta_{\phi\psi}^{hkl}} \right) \end{array} \right.$$

⇒ Détermination du tenseur des contraintes : au minimum 6 directions  $(\phi; \psi)$

$$\underline{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ & & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

⇒ Impossible de calculer  $\sigma_{33}$  sans connaître  $d_o^{hkl}$

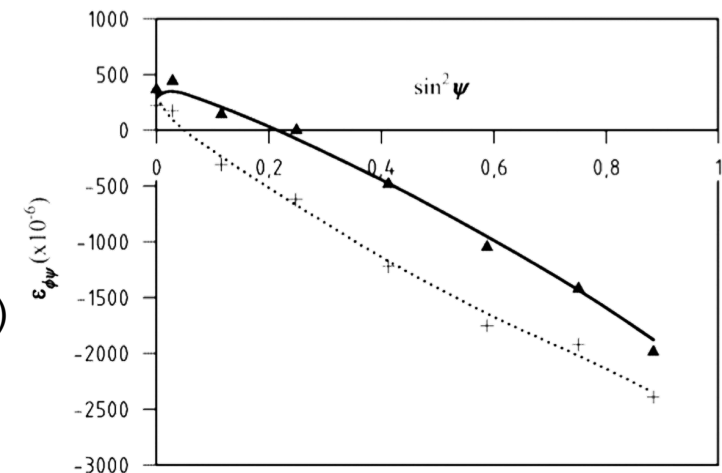
## Facteur influençant la loi des $\sin^2\psi$

### ► Hypothèses générales

- Matériau polycristallin quasi-isotrope
- Taille de cristallites suffisamment faible pour ;
  - avoir bonne statistiques
  - orientation aléatoire
- Cristallite de comportement linéaire élastique (loi de Hooke)
- État de contraintes et déformations homogène dans le volume diffractant
- État de contraintes supposé biaxial

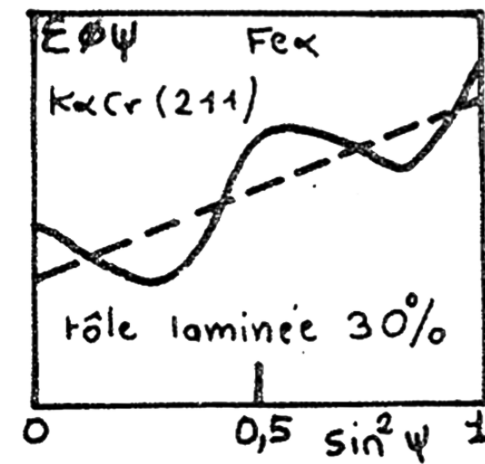
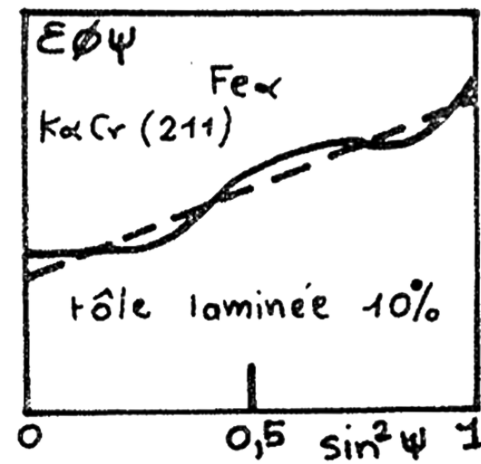
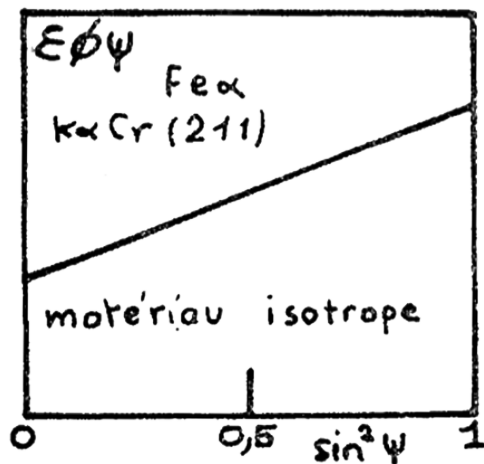
### ► Non linéarité de la loi des $\sin^2\psi$

- Triaxialité des contraintes
- Texture cristalline
- Taille de grains
- Gradients prononcés (déformations, do)



## Facteur influençant la loi des $\sin^2\psi$

- ▶ Non linéarité de la loi des  $\sin^2\psi$ 
  - Texture cristalline
    - Orientation préférentielle des grains
    - Anisotropie des propriétés mécaniques
    - Dépendance des constantes radiocristallographiques avec les angles  $\Phi$  et  $\psi$





## Facteur influençant la loi des $\sin^2\psi$

► Non linéarité de la loi des  $\sin^2\psi$

– Texture cristalline

- Orientation préférentielle des grains
- Anisotropie des propriétés mécaniques
- Dépendance des constantes radiocristallographiques avec les angles  $\Phi$  et  $\psi$

⇒ Détermination des constantes radiocristallographiques nécessite la FDO (fonction de distribution des orientations de cristallites) :  $F_{ij}(\phi, \psi, hkl)$ .

$$\epsilon_{\phi\psi} = F_{ij}(\phi, \psi, hkl)\sigma_{ij}$$

Ex.: matériau quasiisotrope: en  $\Phi = 0^\circ$

$$\epsilon_{\phi=0^\circ\psi} = -\frac{\nu^{hkl}}{E^{hkl}}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) + \frac{1 + \nu^{hkl}}{E^{hkl}}\sigma_{11}\sin^2\psi + \frac{1 + \nu^{hkl}}{E^{hkl}}\sigma_{33}\cos^2\psi + \frac{1 + \nu^{hkl}}{E^{hkl}}\tau_{23}\sin 2\psi$$

$$F_{ij}(\phi = 0^\circ, \psi, hkl) = \begin{pmatrix} S_1^{hkl} + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\sin^2\psi & 0 & (\frac{1}{2})\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sin^2\psi \\ 0 & S_1^{hkl} & 0 \\ (\frac{1}{2})\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sin^2\psi & 0 & S_1^{hkl} + \frac{1}{2}S_2^{hkl}\sin^2\psi \end{pmatrix}$$

## Facteur influençant la loi des $\sin^2\psi$

### ► Non linéarité de la loi des $\sin^2\psi$

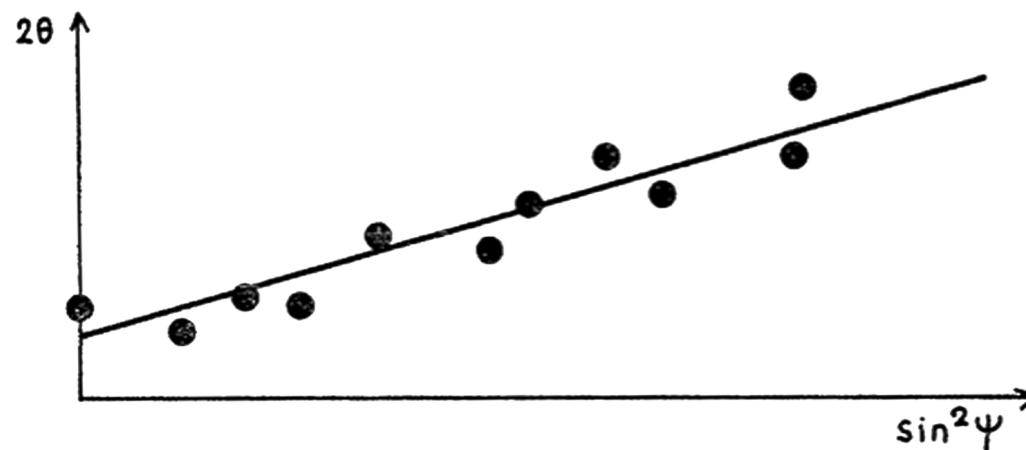
#### – Taille de grains trop importante

- Nombre de cristallite dans le volume de diffraction : trop faible pour vérifier l'hypothèse d'un matériau quasi-isotrope,
- Influence des contraintes d'ordre II
- Oscillations de la loi des  $\sin^2\psi$

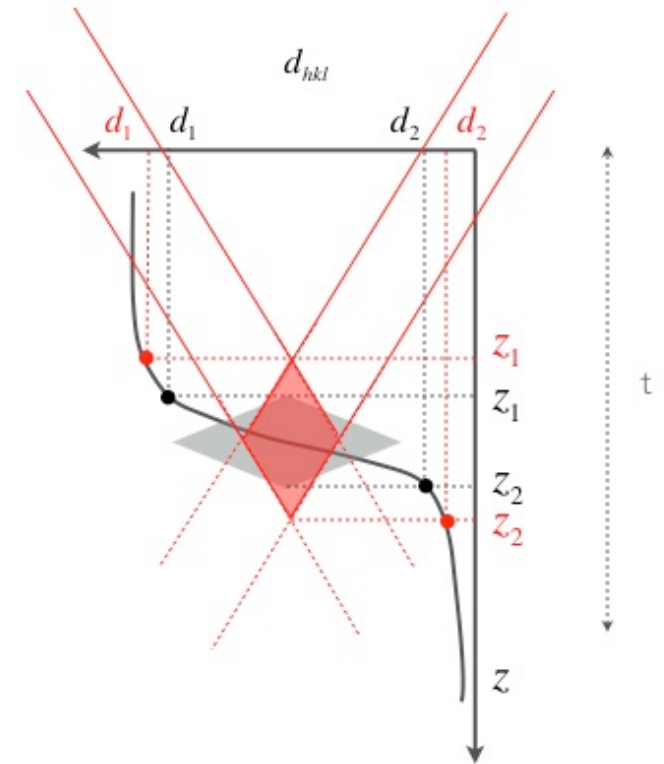
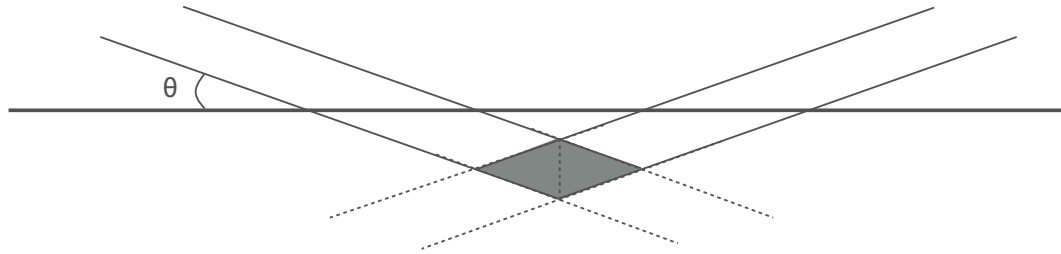
⇒ Augmentation du nombre de cristallite en position de diffraction

⇒ Augmenter la taille du faisceau

⇒ Oscillation de l'échantillon



## Volume de diffraction : milieu hétérogène



- ▶ Couche d'épaisseur  $t$ 
  - Présence d'un **fort gradient**
  - Ex.: variation de distances interatomiques

⇒ Déplacement du barycentre du volume de diffraction

⇒ Erreur sur position des pics de diffraction

$$\langle d_{hkl}(\lambda, (z, \tau)) \rangle = \frac{\int_0^t d_{hkl}(\lambda) \cdot \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z}{\int_0^t \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z}$$

$$\tau = \langle z \rangle = \frac{\int_0^t z \cdot \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z}{\int_0^t \exp(-\mu \cdot k \cdot z) \cdot \partial z} = \frac{1}{\mu \cdot k} + t \cdot \frac{\exp(-\mu \cdot k \cdot t)}{\exp(-\mu \cdot k \cdot t) - 1}$$

## Facteur influençant la loi des $\sin^2\psi$

- ▶ Non linéarité de la loi des  $\sin^2\psi$ 
  - Gradient prononcé de déformation élastique avec  $d_o^{hkl}$  constant
  - Volume de diffraction hétérogène
  - Déformation mesurée ne proviennent pas de la même profondeur sous la surface

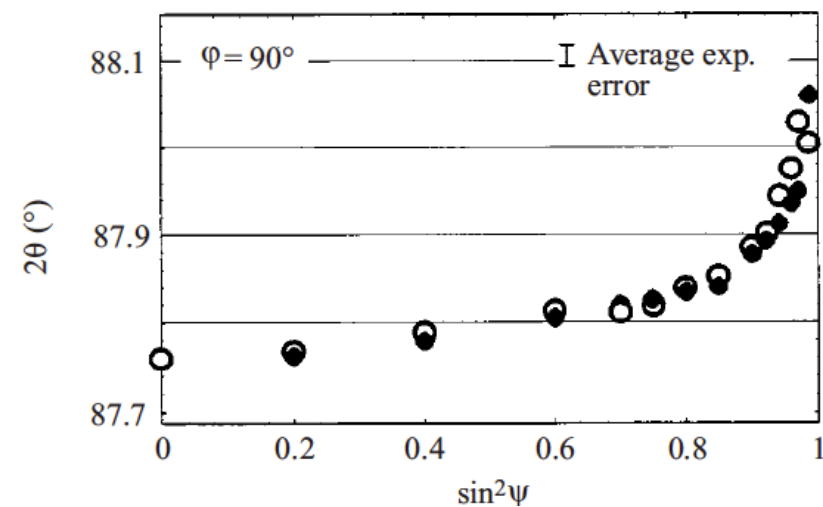
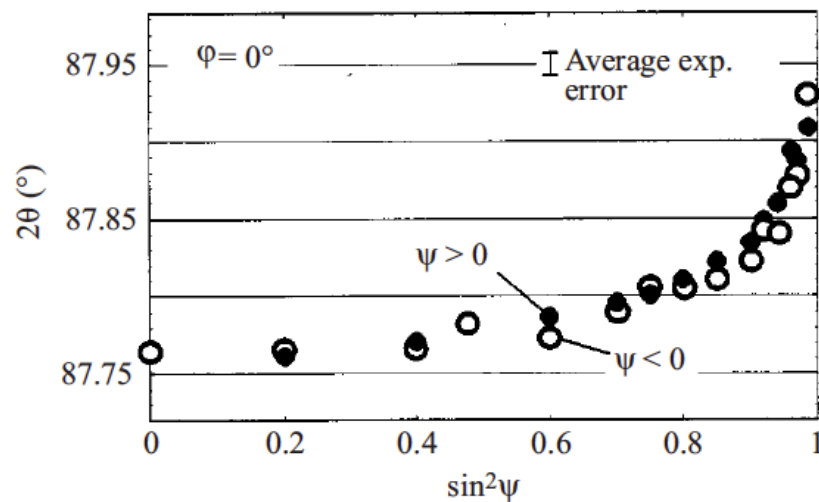
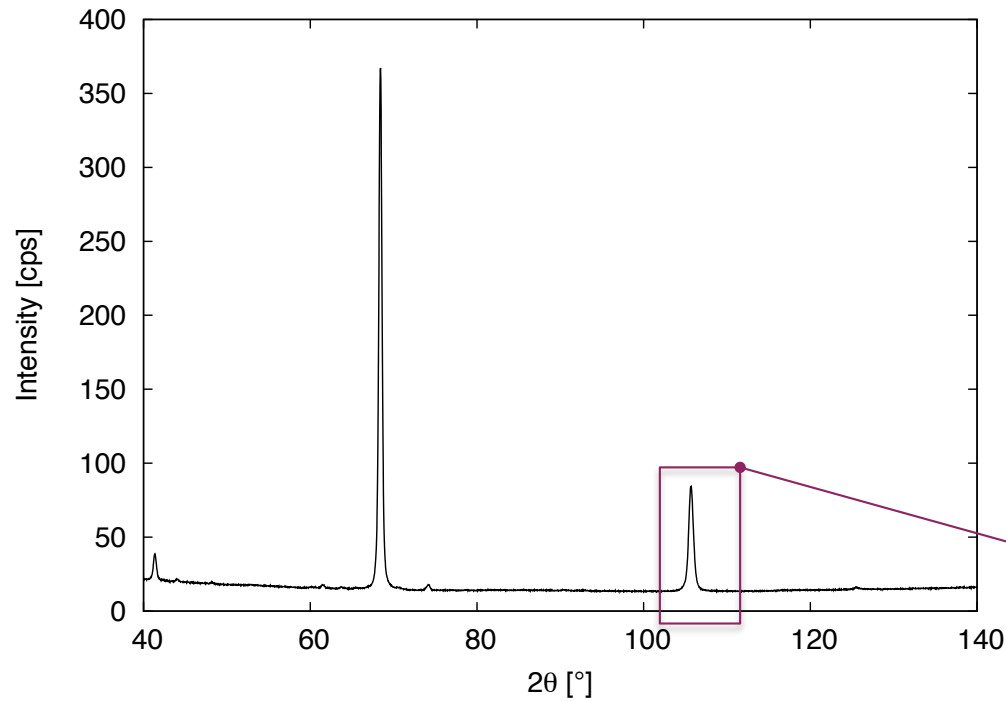
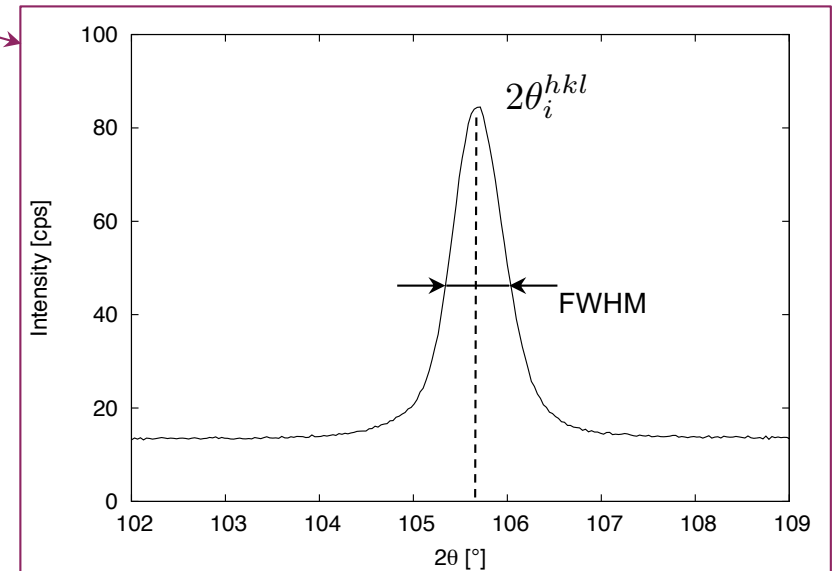


Fig. 2.  $2\theta_{\psi}$  versus  $\sin^2\psi$  distributions measured in the  $\Psi$  mode for a pendulum-ground  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic (Co  $K\alpha$ ,  $411_\beta$  reflection).  $\varphi = 0^\circ$  is the grinding direction;  $\varphi = 90^\circ$  is the transverse direction.



$\sum_i 2\theta_i^{hkl}$   
 $\sum_i I_i^{hkl}$

} ⇒ Analyse de phases  
 - Qualitative  
 - Quantitative  
 ⇒ Analyse de paramètres de mailles



$2\theta_i^{hkl}(\phi; \chi)$   
 $I_i^{hkl}(\phi; \chi)$

} ⇒ Analyse de contraintes résiduelles  
 ⇒ Analyse de texture cristalline

+  
 $FWHM_i^{hkl}(\phi; \chi)$  ⇒ Analyse de l'élargissement

- Taille des domaines diffractant
- Hétérogénéités de déformation

## Série de convolution de différents effets

► Montage expérimentale

- Correction par une poudre de référence

► Taille  $L$  des domaines qui diffractent

- Formule de Scherrer :  $FWHM = \frac{K\lambda}{L\cos\theta}$
- → constante  
• → longueur d'onde  
• → angle de réflexion

► Hétérogénéités entre volumes qui diffractent

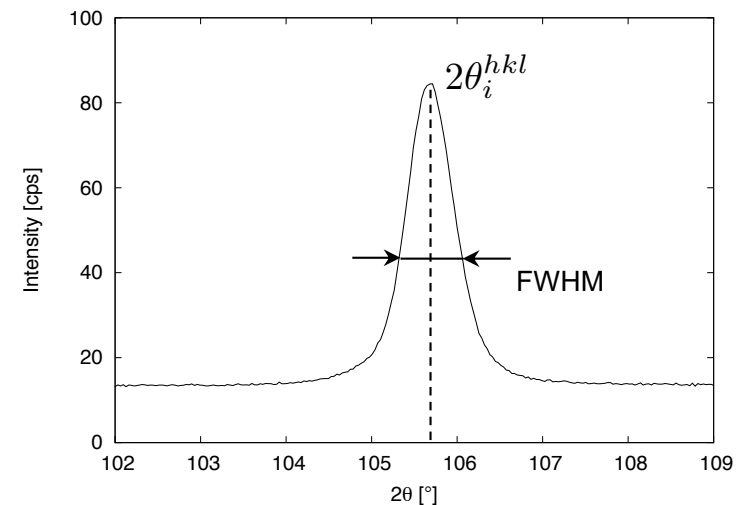
- Composition chimique (variation des paramètres de mailles)
- Déformations élastique
- Déformations plastique

► Gradients prononcés

- Profondeur d'analyse

► Désorientations cristalline

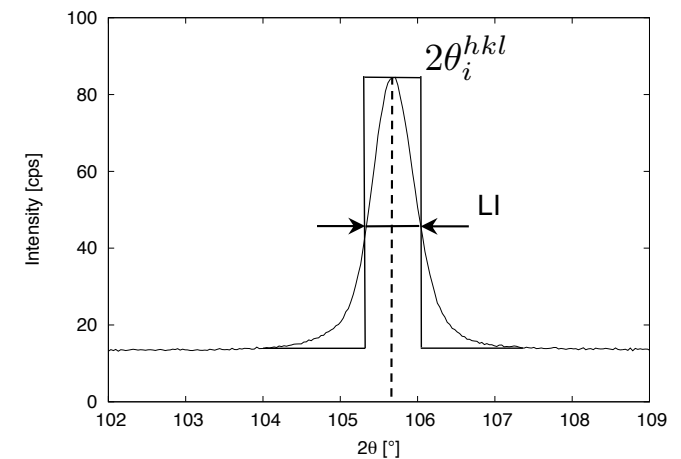
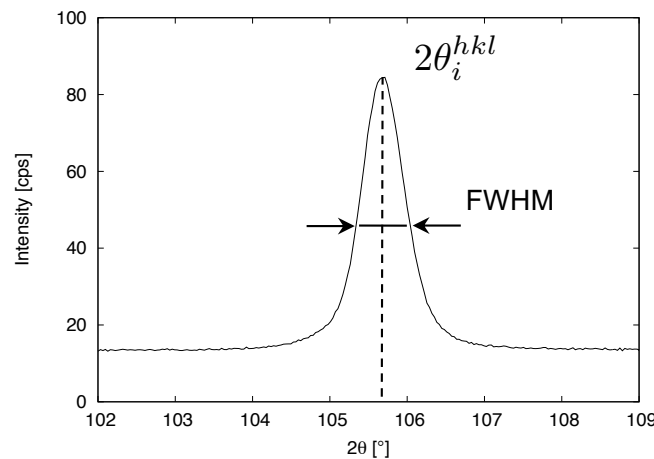
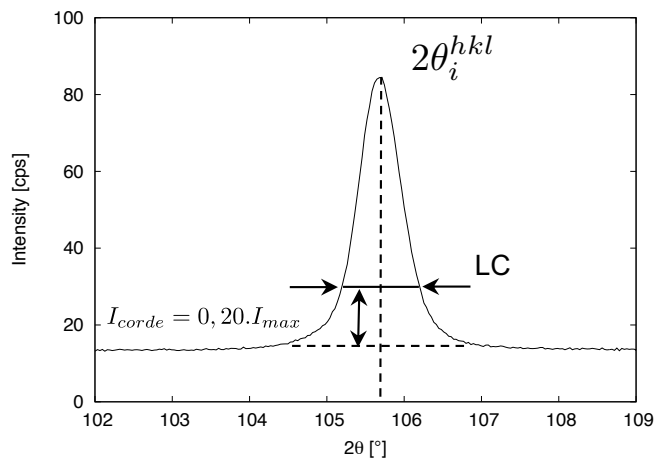
► Statistique de comptage



## Série de convolution de différents effets

- ▶ Largeur de corde: LC
  - Définition d'une intensité référence:  $I_{corde} = 0,20.I_{max}$
- ▶ Largeur à mi-hauteur: FWHM
  - Fonctions de lissage: Pseudo-Voigt
- ▶ Largeur intégrale: LI

$$LI = \frac{Aire}{I_{max}}$$



## Taille des domaines et déformations (Warren et Averbach)

- ▶ Espace réciproque: intégrales de Fourier:  $I(S) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(l, S_n) \cdot \exp(-2\pi i l(S - S_n)) dl$   
 $S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$      $S_n$ : barycentre du pic  
 $l$  : distance entre paires de mailles

↑ Intégrale de Fourier  
 ↑ Intensité normalisée

- ▶ Effet de taille des domaines:  $A^{<L>}(l)$
- ▶ Effet de déformation des domaines:  $A^\epsilon(l, S_n)$

}  $A(l, S_n) = A^{<L>}(l) \cdot A^\epsilon(l, S_n)$   
 ↑ Partie réelle de l'intégrale de Fourier

- ▶ Moyenne quadratique des déformations:  $\epsilon_{E_i}$

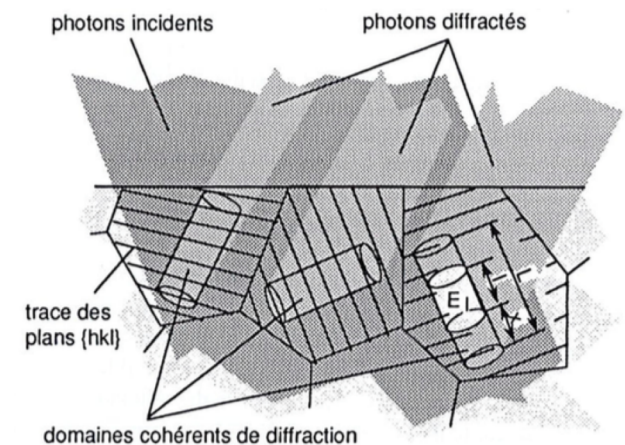
$$\langle \epsilon^2 \rangle (l) = \frac{\int_{L=l}^{\infty} \int_{x=0}^{L-l} \epsilon_{E_i}^2 \cdot dx \cdot p(L) \cdot dL}{\int_{L=l}^{\infty} (L-l) \cdot p(L) \cdot dL}$$

- ▶ Si distribution gaussienne des déformations:

$$A^\epsilon(l, S_n) = \exp(-2\pi^2 l^2 S_n^2 \langle \epsilon^2 \rangle (l))$$

- ▶ Séparation des effets:

$$\ln(A(l, S_n)) = \ln(A^{<L>}(l)) - 2\pi^2 l^2 S_n^2 \langle \epsilon^2 \rangle (l)$$



⇒ Analyses d'au moins 2 profils de diffraction  $\{h_1 k_1 l_1\}$  et  $\{h_2 k_2 l_2\}$



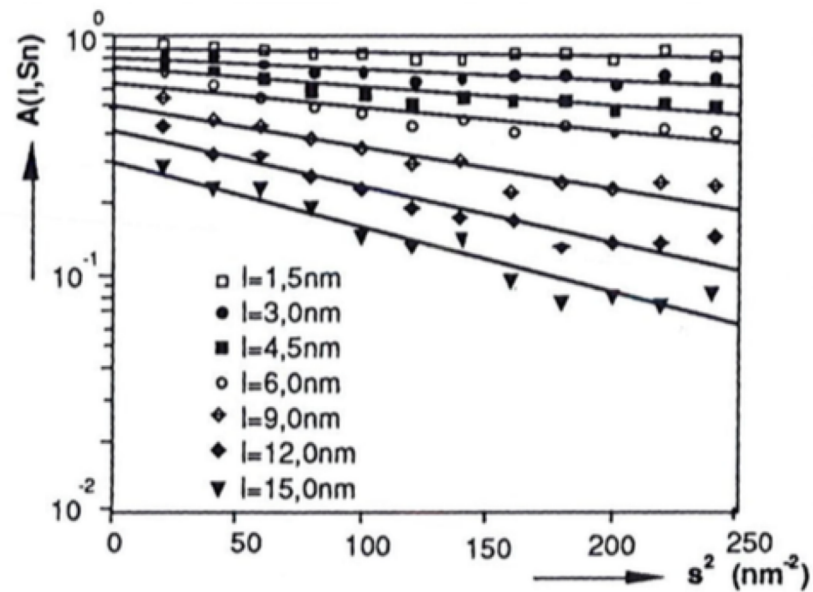
## Taille des domaines et déformations (Warren et Averbach)

- Séparation des effets:

$$\ln(A(l, S_n)) = \ln(A^{<L>}(l)) - 2\pi^2 l^2 S_n^2 \langle \epsilon^2 \rangle (l)$$

⇒ Analyses d'au moins 2 profils de diffraction  $\{h_1 k_1 l_1\}$  et  $\{h_2 k_2 l_2\}$

- Ex.: tungstène écroui (Sprauel)



- ▶ *International Tables for X-ray Crystallography*, Birmingham, England : Kynoch Press, International Union of Crystallography
- ▶ *La diffusion des neutrons thermiques*, Publication CEA
- ▶ International Center for Diffraction Data (ICDD) - JCPDF
- ▶ <http://www.nist.gov/physlab/data>
- ▶ <http://xdb.lbl.gov/>
- ▶ <http://cst-www.nrl.navy.mil/>
- ▶ <http://csrri.iit.edu/periodic-table.html>
- ▶ <http://nanocrystallography.net/>

- ▶ *Elements of X-ray diffraction*, 2<sup>nd</sup> Edition, B.D. Cullity, Addison-Wesley Publishing Company, Inc (1978)
- ▶ *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, V. Hauk, Elsevier Science (1997)
- ▶ *Neutrons and Synchrotron Radiation in Engineering Materials Science*, W.Reimers, A.R.Pyzalla, A.Schreyer, H.Clemens, Wiley (2008)
- ▶ *Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X*, Publications scientifiques et techniques, ENSAM (1982)
- ▶ *Residual Stress. Part I-Measurement techniques*, P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia, Materials Science and Technology, 17 (2001) p.355-365
- ▶ *Residual Stress. Part II-Nature and origins*, P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia, Materials Science and Technology, 17 (2001) p.366-375
- ▶ **NF EN 15305**: Essais non destructifs - Méthode d'essai pour l'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X
- ▶ **ASTM E2860**: Standard Test Method for Residual Stress Measurement by X-Ray Diffraction for Bearing Steels

## Nitruration des aciers de construction

### ► Conditions expérimentales:

Diffractomètre	- Elphyse SetX - Siemens D500 - Seifert MZVI 3003PTS
Montage	$\omega$ ou $\chi$
Radiation	Cr-K $\alpha$
Filtre	V
Famille de plans {hkl}	{211} $\alpha$ -Fe
Angle de diffraction	$2\theta_0 = 156,07^\circ$
Détecteur	- PSD Elphyse 512 canaux - Braun PSD ASA PSD-50M Pressure Counting Tube 4096 canaux
Pas d'acquisition	0,032 °
Temps d'acquisition	30 à 500 s
Directions d'analyses ( $\Phi$ )	1
Oscillations $\Phi$	$\pm 0^\circ$
Angles $\psi$	13
Oscillations $\psi$	$\pm 3^\circ$
Diamètre irradié	2 à 3 mm
Masque	oui

### ► Paramètres de traitement:

Logiciel	StressAT
Analyse de contraintes	Elliptique
Correction LPA	Oui
Elimination des points aberrants	Oui
Test de Fisher	Oui
Pondération	Oui
Soustraction du bruit de fond	Oui
Position du pic	- Barycentre - Lissage – Pseudo-Voigt
Largeur du pic	Largeur intégrale
Incertitude	$\pm 2$ écarts types
Correction de poudre	Oui
Correction enlèvement de matière	Selon géométrie
Constantes d'élasticité	Macroscopique
E [GPa]	210
$\nu$	0,29
$A_{RX}$	1,39

## Nitruration des aciers de construction

- ▶ Matériau polyphasé: analyse dans la matrice ferritique

$$\epsilon_{\phi\psi}^{\phi i} = \frac{1}{2} S_{2,\phi i}^{hkl} (\sigma_{\phi}^{\phi i} - \sigma_{33}^{\phi i}) \sin^2\psi + \frac{1}{2} S_{2,\phi i}^{hkl} \tau_{\phi}^{\phi i} \sin 2\psi + S_{1,\phi i}^{hkl} Tr \underline{\sigma}^{\phi i} + \frac{1}{2} S_{2,\phi i}^{hkl} \sigma_{33}^{\phi i}$$

⇒ contraintes moyennes dans la phase  $\alpha$ -Fe

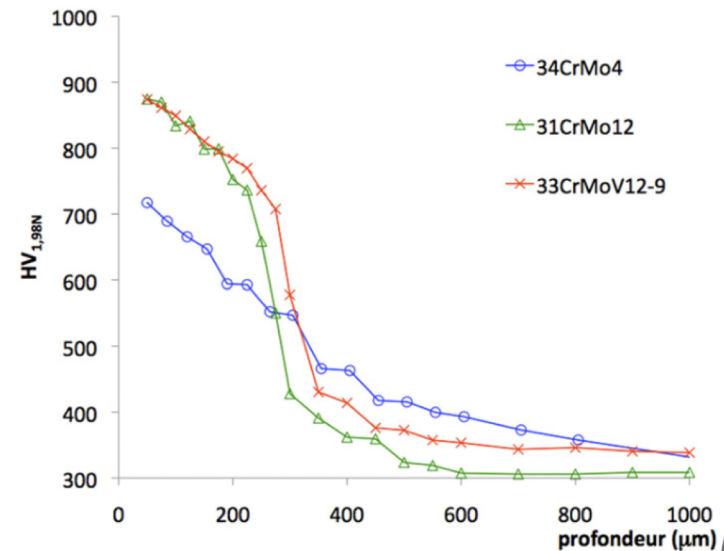
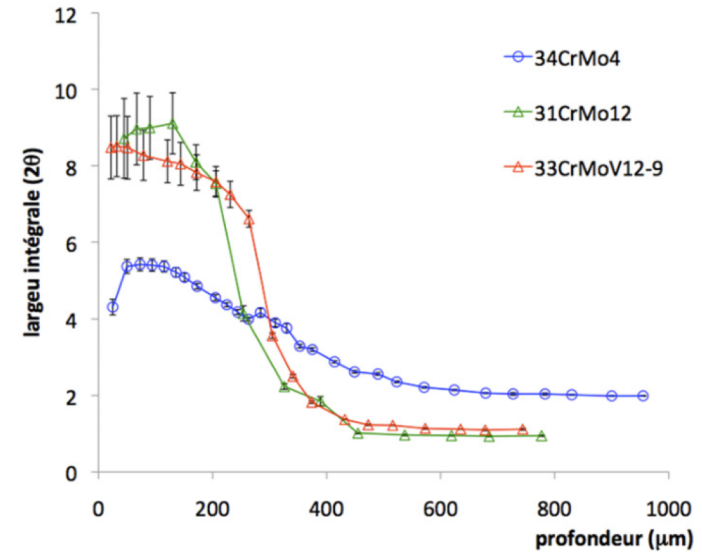
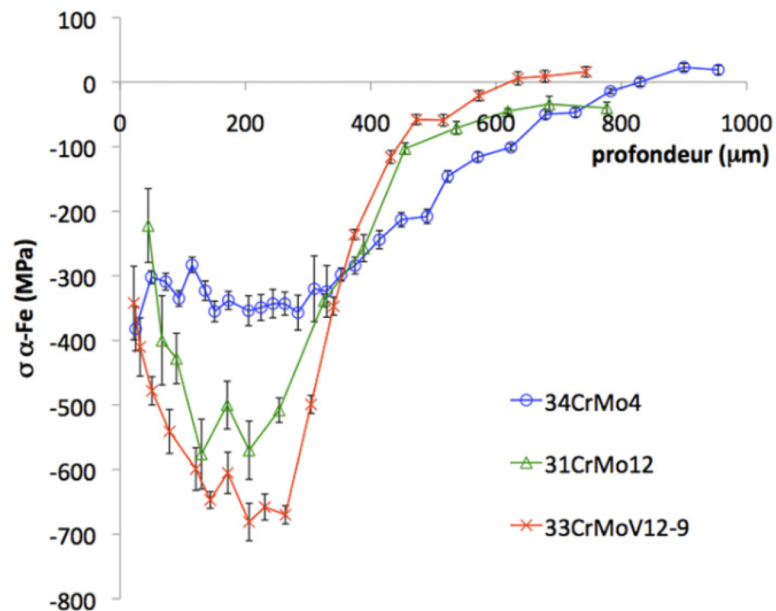
- ▶ Elargissement des pics de diffraction:

$$\langle \epsilon_p^2 \rangle_{\alpha-Fe} = 0$$

$$FWHM_{\alpha-Fe} = f(\phi_{DCD})$$

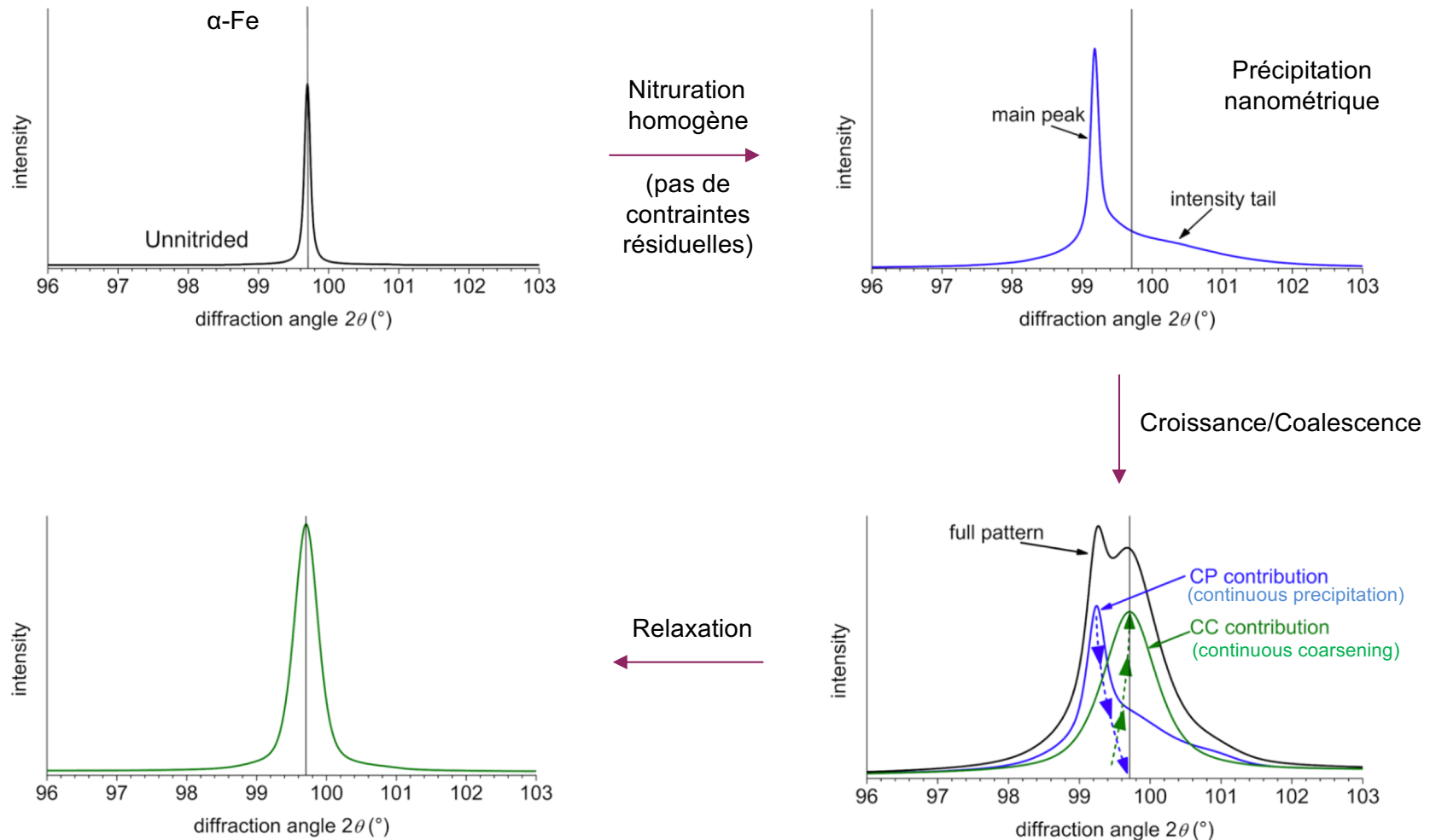
L.Barrallier *et al.*, X-ray and transmission electron microscopy investigation of strain in a nitrated steel:  
No evidence of plastic deformation. Metallurgical and Materials Transactions A, 28A (1997) pp.851-857

## Nitruration des aciers de construction (520 °C – 120 h)



S.Jégou, Influence des éléments d'addition sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés. Thèse de doctorat, ENSAM (2009)

## Nitruration des aciers de construction: influence des nitrures nanométriques MN



T.Steiner *et al.*, Alloying Element Nitride Development in Ferritic Fe-Based Materials Upon Nitriding: A Review. *J. Mat. Eng. Perf.*, 25(6) (2016) pp.2091-2102

## Influence Diamètre du Faisceau Incident

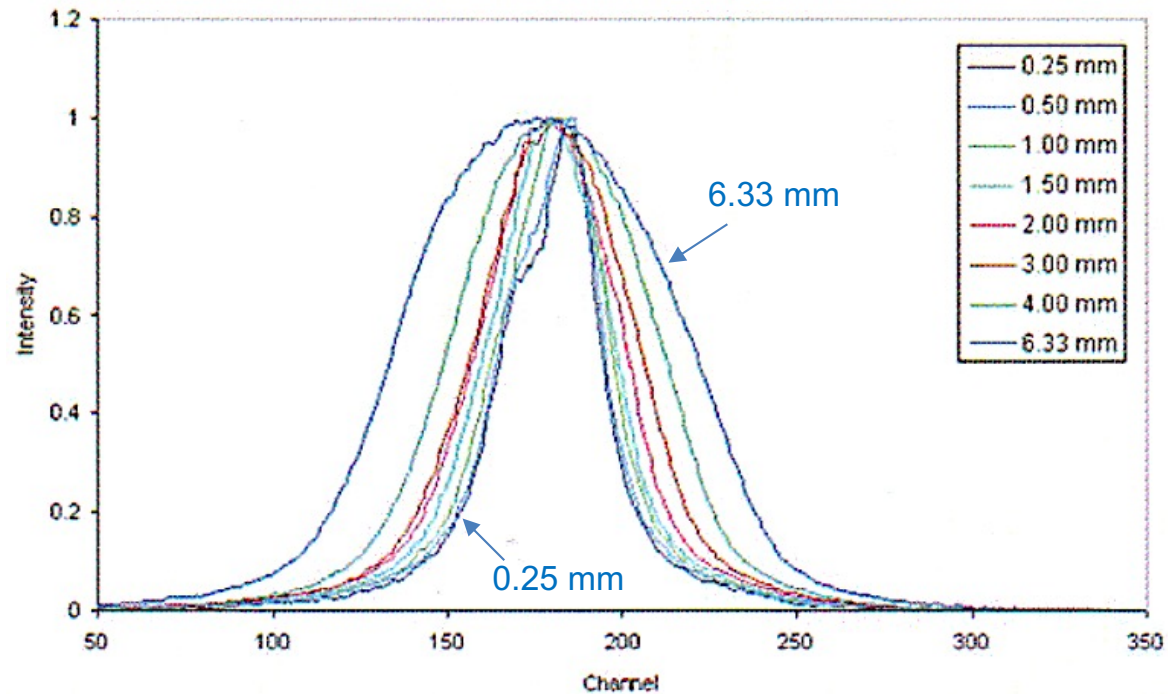


FIG. 14 Example of Incident Beam Size Effect on Peak Shape