



HAL
open science

Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton par dépôt d'une couche de cuivre et de zinc et diffusion

Bernard Bolle

► **To cite this version:**

Bernard Bolle. Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton par dépôt d'une couche de cuivre et de zinc et diffusion. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ063S . tel-01776858

HAL Id: tel-01776858

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776858>

Submitted on 24 Apr 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

5/113 97/147

ISGMP

INSTITUT SUPERIEUR DE GENIE MECANIQUE
ET PRODUCTIQUE

THESE

Présentée à



UNIVERSITE DE METZ

PAR

Bernard BOLLE

Pour l'obtention du grade de :
DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ de METZ

SPECIALITE : Sciences de l'Ingénieur
OPTION : Sciences des Matériaux

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	19941895
Cote	S/M3 94/63
Lpc	Magasin

**Etude par diffraction des rayons X de la formation
d'une couche de laiton par dépôt d'une couche
de cuivre et de zinc et diffusion**

soutenue le 20 décembre 1994 devant la commission d'examen

MM J.J. HEIZMANN	Professeur à l'Université de Metz	Directeur de thèse
J.C. NIEPCE	Professeur à l'Université de Bourgogne	Rapporteur
S. TOESCA	Professeur à l'Université de Reims	Rapporteur
A. EBERHARDT	Professeur à l'Université de Metz	Examineur
L. PEETERS	Ingénieur SODETAL	Examineur
J.B. PELLETIER	Ingénieur SODETAL	Examineur
A. TIDU	Maître de Conférences ENIM	Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Julien HEIZMANN, professeur à l'université de Metz, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, pour m'avoir accordé son temps et toute sa compétence tout au long des années nécessaires à l'aboutissement de ces travaux.

Je remercie également Monsieur REGAD, responsable de la société SODETAL, de m'avoir accueilli au sein de son entreprise et pour m'avoir accordé toute liberté, sous la direction de Messieurs PEETERS et PELLETIER, dans la conduite des travaux réalisés.

Je remercie Messieurs PEETERS et PELLETIER pour l'excellent accueil qu'ils m'ont toujours réservé au cours de mes séjours à SODETAL.

Je remercie Monsieur NIEPCE, professeur à l'université de Bourgogne, et Monsieur TOESCA, professeur à l'université de Reims, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie Monsieur EBERHARDT, professeur à l'université de Metz, pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie également Monsieur TIDU, maître de conférences à l'ENI de Metz, de l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour ce travail et de son aide dans le développement des techniques d'analyse.

Je tiens plus particulièrement à remercier Monsieur LARUELLE, ingénieur, qui a toujours su répondre efficacement avec patience et intérêt aux problèmes rencontrés.

Je remercie la société REDAELLI, et particulièrement Monsieur CEVARDI pour sa gentillesse et sa collaboration lors d'une visite en ITALIE, pour avoir accepté de nous fournir le fil revêtu que nous avons utilisé dans cette étude.

Je remercie aussi Messieurs HOFFERT et MATHOUILLOT pour leur gentillesse et leur collaboration lors de la réalisation des analyses de SDL à la SOLLAC.

Je tiens également à remercier Messieurs DEFRAMOND, MARQUIS et CHAROSSE, de la société CFEI, pour leurs conseils dans le domaine de l'induction HF et pour avoir accepté de réaliser des essais de chauffage.

Enfin, je tiens à remercier Monsieur WEBER, de l'Ecole des Mines de NANCY, pour avoir réalisé les analyses STIMS sur nos échantillons.

Mes remerciements vont aussi aux autres membres du laboratoire, Messieurs BESSIERES, MODARESSI, VADON, MOREAU, CHAOUI, ABDELLAOUI ainsi qu'à Madame CHAOUNI pour les discussions et leur aide lors de ces années d'études.

SOMMAIRE

Sommaire	1
Introduction	5
<i>Références bibliographiques</i>	10
Position du problème	11
<i>Références bibliographiques</i>	16
Chapitre 1 - Etude préliminaire	17
1 - Essais de thermodiffusion sur des fils	17
1 - 1 - introduction	17
1 - 2 - Numérotation des échantillons	17
1 - 3 - Essais de thermodiffusion	18
2 - Analyse qualitative de phase	19
2 - 1 - Rappels sur les structures cristallines	20
2 - 1 - 1 - Structure du fer	20
2 - 1 - 2 - Structure du cuivre	21
2 - 1 - 3 - Structure du zinc	21
2 - 1 - 4 - Structure des laitons	21
2 - 1 - 5 - Structure de l'oxyde de zinc	24
2 - 2 - Difficultés liées à la géométrie du fil	24
2 - 3 - Analyse qualitative	28
3 - Homogénéité de composition	34
3 - 1 - Spectrométrie à décharge lumineuse	35
3 - 2 - Micro sonde électronique au MEB	39
4 - Conclusion	42
<i>Références bibliographiques</i>	43
Chapitre 2 - Dépôts électrolytiques	45
1 - Introduction	45
2 - Dépôts électrolytiques sur plaques	45
2 - 1 - introduction	45
2 - 2 - Installation de dépôts	47
2 - 3 - Dépôt de cuivre	49
2 - 4 - Dépôt de zinc	50

2 - 5 - Résultats	50
3 - Dépôt multicouches	53
3 - 1 - Introduction	53
3 - 2 - Dépôts	54
3 - 3 - Résultats	54
4 - Conclusion	56
<i>Références bibliographiques</i>	57
Chapitre 3 - Analyse quantitative de phase	59
1 - Introduction	59
2- Echantillon isotrope et homogène	59
2 - 1 - Cas d'un échantillon d'épaisseur infinie	59
2 - 2 - Cas d'un échantillon d'épaisseur finie (couche mince)	62
3 - Echantillon texturé homogène	62
3 - 1 - Texture - généralités	62
3 - 2 - Correction des intensités	63
4 - Echantillon hétérogène - cas d'une couche obtenue par diffusion	63
4 - 1 - Application au laiton	68
4 - 1 - 1 - Echantillons	68
4 - 1 - 2 - Analyse de phase	69
4 - 2 - Comparaison couche homogène - couche par diffusion	74
4 - 3 - Vérification de l'hypothèse sur la non homogénéité de la couche	77
5 - Conclusion	78
<i>Références bibliographiques</i>	79
Chapitre 4 - Détermination du profil de concentration	81
1 - Introduction	81
2 - Détermination du profil de concentration	81
2 - 1 - Introduction	81
2 - 2 - Méthode de calcul du profil de concentration	82
2 - 2 - 1 - Calcul des épaisseurs e_i dans le cas particulier du laiton α	87

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

2 - 2 - 2 - Problème de l'unicité de la solution	89
2 - 2 - 3 - Résolution du système	90
2 - 3 - Calcul du profil de concentration	92
2 - 3 - 1 - Traitement du diffractogramme	93
2 - 3 - 2 - Choix de la fonction et de ses paramètres	95
2 - 3 - 2 - 1 - Fonction de Voigt - influence des paramètres de la fonction	98
2 - 3 - 2 - 2 - Influence du profil de concentration initial	108
2 - 3 - 2 - 3 - Prise en compte de $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ dans le calcul de la fonction	110
2 - 4 - Correction de la déformation apparente	110
2 - 5 - Application au laiton α	113
3 - Conclusion	118
<i>Références bibliographiques</i>	119
Chapitre 5 - Evaluation des contraintes internes dans les couches	121
1 - Introduction	121
2 - Evaluation des contraintes internes	122
2 - 1 - Principe	122
2 - 2 - la méthode ω - ψ	125
3 - Application	128
3 - 1 - Les différentes corrections	128
3 - 1 - 1 - Correction d'excentricité	128
3 - 1 - 2 - Correction de l'effet du gradient de composition	129
3 - 2 - Application au laiton α	134
3 - 2 - 1 - Evaluation des contraintes	134
3 - 2 - 2 - Comparaison avec la littérature	137
4 - Conclusion	138
<i>Références bibliographiques</i>	139
Chapitre 6 - Application aux fils	141
1 - Introduction	141
2 - Analyse quantitative de phase	141
3 - Profil de concentration du laiton α	142
4 - Conclusion	145

Chapitre 7 - Essais de thermodiffusion	147
1 - Introduction	147
2 - Essais en statique	147
2 - 1 - Infra-rouge	147
2 - 1 - 1 - Introduction	147
2 - 1 - 2 - Matériel utilisé	148
2 - 1 - 3 - Résultats	149
2 - 2 - Induction haute fréquence	151
2 - 2 - 1 - Première série d'essais	152
2 - 2 - 2 - Deuxième série d'essais	154
2 - 3 - Conclusion des essais en statique	156
3 - Essais en dynamique	157
3 - 1 - Effet joule	157
3 - 1 - 1 - Echantillons	159
3 - 1 - 2 - Résultats	159
3 - 2 - Conclusion des essais en dynamique	161
<i>Références bibliographiques</i>	162
Conclusions	163
<u>Annexes :</u>	
Annexe 1 : conversion ‰ ↔ μm	1
Annexe 2 : détermination des épaisseurs de cuivre et de zinc pour obtenir une couche de laiton d'épaisseur et de composition données	3
Annexe 3 : diffraction des rayons X	5
<i>Références bibliographiques</i>	15
Annexe 4 : distances interréticulaires et angle de Bragg des phases obtenues lors de la thermodiffusion	17
Annexe 5 : Spectrométrie à décharge lumineuse (S.D.L.)	21
<i>Références bibliographiques</i>	25
Annexe 6 : Fonction de Voigt	27
<i>Références bibliographiques</i>	30

INTRODUCTION

Le pneumatique, produit de haute technologie, est un composite à matrice polymère dont le renfort est assuré par des nappes superposées de câbles fins.

Ces câbles sont constitués de plusieurs fils d'acier à très haute caractéristique mécanique (limite de rupture de 2800 à plus de 3500 MPa) d'environ 0,2 mm de diamètre tréfilés à froid et toronnés. Dans la profession, ces fils fins d'acier portent le nom de "steel cord".

Les procédés classiques de tréfilage ne permettent pas d'obtenir par des moyens d'exploitation aisée des fils d'acier fins adhérant solidement et uniformément à la gomme. Ces fils comportent donc un revêtement d'alliage cuivre-zinc. Ce dépôt de laiton, qui est une étape importante dans la fabrication des fils de renfort pour pneumatiques, a en fait deux rôles essentiels :

- servir d'agent de liaison entre le fil métallique et le caoutchouc en formant des liaisons chimiques cuivre-soufre par formation d'une couche de sulfure de cuivre au cours de la vulcanisation.

- servir de lubrifiant durant le tréfilage fil fin qui se déroule en milieu humide,

L'expérience industrielle montre que le meilleur compromis entre ces deux dernières exigences est obtenu en déposant une fine couche de laiton α de teneur en cuivre voisine de 64 %. Cette composition résulte d'un compromis entre la lubrification des filières et l'adhérence de l'acier à la gomme, en effet :

- plus la composition est pauvre en cuivre meilleure est l'adhérence après vieillissement (figure 1). On recherche donc un laiton ayant une teneur en cuivre la plus faible possible,

- plus la composition est riche en cuivre plus il est aisé d'obtenir un laiton α qui se tréfile très bien alors que les laitons β' et γ sont durs et fragiles⁽¹⁻³⁾.

Le laiton recherché est donc un laiton α ayant une teneur en cuivre aussi faible que possible. Sa composition est donc très proche de la limite de solubilité du zinc dans le laiton α (figure 2).

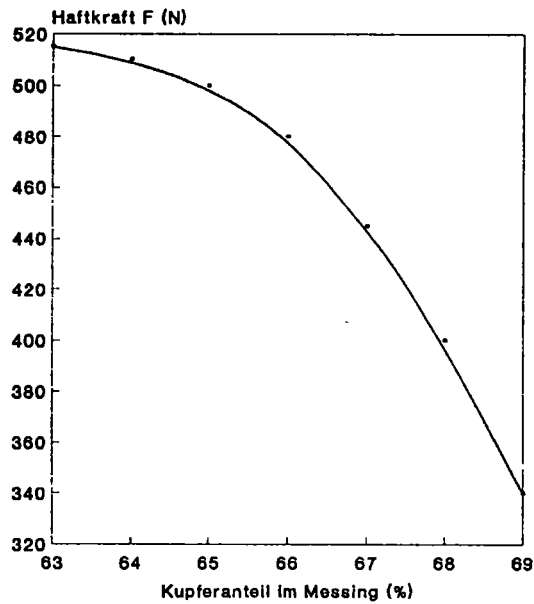


figure 1: évolution de la force d'adhérence en fonction de la composition⁽⁴⁾

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

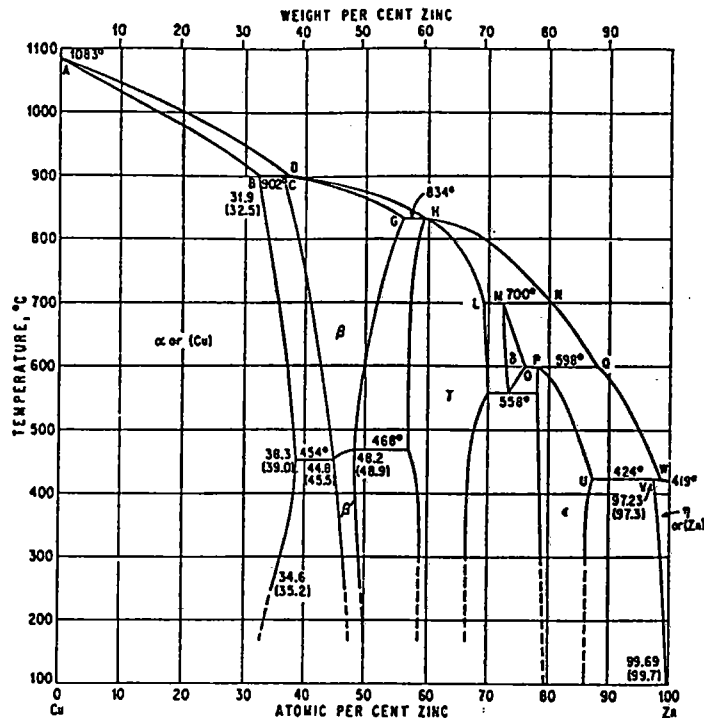


figure 2 : diagramme d'équilibre Cu-Zn⁽⁵⁾

Il existe actuellement une méthode permettant le dépôt direct de laiton par procédé électrolytique à partir de bains cyanurés, mais cette technique pourrait disparaître dans un avenir proche étant donné les risques dûs à la manipulation des cyanures.

Pour remplacer ces bains, une nouvelle technique s'est développée. Elle consiste à déposer successivement du cuivre et du zinc sur le fil d'acier, puis à faire une diffusion par chauffage du fil (thermodiffusion) pour obtenir le laiton.

La société SODETAL, deuxième fabricant français de "steel cord", étudie une alternative aux bains cyanurés. Elle a souhaité que nous étudions la thermodiffusion pour en déduire les conditions optimales de formation du laiton (temps et température de chauffage, procédé de chauffage, méthodes d'analyses de la couche obtenue, ...) compatibles avec la fabrication du "steel cord".

Le laitonage du fil s'effectue après un patentage (figure 3). Le patentage est un traitement thermique qui permet d'obtenir une structure perlitique très fine (austénitisation suivi d'une trempe étagée perlitique) pour

pouvoir continuer le tréfilage et avoir des propriétés mécaniques très élevées. Le patentage impose la vitesse du fil dans cette partie du procédé de fabrication ($V = 0.7\text{m/s}$).

Ceci impose des durées de dépôt électrolytique et de thermodiffusion courtes. La durée de diffusion pourrait être diminuée par une élévation de la température, mais des températures trop élevées (supérieures à celle de la trempe étagée) sont à proscrire pour éviter toute modification sensible de la structure perlitique obtenue après le patentage.

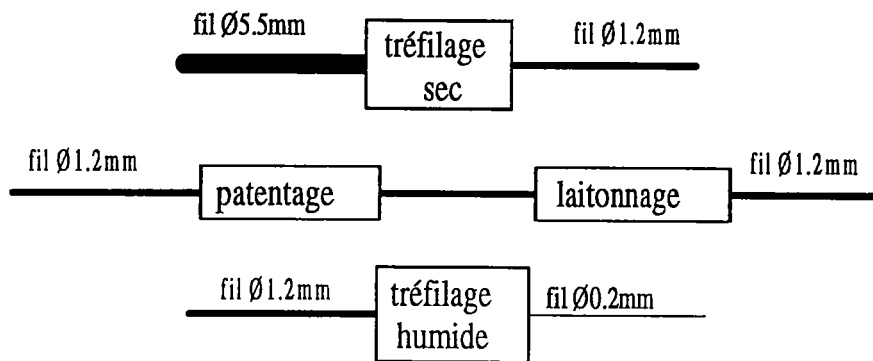


figure 3 : principe de fabrication du "steel cord"

Dans les premiers chapitres, nous allons étudier et présenter les méthodes d'analyse permettant de déterminer certaines caractéristiques de la couche de laiton obtenue en fonction des impératifs fixés par le pneumaticien et par le procédé de fabrication.

Pour cela, nous allons réaliser des essais de thermodiffusion sur des fils pour établir les méthodes d'analyses à utiliser. Ces méthodes n'étant pas quantitatives sur des échantillons de géométrie cylindrique, nous développerons et présenterons ces méthodes d'analyses pour des échantillons plans. Puis, nous définirons dans quelles conditions nous pouvons appliquer ces méthodes d'analyses dans le cas des fils.

Ensuite, nous allons utiliser ces méthodes d'analyse. Elles nous permettront de déterminer les conditions expérimentales propres à différents procédés de chauffage qui permettent d'obtenir, par thermodiffusion, sur des

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

fil d'acier de diamètre 1.6 mm, une couche de laiton monphasée α à 64 % de cuivre d'épaisseur 4‰ (annexe 1).

Nous tenterons, dans une conclusion, de dégager le ou les procédés de thermodiffusion qui nous paraissent les plus intéressants ainsi que les méthodes d'analyses pouvant être utilisées en contrôle de fabrication.

Références bibliographiques :

- 1 Ch. Assi, L. Genes, Brevet d'invention, (1959), Classification internationale C23c-B62g-C23b
- 2 T. W. Starinshak, R. M. Shemenski, G. E. Hammer, *Wire Journal International*, (1988), july, 45-58
- 3 *Les Techniques de l'Ingénieur*, Fascicule M430
- 4 H. Neumann, *Draht*, (1993), **11**, 625-629
- 5 P. M. Hansen - *Constitution of Binary Alloys* - Mc GRAW - HILL BOOK COMPANY (1958)

POSITION DU PROBLEME

Le laitonage du "steel cord" par dépôt séquentiel et thermodiffusion fait l'objet d'études et de recherches depuis de nombreuses années.

Vers 1950-1960, le but de ces études était d'améliorer l'homogénéité de la couche de laiton⁽¹⁾. En effet, le dépôt électrolytique simultané de deux métaux dont les potentiels sont aussi différents que ceux du cuivre et du zinc nécessite un réglage tellement précis de la composition des bains, du pH des bains, de la densité de courant, de la température, de la vitesse de cheminement du fil, de la qualité des anodes, ... qu'il est difficile de maintenir le revêtement dans des tolérances de composition convenables, tous ces paramètres influant simultanément sur la composition et sur la vitesse du dépôt^(1,2).

Plus récemment, c'est le danger dû à la manipulation des cyanures et le risque d'interdiction d'utilisation de ce type de bain qui a entraîné d'autres études telles que :

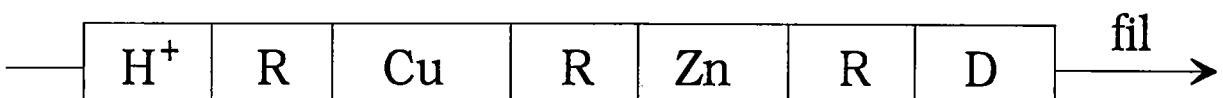
- le dépôt électrolytique de laiton à partir de bains ne contenant pas de cyanures,
- la recherche d'un autre type de dépôt pouvant remplacer le laiton tout en ne nécessitant pas de bains cyanurés,
- le dépôt d'une couche de cuivre et d'une couche de zinc et thermodiffusion pour obtenir le laiton.

Le dépôt électrolytique de laiton peut être obtenu à partir de bains ne contenant pas de cyanures⁽²⁻⁵⁾ (bain au pyrophosphate, bain au tartrate, bain au pyrophosphate et à l'oxalate, ...). Mais, les vitesses de dépôt obtenues avec ces bains sont trop faibles (temps de dépôt trop élevé) pour une utilisation industrielle. Nous n'étudierons pas ces procédés de dépôts.

Une autre solution consiste à remplacer le dépôt de laiton par un autre dépôt de nature différente. Le dépôt d'une première couche d'alliage Zn-Co (1% de Co en poids) qui permet d'assurer la protection contre la corrosion du fil d'acier, suivi d'un deuxième dépôt d'alliage Ni-Zn (20% de Zn en poids) assurant l'adhérence entre le fil d'acier et le caoutchouc est étudié depuis quelques années⁽⁶⁻⁹⁾. Mais le but de notre étude n'est pas le remplacement du dépôt de laiton par un autre type de dépôt.

Pour remplacer les bains cyanurés, une troisième technique est développée. Elle consiste à déposer successivement du cuivre et du zinc sur le fil d'acier, puis à faire une thermodiffusion^(1,10,11).

Les opérations successives qui sont effectuées sur le fil qui circule à la vitesse imposée par le patentage sont les suivantes :



H⁺ : décapage acide

R : rinçage

D : thermodiffusion

Le fil est tout d'abord décapé dans des bains acides pour éliminer les oxydes superficiels (opération H⁺) puis rincé à l'eau dans des cuves à ultrasons (opération R).

Il est ensuite revêtu de cuivre par voie électrolytique (opération Cu) suivi d'un rinçage (opération R) avant de déposer la couche de zinc, elle aussi par voie électrolytique (opération Zn).

Le fil ainsi recouvert des épaisseurs adéquates de cuivre et de zinc est rincé à l'eau (opération R) puis thermodiffusé (opération D).

La technique de dépôt séquentiel suivie d'une thermodiffusion est d'une grande souplesse pour le réglage du procédé de fabrication car les paramètres sont peu nombreux et indépendants les uns des autres. En effet, on peut modifier les épaisseurs des couches de cuivre et de zinc déposées

indépendamment l'une de l'autre (donc l'épaisseur et la composition de la couche de laiton après thermodiffusion).

Pour contrôler le procédé de thermodiffusion, les points importants à vérifier après diffusion sont les suivants⁽¹⁰⁾ :

- I - l'épaisseur de la couche,
- II - la composition globale de la couche,
- III - les phases cristallographiques présentes dans la couche,
- IV - l'homogénéité de composition de la couche,
- V - la présence d'oxyde de zinc en surface,
- VI - la diminution de la résistance mécanique du fil.

I - II : on rappelle que l'épaisseur et la composition globale (64% de Cu) sont imposées par le manufacturier. En effet, plus la composition est pauvre en cuivre et meilleure est l'adhérence. L'épaisseur et la composition globale sont mesurées par fluorescence X⁽¹²⁻¹⁴⁾ par le laboratoire de SODETAL. Cette technique basée sur la mesure des quantités des éléments présents dans la couche permet, après étalonnage préalable, de connaître avec une grande précision ces deux paramètres à condition :

- que l'épaisseur du revêtement soit faible ce qui est le cas ($t < 10\mu\text{m}$),
- que la composition du revêtement soit homogène ce qui ne sera pas le cas durant le procédé de diffusion.

Pour effectuer cette analyse, il faut d'abord vérifier l'homogénéité de la couche.

III : l'analyse de phase nous permettra de savoir s'il y a présence de laiton α seul, ou s'il y a aussi d'autres phases. On rappelle que le laiton α facilite le tréfilage^(1,10,15). Seules des méthodes basées sur la diffraction (RX,

électrons, neutrons) permettent de connaître les phases cristallographiques en présence.

IV : le tréfilage entraîne une perte en laiton par scalpage du revêtement par les filières⁽¹⁶⁾. Si la couche n'est pas homogène après thermodiffusion on risque d'obtenir sur le fil, après tréfilage, une teneur en cuivre en surface différente de celle recherchée. Cet effet peut-être préjudiciable à l'adhérence initiale et à la durée de vie de l'interface laiton-caoutchouc.

V - Cette perte de laiton au tréfilage amène aussi une modification de la nature chimique de la surface du laiton (présence ou non d'oxydes sur le fil fin). La présence d'oxyde de zinc en surface joue un rôle important dans le vieillissement de l'interface laiton-caoutchouc. En effet, l'adhérence entre le laiton et le caoutchouc est liée à la nature et à l'épaisseur des couches de sulfures qui vont se former au cours de la vulcanisation, en particulier du sulfure de cuivre Cu_{2-x}S . La croissance de la couche de Cu_{2-x}S entraîne une décohésion de celle-ci lorsqu'elle atteint une épaisseur critique ($\approx 30\text{nm}$). La présence d'oxyde de zinc en surface de la couche de laiton va jouer le rôle de barrière de diffusion en limitant la croissance de la couche de Cu_{2-x}S ^(17, 18). Cependant, il ne faut pas que cette quantité d'oxyde de zinc formée au cours de la diffusion soit trop importante, sinon la couche de laiton n'aurait plus la composition recherchée. Il faudra donc savoir si cet oxyde de zinc est présent en surface de l'échantillon, avant et après tréfilage. Compte tenu de l'épaisseur désirée de cette couche d'oxyde de zinc, seules des techniques d'analyse de surface (Auger, ESCA, ...) pourront être employées pour connaître précisément cette couche⁽¹⁶⁾.

Les méthodes de diffraction X permettent, cependant, de détecter de faibles quantités d'oxydes.

VI : Les propriétés mécaniques des fils fins sont mesurées à l'aide des méthodes classiques de mesure de propriétés mécaniques (traction, torsion).

Une faible variation de la limite de rupture constatée en début de tréfilage s'amplifie au cours du tréfilage des fils laitonnés.

Cette détermination des caractéristiques mécaniques pourrait s'avérer insuffisante. En effet, lors d'essais de diffusion sur plaques, nous avons constaté que l'on pouvait introduire des contraintes internes dans la couche de laiton après un refroidissement rapide de l'échantillon. Ces contraintes de traction d'origine thermique proviennent de la différence des coefficients de dilatation entre le laiton et l'acier. Elles peuvent jouer un rôle sur la résistance à la corrosion de la couche et intervenir lors du tréfilage.

Nous utiliserons différentes méthodes d'analyses permettant de contrôler les phases cristallographiques présentes, l'homogénéité de composition et les contraintes internes éventuellement présentes dans la couche.

Ces paramètres, analysés par des méthodes plus ou moins nombreuses, sont importants à connaître pour contrôler le procédé de fabrication.

Certaines des méthodes employées sont longues ou difficiles d'accès, de sorte que nous allons essayer de restreindre le nombre de celles-ci en utilisant principalement les rayons X (soit la fluorescence soit la diffraction) pour mesurer simultanément tous les paramètres.

Ces deux méthodes basées sur le rayonnement X sont comme nous le verrons suffisamment fiables et rapides pour pouvoir être utilisées à la mise au point et au contrôle du procédé de fabrication.

Références bibliographiques :

- 1 Ch. Assi, L. Genes, Brevet d'invention, (1959), Classification internationale C23c-B62g-C23b
- 2 A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys Principles and Practice*, (1963), 1, 411-496
- 3 Y. Fujiwara, H. Enomoto, *Plating and Surface Finishing*, (1993), January, 52-56
- 4 D. De Filippo, A. Rossi, D. Atzei, *Journal of Applied Electrochemistry*, (1992), **22**, 64-72
- 5 A. R. Despic, V. Marinovic, V. D. Jovic, *J. Electroanal. Chem.*, (1992), **339**, 473-488
- 6 J. Giridhar, W. J. Van Ooij, *Surface and Coatings Technology*, (1992), **52**, 17-30
- 7 J. Giridhar, W. J. Van Ooij, *Surface and Coatings Technology*, (1992), **53**, 35-47
- 8 J. Giridhar, W. J. Van Ooij, *Surface and Coatings Technology*, (1992), **53**, 243-255
- 9 J. Giridhar, W. J. Van Ooij, *Wire Journal International*, (1993), june, 54-61
- 10 T. W. Starinshak, R. M. Shemenski, G. E. Hammer, *Wire Journal International*, (1988), july, 45-58
- 11 H. Neumann, *Draht*, (1993), **11**, 625-629
- 12 P. Redard, *Surfaces*, (1993), **237**, 54-59
- 13 P. Redard, *Surfaces*, (1993), **238**, 19-24
- 14 J. L. Ponchon, P. Bourrain, A. Palsky, colloque R.X., (1981), Montpellier
- 15 Les Techniques de l'Ingénieur, Fascicule M430
- 16 E. Darque Ceretti - Thèse de doctorat es-sciences physiques - Université de Besançon (1986)
- 17 J.C. Colson, J.B. Pelletier et S. Toesca, Congrès Siemens-Surface, Dortmund, (1982)
- 18 P. Bourrain, J.B. Pelletier, L. Peeters et S. Toesca, International Rubber Conference, Moscow, (1984)

Chapitre 1 - Etude préliminaire

1 - Essais de thermodiffusion sur des fils :

1 - 1 - Introduction :

L'étude que nous présentons dans ce chapitre est réalisée sur des fils industriels pris dans la chaîne de fabrication juste après l'étape de revêtement par du cuivre et du zinc. Les essais de thermodiffusion sont effectués dans un four de laboratoire.

Ces fils, d'un diamètre de 1.6 mm, recouverts d'une couche de cuivre et d'une couche de zinc donnent après thermodiffusion une couche de laiton de composition 64% de cuivre et d'épaisseur 6‰ (2.2µm).

Ils proviennent de la société RHEDA, filiale tout comme SODETAL du groupe REDAELLI

Nous allons analyser, par diverses techniques, la couche de laiton obtenue après diffusion.

1 - 2 - Numérotation des échantillons :

Une notation alphanumérique est employée pour repérer chaque échantillon :

- F s'il s'agit d'un fil, P s'il s'agit d'une plaque,
- une lettre de l'alphabet pour repérer la série d'échantillons (A pour la première série, B pour la deuxième, ...),
- la température de diffusion en °C,
- le temps de diffusion en secondes.

Par exemple :

- la première série d'échantillons cylindriques sera repérée par les lettres FA (un fil diffusé 3 mn à 500°C sera repéré FA500-180),
- la première série d'échantillons plans sera repérée par les lettres PA (une plaque diffusé 5 mn à 600°C sera repérée PA600-300).

Quand la température et le temps sont identiques pour plusieurs échantillons, on les remplace par un chiffre indiquant le numéro de l'échantillon dans la série.

1 - 3 - Essais de thermodiffusion :

Nous avons réalisé des essais à quatre températures différentes, et pour chaque température avec cinq temps de maintien différents.

Les conditions de ces essais sont les suivantes:

- chauffage avec un four électrique sans atmosphère protectrice,
- refroidissement hors du four à l'air libre,
- températures et temps de diffusion:

Température	Temps				
400°C	1 mn	3 mn	5 mn	10 mn	15 mn
450°C	1 mn	3 mn	5 mn	7 mn	10 mn
500°C	1 mn	2 mn	3 mn	5 mn	7 mn
550°C	30 s	1 mn	2 mn	3 mn	5 mn

tableau I-1 : temps et températures de diffusion

Nous déterminons la nature des phases cristallographiques formées au cours de la diffusion et vérifions l'homogénéité de composition du laiton α . Pour cela, nous utilisons :

- la diffraction des rayons X pour l'analyse de phases,
- la spectrométrie à décharge lumineuse et la micro sonde électronique pour l'homogénéité de composition.

2 - Analyse qualitative de phases :

Pour faciliter le tréfilage fil fin, le laiton recherché est le laiton α . Il est donc nécessaire de connaître les phases cristallographiques présentes dans la couche de laiton obtenue par thermodiffusion.

Les méthodes les plus employées pour l'analyse de phases sont la microscopie (optique, électronique) ou la diffraction (RX, électronique, neutrons).

La couche de laiton ayant une épaisseur très faible, la préparation des échantillons pour une observation micrographique n'est pas aisée. De plus, les grains étant très petits, la reconnaissance et le dosage des phases cristallographiques du laiton sont également difficiles.

Pour des raisons de coût et d'appareillage, nous utilisons donc la diffraction des rayons X qui est une méthode couramment employée en métallurgie. Les principes de la diffraction des rayons X et de l'utilisation de cette méthode sont rappelés en annexe 3.

Rappelons qu'en diffraction des rayons X, la distance interréticulaire d'un plan diffractant d_{hkl} est reliée à l'angle de diffraction θ_{hkl} et à la longueur d'onde utilisée λ par la relation de Bragg :

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

Sur un diffractogramme, on peut attribuer chacune des raies de diffraction à une ou plusieurs phases cristallines.

Le matériel utilisé au laboratoire pour effectuer les mesures est un goniomètre de texture⁽¹⁾ équipé d'un détecteur à localisation courbe CPS120 (INEL) permettant de recueillir simultanément les raies de diffraction et le

bruit de fond sur un domaine angulaire de 120° en 2θ (figure I-1). Ce goniomètre possède trois axes de rotations concourants au centre du goniomètre. Les trois angles : ψ (déclinaison), ϕ (azimut) et ω ($\omega = \alpha - \theta$, où α est l'angle d'incidence) permettent de donner à l'échantillon une orientation quelconque par rapport au faisceau incident des rayons X.

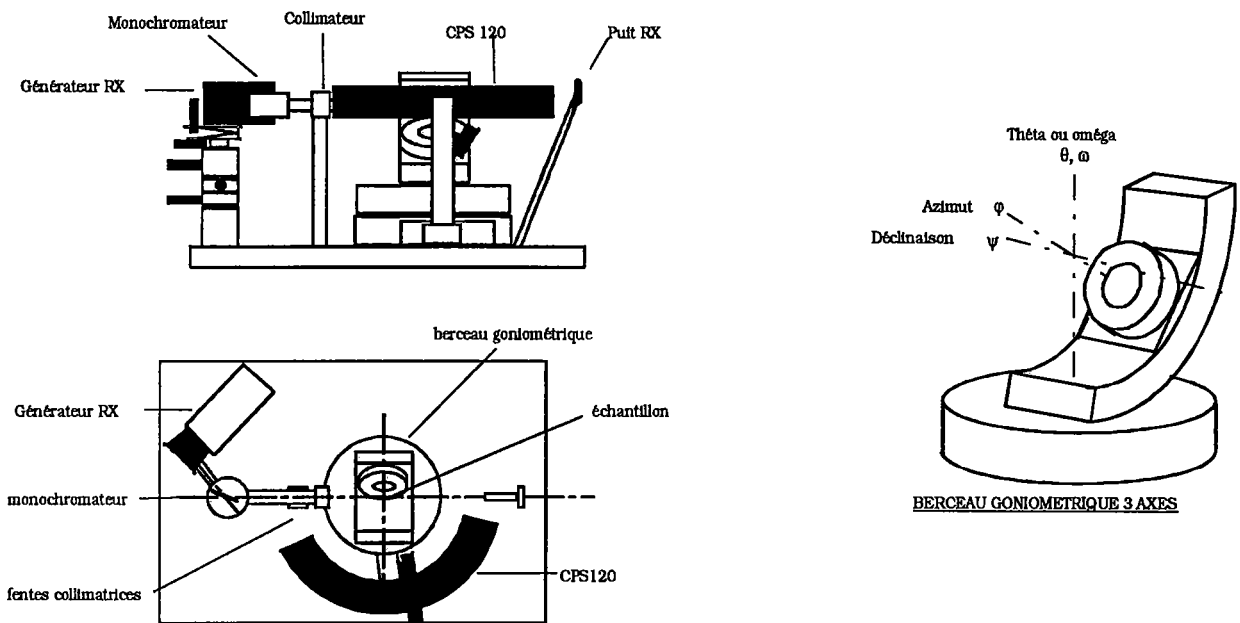


figure I-1 : schéma de l'installation utilisée

2 - 1 - Rappels sur les structures cristallines :

2 - 1 - 1 - Structure du fer :

Le fer, de numéro atomique 26 et de masse molaire $M=55.847 \text{ g/mol}^{(2)}$,
³⁾ présente quatre variétés allotropiques en fonction de la température.

A température ambiante, et jusqu'à 770°C , on observe la phase α qui présente une structure cubique centrée de groupe spatial $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ et dont le paramètre de maille à 20°C est $a=2.8664 \text{ \AA}$ et de densité $d=7.87^{(3-5)}$.

Entre 770°C et 910°C , on observe la phase β qui présente la même structure cristallographique que la phase α mais sans les propriétés ferromagnétiques de cette dernière.⁽³⁾

Entre 910°C et 1390°C, le fer se présente sous la forme γ de structure cubique faces centrées de groupe spatial Fm3m et dont le paramètre de maille à 916°C est $a=3.6467 \text{ \AA}^{(4)}$.

De 1390°C à 1535°C, le fer se présente sous la forme delta de structure cubique centrée de groupe spatial Im3m et dont le paramètre de maille à 1394°C est $a=2.9322 \text{ \AA}^{(4)}$.

2 - 1 - 2 - Structure du cuivre :

Le cuivre, de numéro atomique 29, de masse molaire $M=63.546 \text{ g/mol}$ et de densité $d=8.92^{(2, 3, 6)}$ présente une structure cubique faces centrées de groupe spatial Fm3m dont le paramètre de maille à 20°C est $a=3.6146 \text{ \AA}^{(4, 6)}$.

2 - 1 - 3 - Structure du zinc :

Le zinc, de numéro atomique 30, de masse molaire $M=65.37 \text{ g/mol}$ et de densité $d=7.14^{(2, 3, 7)}$ présente une structure hexagonale compacte de groupe spatial $P6_3/mmc$ dont les paramètres de maille à 25°C sont $a=2.6648 \text{ \AA}$ et $c=4.9468 \text{ \AA}^{(4, 7)}$.

2 - 1 - 4 - Structure des laitons :

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

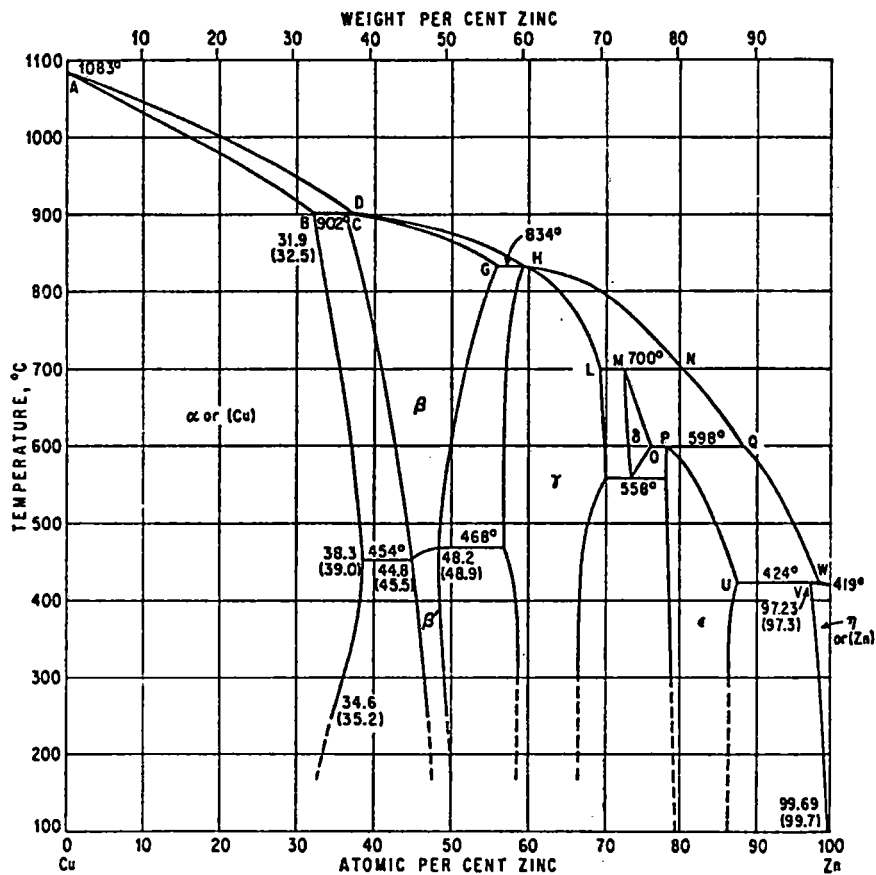


figure I-2 : diagramme d'équilibre cuivre-zinc⁽⁸⁾

On remarque sur le diagramme d'équilibre cuivre-zinc l'existence de sept phases cristallographiques.

La phase α , solution solide de zinc dans le cuivre, de structure cubique faces centrées de groupe spatial Fm3m.

La phase β (haute température) correspond à la composition CuZn de structure cubique centrée de groupe spatial Im3m.

La phase β' (basse température) correspond à la même composition de structure cubique de groupe spatial Pm3m.

La phase γ correspond à la composition Cu₅Zn₈ de structure cubique centrée de groupe spatial I $\bar{4}$ 3m.

La phase δ correspond à la composition CuZn_3 de structure cubique de groupe spatial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.

La phase ϵ correspond à la composition CuZn_5 de structure hexagonale compacte de groupe spatial $\text{P6}_3/\text{mmc}$.

La phase η , solution solide de cuivre dans le zinc, de structure hexagonale compacte de groupe spatial $\text{P6}_3/\text{mmc}$.

Chacune de ces phases existe pour des domaines de concentrations plus ou moins importants, leurs paramètres cristallographiques ne sont donc pas fixes. Leurs variations en fonction de la composition et de la température sont reportées par W. B. PEARSON dans le Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys⁽⁴⁾. On dispose également de fiches JCPDS* qui correspondent à certaines des phases obtenues pour des compositions et des modes d'élaboration particuliers⁽⁹⁻¹⁵⁾.

On rappelle que la couche de laiton recherchée dans le cas du "steel cord" est une couche de laiton α de structure C.F.C.. Les atomes de zinc se substituent aux atomes de cuivre au cours de la diffusion. Cette substitution s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille.

* JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

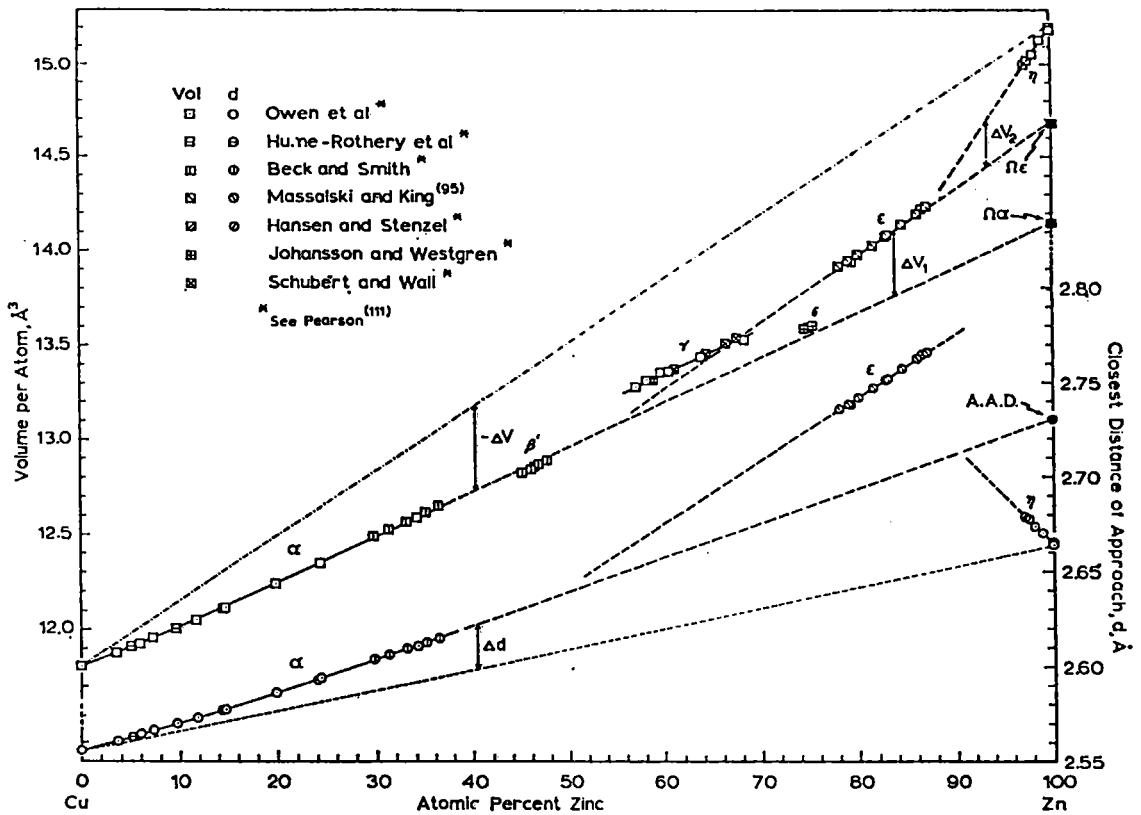


figure I-3 : variation du volume par atome (\AA^3) et de la distance entre atomes voisins (\AA) dans les alliages Cu-Zn⁽¹⁶⁾

2 - 1 - 5 - Structure de l'oxyde de zinc :

Au cours d'essais de thermodiffusion, nous avons remarqué qu'il pouvait aussi se former un oxyde de zinc en surface de l'échantillon lorsque le temps de chauffage est trop long.

L'oxyde obtenu est l'oxyde de zinc ZnO de structure hexagonale de groupe spatial $P6_3mc$ et de paramètres de maille $a=3.249 \text{\AA}$ et $c=5.205 \text{\AA}$ ^(4, 17).

2 - 2 - Difficultés liées à la géométrie du fil :

Le principal problème lors de l'analyse par diffraction des rayons X sur des échantillons cylindriques est le positionnement de l'échantillon. Nous avons réalisé deux types de mesures sur les fils et nous comparons les résultats obtenus lorsque :

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

- le fil est tangent au faisceau, la largeur de fente est faible (0.6 mm) par rapport au diamètre du fil (1.6 mm),

- le fil est centré dans le faisceau, la largeur de fente est importante (2 mm) pour pouvoir baigner tout le fil.

Dans les deux cas, le fil est maintenu perpendiculaire au plan d'incidence.

Les schémas suivants (figure I-4a et I-4b) représentent ces deux géométries.

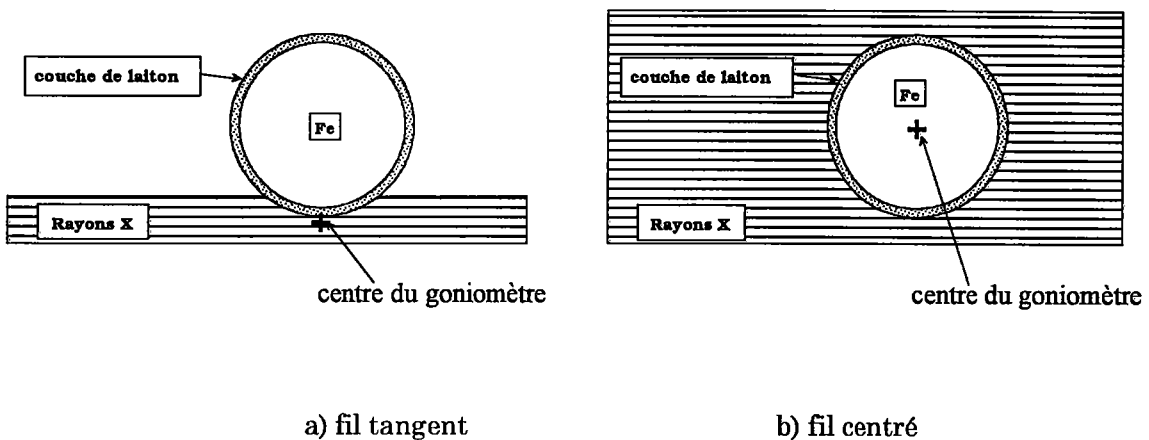


figure I-4 : géométries utilisées pour l'analyse par diffraction des rayons X sur un fil

Comme l'indiquent ces figures, le barycentre du volume diffractant ne se trouve pas au centre du goniomètre. Ceci entraîne un petit décalage de la raie de diffraction et peut également modifier le profil de la raie (figure I-5).

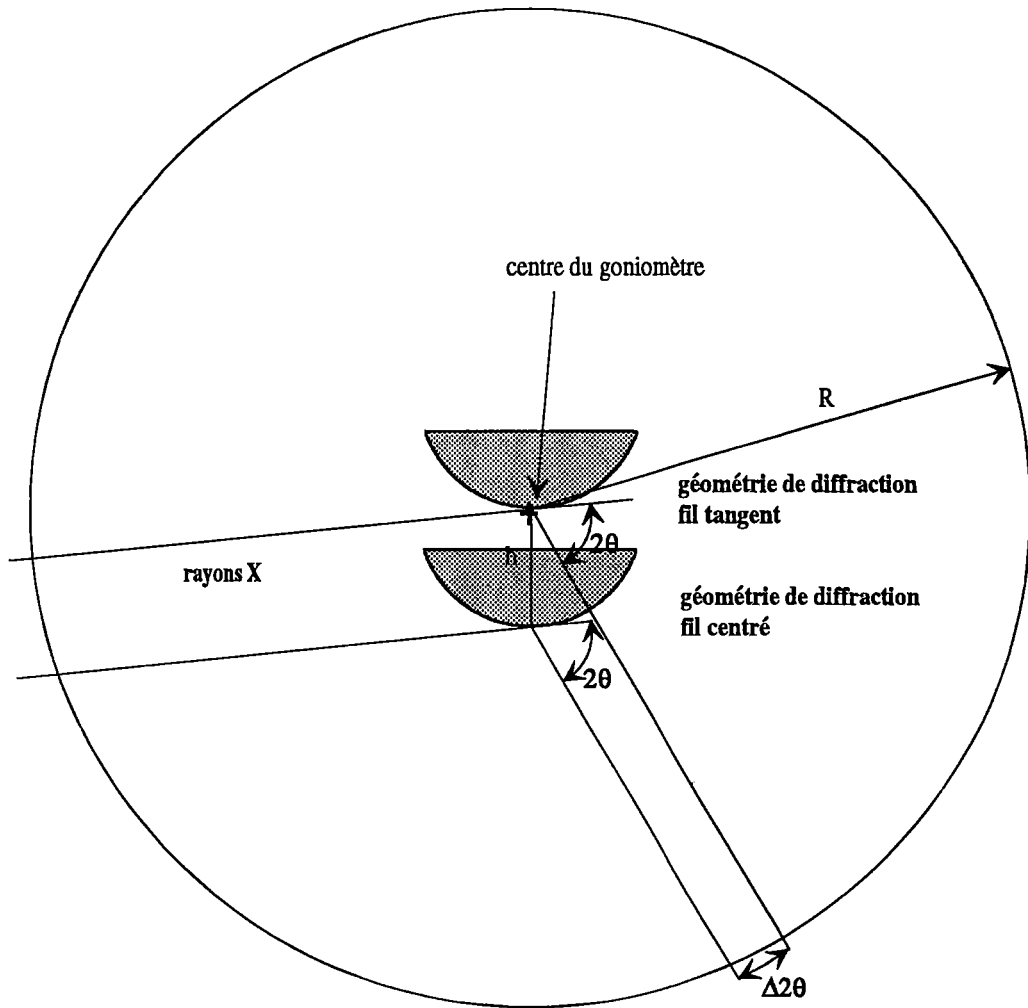


figure I-5 : décalage des raies de diffraction

Ce décalage est fonction de la position du barycentre par rapport au centre du goniomètre et de l'angle de diffraction 2θ . Le barycentre est très proche du centre du goniomètre lorsque le fil est tangent et les erreurs sur la position de la raie de diffraction sont donc faibles.

Un autre phénomène lié à la géométrie cylindrique est la variation du volume diffractant en fonction de l'angle de diffraction 2θ (figure I-6). Ceci affecte directement les valeurs de l'intensité diffractée et empêche toute étude quantitative d'analyse des phases présentes sans étude préalable de la variation du volume diffractant. Néanmoins, l'intensité des raies de diffraction nous renseigne approximativement sur la quantité de chaque phase.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

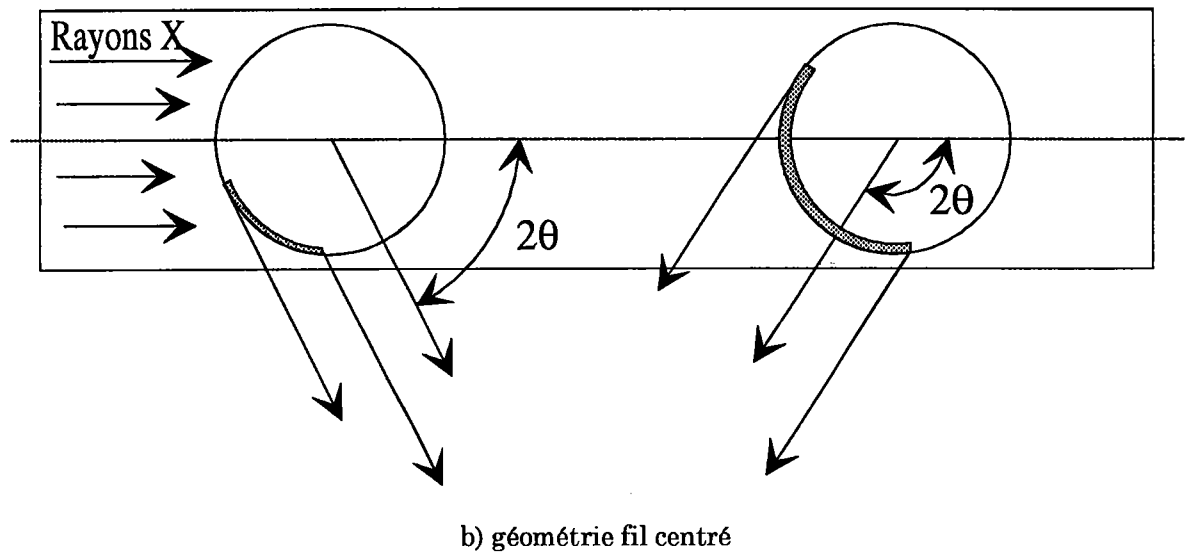
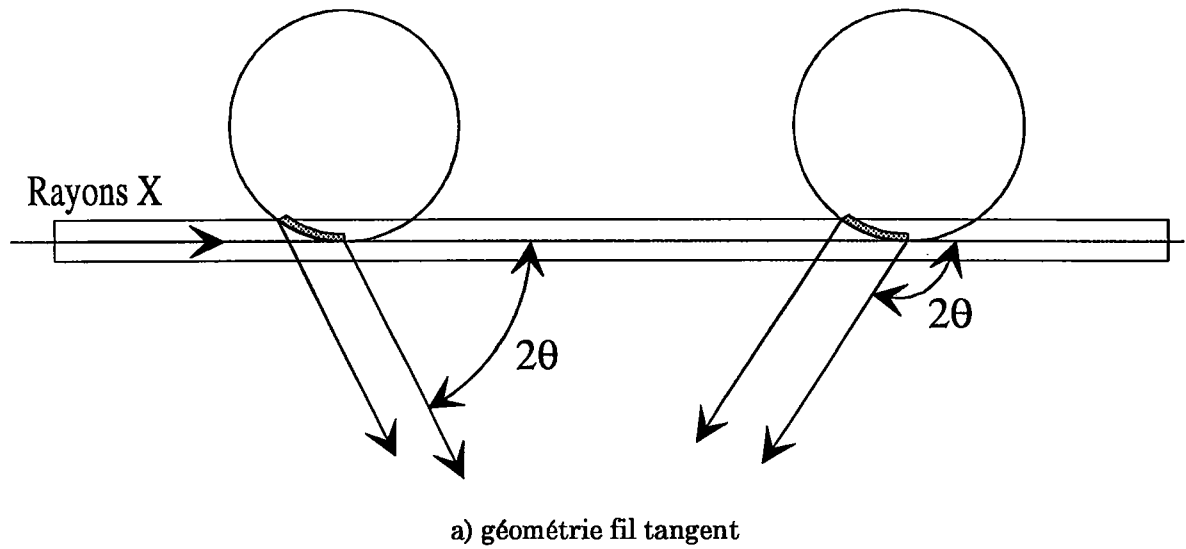


figure I-6 : variation du volume diffractant

Nous avons comparé les valeurs obtenues pour les raies de diffraction du fer sur trois échantillons cylindriques différents de $\varnothing=1.6$ mm (tableau I-2).

échantillon	raie de diffraction	position de référence	fil tangent	fil centré
1	(110) Fe	57.10°	57.06°	57.28°
	(200) Fe	85.04°	85.13°	85.27°
	(211) Fe	111.74°	111.79°	111.89°
2	(110) Fe	57.10°	57.06°	57.35°
	(200) Fe	85.04°	85.14°	85.35°
	(211) Fe	111.74°	111.78°	111.96°
3	(110) Fe	57.10°	57.12°	57.34°
	(200) Fe	85.04°	85.21°	85.36°
	(211) Fe	111.74°	111.84°	111.95°

tableau I-2 : positions angulaires de raies de diffraction obtenues sur trois échantillons
avec la radiation $K\alpha$ du cobalt

On constate effectivement que le décalage de la position de la raie de diffraction est plus important lorsque le fil est centré alors que dans le cas du fil tangent, les résultats sont corrects aux erreurs instrumentales près.

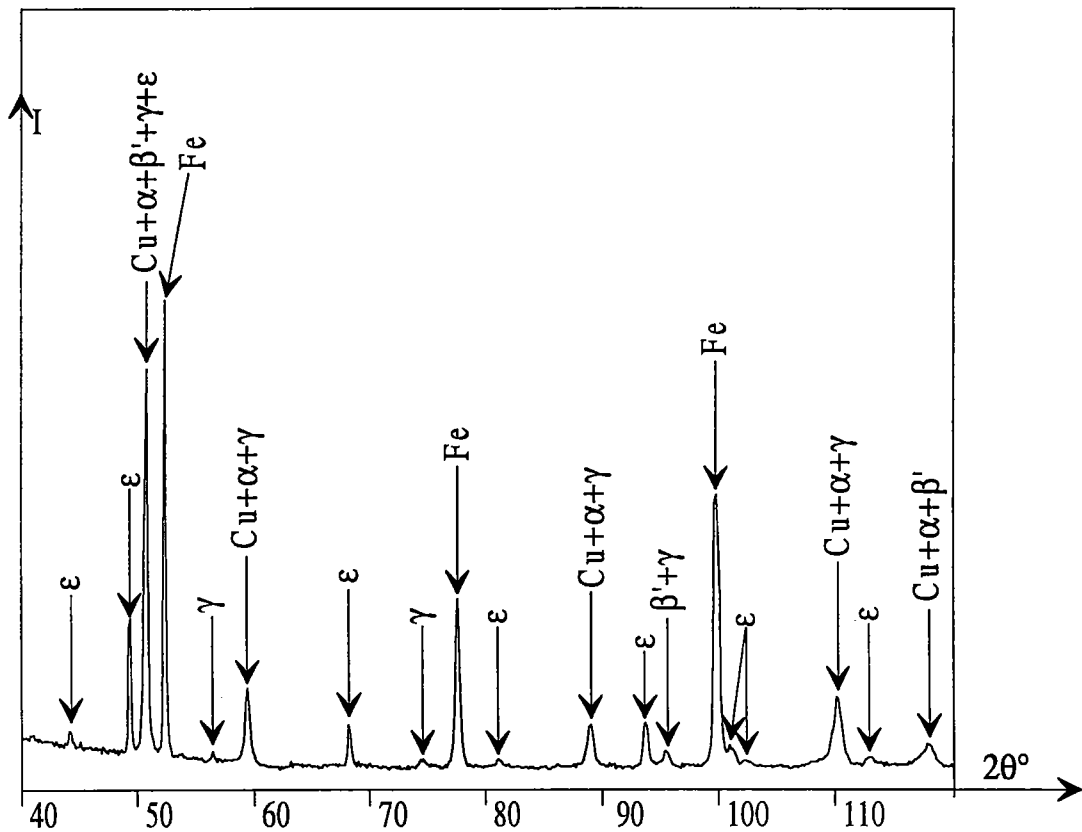
Les analyses sur les fils seront donc réalisées en mettant le fil tangent au faisceau X.

2 - 3 - Analyse qualitative :

Quand on analyse les diffractogrammes d'un fil au cours de la thermodiffusion, on constate que l'on forme toutes les phases du laiton au début de celle-ci (figure I-7a). Puis les phases γ et ϵ disparaissent très rapidement. En effet, le seul échantillon pour lequel toutes les phases du laiton sont présentes est l'échantillon thermodiffusé à 400°C pendant 1 mn.

Pour tous les autres, la couche de laiton est constituée soit de laiton α et de laiton β' (figure I-7b), soit uniquement de laiton α (figure I-7c).

Remarque : les raies du fer sont visibles, car l'épaisseur de la couche de laiton est inférieure à la profondeur de pénétration des rayons X.



a) diffractogramme de la couche de laiton obtenu en début de thermodiffusion (400°C - 1 mn)

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

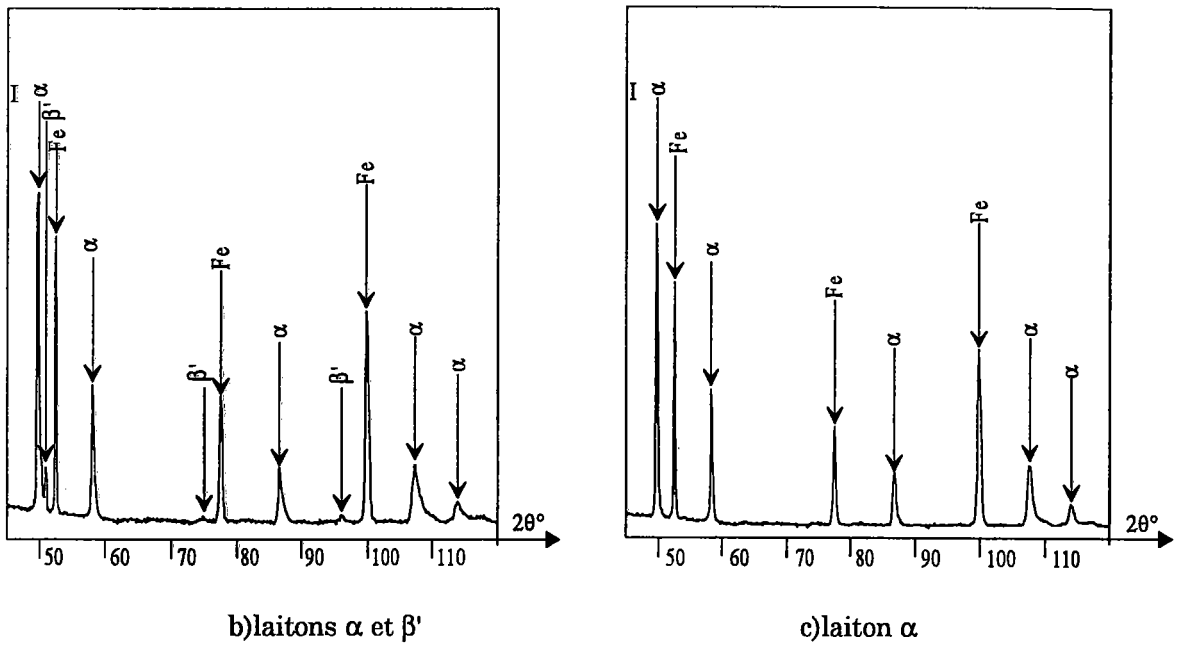


figure I-7 : évolution du diffractogramme au cours de la thermodiffusion

L'ensemble des plans diffractants pour chacune des phases cristallographiques rencontrées est donné en annexe 4.

On obtient les résultats suivants :

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

Température	Temps	Phases présentes
400 °C	1 mn	$\alpha, \beta', \gamma, \epsilon$
	3 mn	α, β'
	5 mn	α, β'
	10 mn	α, β'
	15 mn	α
450 °C	1 mn	α, β'
	3 mn	α, β'
	5 mn	α
	7 mn	α
	10 mn	α
500 °C	1 mn	α, β'
	2 mn	α, β'
	3 mn	α
	5 mn	α
	7 mn	α
550 °C	30 s	α, β'
	1 mn	α, β'
	2 mn	α
	3 mn	α
	5 mn	α

tableau I-3 : phases cristallographiques présentes dans la couche de laiton

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

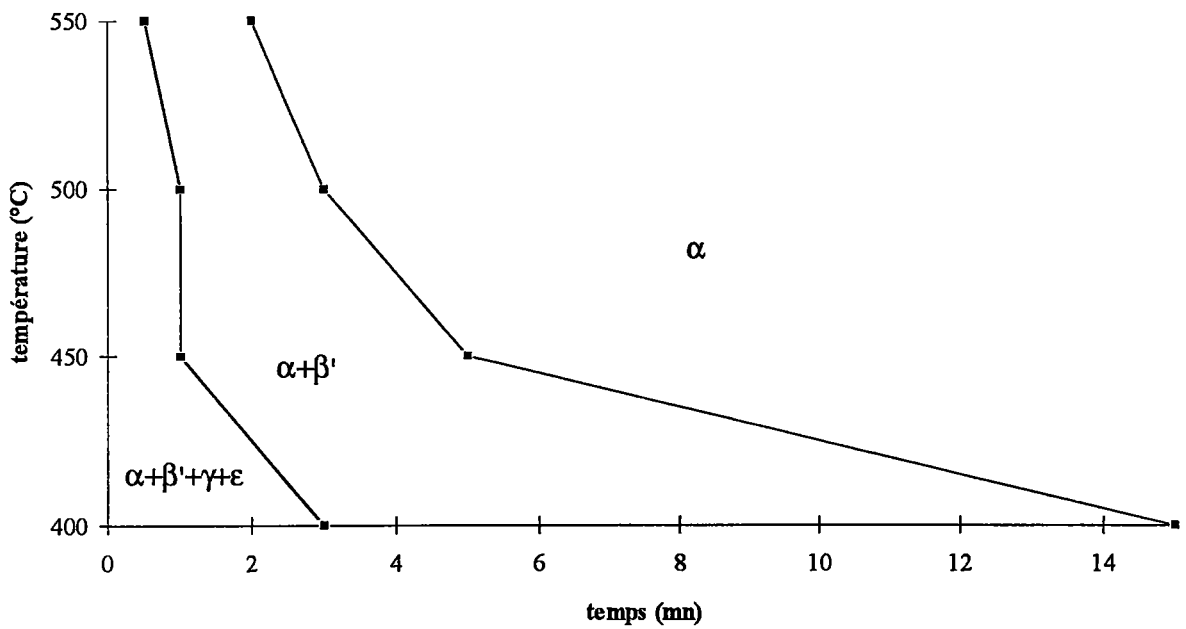


figure I-8

La disparition rapide des phases γ et ϵ nous conduit à nous intéresser, dans la suite de l'étude, à l'analyse d'une couche biphasée $\alpha + \beta'$.

La raie la plus intense de laiton α , qui n'est pas superposée à une autre raie de diffraction, est la raie (200). Si nous traçons l'évolution de cette raie de diffraction en fonction du temps de thermodiffusion (figure I-9), on remarque une variation progressive de sa forme.

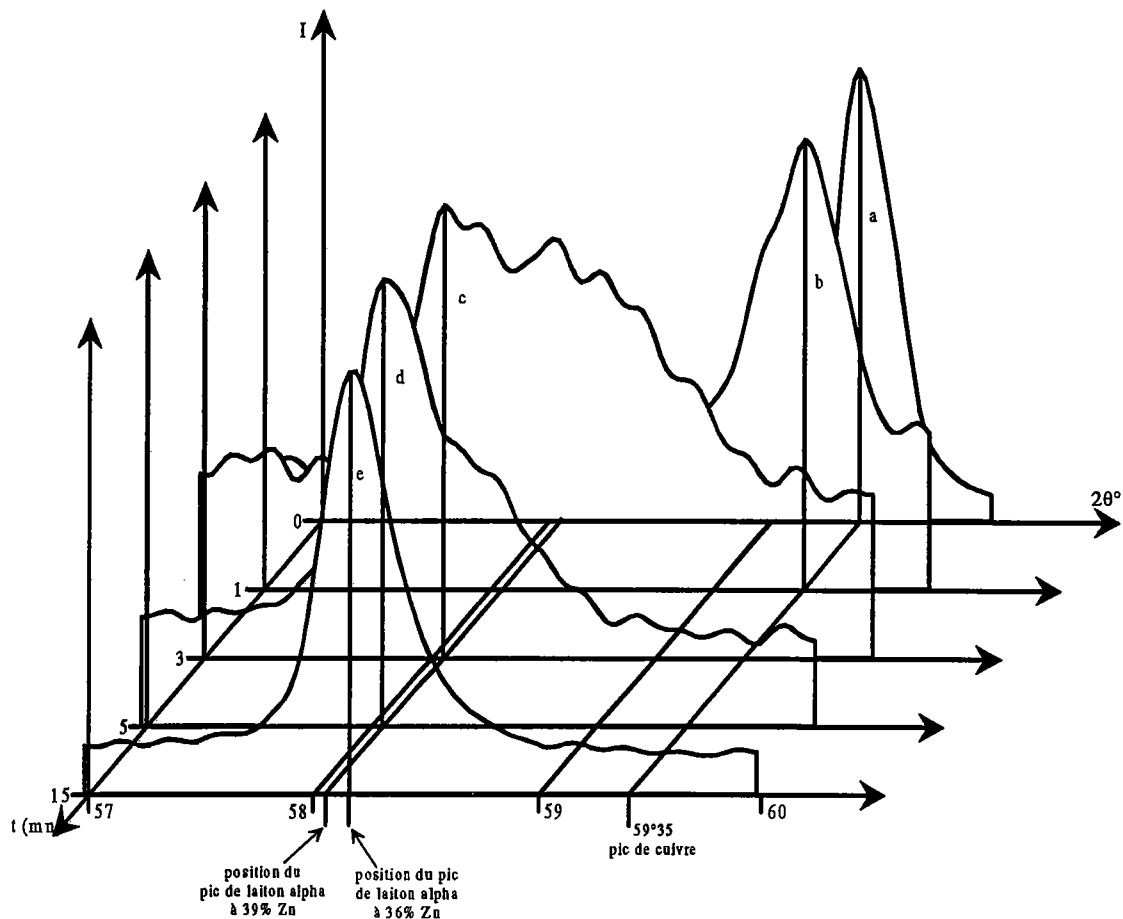


figure I-9 : évolution de la forme de la raie de diffraction (200) du laiton α en fonction du temps de thermodiffusion à la température de 400°C

Le cuivre et le laiton α ayant la même structure cristallographique (C.F.C.), ce dernier se forme par substitution des atomes de cuivre par des atomes de zinc pendant la diffusion. Comme le paramètre de maille du laiton α augmente avec la teneur en zinc (figure I-3), l'angle de Bragg θ diminue.

Si nous considérons qu'une couche de laiton α hétérogène est la superposition d'une infinité de couches de laiton α homogènes qui diffractent à des positions 2θ fonction de leurs compositions, on pourrait expliquer la variation de la forme de la raie de diffraction de la façon suivante.

Sur la figure I-9a, nous avons la raie de diffraction du cuivre avant diffusion. Au début de la diffusion (figure I-9b), le zinc a commencé à diffuser dans le cuivre. On a formé une petite quantité de laiton α riche en cuivre, mais il

reste encore une grande quantité de cuivre. Ceci se traduit par une dissymétrie sur la partie gauche de la raie de diffraction.

Après trois minutes de diffusion (figure I-9c), la raie de diffraction est très étendue. Le laiton α obtenu est très hétérogène. Sa composition varie de 0 à 38% de zinc.

Quand la diffusion progresse (figure I-9d), la raie de diffraction s'étend sur une zone moins importante en 2θ . L'amplitude de la variation de composition du laiton α diminue.

Enfin, après quinze minutes de diffusion (figure I-9e), le laiton α devient quasi-homogène. La raie de diffraction présente une très faible dissymétrie et sa position correspond à un laiton ayant une composition de 64% de cuivre. La légère dissymétrie à droite est due à la présence du doublet $K\alpha_1$, $K\alpha_2$.

On remarque que tant qu'il y a du laiton β' , une des limites de la raie de diffraction du laiton α est la position angulaire correspondant à la limite de solubilité du zinc dans le laiton α .

3 - Homogénéité de composition :

L'analyse de phases de la couche de laiton est nécessaire, mais elle n'est pas suffisante. En effet, non seulement on cherche à obtenir une couche de laiton contenant la plus faible quantité de laiton β' , mais aussi un laiton α homogène. Il est donc nécessaire de connaître le profil de concentration existant au sein du laiton α .

Pour cela, nous avons utilisé deux méthodes d'analyses :

- la spectrométrie à décharge lumineuse,
- la microsonde électronique.

3 - 1 - Spectrométrie à décharge lumineuse :

Nous utilisons la spectrométrie à décharge lumineuse (annexe 5) pour mesurer l'homogénéité de composition de la couche de laiton. Dans la spectrométrie à décharge lumineuse, le matériau à analyser est utilisé comme cathode d'un tube à décharge. L'abrasion du matériau est réalisée par le bombardement des particules d'un plasma d'argon. Il en résulte une éjection des atomes de la cible sous l'impact de ces projectiles. Les atomes pulvérisés qui ont été excités émettent des radiations lumineuses caractéristiques de chaque élément. Ces radiations sont analysées à l'aide d'un spectromètre multicanal à réseau.

Les profils obtenus donnent la variation de l'intensité lumineuse en fonction du temps d'érosion. L'intensité lumineuse est liée à la concentration de l'élément et le temps d'érosion à l'épaisseur pulvérisée.

Cette technique a déjà été utilisée pour l'étude de l'interface laiton-caoutchouc⁽¹⁸⁻²¹⁾.

Les conditions expérimentales sont :

- tension : 400V,
- intensité : 50 mA,
- éléments analysés : Fe, Cu, Zn, Sn, Al, Mn, Si, Pb, C, O, H, S,

P, Ni.

Ne possédant pas d'échantillons de référence pour étalonner l'appareil, les résultats obtenus ne sont que qualitatifs. Néanmoins, tous les fils analysés ayant le même diamètre et les conditions d'analyses étant les mêmes, nous pouvons comparer les courbes SDL entre elles. De plus, dans le cas du laiton, le rapport des intensités lumineuses est proportionnel au rapport des concentrations (figure I-10).

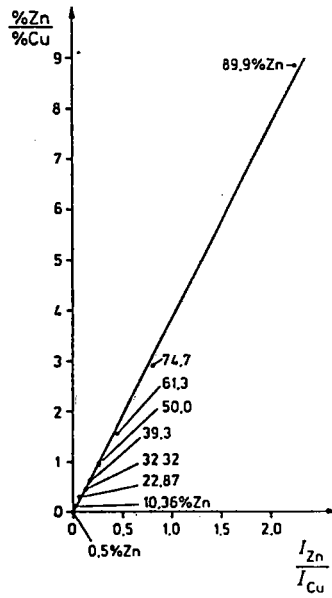


figure I-10 : analyse d'échantillons binaires Cu-Zn⁽²²⁾

Analyse des fils :

L'examen SDL a été réalisé à la SOLLAC. Un porte échantillon spécifique pour les fils a été réalisé (figure I-11).

Remarques :

- le diamètre des fils analysés est de 1.6 mm. La fenêtre réalisée dans le porte échantillon est de 1x10mm, l'anode ayant une taille de 2x8mm nous aurons une érosion des bords du porte échantillon. Le fer provenant du porte échantillon sera détecté pendant l'érosion de la couche de laiton.

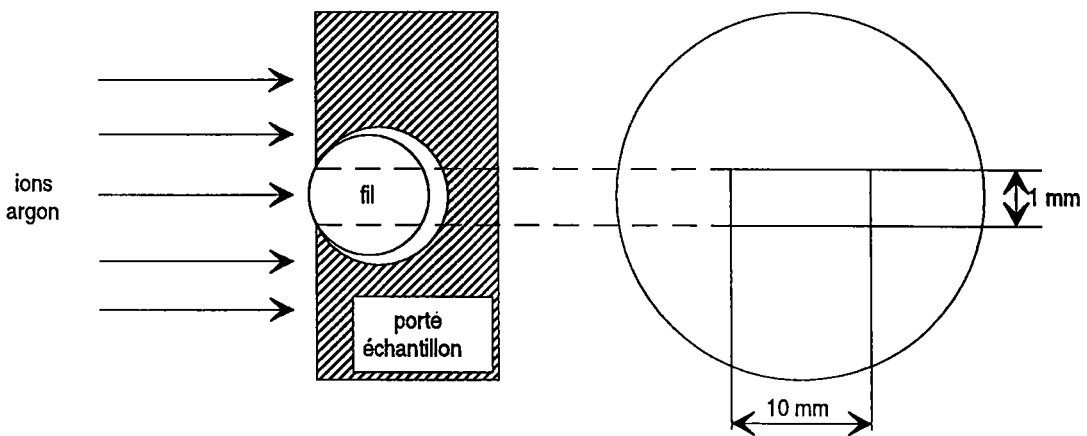


figure I-11 : porte échantillon pour l'analyse des fils

- la radiation émise par le phosphore se superpose à la radiation émise par le cuivre (Cu=177.6 nm, P=177.49 nm). Ceci se traduit par le fait, qu'en présence de cuivre, la courbe du phosphore suit celle du cuivre. Le cuivre est détecté grâce à une autre raie caractéristique.

Un problème rencontré lors de l'analyse sur les fils est la non-uniformité de l'érosion de la couche (figure I-12).

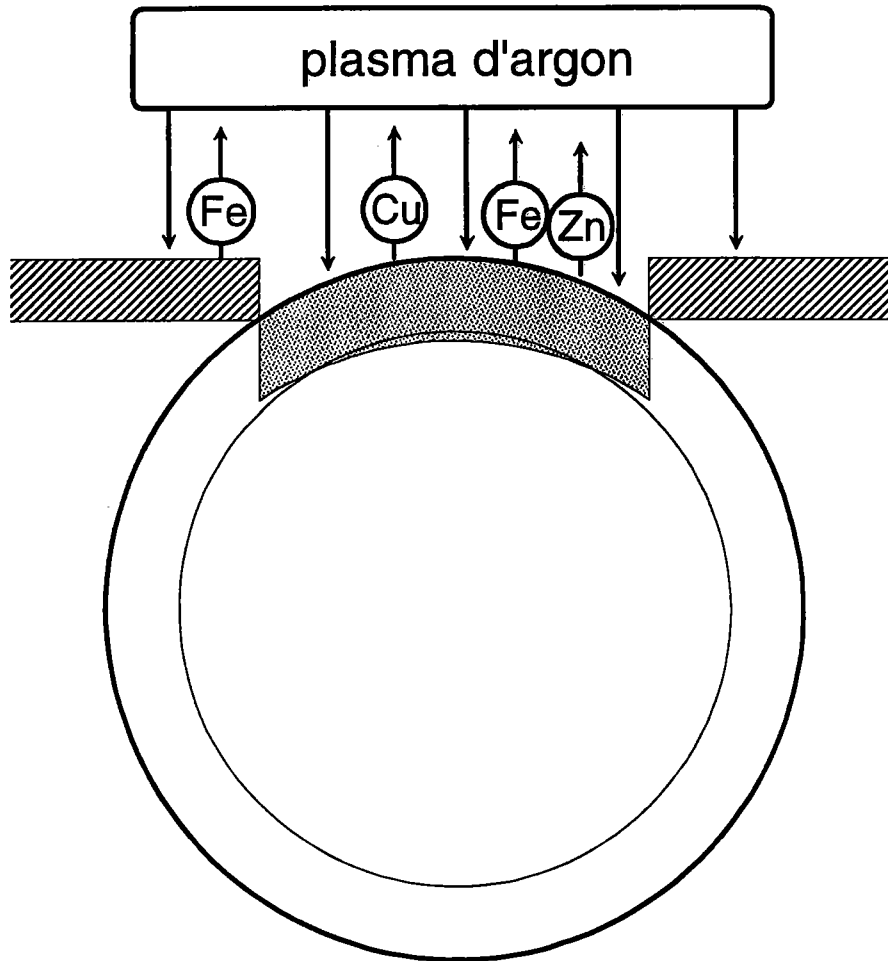


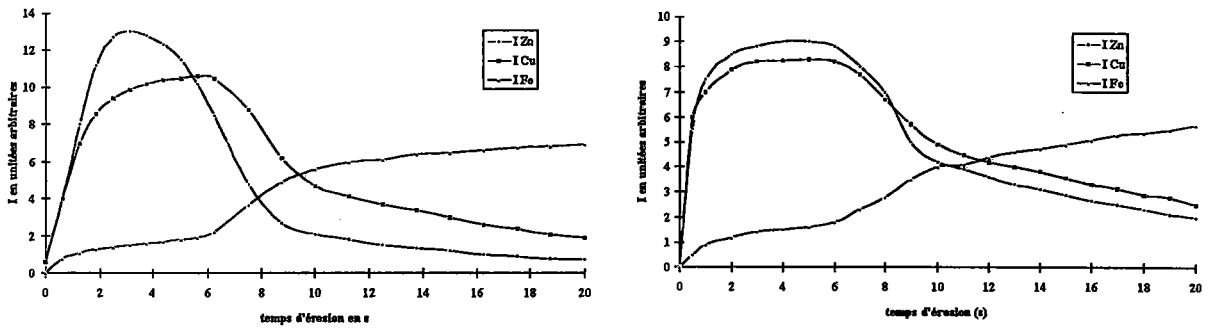
figure I-12 : problème de la non-uniformité de la couche érodée

Ceci fausse l'analyse en atténuant le gradient de concentration. De plus, l'interface couche-substrat sera étalée.

L'analyse a pu être effectuée sur les échantillons thermodiffusés à 400°C, à 450°C - 1 mn, 500°C - 1 mn, 500°C - 2 mn, 550°C -30 s et 550°C - 5 mn.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

On obtient les courbes suivantes en ce qui concerne le cuivre, le zinc et le fer.



a) échantillon thermodiffusé à 400°C - 5 mn b) échantillon thermodiffusé à 550°C - 5 mn

figure I-13 : exemple de courbes SDL obtenues

Pour comparer plus facilement les échantillons entre eux, on trace la variation du rapport des intensités émises par le cuivre et le zinc dans la couche de laiton en fonction du temps de thermodiffusion (figure I-14).

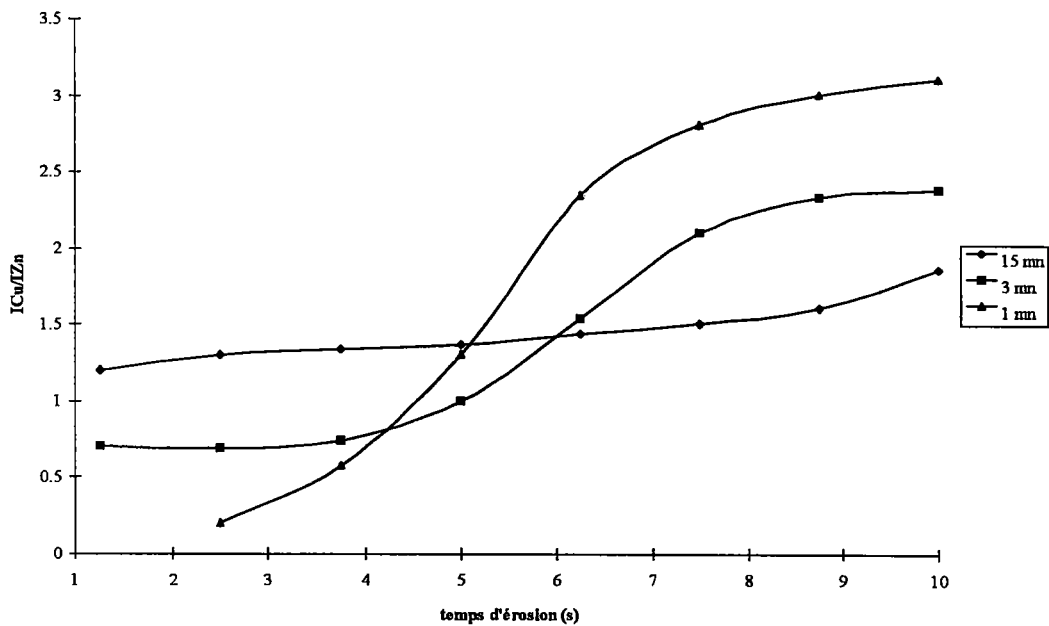


figure I-14 : variation du rapport I_{Cu}/I_{Zn} dans la couche de laiton pour des échantillons thermodiffusés à 400°C

On constate que la couche est très hétérogène pour l'échantillon thermodiffusé à 400°C - 1 mn et quasi homogène pour l'échantillon thermodiffusé à 400°C - 15 mn. En effet, en SDL pour le laiton, le rapport des concentrations est proportionnel au rapport des intensités. Donc plus la variation du rapport des intensités est faible et plus le laiton obtenu est homogène.

Si on compare les résultats obtenus en SDL avec la variation de la forme de la raie de diffraction observée par diffraction X (cf. figure I-9), on remarque une bonne concordance entre la dissymétrie de la raie de diffraction du laiton α et l'inhomogénéité observée par SDL.

3 - 2 - Micro sonde électronique au MEB :

L'impact du faisceau d'électrons sur la surface observée provoque une émission de fluorescence X. Les longueurs d'onde émises, associées à des transitions électroniques des atomes, permettent d'identifier et de doser les éléments situés en surface de l'échantillon.

Pour observer l'échantillon au MEB, nous devons faire une coupe transversale du fil suivie d'un polissage.

L'épaisseur du dépôt étant faible par rapport à la taille du faisceau d'électrons (taille du faisceau d'électrons \approx 0.2 à 0.5 μm), on incline l'échantillon pour augmenter la taille de la zone de mesure (figure I-15).

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

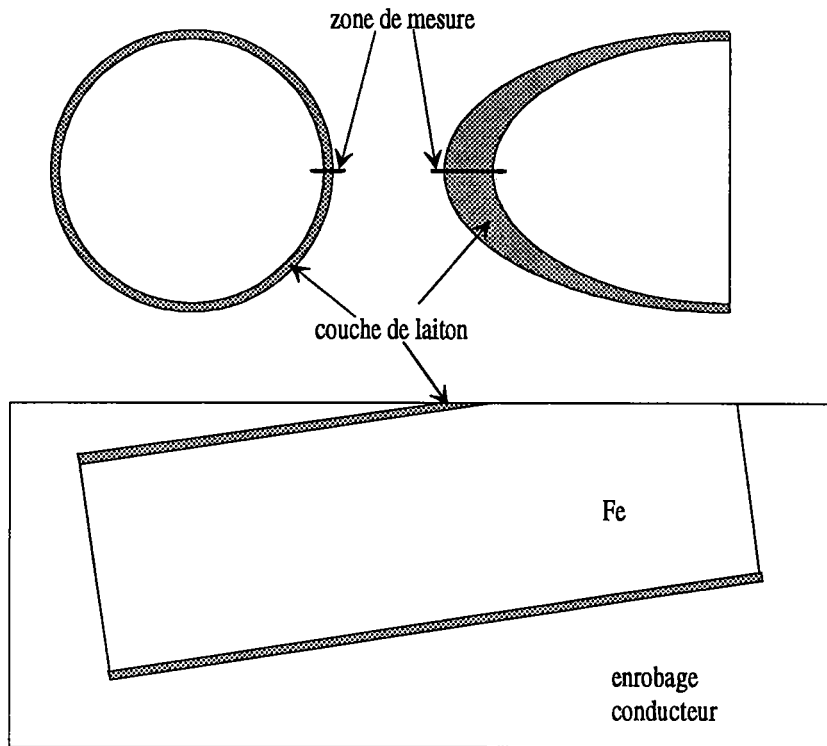


figure I-15 :

Lors de l'examen au MEB des échantillons, on remarque un étalement du dépôt de laiton sur l'enrobage (figure I-16). Ceci fausse l'analyse. Cet étalement se produit lors du polissage. Pour éviter cet effet, on dépose électrolytiquement du nickel sur le laiton.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

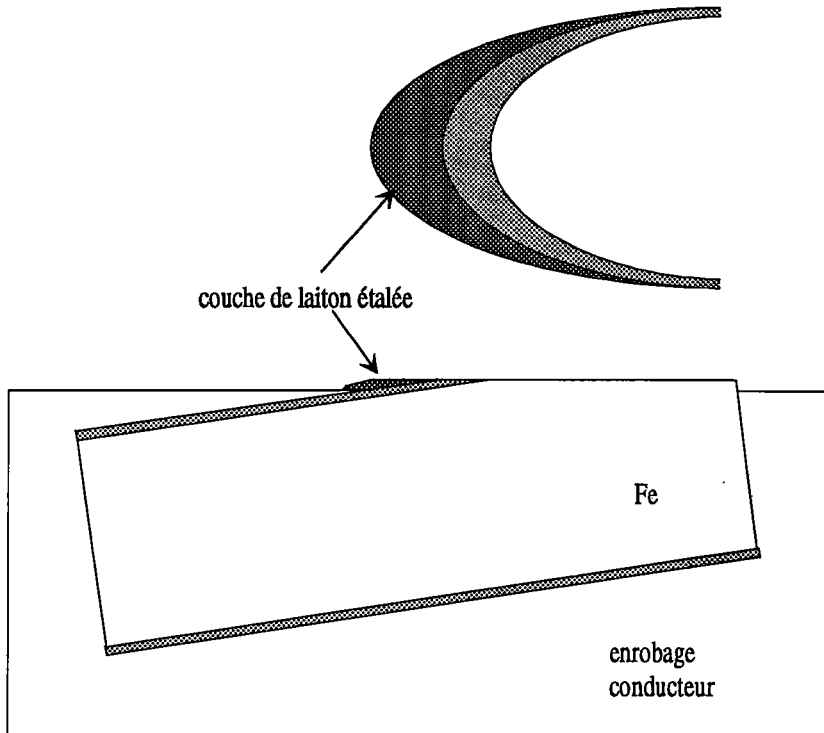
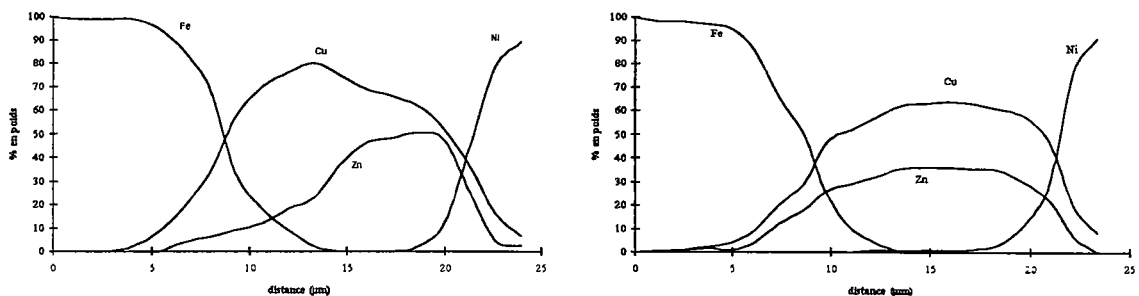


figure I-16 : étalement de la couche de laiton

Les figures I-17a et I-17b montrent les résultats obtenus sur les échantillons thermodiffusés à 400°C 3 mn et 15 mn.



a) échantillon thermodiffusé à 400°C - 3 mn b) échantillon thermodiffusé à 400°C - 15 mn

figure I-17 : résultats de l'analyse par micro sonde électronique

Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par SDL. Néanmoins, la taille du faisceau d'électrons et "l'effet de poire" associé ($\approx 2\mu\text{m}$) font que l'on moyenne les mesures de concentration. On sous estime, de ce fait, l'hétérogénéité de la couche.

4 - Conclusion :

Cette étude préliminaire nous a montré que les phases riches en zinc disparaissent dès le début de la diffusion, ensuite la diffusion s'effectue entre les deux phases α et β' pour se terminer par l'homogénéisation de la phase α .

Nous porterons donc dans les chapitres suivants une attention particulière à la thermodiffusion dès que le système devient biphasé puis monophasé.

Nous avons remarqué que la géométrie cylindrique des fils se prête mal à l'étude quantitative de la cinétique de la diffusion. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous allons étudier la thermodiffusion sur des échantillons plans.

Références bibliographiques :

- 1 J.J. Heitzmann, C. Laruelle et A. Vadon, *Analisis*, (1986), **16**, 6, 334-340
- 2 R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co Press (1970)
- 3 C. T. Lynch, *Handbook of Materials Science*, Vol 1, CRC Press (1974)
- 4 W. B. Pearson, *International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy*, Vol 4 : *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Oxford : Pergamon Press (1958)
- 5 Fiche JCPDS 6-696
- 6 Fiche JCPDS 4-836
- 7 Fiche JCPDS 4-831
- 8 P. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc GRAW - HILL BOOK COMPANY (1958)
- 9 Fiche JCPDS 25-322
- 10 Fiche JCPDS 26-571
- 11 Fiche JCPDS 8-349
- 12 Fiche JCPDS 19-179
- 13 Fiche JCPDS 2-1231
- 14 Fiche JCPDS 25-1228
- 15 Fiche JCPDS 35-1151
- 16 B. Chalmers, *Progress in Materials Science*, Oxford : Pergamon Press (1963)
- 17 Fiche JCPDS 5-664
- 18 J.C. Colson, J.B. Pelletier et S. Toesca, *Congrès Siemens-surface*, Dortmund, (1982)
- 19 P. Bourrain, J.C. Morawski, SODETAL, Enveloppe SOLEAU dépôt n°52850, (1984)
- 20 P. Bourrain, SODETAL, Enveloppe SOLEAU dépôt n°54531, (1984)
- 21 J.B. Pelletier, A. Martinez Niembro et S. Toesca, SODETAL, Enveloppe SOLEAU dépôt n°64453, (1985)
- 22 *Les techniques de l'ingénieur*, fascicule P2175, (1985)

Chapitre 2 - Dépôts électrolytiques

1 - Introduction :

Nous venons de constater que la géométrie cylindrique des fils se prête mal à certains types d'analyses (décalage des raies de diffraction X, non-homogénéité de la couche érodée en SDL, ...). C'est pourquoi, nous étudions d'abord les méthodes d'analyse de la thermodiffusion sur des échantillons plans. Pour cela nous avons réalisé au laboratoire une ligne de dépôts électrolytiques.

En comparant les temps de thermodiffusion nécessaires pour obtenir une diffusion complète sur un fil ou sur une plaque dans les mêmes conditions de chauffage, nous avons constaté que la diffusion est plus lente dans le cas des plaques (montée en température plus lente). Ceci nous permettra de pouvoir mieux suivre l'avancement de la diffusion.

Pour rester proche des dépôts sur fils, nous avons travaillé dans les mêmes conditions d'épaisseur et avec les mêmes types de bains.

L'épaisseur de la couche de laiton après thermodiffusion ainsi que sa composition dépendent des épaisseurs de cuivre et de zinc déposées. Pour obtenir une couche de laiton de $1.5\mu\text{m}$ à 64% de cuivre, il faut déposer $0.91\mu\text{m}$ de cuivre et $0.64\mu\text{m}$ de zinc (annexe 2).

2 - Dépôts électrolytiques sur plaques :

2 - 1 - Introduction :

Il est nécessaire d'obtenir un grand nombre d'échantillons (30 à 40) possédant les mêmes épaisseurs de cuivre et de zinc (toutes choses étant égales par ailleurs) pour pouvoir étudier la thermodiffusion.

Il n'est pas facile de réaliser, en laboratoire, 30 à 40 fois le même dépôt de cuivre et le même dépôt de zinc. Nous avons alors décidé de déposer une couche de cuivre et une couche de zinc sur une tôle de grande dimension (800*100*2mm). Pour éviter les variations d'épaisseur dues aux effets de bords, cette tôle est découpée en éliminant les bords. Nous obtenons ainsi une série d'échantillons de dimension 25*25*2mm recouverts de la même épaisseur de cuivre et de zinc.

L'inconvénient de travailler avec une tôle de grande dimension est qu'il est impossible de la polir préalablement pour éliminer sa rugosité. Nous avons donc travaillé sur des tôles brutes de laminage.

Les tôles sont préparées afin d'obtenir l'adhérence du dépôt sur la tôle⁽¹⁻⁶⁾. Les tôles brutes de laminage sont recouvertes d'une huile de protection. La gamme de préparation utilisée consiste à éliminer toute traces d'oxydes et de graisse de la surface de la tôle.

Nous effectuons donc :

- un dégraissage chimique au trichloréthylène,
- un rinçage à l'eau,
- un décapage acide à l'acide chlorhydrique,
- un rinçage à l'eau,
- un dégraissage électrolytique (en phase cathodique puis en phase anodique),
- un rinçage à l'eau,
- une dépassivation à l'acide dilué,
- un rinçage à l'eau.

Après cette phase de préparation, nous réalisons les dépôts de cuivre et de zinc.

2 - 2 - Installation de dépôts :

L'installation réalisée permet de déposer électrolytiquement le cuivre puis le zinc sur une tôle d'acier de grande dimension.

Le générateur de courant du laboratoire délivre au maximum 10A. Le dépôt sera réalisé en utilisant une anode mobile de dimension 100*100mm. En la déplaçant à vitesse imposée, nous obtenons les épaisseurs de dépôts désirées.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

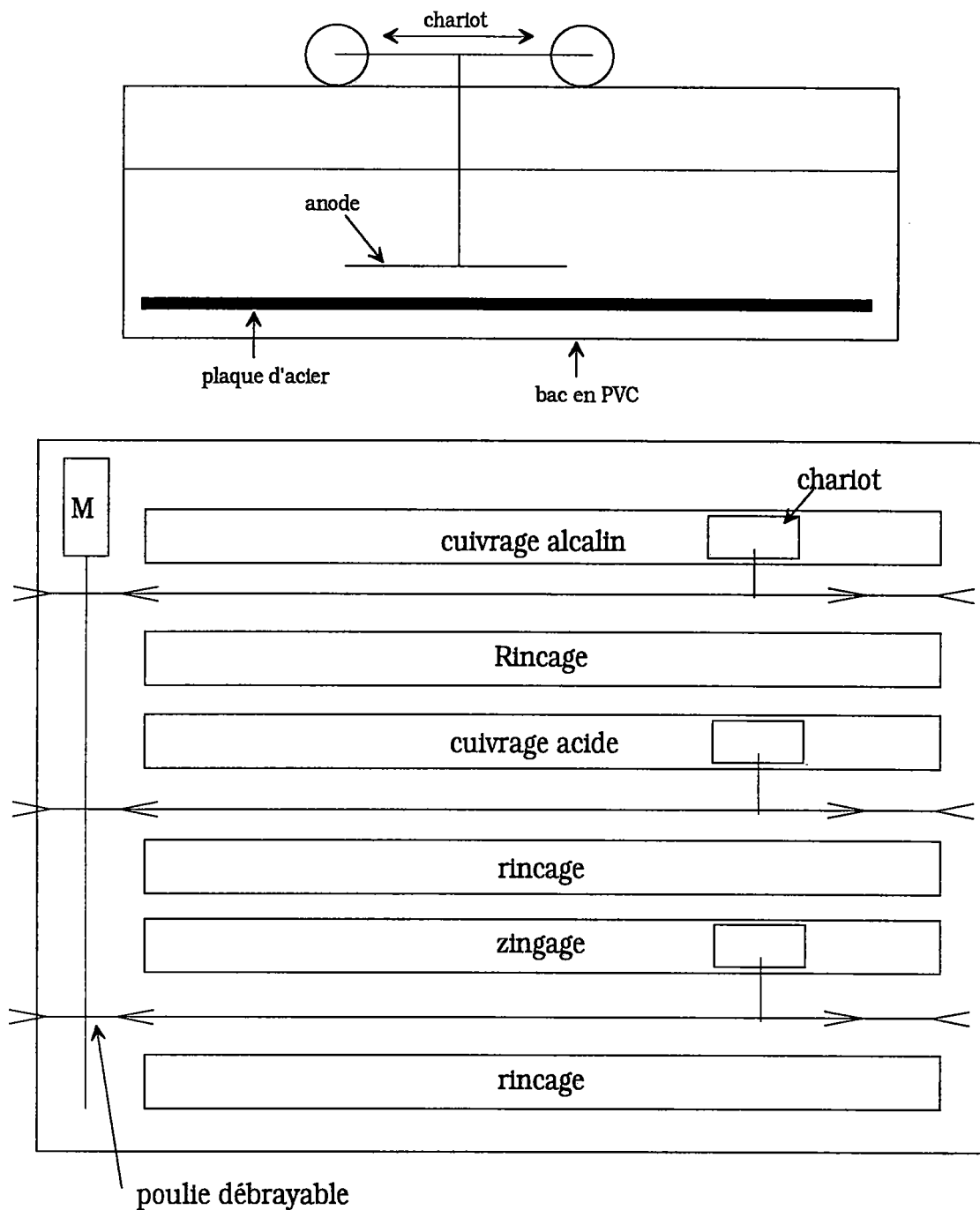


figure II-1: schéma de l'installation de dépôt

Les bacs de dépôt ainsi que le chariot sont réalisés en PVC.

Pour effectuer le dépôt, nous introduisons la plaque successivement dans chacun des bacs après déplacement du chariot-anode.

2 - 3 - Dépôt de cuivre :

Les bains de cuivrage se décomposent en deux grandes familles^(7, 8) :

- les solutions de sels simples (bains acides),
- les solutions de sels complexes (bains basiques).

Les bains acides sont des bains au sulfate cuivrique ou au fluoroborate cuivrique. Ils se caractérisent par un bon rendement cathodique ($\rho > 0.9$) et une grande vitesse de dépôt (20 à 30 A/dm² soit 4.4 à 6.6 $\mu\text{m}/\text{mn}$) ce qui est nécessaire pour un procédé industriel. Comme le cuivre est plus électropositif que le fer, il se produit un dépôt par déplacement peu adhérent. L'utilisation d'un bain de précuivrage est donc nécessaire.

Pour effectuer le dépôt de cuivre, nous réalisons d'abord un précuivrage avec un bain au pyrophosphate suivi d'un cuivrage avec un bain au sulfate.

Les compositions des bains utilisés et les conditions de dépôt sont les suivantes :

Bain au pyrophosphate :

- $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$: 95g/l,
- $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$: 315g/l,
- KNO_3 : 12g/l,
- ammoniac à 25% : 0.4g/l.

Conditions de dépôt :

- température de 40 à 45°C,
- d.d.c. 2A/dm².

Bain au sulfate :

- $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$: 240g/l,
- H_2SO_4 (d=1.84) : 50g/l.

Conditions de dépôt :

- température ambiante,
- d.d.c. 5A/dm².

2 - 4 -Dépôt de zinc :

Les bains de zingage se décomposent en deux familles⁽⁹⁾ :

- les bains acides,
- les bains alcalins avec ou sans cyanures.

Le type de bain utilisé est un bain acide au sulfate de zinc qui permet de fortes densités de courant donc une grande vitesse de dépôt (ddc jusqu'à 30 A/dm² soit 8.4 µm/mn).

La composition du bain est :

- ZnSO₄,7H₂O : 365g/l,
- AlSO₄,14H₂O : 15g/l,
- Na₂SO₄ : 25g/l.

Conditions de dépôt :

- température ambiante,
- d.d.c. 5A/dm².

2 - 5 - Résultats :

Pour tester notre installation, nous avons réalisé deux plaques :

- la première plaque doit donner après thermodiffusion une couche de laiton d'épaisseur 1.7 µm à 64% de cuivre,

- la deuxième plaque doit donner après thermodiffusion une couche de laiton d'épaisseur 1.8µm à 64% de cuivre.

Les échantillons sont repérés PA pour la première plaque et PB pour la deuxième (chapitre 1 § 1-2).

Dans un premier temps, pour chacune de ces plaques, nous avons réalisé une série d'essais de thermodiffusion dans un four à 600°C afin de déterminer le temps nécessaire pour obtenir une couche de laiton homogène (monophasée α). Ce temps est évalué à 8 mn. A partir de cette donnée, nous avons fait thermodiffuser 13 échantillons pour la première plaque et 6 échantillons pour la seconde plaque pendant 8 mn afin de déterminer les épaisseurs et la composition par fluorescence X. Ces échantillons ont été prélevés de façon aléatoire.

Ces mesures ont été effectuées par fluorescence X par la société SODETAL. Elles ont été répétées trois fois pour chaque échantillon. Les valeurs données dans les tableau II-1 et II-2 correspondent aux valeurs moyennes des trois mesures.

Première plaque :

échantillon	% cuivre	épaisseur (μm)
PA1	65.8% ± 0.3	1.65 ± 0.02
PA2	64.9% ± 0.3	1.63 ± 0.02
PA3	65.9% ± 0.3	1.70 ± 0.02
PA4	66.0% ± 0.3	1.71 ± 0.02
PA5	67.3% ± 0.3	1.82 ± 0.02
PA6	66.2% ± 0.3	1.82 ± 0.02
PA7	65.7% ± 0.3	1.65 ± 0.02
PA8	64.2% ± 0.3	1.67 ± 0.02
PA9	64.0% ± 0.3	1.58 ± 0.02
PA10	63.9% ± 0.3	1.58 ± 0.02
PA11	64.2% ± 0.3	1.70 ± 0.02
PA12	63.6% ± 0.3	1.60 ± 0.02
PA13	63.7% ± 0.3	1.59 ± 0.02

tableau II-1 : composition et épaisseur de la couche de laiton de la première plaque

Deuxième plaque :

échantillon	% cuivre	épaisseur (μm)
PB1	62.6% \pm 0.3	1.82 \pm 0.02
PB2	63.5% \pm 0.3	1.74 \pm 0.02
PB3	65.0% \pm 0.3	1.83 \pm 0.02
PB4	64.0% \pm 0.3	1.78 \pm 0.02
PB5	63.7% \pm 0.3	1.79 \pm 0.02
PB6	62.1% \pm 0.3	1.81 \pm 0.02

tableau II-2 : composition et épaisseur de la couche de laiton de la deuxième plaque

Les erreurs absolues sont celles habituellement constatées par l'industriel sur ses fils.

Nous avons calculés les valeurs moyennes des épaisseurs et de la composition pour les deux plaques. Les résultats sont consignés dans le tableau II-3.

		première plaque	deuxième plaque
épaisseur	moyenne	1.70 μm	1.79 μm
	écart type	0.08	0.03
composition	moyenne	65 % Cu	63.5 % Cu
	écart type	1.1	0.9

tableau II-3 : moyenne et écart type de l'épaisseur et de la composition de la couche déposée pour les deux plaques

Ces résultats montrent que notre méthode de préparation garantit une bonne reproductibilité en épaisseur et en composition, suffisante pour une étude de la thermodiffusion.

3 - Dépôt multicouches :

3 - 1 - Introduction :

Pour diminuer le temps de diffusion, nous avons essayé de remplacer la bi-couche cuivre-zinc par une succession de couches de cuivre et de zinc : la multi-couche cuivre-zinc (figure II-2).

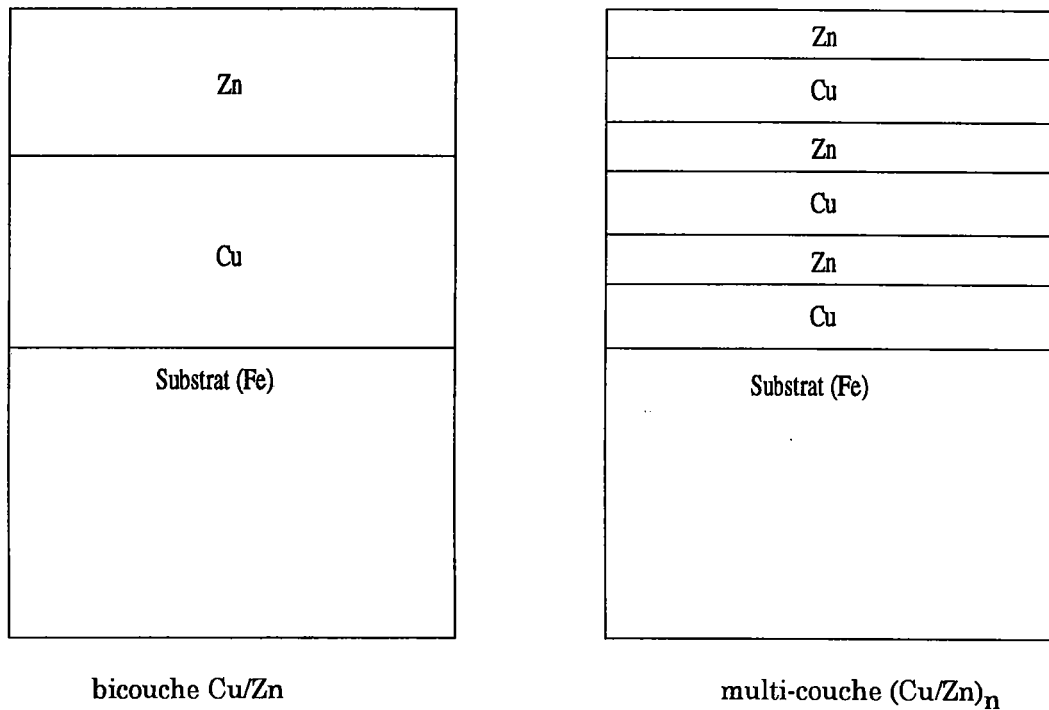


figure II-2

Le dépôt du cuivre sur le zinc est délicat. En effet, la différence de potentiel électrolytique entre le cuivre et le zinc est telle qu'il y a un dépôt de cuivre par déplacement. Pour éviter ce dépôt, deux solutions sont possibles :

- rentrer l'échantillon zingué dans le bain de cuivrage "sous courant" pour forcer le dépôt électrolytique à se faire,
- faire un précuivrage.

Notre installation ne nous permet pas d'envisager la première solution. Nous utiliserons donc la seconde.

3 - 2 - Dépôts :

Nous avons réalisé une plaque recouverte de deux couches de cuivre et de deux couches de zinc comme l'indique la figure suivante.

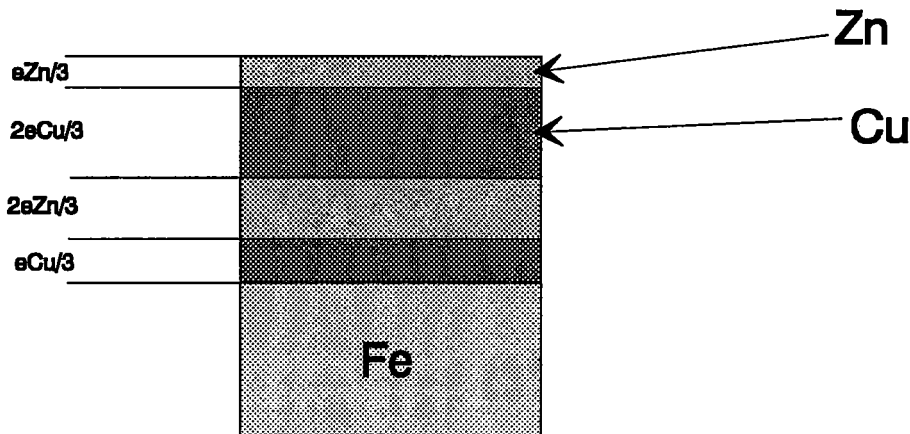


figure II-3 : rapports d'épaisseur des couches de cuivre et des couches de zinc

Le cuivrage sur acier et le zingage sont réalisés dans les mêmes conditions que précédemment.

Les bains de pré-cuivrage pour déposer sur le zinc sont les bains au cyanure ou les bains au pyrophosphate. Nous avons utilisé un bain au pyrophosphate. La composition du bain utilisé est :

- $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 45g/l,
- $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$: 300g/l.

Nous avons travaillé dans les conditions suivantes :

- température ambiante,
- d.d.c. de 1 à $2\text{A}/\text{dm}^2$ (essai en cellule de Hull).

3 - 3 - Résultats :

Les mesures d'épaisseurs et de composition ont été réalisées par fluorescence X chez SODETAL pour six échantillons préalablement thermodiffusés.

échantillon	% cuivre	épaisseur (µm)
PC1	66,3% ±0.3	1,65 ±0.02
PC2	77,6% ±0.3	1,82 ±0.02
PC3	66,3% ±0.3	1,67 ±0.02
PC4	70,4% ±0.3	1,85 ±0.02
PC5	67,4% ±0.3	1,64 ±0.02
PC6	65,1% ±0.3	1,69 ±0.02
moyenne	69	1,7
écart type	4	0,08

tableau II-4 : composition et épaisseur de la couche de laiton formée à partir d'un dépôt multicouche

Nous constatons de fortes variations de la composition (tableau II-4). Nous ne pourrions donc pas étudier la diffusion dans le cas d'un dépôt multicouches.

Lors de l'utilisation d'un bain au pyrophosphate, le dépôt par déplacement s'effectue quelques instants après immersion. Or la conception de notre installation de dépôt fait qu'il se réalise malgré les précautions prises. En effet, les durées des diverses opérations sont :

- immersion de la tôle dans le bac et début du dépôt : quelques secondes ($\approx 5s$),
 - déplacement du chariot d'un bout à l'autre de la tôle ($\approx 15s$).
- Par conséquent, le dépôt par déplacement s'est déjà produit.

La réalisation de dépôts multicouches ne sera possible qu'à l'une des conditions suivantes :

- utiliser un bain de pré-cuivrage au cyanure,
- modifier l'installation existante pour rentrer l'échantillon "sous courant".

4 - Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré que nous pouvions réaliser des échantillons cuivrés-zingués permettant d'obtenir, après thermodiffusion complète, des couches laitonées d'épaisseur et de concentration uniformes. Les essais de dépôt multicouches, malgré l'intérêt qu'ils pouvaient présenter, sont restés infructueux.

Nous pouvons dès à présent envisager l'étude des couches laitonées pour des échantillons plans.

Références bibliographiques :

- 1 Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule M1425
- 2 Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule M1435
- 3 Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule M1450
- 4 Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule M1451
- 5 Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule M1454
- 6 Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule M1496
- 7 Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule M1605
- 8 L. Lacourcelle, *Galvano-organo*, (1992), **61**, 630, 861-864
- 9 Les Techniques de l'Ingénieur, fascicule M1600

Chapitre 3 - Analyse quantitative de phases

1 - Introduction :

Il est important de connaître les phases présentes dans la couche de laiton, mais ce n'est pas suffisant. En effet, la présence de laiton β' est défavorable pour le tréfilage fil fin. La connaissance de la quantité de cette phase β' est essentielle pour pouvoir, par la suite, appréhender l'usure des filières et la perte en laiton lors du tréfilage.

L'analyse quantitative de phases est bien établie dans le cas d'un échantillon homogène⁽¹⁾. Mais, pour des échantillons obtenus par diffusion, l'hypothèse de base d'homogénéité n'est pas vérifiée.

Nous rappellerons tout d'abord les relations relatives à un échantillon homogène, et nous établirons celles relatives à un échantillon polyphasé hétérogène.

2 - Echantillon isotrope et homogène :

2 - 1 - Cas d'un échantillon d'épaisseur infinie :

On considère qu'un échantillon est infini lorsque l'épaisseur de l'échantillon est supérieure à la profondeur de pénétration des rayons X (généralement quelques dizaines de micromètres).

L'analyse quantitative de phases par diffraction des rayons X s'effectue à partir de la mesure de l'intensité intégrée des raies de diffraction émises par chacune des phases.

Pour chaque raie de diffraction, l'intensité intégrée diffractée $I_{(hkl)}$ par le plan (hkl) d'un échantillon monphasé polycristallin isotrope est⁽²⁻⁵⁾ :

$$I_{(hkl)} = \frac{K}{2\mu} R_{(hkl)} \quad (\text{III-1})$$

où :

- K est une constante qui dépend de l'appareillage, de la longueur d'onde utilisée et de l'intensité du rayonnement incident,

- μ est le coefficient d'absorption linéaire,

- $R_{(hkl)}$ est donné par la relation :

$$R_{(hkl)} = \frac{[F^2 P Lp]}{v^2} [e^{-2M}] \quad (\text{III-2})$$

où :

- v est le volume de la maille élémentaire,

- F est le facteur de structure pour la réflexion (hkl),

- P est la multiplicité de la réflexion,

- Lp est le facteur de Lorentz-polarisation,

- e^{-2M} est le facteur de température ou terme de Debye-Waller.

Dans le cas d'un échantillon polyphasé homogène (contenant j phases), l'intensité du plan (hkl) de la i^{ème} phase est⁽³⁻⁵⁾ :

$$I_{(hkl)_i} = \frac{K}{2\mu_M} R_{(hkl)_i} C_i \quad (\text{III-3})$$

avec :

- μ_M coefficient d'absorption linéaire du mélange,

- C_i fraction volumique de la phase i.

Pour déterminer la fraction volumique de la phase i, on peut mesurer la valeur de K à l'aide de plusieurs étalons.

Pour s'affranchir de la mesure de K, on peut éliminer cette constante en mesurant l'intensité émise par chacune des phases. Le calcul de la fraction volumique s'effectue alors de la manière suivante :

$$C_i = \frac{C_i}{\sum_j C_j} = \frac{\frac{I_i}{R_i}}{\sum_j \frac{I_j}{R_j}} \quad (\text{III-4})$$

La fraction volumique est généralement calculée à partir de la raie intense de chacune des phases pour diminuer l'erreur due à la statistique de comptage.

Comme nous utilisons un détecteur à localisation courbe, toutes les raies de diffraction ne sont pas mesurées dans les conditions géométriques de Bragg-Brentano. Il est nécessaire d'effectuer une correction d'absorption du diffractogramme mesuré.

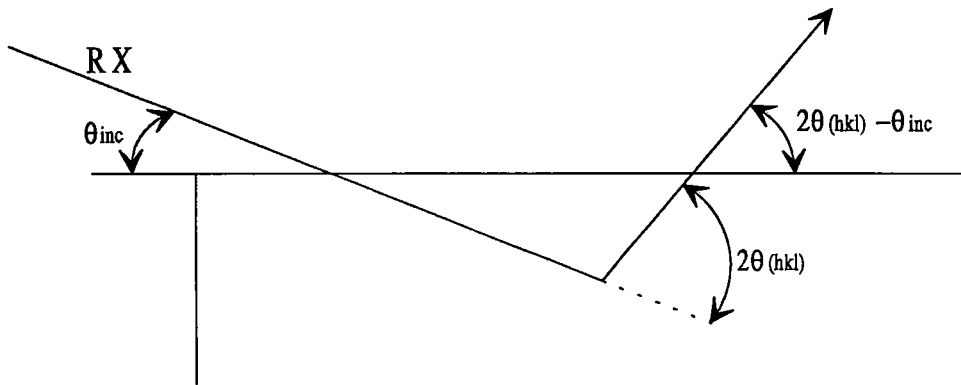


figure III-1 : correction absorption

L'intensité d'une raie de diffraction est donnée par la relation⁽⁶⁾ :

$$I_{(hkl)\omega} = I_{(hkl)} \left(1 - \frac{\tan \omega}{\tan \theta_{(hkl)}} \right) \quad (\text{III-5})$$

avec :

- $I_{(hkl)}$: intensité de la raie de diffraction mesurée dans les conditions géométriques de Bragg-Brentano,
- $\theta_{(hkl)}$: angle de Bragg de la raie de diffraction,
- $\omega = \theta_{inc} - \theta_{(hkl)}$.

On corrige les intensités mesurées du terme $[1 - \tan\omega/\tan\theta]$ en supposant $\tan\theta$ constant sur le domaine de définition de la raie.

2 - 2 - Cas d'un échantillon d'épaisseur finie (couche mince) :

Dans le cas d'un échantillon dont l'épaisseur est inférieure à la profondeur de pénétration des rayons X, il faut corriger l'intensité mesurée des variations du volume diffractant. La correction d'absorption évoquée au § 2-1 est effectuée simultanément.

L'intensité diffractée par une couche mince est donnée par la relation^(7,8):

$$I_{(hkl)_t} = I_{(hkl)} \left[1 - \frac{\tan\omega}{\tan\theta_{(hkl)}} \right] \left(1 - e^{-\frac{\mu t}{\cos\Psi} \left(\frac{1}{\sin\theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_{(hkl)} - \theta_{inc})} \right)} \right) \quad (\text{III-6})$$

où : $I_{(hkl)}$: intensité de la raie de diffraction d'un échantillon infini dans les conditions géométriques de Bragg-Brentano,

μ : coefficient d'absorption linéaire global de la couche,

t : épaisseur de la couche,

$\theta_{(hkl)}$: angle de diffraction,

Ψ : angle de déclinaison.

3 - Echantillon texturé homogène :

3 - 1 - Texture - généralités :

La structure des cristaux est caractérisée par un empilement tri périodique des atomes ou des ions. Un échantillon est un assemblage de grains. Lorsque ces grains possèdent une ou des orientations préférentielles, l'échantillon présente alors une anisotropie appelée texture

cristallographique. La mise en évidence la plus simple de la texture est la méthode de Debye-Scherrer. Le diagramme de diffraction se présente, dans ce cas, sous la forme d'anneaux dont les intensités ne sont pas uniformes. Elles indiquent, par conséquent, l'existence d'orientations préférentielles.

L'étude de la texture d'un échantillon se fait généralement par diffraction des rayons X en utilisant un goniomètre de texture (annexe 3).

3 - 2 - Correction des intensités :

Lorsque l'échantillon est texturé, on essaie de se ramener au cas d'un échantillon isotrope⁽⁹⁻¹¹⁾. Ceci peut-être réalisé de différentes manières :

- par la technique de Fillit^(12, 13) : le principe de cette technique est de rendre artificiellement l'échantillon isotrope. Pour cela, on lui fait décrire toutes les orientations possibles de l'espace pendant la mesure.

- par la technique de Dickson⁽¹⁴⁾ : elle consiste à mesurer toutes les raies de diffraction pour chaque phase avec un diffractomètre classique ($\theta, 2\theta$). L'analyse de phase est réalisée en utilisant successivement toutes les raies de chacune des phases. Cette méthode s'utilise quand les différentes phases présentent un très grand nombre de raies.

De plus, lorsque l'échantillon est une couche mince, les variations de volume diffractant pendant la mesure dues à l'angle de déclinaison ψ affectent les intensités. Dans ce cas, il est nécessaire d'effectuer des corrections de volume diffractant pendant la l'acquisition du diffractogramme.

4 - Echantillon hétérogène - cas d'une couche obtenue par diffusion :

Jusqu'ici, nous supposons l'échantillon homogène. Lorsque la couche est obtenue par dépôt séquentiel et diffusion, l'échantillon n'est plus homogène.

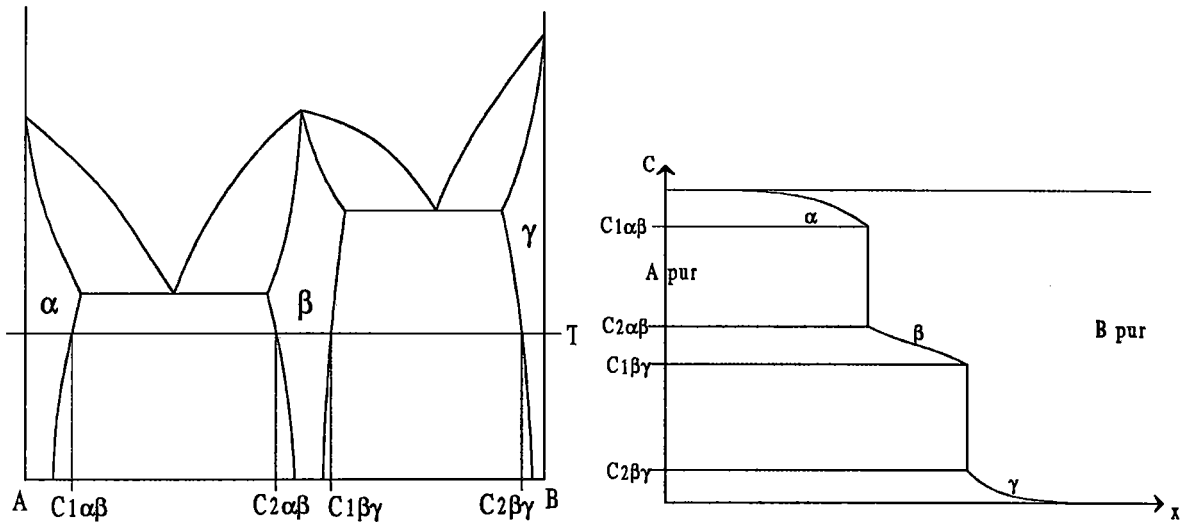


figure III-2 : diffusion dans un système comportant trois phases⁽¹⁵⁾

Dans ce cas, le dépôt se présente sous la forme de plusieurs couches superposées homogènes^(15, 16) que nous supposons de texture isotrope. Chaque couche correspond à une phase (figure III-3).

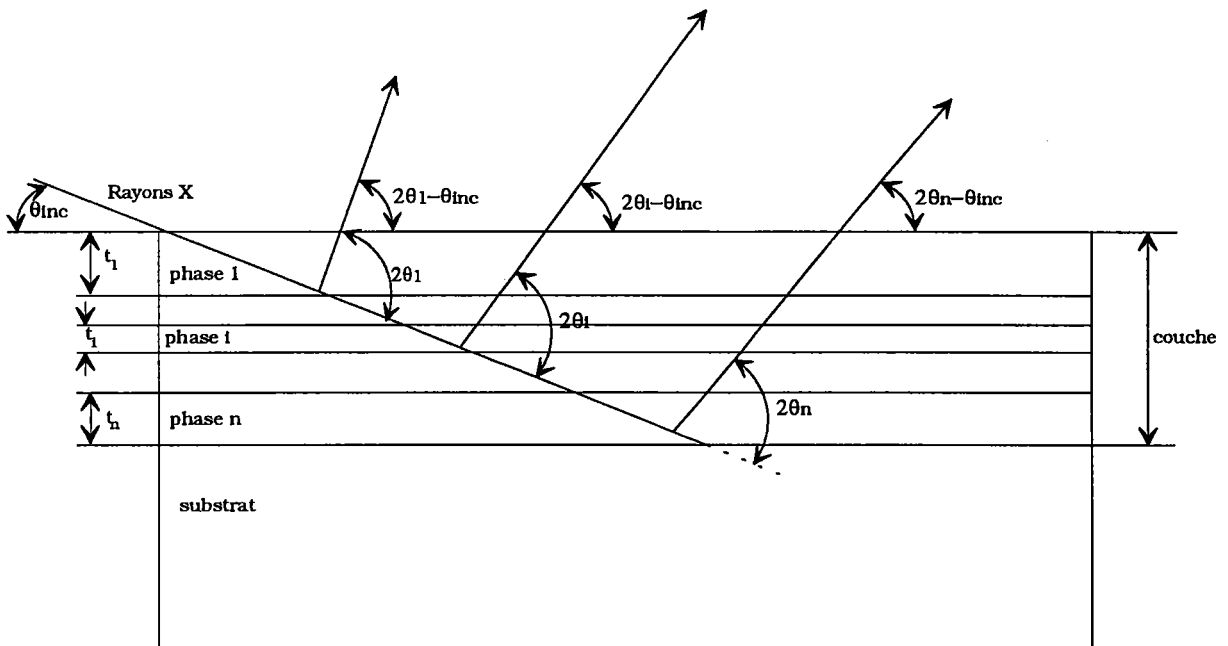


figure III-3 : couche multiphasée obtenue par dépôt séquentiel et diffusion

Dans ce cas, déterminer la fraction volumique des phases revient à calculer l'épaisseur de chacune de ces phases.

L'intensité de la $i^{\text{ème}}$ phase est :

$$I_{(hkl)_i}^{t_i} = I_{(hkl)_i} \underbrace{\left[1 - \frac{\tan \omega_i}{\tan \theta_i} \right]}_1 \underbrace{\left[1 - e^{-\mu_i \frac{t_i}{\cos \psi} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \theta_{inc})} \right)} \right]}_2 \underbrace{\left[e^{-\left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \theta_{inc})} \right) \cos \psi \sum_{k=1}^{i-1} \mu_k t_k} \right]}_3 \quad (III-7)$$

Les termes 1, 2 et 3 représentent :

- 1 : la correction d'absorption évoquée au § 2-1,
- 2 : la correction du volume diffractant de la phase i,
- 3 : l'absorption de l'intensité de la couche i par toutes les couches situées au-dessus d'elle.

A l'inverse d'un échantillon polyphasé homogène (cf relation III-3 et III-1), dans le cas d'un échantillon polyphasé constitué de plusieurs couches monophasées l'intensité théorique d'une raie de diffraction de la phase i est :

$$I_{(hkl)_i} = \frac{K}{2\mu_i} R_{(hkl)_i} \quad (\text{III-8})$$

Dans les relations III-7 et III-8, on ne connaît pas la valeur de K et les épaisseurs t_i . Comme nous l'avons indiqué au § 2-1, on peut soit mesurer la valeur de K à l'aide d'étalons et calculer les épaisseurs de chacune des phases à l'aide des équations III-7 et III-8, soit éliminer cette constante K en calculant les rapports d'intensités I_i/I_1 . On obtient, en utilisant la relation III-8 :

$$\frac{I_{(hkl)_i}^{t_i}}{I_{(hkl)_1}^{t_1}} = \frac{\frac{R_{(hkl)_i}}{\mu_i} \left[1 - e^{-\mu_i \frac{t_i}{\cos \psi} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \theta_{inc})} \right)} \right] \left[1 - \frac{\tan \omega_i}{\tan \theta_i} \right] e^{-\frac{1}{\cos \psi} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \theta_{inc})} \right) \sum_{j=1}^{i-1} \mu_j t_j}}{\frac{R_{(hkl)_1}}{\mu_1} \left[1 - e^{-\mu_1 \frac{t_1}{\cos \psi} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_1 - \theta_{inc})} \right)} \right] \left[1 - \frac{\tan \omega_1}{\tan \theta_1} \right]} \quad (\text{III-9})$$

On ne connaît toujours pas les épaisseurs t_i , mais, on dispose d'une équation supplémentaire. Au cours de la thermodiffusion, on a :

$$M_{\text{dépôt}} = \sum_i M_i = S \sum_i \rho_i t_i = \text{constante} \quad (\text{III-10})$$

avec :

- $M_{\text{dépôt}}$ = masse du dépôt,
- M_i = masse de chacune des couches i,

- S = surface de l'échantillon.

Une condition supplémentaire est que la somme des épaisseurs doit être inférieure à la profondeur de pénétration des rayons X.

Pour déterminer les épaisseurs t_i à partir des équations III-9 et III-10, on réalise un diffractogramme en position fixe (ψ , $\phi = \text{cste}$).

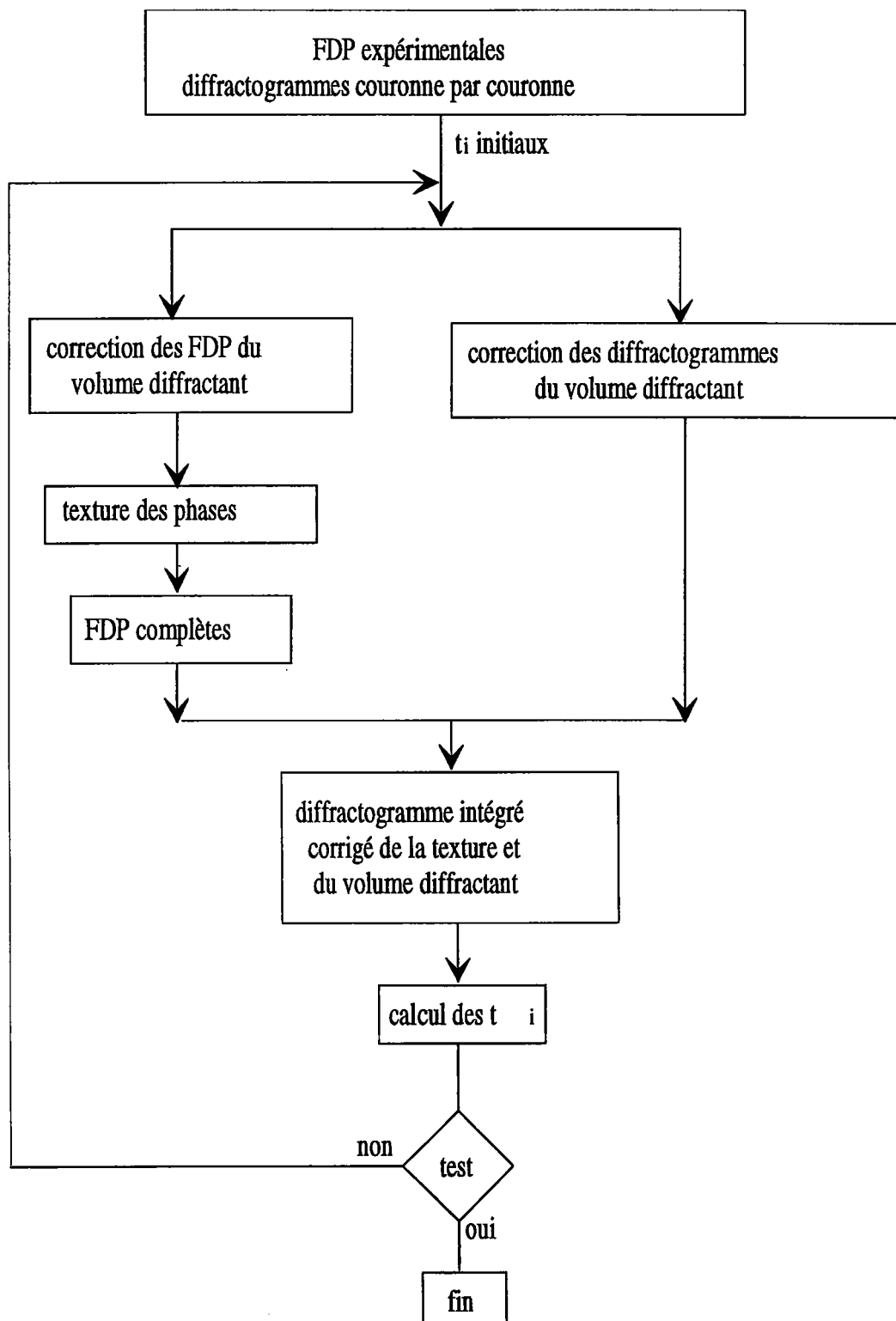
On se donne des valeurs initiales des épaisseurs t_i vérifiant l'équation III-10. On calcule les rapports I_i/I_1 correspondant à ces valeurs de t_i et on les compare aux rapports des intensités mesurées. En fonction des différences observées entre les rapports des intensités calculées et les rapports des intensités mesurées, on modifie les valeurs des t_i tout en respectant l'équation III-10. On procède par itérations successives jusqu'à avoir une bonne concordance entre les rapports calculés et les rapports mesurés.

Remarque :

Dans le cas où les couches présentent des textures, on pourrait procéder de la manière suivante :

* pour la mesure : on fait l'acquisition de figures de pôles pour toutes les phases, ainsi que les diffractogrammes intégrés couronne par couronne (ne connaissant pas les épaisseurs de chacune des couches, il n'est pas possible de corriger pendant la mesure à la fin de chaque couronne).

* calcul :



Ceci permet d'obtenir les proportions des phases cristallographiques présentes dans la couche, mais aussi la texture de chacune de ces phases.

4 - 1 - Application au laiton :

4 - 1 - 1 - Echantillons :

Pour pouvoir étudier la diffusion, nous avons réalisé une série d'échantillons que nous avons thermodiffusés dans un four à 600°C avec des temps de chauffage différents.

Les épaisseurs de cuivre et de zinc déposées ($e_{Cu} = 1.08 \mu m$, $e_{Zn} = 0.76 \mu m$) donnent après thermodiffusion une couche de laiton α d'épaisseur $1.8 \mu m$ et de composition globale 64% de cuivre.

L'épaisseur et la composition globale ont été vérifiées par fluorescence X sur des échantillons après diffusion complète (couche homogène). Les résultats sont ceux de la deuxième plaque (repérée PB) du chapitre 1 paragraphe 2 - 5.

Les essais de thermodiffusion ont été réalisés dans un four électrique à moufle à 600°C, les temps de thermodiffusion croissant de 20 en 20 s. Le temps de thermodiffusion indiqué est le temps pendant lequel l'échantillon est resté dans le four. Il comprend donc une durée de montée en température de l'échantillon et une durée de maintien éventuel (figure III-4).

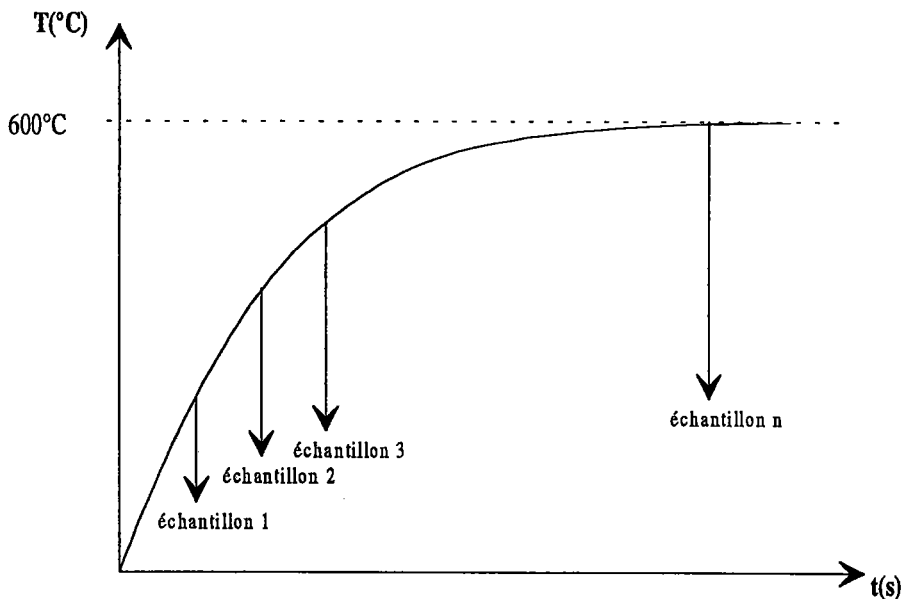


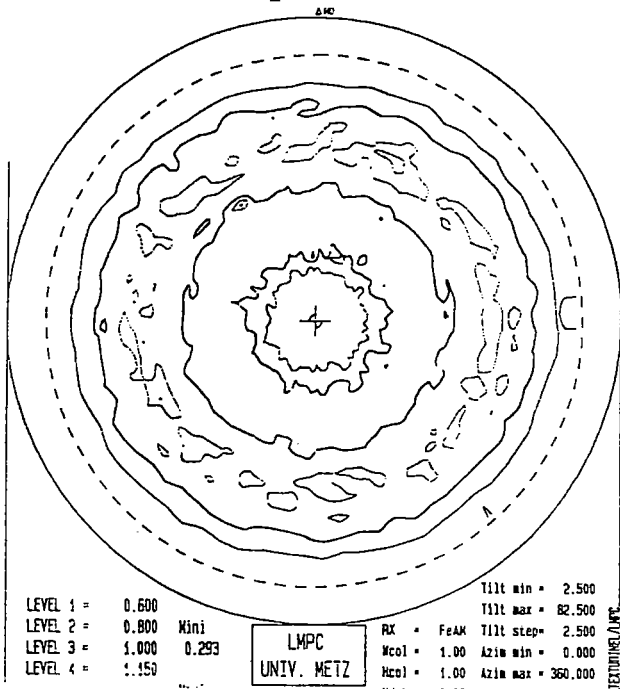
figure III-4

4 - 1 - 2 - Analyse de phases :

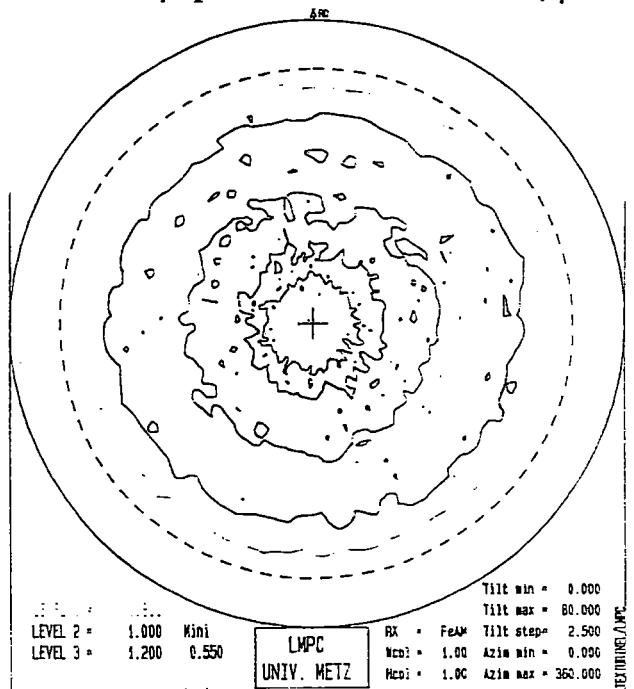
Nous rappelons que nous travaillons sur une couche biphasée α - β' .

Avant d'effectuer l'analyse de phases, nous avons réalisé des mesures de figures de pôles pour déterminer la texture cristallographique de nos échantillons.

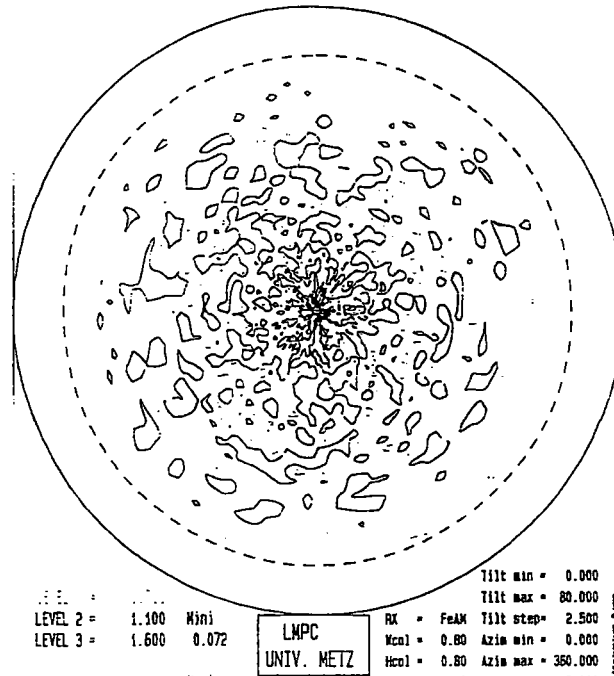
Nous avons réalisé une FDP sur le dépôt de cuivre avant thermodiffusion, une FDP sur la couche de laiton α après thermodiffusion (couche monophasée α) et une FDP sur le laiton β' pour un échantillon α/β' .



a) FDP (111) Cu



b) FDP (111) laiton α



c) FDP (211) laiton β'

figure III-5 : figures de pôles (111) du cuivre et du laiton α et (211) du laiton β'

Les figures de pôles obtenues pour le cuivre et pour le laiton α sont quasiment les mêmes, elles présentent une très légère texture de fibre (caractéristique des dépôts électrolytiques⁽¹⁷⁾). Sur ces FDP normalisées, le niveau 1 représente l'isotropie. Les écarts par rapport à ce niveau sont faibles. Nous pouvons considérer que la texture de nos échantillons est isotrope.

Nous utilisons ce résultat pour effectuer l'analyse de phases.

Dans le cas d'une couche de laiton biphasée, la couche de laiton α d'épaisseur t_α étant située sous la couche de laiton β' d'épaisseur $t_{\beta'}$, l'équation III-9 devient :

$$\frac{I_{(111)\alpha}^{t_\alpha}}{I_{(110)\beta'}^{t_{\beta'}}} = \frac{\frac{R_{(111)\alpha}}{\mu_\alpha} \left[1 - e^{-\mu_\alpha t_\alpha \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_\alpha - \theta_{inc})} \right)} \right] \left[1 - \frac{\tan \omega_\alpha}{\tan \theta_\alpha} \right] e^{-\mu_{\beta'} t_{\beta'} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_\alpha - \theta_{inc})} \right)}}{\frac{R_{(110)\beta'}}{\mu_{\beta'}} \left[1 - e^{-\mu_{\beta'} t_{\beta'} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_{\beta'} - \theta_{inc})} \right)} \right] \left[1 - \frac{\tan \omega_{\beta'}}{\tan \theta_{\beta'}} \right]} \quad (III-11)$$

La fraction volumique de laiton β' est déterminée à partir de l'intensité intégrée des raies intenses de laiton α (111) et de laiton β' (110).

Il est possible, à l'aide des équations III-10 et III-11, de tracer des courbes d'étalonnage pour différentes épaisseurs de dépôt e que l'on désire obtenir après thermodiffusion complète (figure III-6).

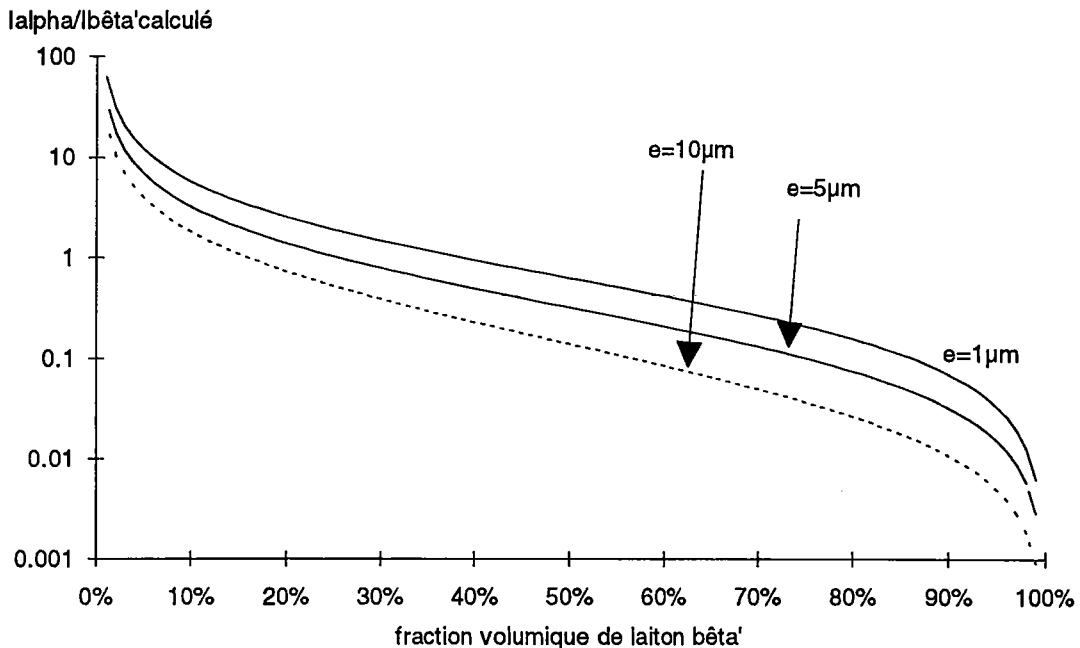


figure III-6 : variation de $I_{\alpha}/I_{\beta'}$ calculé en fonction de la fraction volumique de laiton β' pour une couche biphasée α/β' - $\theta_{inc}=25^{\circ}$ - tube cobalt radiation $K\alpha$

Ces courbes tracées en échelle logarithmique indiquent que de faibles variations de fraction volumique se traduisent par de grandes variations du rapport d'intensité. Cette méthode d'analyse de phases sera très précise si on mesure les intensités avec une bonne précision.

Résultats :

Conditions opératoires :

Les échantillons n'ayant pas de texture, nous avons effectué les diffractogrammes à $\psi=0^{\circ}$ en intégrant suivant l'azimut ϕ ,

Temps de comptage : 600 s,

Tube Co : $\lambda=1.7902\text{\AA}$, $P=45\text{kV}\cdot 35\text{mA}$,

$\theta_{inc} = 25^{\circ}$.

Le premier échantillon biphasé α/β' n'est obtenu qu'après 140 s de chauffage. Nous ne présentons donc que les résultats supérieurs à cette durée.

Diffractogrammes :

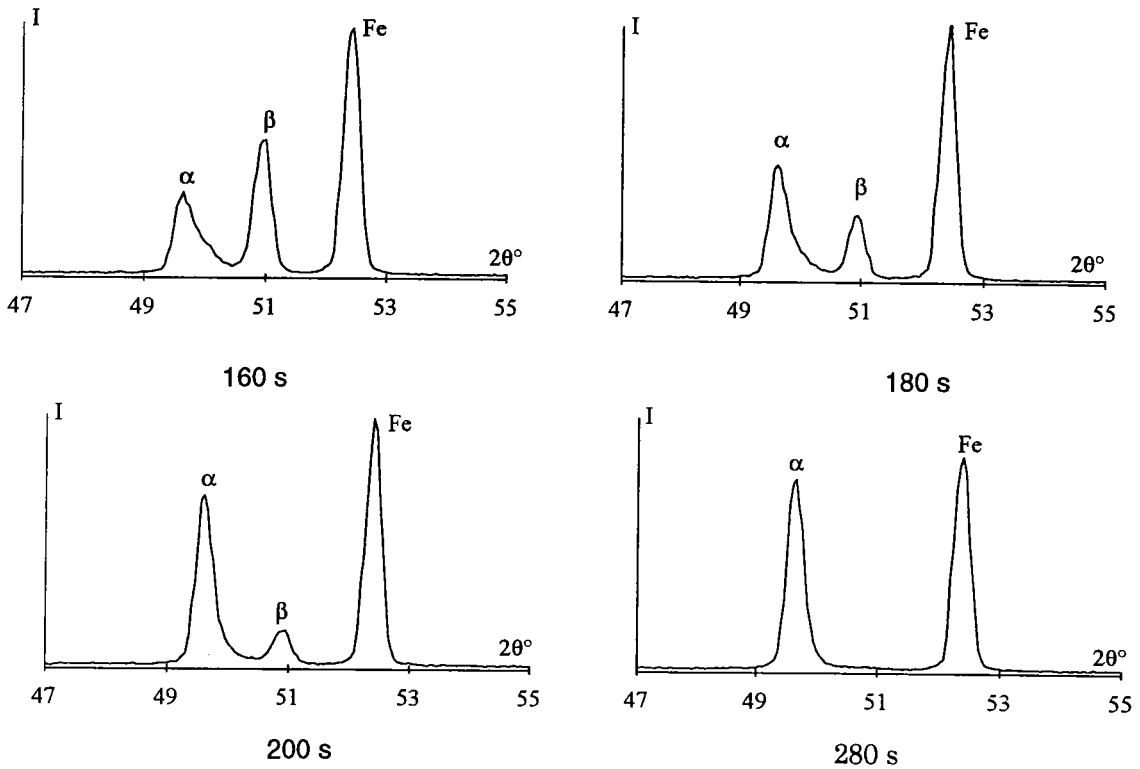


figure III-7 : évolution des raies (111) de laiton α , (110) de laiton β' , en fonction du temps de thermodiffusion

Analyse de phases :

La raie (111) du laiton α et la raie (110) du laiton β' diffractent à des positions angulaires très proches en 2θ . Une séparation de ces raies a été effectuée en utilisant des fonctions de PearsonVII⁽⁶⁾.

Nous avons alors calculé la fraction volumique de laiton β' à l'aide de la courbe d'étalonnage tracée pour une couche d'épaisseur $1.8\mu\text{m}$ (figure III-8).

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

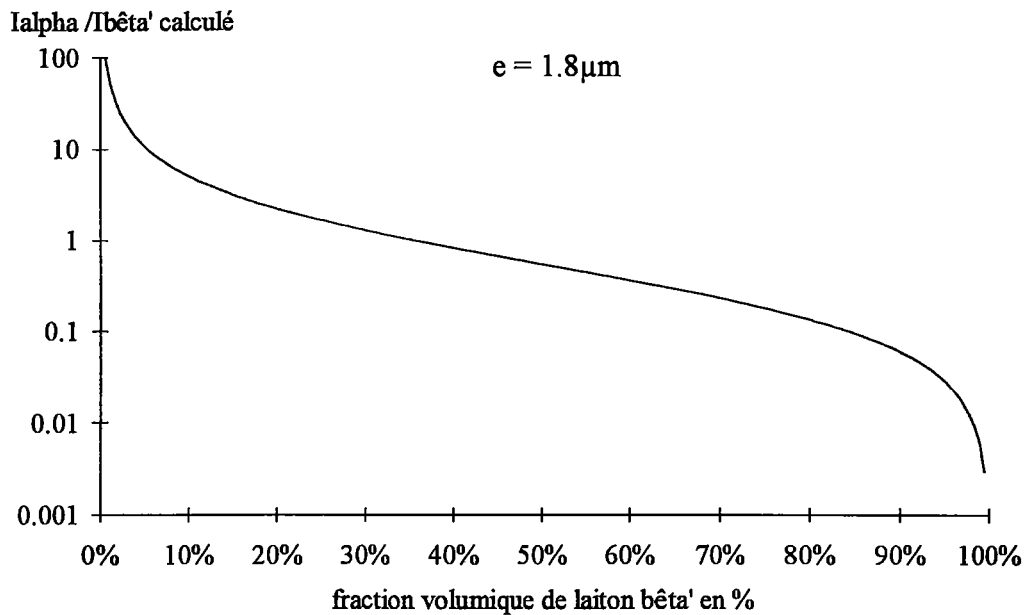


figure III-8 : variation de $I_{\alpha}/I_{\beta'}$ calculé en fonction de la fraction volumique de laiton β' pour notre couche - $\theta_{\text{inc}}=25^{\circ}$ - tube cobalt radiation $K\alpha$

Nous avons également calculé la fraction volumique de laiton β' en maintenant l'hypothèse d'une couche homogène (cf relation III-4) afin de comparer les valeurs obtenues.

échantillon	I_{α}	$I_{\beta'}$	fraction volumique de β'	
			hétérogène	homogène
PB600-140	32627	58657	49%	57%
PB600-160	40269	41421	36%	43%
PB600-180	52921	21240	18%	23%
PB600-200	56068	11372	10%	13%
PB600-220	63012	2965	3%	3%
PB600-240	82348	4976	3%	4%
PB600-260	63227	2859	3%	3%
PB600-280	59063	0	0%	0%
PB600-300	87363	0	0%	0%

tableau III-1 : intensité intégrée des raies et fraction volumique de laiton β'

On constate que les résultats obtenus pour l'analyse quantitative de phases diffèrent suivant que l'on tienne compte ou non du mode de fabrication de la couche.

Pour ce cas particulier d'une couche d'épaisseur $1.8 \mu\text{m}$, nous remarquons que l'erreur relative commise en utilisant le modèle d'une couche homogène peut atteindre 20%. Cette erreur est plus ou moins importante selon l'épaisseur de la couche.

4 - 2 - Comparaison couche homogène - couche par diffusion :

Nous comparons, comme précédemment, pour différentes épaisseurs de dépôt et différents angles d'incidences du faisceau de rayons X les proportions de phases obtenues à partir des mêmes intensités $I_{(110)\beta'}^{t\beta'}$ et

$I_{(111)\alpha'}^{t\alpha'}$ en supposant soit :

- une couche homogène,
- une couche hétérogène.

On suppose également que ces couches sont biphasées α/β' et que leurs textures sont isotropes. Dans le cas de la couche hétérogène le laiton β' est en surface.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

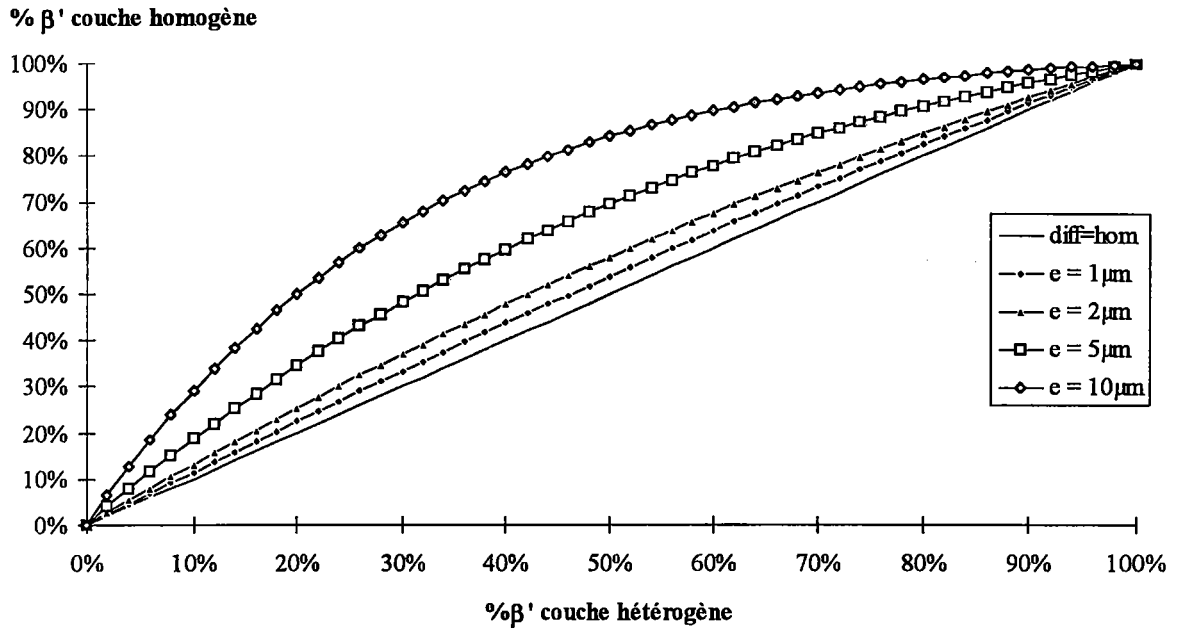


figure III-9 : comparaison entre la quantité de laiton bêta obtenue en supposant la couche homogène et hétérogène pour différentes épaisseurs pour la radiation $K\alpha$ du cobalt - $\theta_{inc} = 25^\circ$

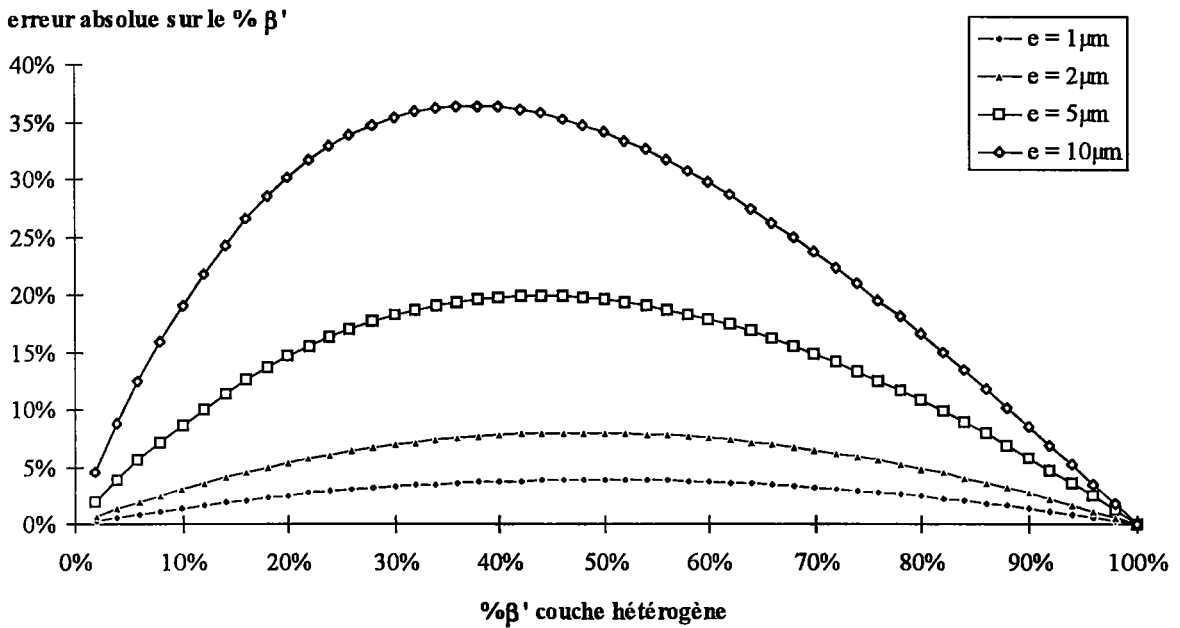


figure III-10 : erreur absolue réalisée sur la quantité de laiton β' si on suppose la couche homogène pour différentes épaisseurs pour la radiation $K\alpha$ du cobalt - $\theta_{inc} = 25^\circ$

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

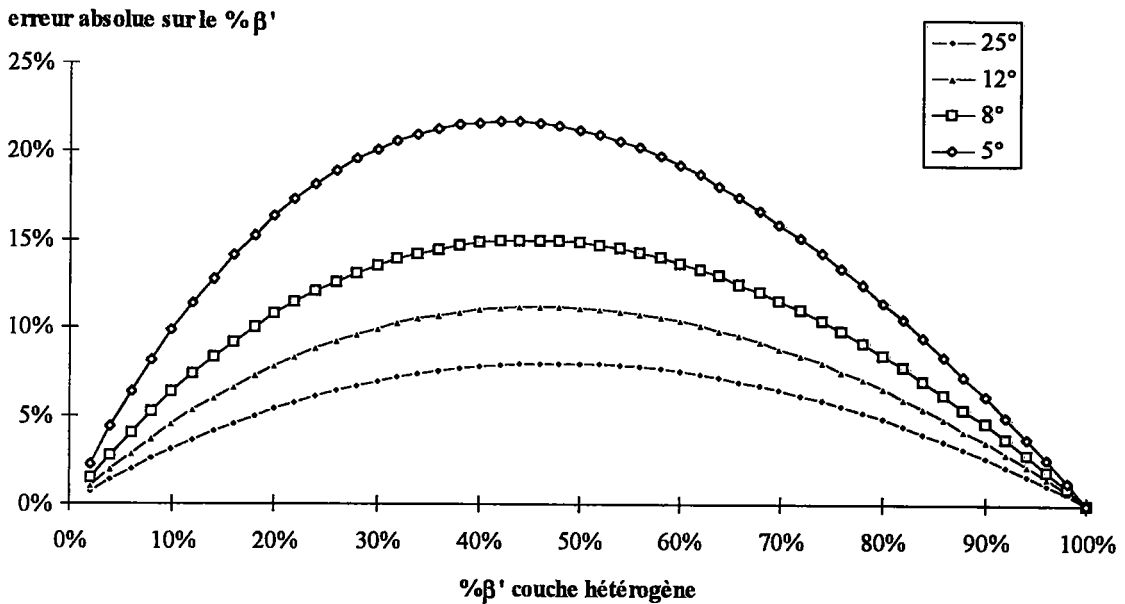


figure III-11 : erreur absolue réalisée sur la quantité de laiton β' si on suppose la couche homogène pour différents angles d'incidences pour la radiation $K\alpha$ du cobalt - $e = 2\mu\text{m}$

La figure III-9 présente la fraction volumique de laiton β' obtenue en utilisant les deux méthodes d'analyses.

Lorsque l'échantillon est hétérogène comme c'est le cas de notre couche de laiton, en utilisant les lois classiques de l'analyse de phases (échantillon homogène) on risque de commettre des erreurs très élevées sur la fraction volumique. Pour un échantillon inconnu il est important, avant toute mesure, de savoir comment se présente la couche.

On remarque que :

- le modèle de la couche homogène surestime la concentration en phase β' ,
- l'erreur absolue est d'autant plus faible que la fraction volumique de laiton β' est faible (figures III-10 et III-11).

Nous pourrions utiliser le modèle de la couche homogène pour l'analyse afin de déterminer la quantité de laiton β' présente sur les fils.

4 - 3 - Vérification de l'hypothèse de non-homogénéité de

la couche :

Pour vérifier que la couche est bien constituée de deux phases superposées, nous allons effectuer une série de mesures sur un de nos échantillons en utilisant le fait que la pénétration des rayons X est liée à l'angle d'incidence.

Parmi les deux hypothèses, couche homogène ou couche hétérogène, celle qui donnera une fraction volumique constante quel que soit l'angle d'incidence sera celle qu'il faudra employer.

Conditions opératoires :

Nous utilisons l'échantillon PB600-160.

Nous effectuons des diffractogrammes à $\psi=0$, car cet échantillon n'a pas de texture, pour différents angles d'incidences et nous calculons la fraction volumique de laiton β' pour chaque angle d'incidence.

Tube Fe : $\lambda=1.9373\text{\AA}$, $P=40\text{kV}\cdot 176\text{mA}$.

Diffractogrammes :

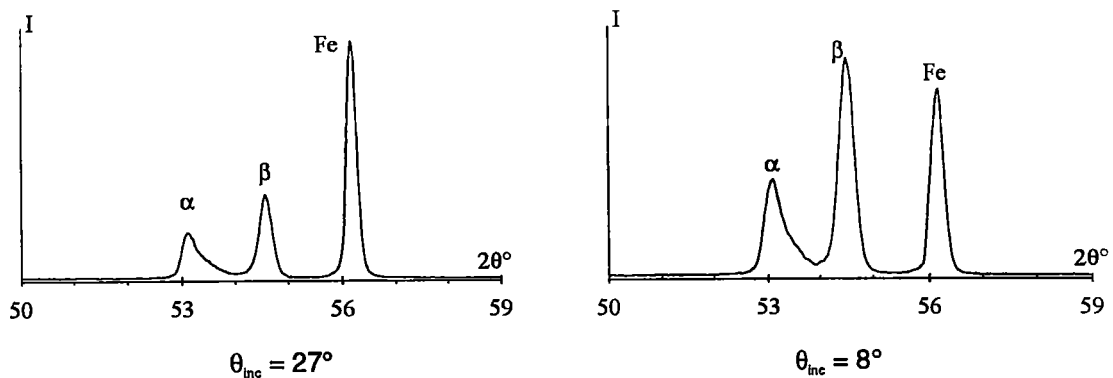


figure III-12 : évolution des raies (111) de laiton α , (110) de laiton β' , avec l'angle d'incidence

θ_{inc} °	I_{α}	$I_{\beta'}$	fraction volumique de β'	
			hétérogène	homogène
8	111175	142948	33%	48%
10	147180	173975	34%	46%
15	173417	186316	34%	44%
20	178166	175540	34%	42%
27	128173	115600	33%	40%

tableau III-2 : intensité intégrée des raies et fraction volumique de laiton β'

On s'aperçoit que l'hypothèse d'une couche hétérogène est vérifiée pour nos échantillons. La phase β' se trouve en surface.

5 - Conclusion :

Dans ce chapitre consacré à l'analyse de phases d'un laiton biphasé α/β' , nous avons dû établir une méthode d'analyse conforme à la répartition des deux phases obtenues par diffusion.

Les méthodes d'analyses usuelles qui admettent une répartition homogène des phases peuvent conduire à des erreurs sur les fractions volumiques très importantes. Malgré tout, pour des épaisseurs inférieures à deux micromètres, ces erreurs restent acceptables si la mesure n'est pas réalisée en faible incidence.

L'analyse des raies de diffraction de la couche de laiton α/β' obtenue après diffusion dans le couple Cu/Zn déposé sur l'acier montre que celle-ci est hétérogène. Le laiton β' est situé à l'extérieur, le laiton α étant en "sandwich" entre le laiton β' et l'acier.

Références bibliographiques :

- 1 H.P. Klugg and L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials
- 2 International tables for X-Ray cristallography, Volume II (1959) & III (1962)
- 3 F.H. Herbststein, J. Smuts, J.N. van Niekerk, *Analytical chemistry*, (1960), **32**, 1, 21-24
- 4 W.N. Schreiner, G. Kimmel, *Advances in X-Ray analysis*, (1986), **30**, 351-356
- 5 J. Rius, *Journal of applied crystallography*, (1987), **20**, 457-460
- 6 A. Tidu, Thèse de doctorat de l'université de Metz, (1990)
- 7 C.G. Brandt, G.H. van der Vliet - Quantitative analysis of thin sample by X-Ray diffraction - SEARCH/MATCH PROCEDURES, QUANTITATIVE XRD ANALYSIS - pp203-209
- 8 J. J. Heizmann, A. Vadon, D. Schlatter, J. Bessières, *Advances in X-Ray analysis*, (1988), **32**, 285-292
- 9 V. Valvoda, *Journal of applied crystallography*, (1987), **20**, 453-456
- 10 J. Bonarski, M. Wrobel, K. Pawlik, *Scripta metallurgica et materiala*, (1991), **25**, 1401-1404
- 11 J. Bessières, J.J. Heizmann, A. Eberhardt, *Texture and microstructures*, (1991), **Vol 14-18**, 157-162
- 12 R. Fillit, H. Bruyas, F. Maratray, A. Poulalion, *bull. cercle d'études des métaux*, (1983), **15**, 1, 1-10
- 13 R. Fillit, R. Perache, *Spectro 2000*, (1988), **16**, 128, 31-34
- 14 M. J. Dickson, *Journal of applied crystallography*, (1969), **2**, 176
- 15 Y. Adda, J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, (1966), Presses Universitaires de France
- 16 R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, (1973), D. Van Nostrand Company
- 17 H. Chaouni, Communication interne L.M.P.C., (1994)

Chapitre 4 - Détermination du profil de concentration

1 - Introduction :

Nous rappelons que le laiton recherché est un laiton α homogène. Il est donc nécessaire de déterminer ses variations de concentration.

Les méthodes de mesure de profil de concentration (SIMS, STIMS, AUGER, SDL, ...) sont longues, destructives et nécessitent des appareillages importants.

La possibilité d'utiliser la diffraction des rayons X pour étudier l'interdiffusion dans le cas de couples de diffusion bimétalliques a été démontrée par Houska et ses collaborateurs⁽¹⁻⁴⁾. Nous nous proposons de déterminer les profils de concentration en utilisant la diffraction des rayons X (méthode déjà utilisée pour l'analyse de phase), ce qui limite le nombre de méthodes d'analyse à employer.

2 - Détermination du profil de concentration :

2 - 1 - Introduction :

Houska et ses collaborateurs proposent deux méthodes pour déterminer les profils de concentration :

- une méthode itérative utilisant au moins deux ordres de réflexion,
- une méthode de simulation de la raie de diffraction ne nécessitant qu'un ordre de réflexion.

Delhez et Mittemeijer^(5, 6) proposent une méthode basée sur la deuxième méthode de Houska. Dans ce cas, le profil de concentration est calculé récursivement à partir de la surface de l'échantillon.

Murakami et ses collaborateurs^(7, 8) appliquent la deuxième méthode de Houska dans le cas de films minces bimétalliques.

2 - 2 - Méthode de calcul du profil de concentration :

Nous nous proposons d'utiliser la méthode de simulation de Houska dans une forme relativement différente dans son formalisme et son application.

Soit une couche d'alliage AB d'épaisseur e_c déposée sur un substrat telle que l'épaisseur de la couche soit inférieure à la profondeur de pénétration des rayons X.

Dans cette couche, il existe une variation du paramètre de maille due à l'existence d'un gradient de composition. On divise la couche en N "sous couches" indicées i d'épaisseurs e_i . On suppose que dans une "sous couche", on a une concentration C_i constante (figure IV-1 et IV-2) à laquelle est associée une distance interréticulaire d_i . On suppose que la texture est homogène dans la couche (pas de variation de la texture).

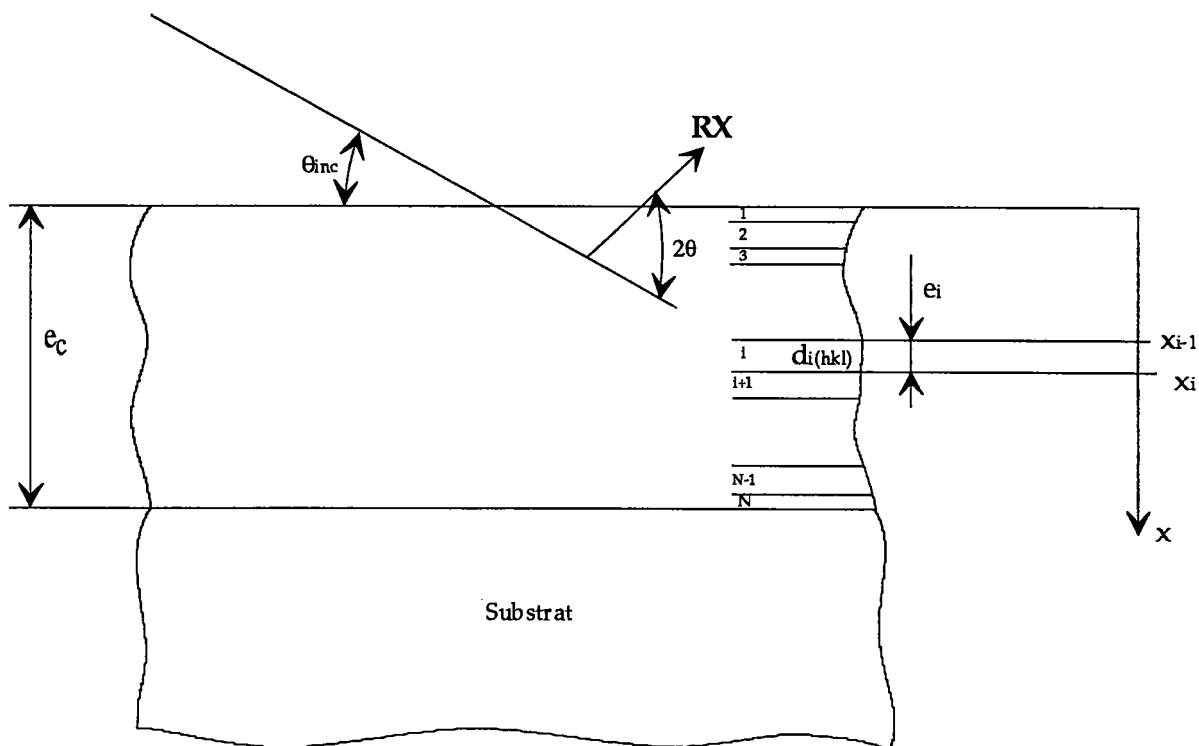


figure IV-1 : représentation schématique de l'échantillon

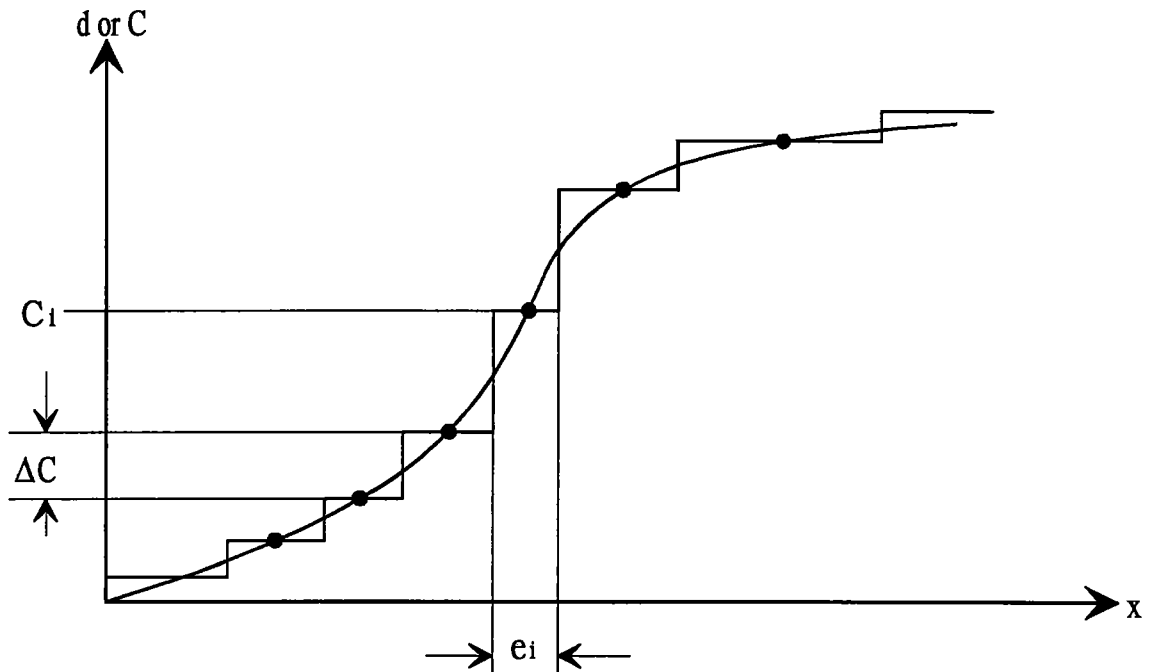


figure IV-2 : découpage en escalier du profil de concentration

Les diffractogrammes étant réalisés grâce à un goniomètre équipé d'un détecteur à localisation courbe, nous écrivons les équations dans le cas général où la raie de diffraction n'est pas mesurée dans les conditions de Bragg-Brentano. Ceci permettra de déterminer le profil de concentration dans une couche en conservant un volume diffractant important (technique de faible incidence). Le diffractogramme est réalisé en position fixe.

L'intensité intégrée diffractée par un volume dV est :

$$dI = i_0 e^{-\mu t} dV \quad (IV-1)$$

avec :

- i_0 : intensité intégrée diffractée par un volume unitaire situé à la surface de l'échantillon,

- μ : coefficient d'absorption linéaire, fonction de la longueur d'onde λ et du matériau,

- t : distance parcourue par le faisceau incident dans l'échantillon pour atteindre l'élément de volume dV situé à la profondeur x et par le faisceau diffracté issu de dV pour sortir de l'échantillon.

L'intensité intégrée diffractée par un volume V est donc :

$$I = i_0 \int_V e^{-\mu t} dV = i_0 \frac{S_0}{\sin(\theta_{inc})} \int_x e^{-\mu x \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta - \theta_{inc})} \right)} dx \quad (IV-2)$$

Pour la sous couche i, on a :

$$I_i = i_{0i} \frac{S_0}{2\mu_i} \left[1 - \frac{\tan(\theta_{inc} - \theta_i)}{\tan \theta_i} \right] \left[1 - e^{-\mu_i \frac{\epsilon_i}{\cos \psi} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \theta_{inc})} \right)} \right] A_i \quad (IV-3)$$

avec :

$$A_i = e^{-\left(\frac{1}{\sin(\theta_{inc})} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \theta_{inc})} \right) \frac{1}{\cos \psi} \sum_{j=1}^{i-1} (\mu_j \epsilon_j)} \quad (IV-4)$$

A_i représente l'absorption de l'intensité de la sous couche i par toutes les sous couches situées au-dessus d'elle.

Le profil de la raie de diffraction de la sous couche i est :

$$I_i(2\theta) = I_i F_i(\theta, \theta_i) \quad \text{avec} \quad \int F_i(\theta, \theta_i) = 1 \quad (IV-5)$$

et où $F_i(\theta, \theta_i)$ représente la distribution de l'intensité en θ autour de la position θ_i de la sous couche i. $F_i(\theta, \theta_i)$ est fonction de la microstructure de la sous couche i et de l'instrument. $F_i(\theta, \theta_i)$ est le produit de convolution de la fonction représentant la microstructure avec la fonction instrumentale.

Quand le rayonnement X utilisé comprend le doublet $K\alpha_1, K\alpha_2$, il faut en tenir compte dans la fonction $F_i(\theta, \theta_i)$.

L'intensité mesurée en un point du diffractogramme est égale à la somme de toutes les intensités dues à chacune des sous couches. On obtient donc :

$$I(2\theta) = S_0 \sum_{i=1}^N \left(i_{0i} \frac{1}{2\mu_i} \left[1 - \frac{\tan \omega_i}{\tan \theta_i} \right] \left[1 - e^{-\mu_i \frac{\epsilon_i}{\cos \psi} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \theta_{inc})} \right)} \right] A_i F_i(\theta, \theta_i) \right) \quad (IV-6)$$

- avec :
- $\omega_i = \theta_{inc} - \theta_i$,
 - N : nombre de sous couches.

La méthode de simulation de Houska⁽⁴⁾ consiste à se donner un profil de concentration, puis à calculer la raie de diffraction correspondante en utilisant IV-6. A partir de la raie de diffraction calculée, en procédant par méthode d'essai-erreur, on modifie le profil de concentration jusqu'à obtenir une bonne concordance entre les raies de diffraction calculée et mesurée.

C'est cette méthode d'essai-erreur que nous nous proposons de remplacer par une méthode plus systématique.

En fait, un diffractogramme se présente sous la forme d'une suite de points de mesure. On peut écrire l'équation IV-6 liant l'intensité mesurée en chaque point du diffractogramme à la somme des intensités diffractées par chacune des sous couches sous une forme matricielle.

Soit N le nombre de sous couches i dans la couche A et M le nombre de points de mesure du diffractogramme. On obtient un système de M équations à 2N inconnues (pour chaque sous couche, la concentration C_i et l'épaisseur e_i) que l'on peut écrire de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} I(2\theta_1^m) \\ \vdots \\ I(2\theta_k^m) \\ \vdots \\ I(2\theta_M^m) \end{pmatrix} = S_0 \begin{pmatrix} R_1 F_1(\theta_1^m, \theta_1^c) & \cdot & R_1 F_i(\theta_1^m, \theta_i^c) & \cdot & R_N F_i(\theta_1^m, \theta_N^c) \\ \vdots & \cdot & \vdots & \cdot & \vdots \\ R_1 F_1(\theta_k^m, \theta_1^c) & \cdot & R_i F_i(\theta_k^m, \theta_i^c) & \cdot & R_N F_i(\theta_k^m, \theta_N^c) \\ \vdots & \cdot & \vdots & \cdot & \vdots \\ R_1 F_1(\theta_M^m, \theta_1^c) & \cdot & R_i F_i(\theta_M^m, \theta_i^c) & \cdot & R_N F_i(\theta_M^m, \theta_N^c) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e'_1 \\ \vdots \\ e'_i \\ \vdots \\ e'_N \end{pmatrix}$$

dans lequel :

$$R_i = i_{0i} \frac{1}{2\mu_i} \left[1 - \frac{\tan \omega_i}{\tan \theta_i} \right] \quad \text{et} \quad e'_i = \left[1 - e^{-\mu_i \frac{e_i}{\cos \psi} \left(\frac{1}{\sin \theta_{inc}} + \frac{1}{\sin(2\theta_i - \theta_{inc})} \right)} \right] A_i \quad (IV-7)$$

où : - $2\theta_k^m$ représente 2 thêta mesuré,

- $2\theta_i^c$ représente 2 thêta de la sous couche i.

avec $M_{\max} = 250$ et $N_{\max} = 128$.

On peut condenser cette écriture sous la forme matricielle suivante :

$$(I) = S_0 [M] (e')$$

Dans ce système linéaire, le vecteur (I) des intensités représente le diffractogramme.

Les éléments e'_i du vecteur (e') représentent une pseudo épaisseur liée à l'épaisseur de chacune des sous couches pondérés de l'absorption (donc au volume diffractant des sous couches).

Enfin, les colonnes de la matrice représentent la forme des raies de diffraction de chacune des sous couches.

Dans ce système, la matrice et le vecteur représentant les pseudo-épaisseurs e'_i ne sont pas connus.

Pour pouvoir résoudre ce système, nous allons nous donner la matrice [M] et calculer le vecteur (e').

Dans la matrice [M] interviennent des profils de raies qui doivent tenir compte de la microstructure et de la fonction instrumentale.

Il est très délicat, voire impossible, de déterminer *a priori* les caractéristiques microstructurales de chacune des sous couches i. En effet, nous pouvons observer les grains dans notre couche par microscopie optique ou électronique, mais un grain n'est pas forcément homogène en composition (un grain peut contenir plusieurs sous couches). Nous posons donc une hypothèse : la microstructure des sous couches est la même, c'est à dire que les cristallites ont la même dimension, la même taille et le même taux de distorsion. Nous utiliserons donc la même fonction $F(\theta, \theta_i)$ pour chaque sous couche.

Un développement est en cours d'étude au laboratoire pour prendre en compte la variation des caractéristiques microstructurales.

Pour pouvoir calculer les éléments de la matrice [M], par l'intermédiaire des concentrations C_i fixées, on se donne les $2\theta_i^c$. Nous nous imposons un pas ΔC constant entre les sous couches (figure IV-2).

Dans un cas général où l'on ne sait pas, *a priori*, si les fortes concentrations sont situées en surface ou proches de l'interface couche-substrat, on peut lever cette ambiguïté en effectuant deux diffractogrammes à deux incidences différentes.

On résoud le système et on obtient le vecteur (e'). A partir des pseudo épaisseurs e'_i , ayant les concentrations C_i donc les coefficients d'absorption linéiques μ_i connus, on peut déterminer les épaisseurs réelles e_i et atteindre le profil de concentration.

2 - 2 - 1 - Calcul des épaisseurs e_i dans le cas particulier du laiton α :

Lors de la résolution du système linéaire précédent, nous calculons en réalité les pseudo-épaisseurs e'_i à un coefficient de pondération P près. En effet, dans le terme i_{oi} de chaque sous couche, intervient un terme lié aux conditions de mesures.

Pour pouvoir calculer les épaisseurs e_i , il faut connaître la valeur de ce coefficient de pondération.

Nous posons l'hypothèse suivante : dans le cas du laiton α , le coefficient d'absorption linéique et la masse volumique ne varient pas avec la composition. En effet, pour le cuivre nous avons :

- $\mu = 866.5 \text{ cm}^{-1}$ (pour la radiation $K\alpha$ du Fe),
- $\rho = 8.9 \text{ g/cm}^3$,

et pour un laiton α à 36% Zn :

- $\mu = 854.8 \text{ cm}^{-1}$ (pour la radiation $K\alpha$ du Fe),
- $\rho = 8.45 \text{ g/cm}^3$.

Les écarts sont très faibles et l'erreur commise dans le calcul des épaisseurs e_i sera négligeable.

Nous utiliserons $\mu = 860 \text{ cm}^{-1}$ et $\rho = 8.7 \text{ g/cm}^3$.

Pour calculer les épaisseurs e_i , nous procédons de la manière suivante. La masse volumique étant constante, l'épaisseur totale de la couche reste constante au cours de la diffusion quand la couche est monophasée α .

Rappelons que l'intensité diffractée est donnée par la relation IV-2.

Nous calculons $\int_x e^{-\mu x \left(\frac{1}{\sin \theta_{\text{inc}}} + \frac{1}{\sin(2\theta - \theta_{\text{inc}})} \right)} dx$ qui représente l'épaisseur

pondérée par son absorption de la couche homogène. Dans le cas général, la somme des pseudo épaisseurs e'_i est égale à cette intégrale au coefficient de pondération près. Nous calculons le coefficient P et corrigeons les pseudo épaisseurs e'_i calculées. Pour calculer les épaisseurs e_i à partir des pseudo épaisseurs e'_i corrigées, nous utilisons les équations IV-7 et IV-4 et procédons de la manière suivante :

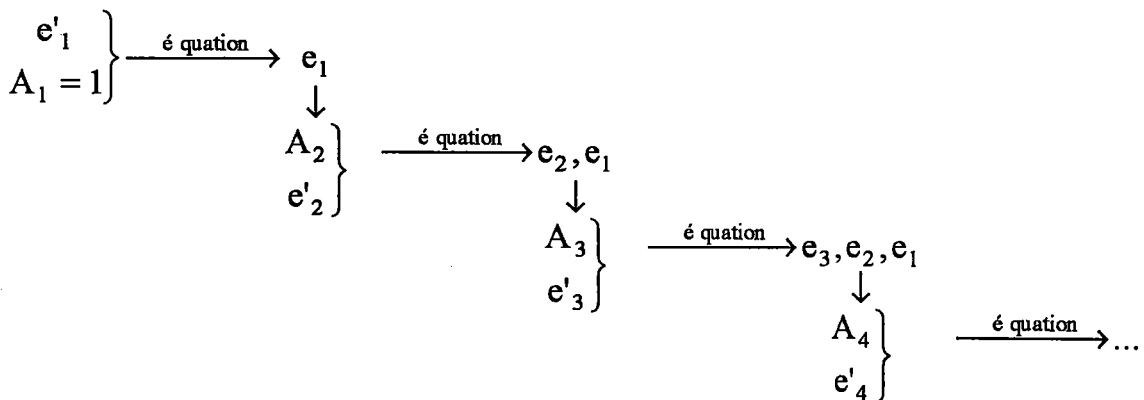


figure IV-3 : calcul des épaisseurs e_i à partir des e'_i

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

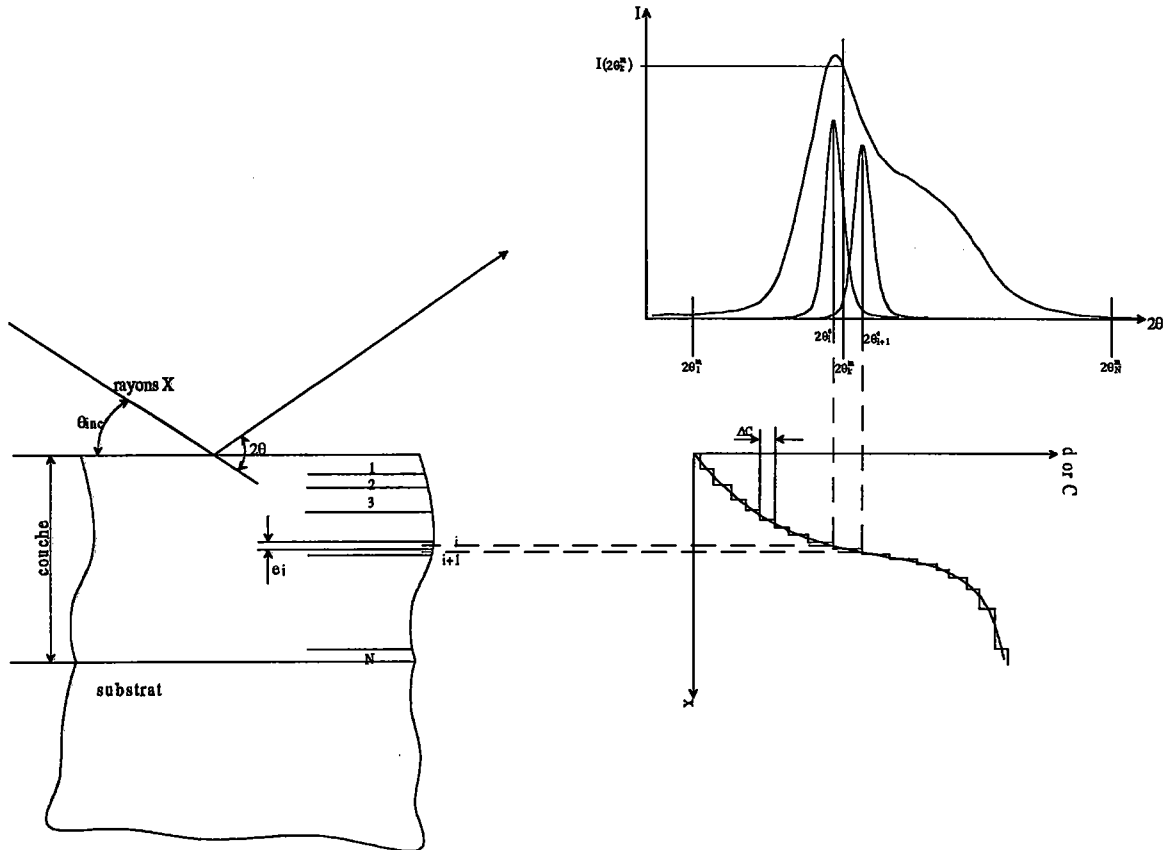


figure IV-4 : représentation graphique du système d'équations

On pourrait être tenté de résoudre directement le système obtenu. Mais, on a une condition physique supplémentaire à respecter. En effet, on ne doit pas obtenir d'épaisseurs e_i négatives. Il faut tenir compte de cette condition dans la résolution du système.

2 - 2 - 2 - Problème de l'unicité de la solution :

La solution obtenue est-elle unique? La question se pose dans la résolution de ce système linéaire. Il n'est pas possible de démontrer mathématiquement l'unicité de la solution dans le cas général.

La solution la plus générale d'un système linéaire quelconque est égale à la somme d'une solution particulière de ce système et de la solution générale du système homogène associé. On peut donc écrire :

$$(I) = [M] (e' + \Delta e')$$

où (e') représente une solution particulière et $(\Delta e')$ l'une des solutions vérifiant l'équation :

$$(0) = [M] (\Delta e')$$

Cette relation est générale et doit être vérifiée pour tout diffractogramme, donc, en particulier pour le diffractogramme d'une couche parfaitement homogène (une couche de laiton par exemple). Si la solution $(\Delta e')$ du système homogène n'est pas nulle, ceci prouve qu'un laiton hétérogène peut donner la même raie de diffraction qu'un laiton homogène (si la fonction $F(\theta, \theta)$ décrit parfaitement la microstructure). C'est évidemment absurde. On en déduit donc que $(\Delta e')$ est le vecteur nul.

Dans le raisonnement précédent, qui ne constitue pas une démonstration rigoureuse, on admet implicitement que le pouvoir de résolution de la méthode est infini et qu'aucune erreur expérimentale n'intervient. Ces deux hypothèses sont naturellement non vérifiées. On en déduit que, dans la pratique, le système linéaire n'a aucune solution. Il faut donc se contenter, au mieux, d'une solution approchée.

2 - 2 - 3 - Résolution du système :

Pour résoudre ce système, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. La recherche des profils individuels de chacune des sous couches en utilisant les techniques de séparation et lissage de raies de diffraction s'avère délicate dans notre cas. En effet, le nombre de paramètres à lisser est très important.

Nous avons préféré utiliser la méthode de "réduction systématique de la norme euclidienne du vecteur résidu" déjà utilisée au L.M.P.C. pour la détermination de la texture par la méthode vectorielle⁽⁹⁾. Cette méthode se fait avec remise à zéro des composantes négatives.

On en rappelle le principe.

On écrit notre système d'équations linéaires :

$$(I) = [M] (X)$$

L'application de cette méthode consiste à calculer, à la n^{ème} itération, le vecteur résidu (R^n) défini par :

$$(R^n) = (I) - [M](X^n)$$

On cherche le vecteur (X^{n+1}) vérifiant :

$$(R^{n+1}) = (I) - [M](X^{n+1}) \quad \text{tel que} \quad \|(R^{n+1})\| < \|(R^n)\|$$

On pose que deux vecteurs X successifs sont liés par :

$$(X^{n+1}) = (X^n) + k^n (V)$$

(V) étant un vecteur arbitraire non nul et k^n un nombre réel.

La condition de convergence est toujours satisfaite lorsque :

$$k^n = \frac{(R^n)^T [M](V)}{\|[M](V)\|^2}$$

Théoriquement, le vecteur (V) est quelconque pourvu qu'il ne soit pas nul. On utilise :

$$(V) = [M^T](R^n)$$

On obtient :

$$k^n = \frac{\|[M^T](R^n)\|^2}{\|[M][M^T](R^n)\|^2}$$

Le choix du vecteur initial (X^1) est également arbitraire.

Elimination des composantes négatives :

On remplace les composantes négatives par zéro, puis on multiplie les composantes $e'_i{}^{n+1}$ par une constante pour que :

$$\sum_{i=1}^N e'_i{}^{n+1} = \text{constante}$$

On obtient les pseudo-épaisseurs e'_i .

2 - 3 - Calcul du profil de concentration :

Le pas $\Delta 2\theta$ du compteur étant constant (fixé par le nombre de canaux), il paraît plus intéressant dans un premier temps de travailler avec les raies de diffraction situées aux grands angles. En effet, la raie de diffraction est définie sur un nombre de canaux plus important, ce qui donne un pas en concentration plus faible. Néanmoins, les raies de diffraction situées aux grands angles sont moins intenses entraînant une erreur plus élevée sur l'intensité.

Nous allons donc travailler sur une raie de diffraction intense ne contenant que du laiton α . On élimine la raie (111) du laiton α , car la raie (110) du laiton β' diffracte à une position angulaire trop proche. Nous avons donc choisi la raie de diffraction (200) du laiton α . Pour des raisons calculatoires, il faut augmenter le nombre de points définissant le diffractogramme (il faut que le nombre de points de calcul M soit supérieur au nombre d'inconnues N). On calcule donc des points supplémentaires par interpolation sur le diffractogramme mesuré. Nous avons utilisé une interpolation linéaire.

Le profil de concentration initial choisi est le suivant :

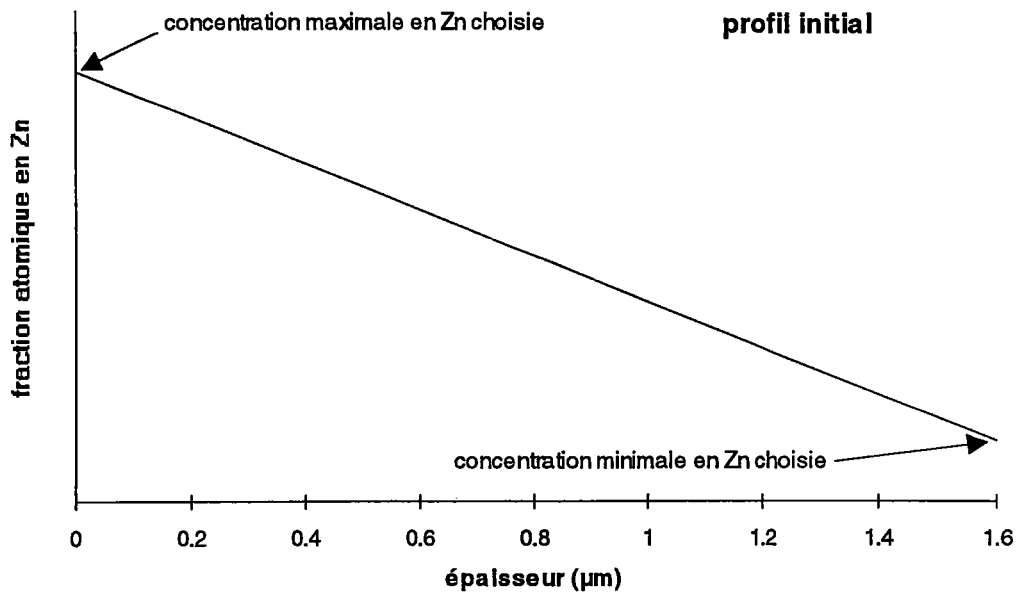


figure IV-5 : profil initial de concentration

2 - 3 - 1 - Traitement du diffractogramme :

On sélectionne, sur le diffractogramme, la zone contenant la raie de diffraction nécessaire au calcul du profil de concentration. On élimine le bruit de fond du diffractogramme. Pour cela, on sélectionne des zones pour le calcul du bruit de fond et on retranche le bruit de fond du diffractogramme (figure IV-6). Nous supposons que le bruit de fond est linéaire.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

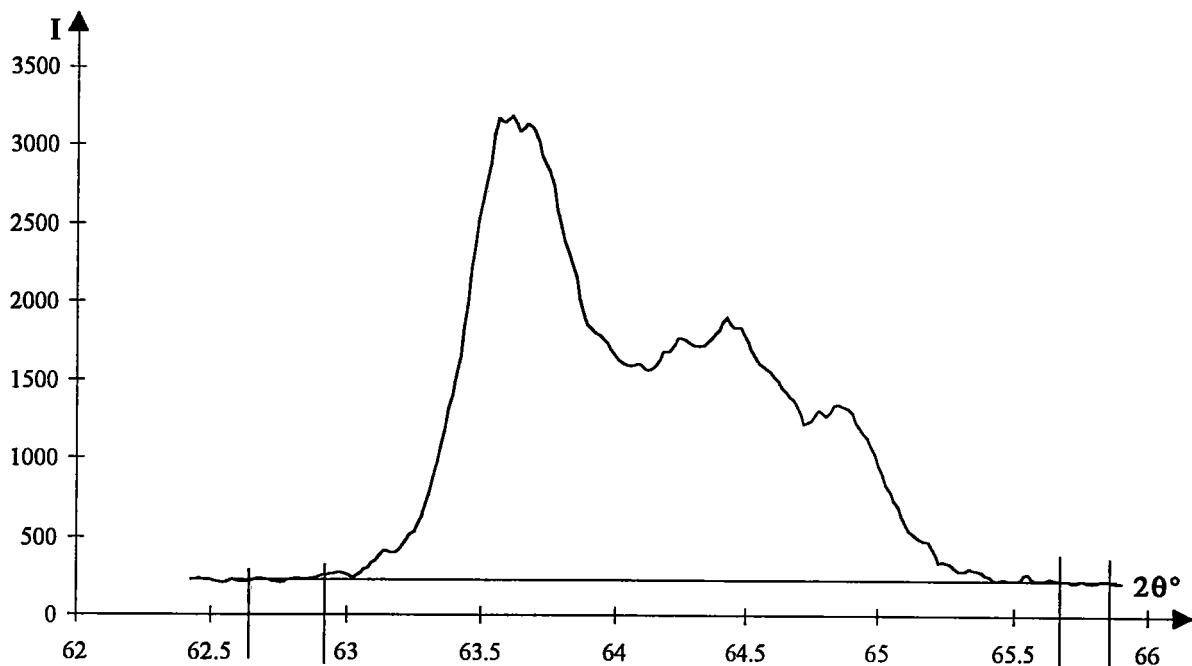


figure IV-6 : sélection des zones pour le calcul du bruit de fond

Nous n'effectuons le calcul du profil de concentration que sur la partie "intense" de la raie de diffraction (intensité $>x\%$ de l'intensité maximale de la raie après correction du bruit de fond, la valeur x étant fixée par l'opérateur - nous avons utilisé $x=5$ à 10%). Mais, pour vérifier le résultat obtenu, nous faisons afficher le diffractogramme calculé sur une zone plus étendue. Ceci permet en particulier de vérifier le résultat obtenu au niveau des queues de raie.

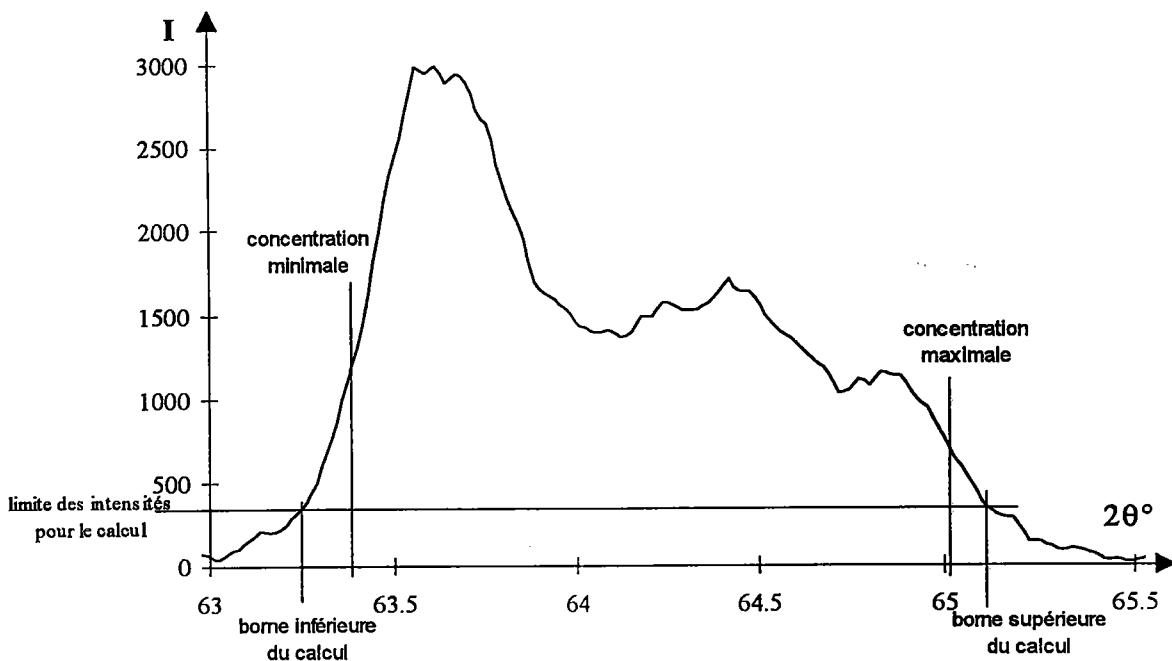


figure IV-7 : sélection des valeurs limites de la concentration et de la zone de calcul

Sur le diffractogramme mesuré corrigé du bruit de fond (figure IV-7), nous sélectionnons les valeurs limites de la concentration (en angles 2θ convertis en fractions atomiques). Nous divisons cet intervalle en autant de points qu'on le désire (maximum 128). La zone pour laquelle se fait le calcul est toujours plus grande que celle correspondant à l'intervalle de concentration sélectionné : on se retrouve avec un système surdimensionné.

2 - 3 - 2 - Choix de la fonction et de ses paramètres

La difficulté dans le calcul du profil de concentration est le choix de la fonction analytique à utiliser pour décrire la raie de diffraction $F(\theta, \theta)$. En effet, nous ne connaissons pas la microstructure de la couche et il est bien établi que les paramètres microstructuraux influencent la largeur et la forme des raies de diffraction.

Le choix de la fonction dépend donc de l'opérateur.

Houska utilise soit une fonction de Cauchy soit une fonction de Gauss⁽⁴⁾, la fonction de Cauchy représentant bien le premier stade de la diffusion et la fonction de Gauss le dernier stade. Murakami^(7, 8) utilise uniquement une fonction de Gauss. Nous allons utiliser la fonction de Voigt (cf. annexe 6) qui

est le produit de convolution d'une fonction de Cauchy et d'une fonction de Gauss⁽¹⁰⁾. Cette fonction permet de décrire toutes les fonctions comprises entre la fonction de Gauss et la fonction de Cauchy, donc tous les stades de la diffusion. Houska⁽⁴⁾ présente des comparaisons de raies de diffraction expérimentales et calculées. On constate effectivement que la raie de diffraction expérimentale est comprise entre la raie de diffraction calculée en utilisant une fonction de Cauchy et celle calculée en utilisant une fonction de Gauss (figure IV-8).

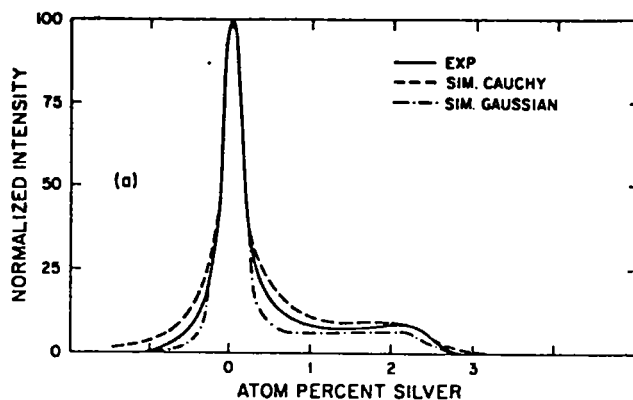


figure IV-8 : raies de diffraction expérimentale et calculées en utilisant une fonction de Cauchy et une fonction de Gauss de la phase riche en cuivre pour un échantillon dans le système Cu-Ag diffusé à 750°C pendant 15 mn⁽⁴⁾

La difficulté réside donc dans le choix des paramètres de la fonction de Voigt (pour la fonction de Voigt : facteur de forme f et largeur intégrale β).

On rappelle que l'on définit la largeur intégrale β et le facteur de forme f de la manière suivante :

$$- \beta(2\theta) = \frac{1}{P'(2\theta)_{\max}} \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} P'(2\theta) d(2\theta) \text{ avec :}$$

- $P'(2\theta)$ distribution de l'intensité totale diffractée,
- $2\theta_1$ et $2\theta_2$ bornes initiale et finale de la raie de diffraction,

$$- f = \frac{2\omega}{\beta} \text{ avec } 2\omega \text{ largeur à mi-hauteur.}$$

Houska détermine la largeur de la fonction à partir de la demi-largeur à mi-hauteur mesurée aux extrémités de la raie de diffraction expérimentale.

Ceci suppose que les extrémités de la raie de diffraction proviennent de zones ne contenant pas de variation de composition. Cette hypothèse ne peut être valable qu'en tout début de diffusion ou à la fin quand le gradient est très faible.

Murakami mesure la largeur de la fonction sur une monocouche métallique d'un des deux éléments constituant l'alliage à étudier. Cette monocouche est déposée dans les mêmes conditions que la bicouche. Ceci suppose que la microstructure de la couche d'alliage ne va pas évoluer au cours de la diffusion ce qui est en contradiction avec les travaux de Houska.

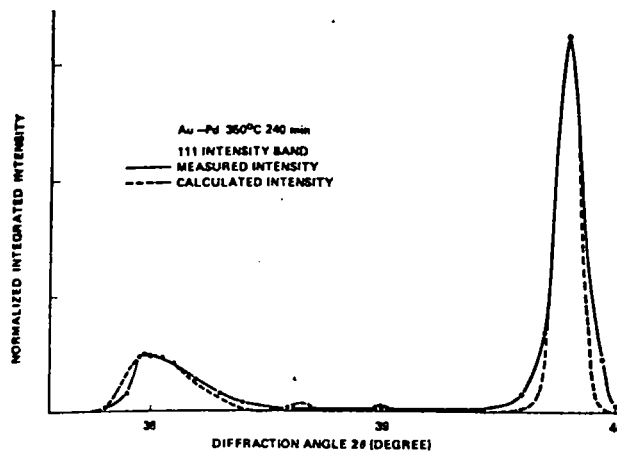


figure IV-9 : raies de diffraction expérimentale et calculée en utilisant une fonction de Gauss pour un échantillon dans le système Au-Pd diffusé à 350°C pendant 240 mn⁽⁷⁾

Comme il n'est pas possible de connaître *a priori* les paramètres de la fonction à utiliser, nous allons calculer le profil de concentration d'un échantillon en utilisant plusieurs jeux de paramètres. Nous comparons ensuite les résultats obtenus avec une mesure du profil de concentration par STIMS réalisée sur le même échantillon. Ceci nous permettra de déterminer les bons paramètres à utiliser pour cet échantillon et de définir des critères de choix fondés sur la concordance entre la raie de diffraction expérimentale et calculée d'une part, et la forme du profil de concentration obtenu d'autre part.

Nous présentons les calculs effectués pour l'échantillon PD600-160 ayant une composition globale de 25% en zinc (§ 2- 5 - application au laiton α) avec différents paramètres de la fonction de Voigt. La couche de laiton de cet échantillon est entièrement monophasée α . Les profils de concentration

calculés sont corrigés des effets de déformation apparente (que nous détaillerons dans le paragraphe suivant).

Pour définir la similitude entre la raie mesurée et la raie calculée, nous calculons les valeurs suivantes :

$$\text{- écart type : } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_{\text{exp}}(\theta_i) - I_{\text{cal}}(\theta_i))^2}{n}}$$

$$\text{- indice de qualité de lissage : } R_p = \frac{\sum_{i=1}^n (I_{\text{exp}}(\theta_i) - I_{\text{exp}}(\theta_i))^2}{\sum_{i=1}^n I_{\text{exp}}(\theta_i)}$$

$$\text{- \% erreur : } \% \text{ erreur} = \frac{(\text{surface réelle} - \text{surface calculée})}{\text{surface réelle}}$$

2 - 3 - 2 - 1 - Fonction de Voigt - influence des paramètres de la fonction :

Nous allons voir l'influence du choix des paramètres de la fonction de Voigt (facteur de forme et largeur intégrale) sur le résultat obtenu. Pour chacune des fonctions de Voigt utilisées, nous montrons la raie de diffraction (200) mesurée, la raie de diffraction calculée et la différence entre la raie mesurée et la raie calculée.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

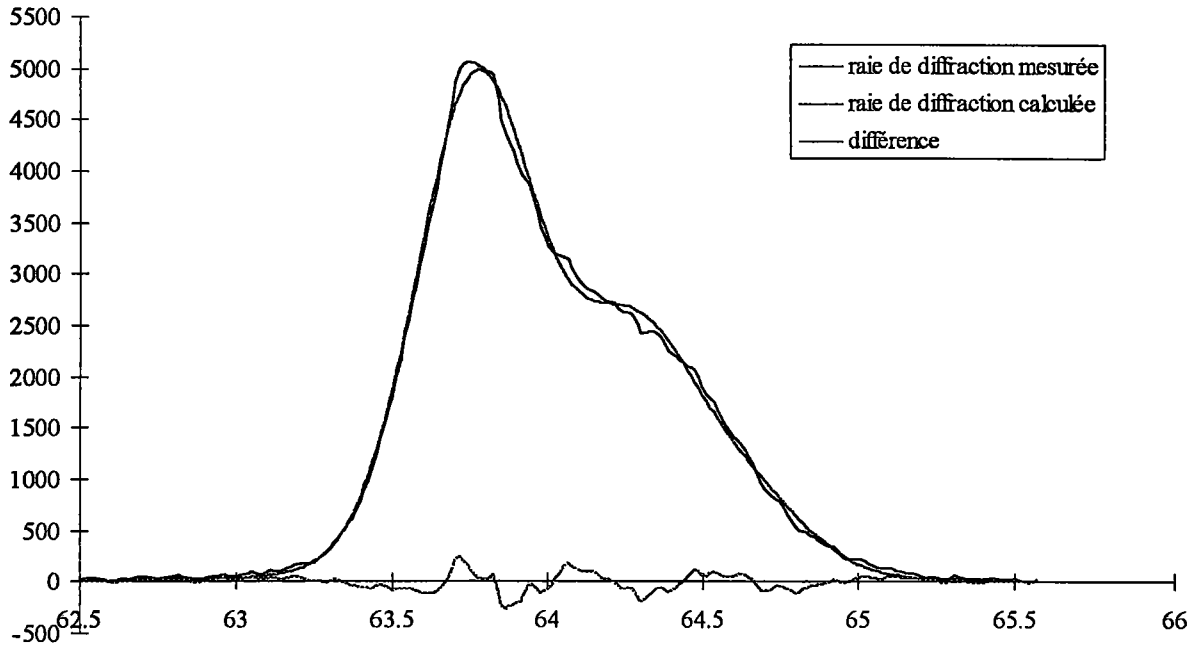


figure IV-10 : raie de diffraction mesurée, calculée et différence entre les deux - $f = 0.9$, $\beta = 0.45^\circ$

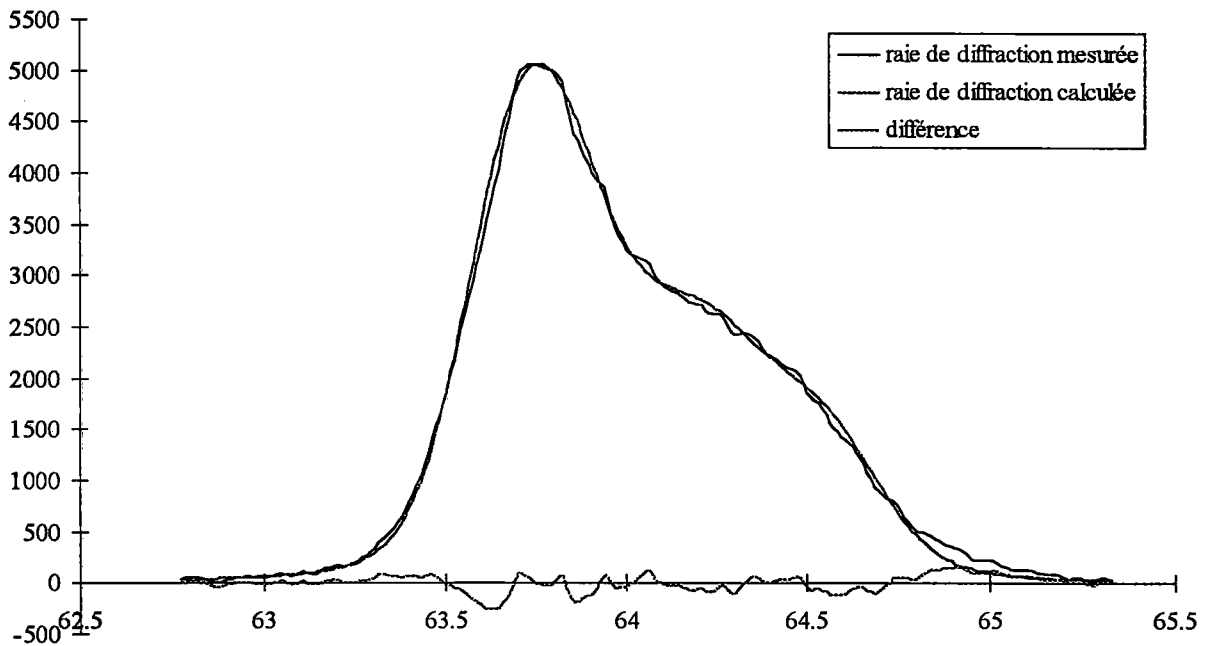


figure IV-11 : raie de diffraction mesurée, calculée et différence entre les deux $f = 0.85$, $\beta = 0.35^\circ$

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

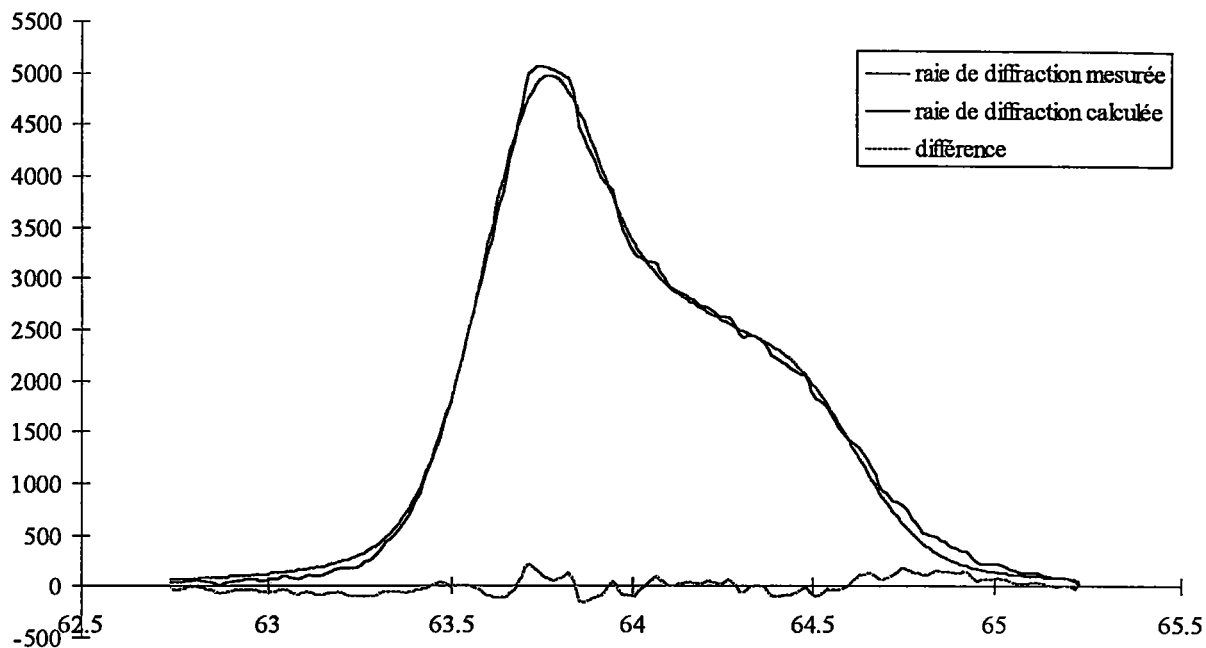


figure IV-12 : raie de diffraction mesurée, calculée et différence entre les deux $f = 0.8$, $\beta = 0.42^\circ$

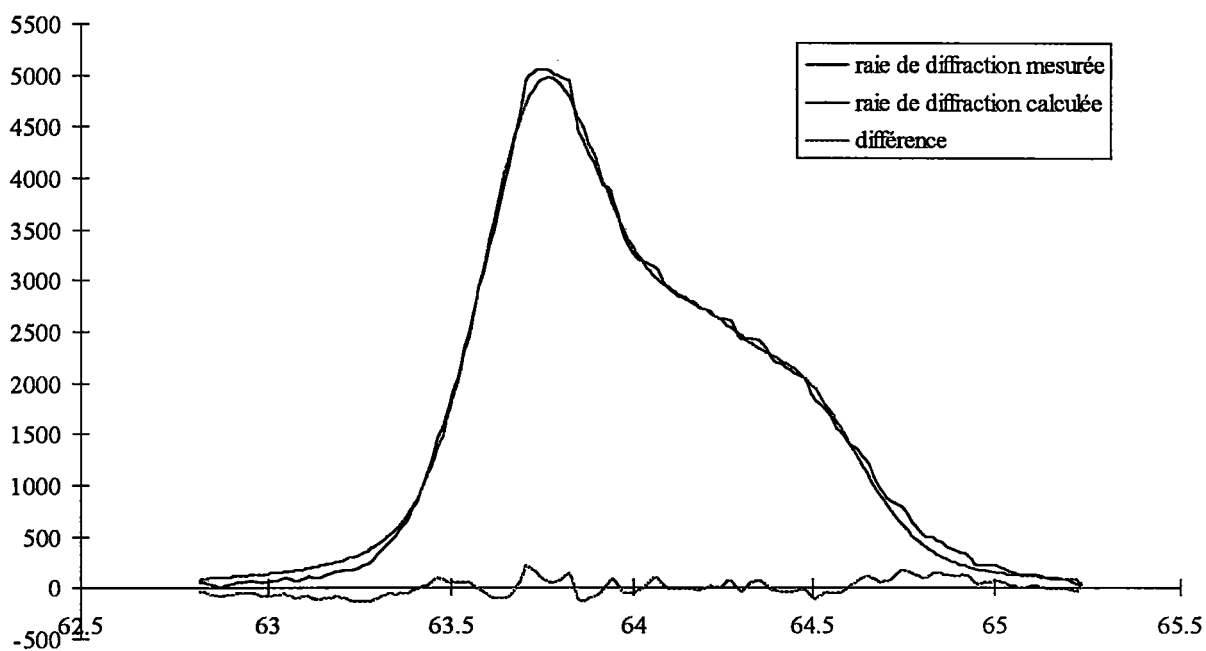


figure IV-13 : raie de diffraction mesurée, calculée et différence entre les deux $f = 0.75$, $\beta = 0.37^\circ$

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

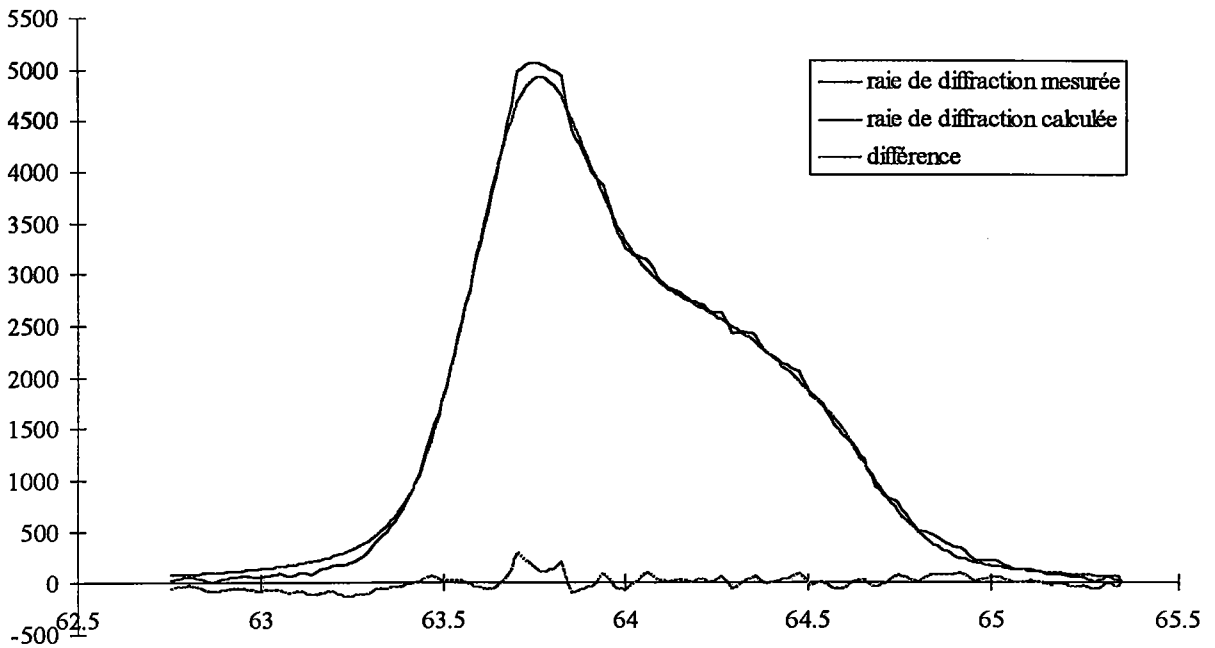


figure IV-14 : raie de diffraction mesurée, calculée et différence entre les deux $f = 0.7$, $\beta = 0.3^\circ$

f	β	S	Rp	% erreur
0.9	0.45°	72.45	0.0013	0.025%
0.85	0.35°	77.82	0.0012	0.022%
0.8	0.42°	77.91	0.0012	0.016%
0.75	0.37°	78.49	0.0012	0.038%
0.7	0.3°	70.76	0.001	0.013%

tableau IV-1 : résultats expérimentaux

Pour les paramètres fonctionnels essayés, on obtient une très bonne concordance entre la raie de diffraction mesurée et la raie de diffraction calculée.

Les profils de concentration calculés dans chacun des cas sont les suivants :

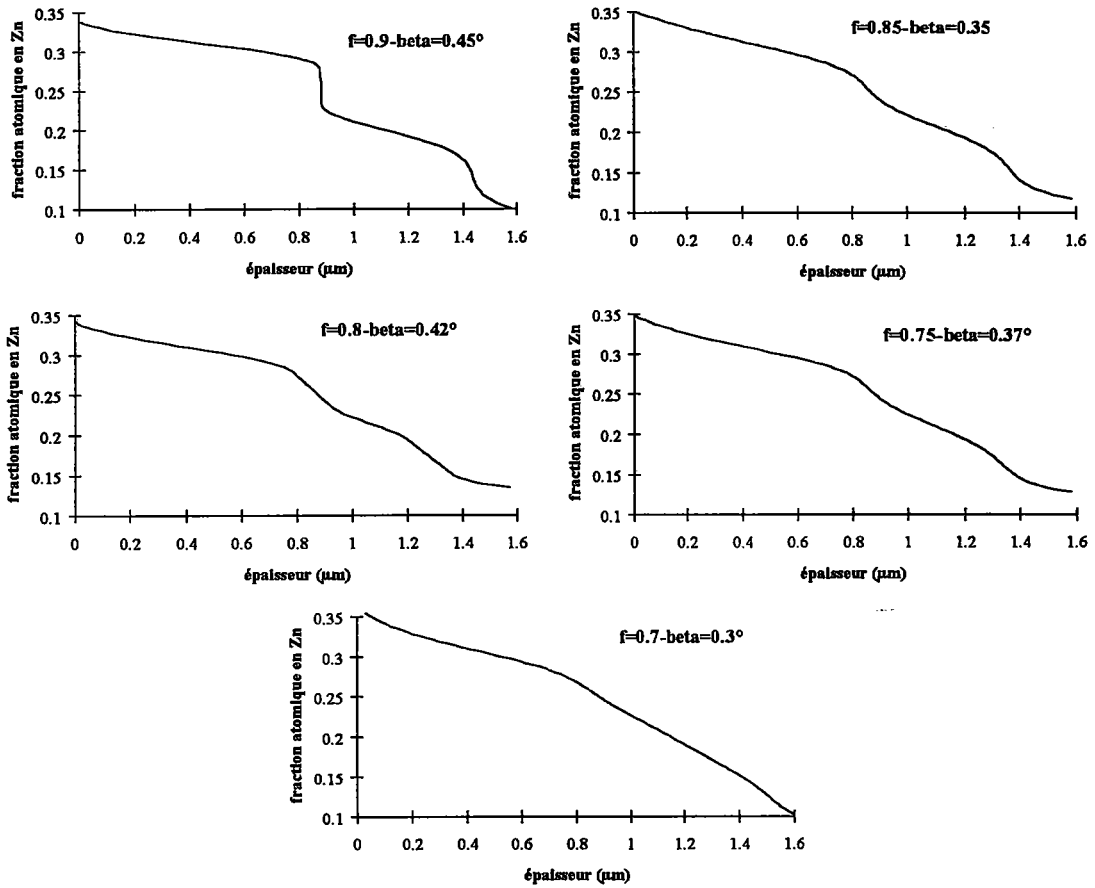


figure IV-15 : profils de concentration calculés avec les fonctions de Voigt utilisées

On peut remarquer que le premier profil de concentration est très différent des autres qui, eux, sont voisins. On constate donc la grande influence du choix des paramètres sur le profil de concentration.

Comparaison STIMS - Diffraction X :

L'analyse STIMS (spectrométrie de masse des atomes neutres pulvérisés et post ionisés) est une méthode d'analyse fondée sur la pulvérisation d'un solide par un faisceau d'ions énergétiques. Cette pulvérisation s'accompagne de l'émission de diverses particules. En analyse STIMS, la matière pulvérisée est dissociée puis ionisée thermiquement ou électroniquement de façon à ne recueillir que des ions monoatomiques qui sont analysés par spectrométrie de masse⁽¹¹⁾.

Pour pouvoir vérifier nos résultats, nous avons fait effectuer des analyses par STIMS à l'Ecole des Mines de Nancy. Nous les comparons aux résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Echantillon 1 - échantillon PD600-160 :

La courbe STIMS de notre échantillon est la suivante :

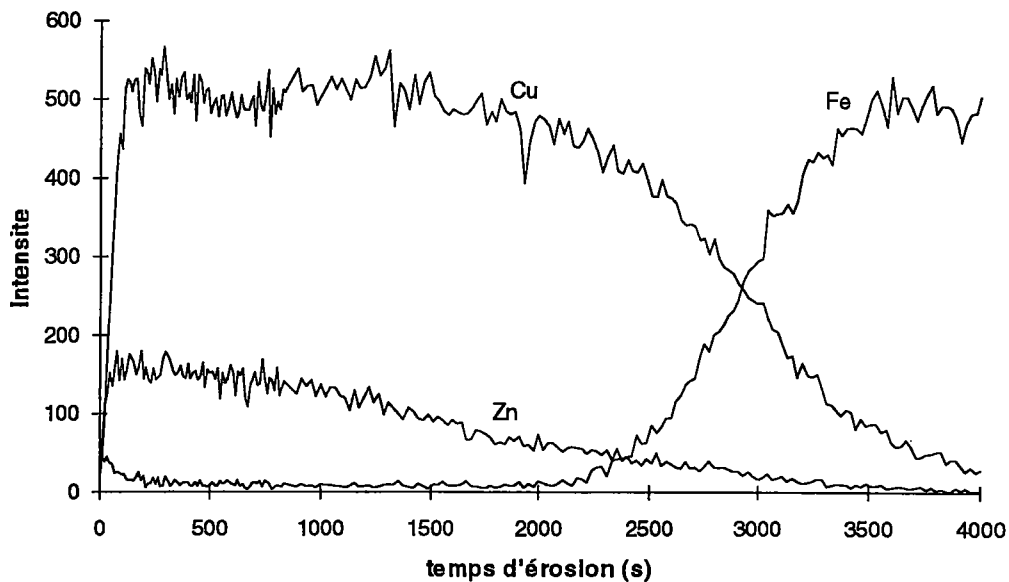


figure IV-16 : courbe STIMS échantillon PD600-160

Remarque : sur la courbe STIMS, l'interface couche/substrat n'est pas bien définie. Ceci peut-être dû au fait que notre échantillon présente une rugosité de surface due au laminage, qui entraîne une épaisseur de dépôt légèrement variable dans la zone de mesure. La détermination de l'interface laiton-acier en est rendue difficile. Le choix de la position de cette interface influe sur profil de concentration.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

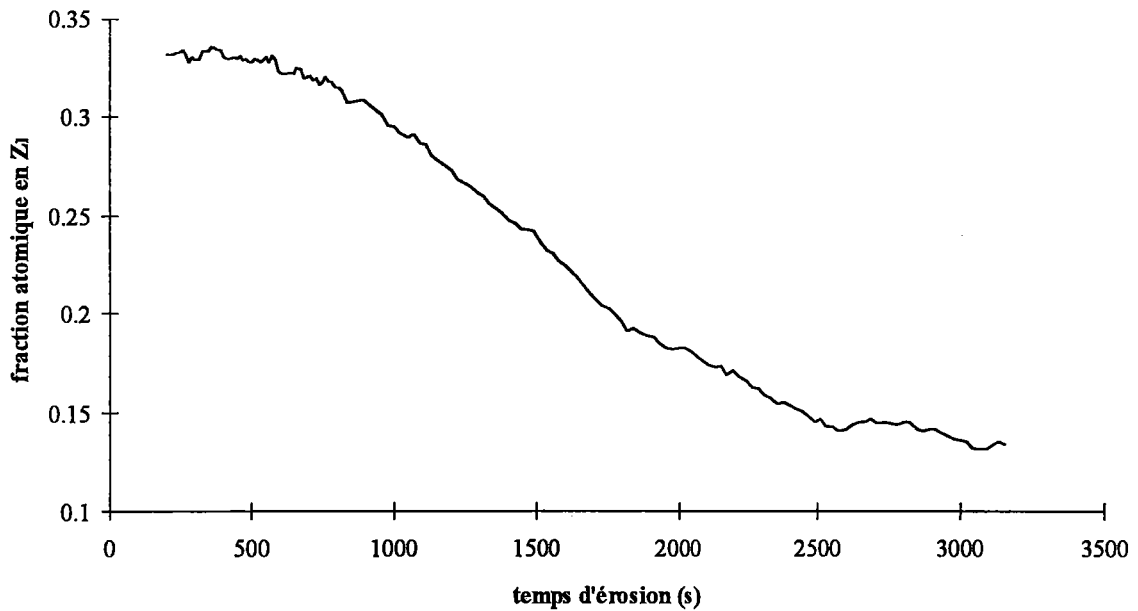


figure IV-17 : profil de concentration obtenu par STIMS

On remarque que le profil de concentration obtenu par STIMS ne présente pas de variation brutale de la concentration.

Si on applique ce critère aux profils de concentration calculés à partir des raies de diffraction des rayons X, nous pouvons éliminer le profil de concentration calculé avec les paramètres $f=0.9$ et $\beta=0.45^\circ$.

Si on compare les quatre autres profils de concentration calculés (figure IV-18), on remarque qu'ils sont quasiment identiques.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

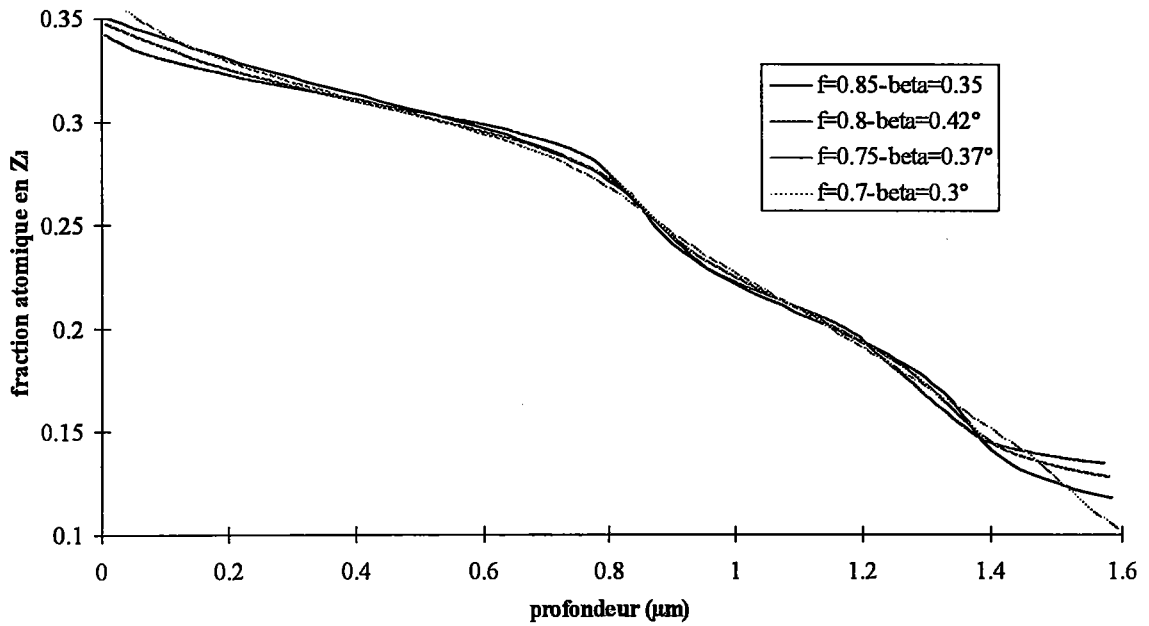


figure IV-18 : profils de concentration calculés à partir des raies de diffraction X

Pour comparer le profil de concentration mesuré par STIMS et calculé à partir des raies de diffraction X, nous avons considéré que la fin de la couche correspondait à 2700 s de temps d'érosion. Nous superposons, sur un même graphe, le profil de concentration mesuré par STIMS et un des profils de concentration calculé à partir des raies de diffraction X (figure IV-19).

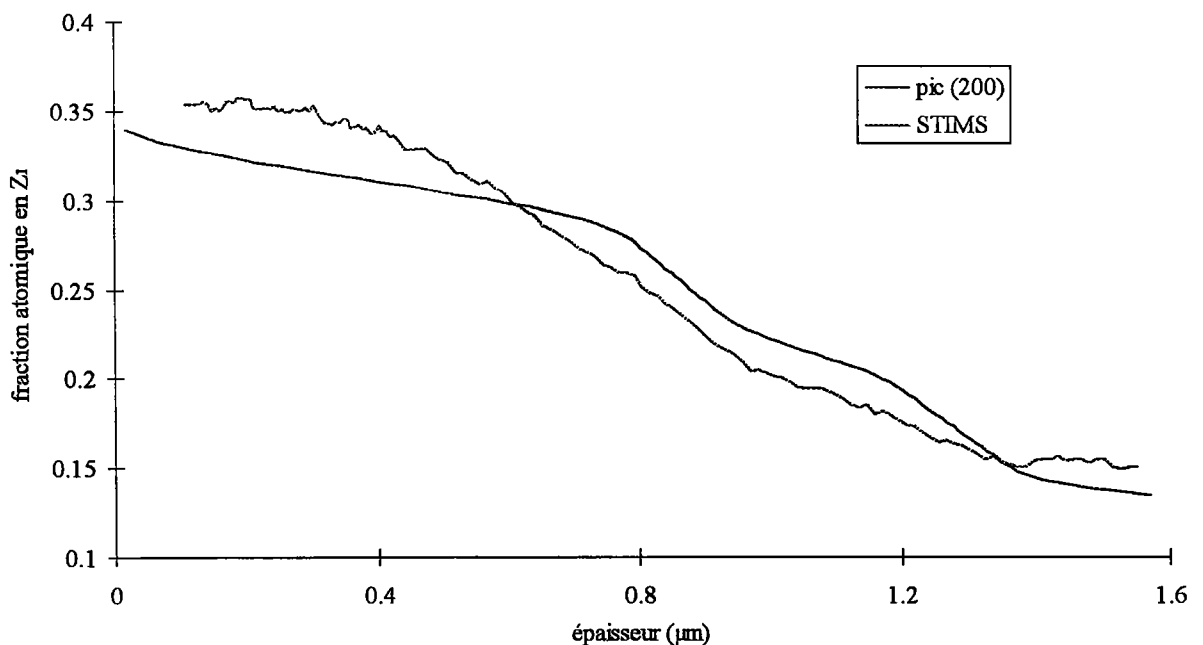


figure IV-19 : comparaison du profil de concentration mesuré par STIMS avec un profil de concentration calculé à partir de la raie de diffraction (200) du laiton α - $f=0.75$ - $\beta = 0.37^\circ$

On constate que les résultats obtenus sont très proches. Il existe donc plusieurs fonctions permettant d'obtenir des profils de concentration "physiquement" acceptables. Pour confirmer ceci, nous allons aussi comparer le profil de concentration mesuré et le profil de concentration calculé pour un autre échantillon.

Echantillon 2 - échantillon PD600-260 :

Nous calculons le profil de concentration de cet échantillon en utilisant un critère de variation lente de la composition, puis, nous comparons ce profil de concentration avec celui mesuré par STIMS.

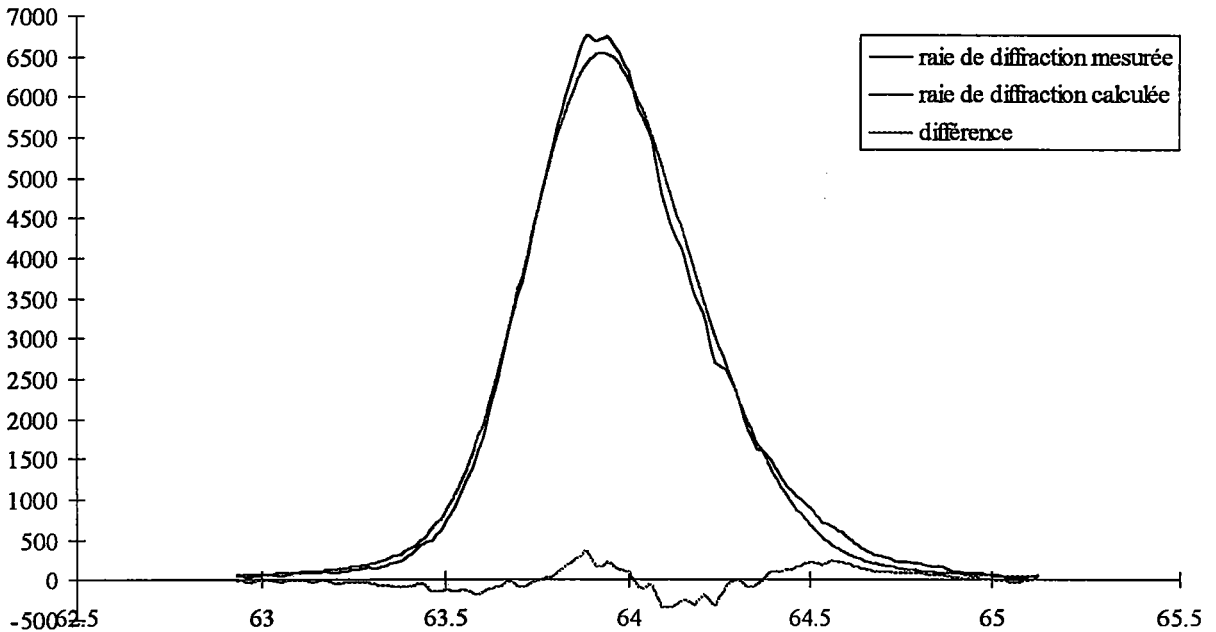


figure IV-19 : raie de diffraction mesurée, calculée et différence entre les deux - $f = 0.85$, $\beta = 0.47^\circ$

Les résultats obtenus sont :

- écart type : $S=136.73$,
- indice de qualité de lissage : 0.0024 ,
- % erreur : 0.1% .

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

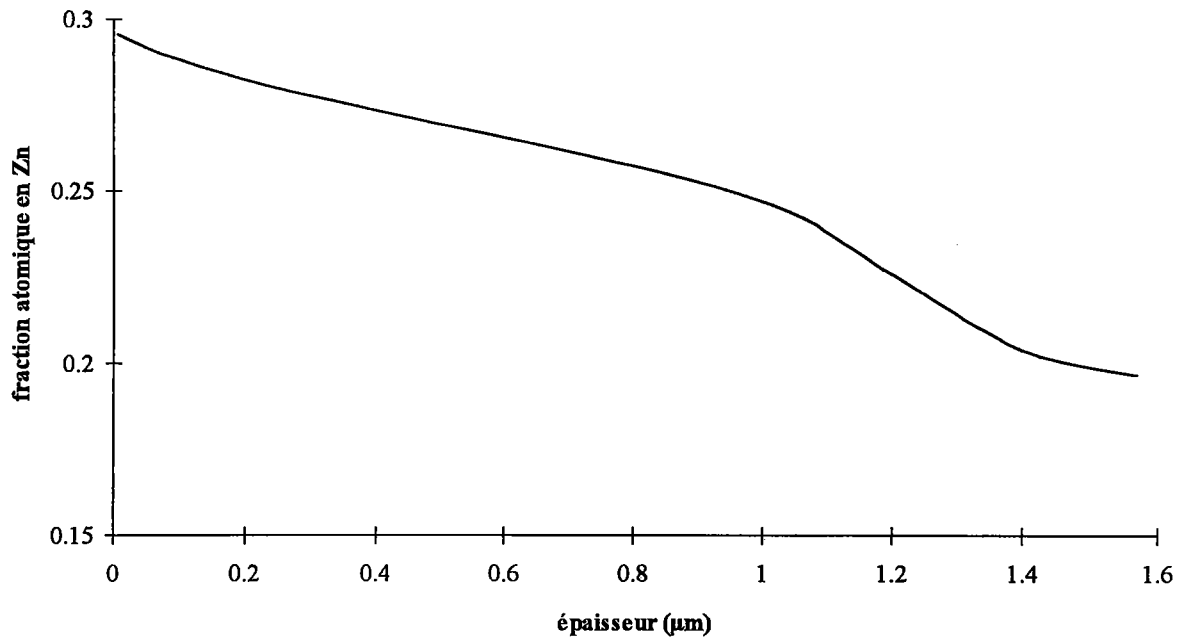


figure IV-20 : profil de concentration calculé

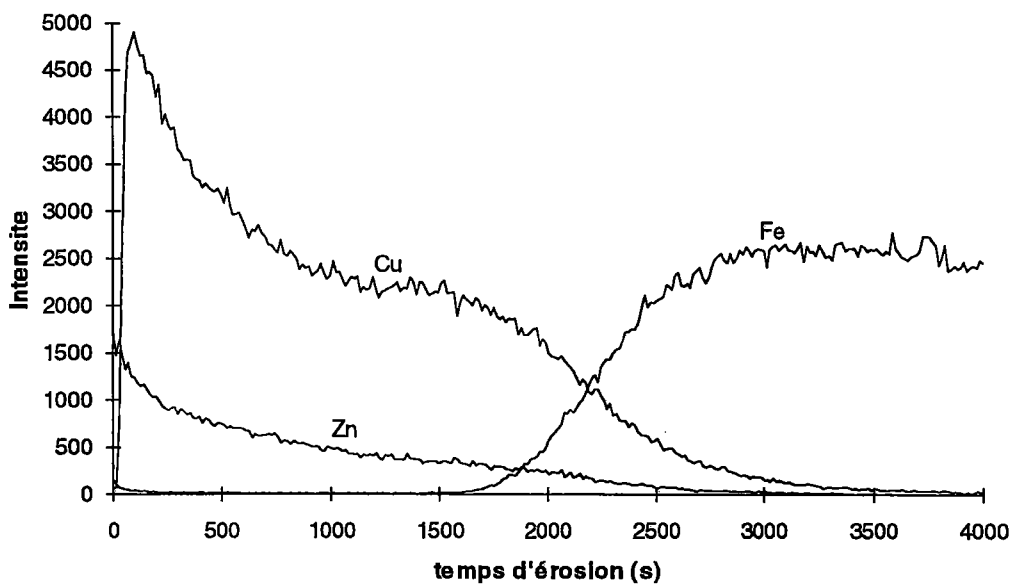


figure IV-21 : courbe STIMS

Cet échantillon provenant de la même série que l'échantillon précédent, il est tout aussi délicat de définir l'interface couche/substrat.

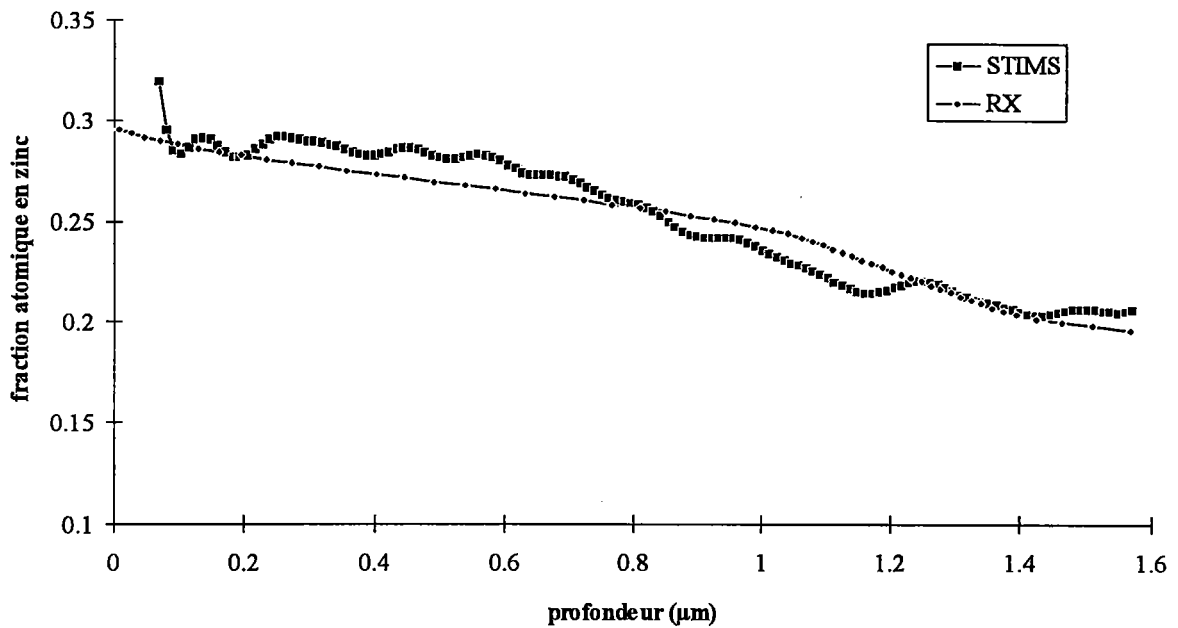


figure IV-22 : comparaison des profils de concentration calculé et mesuré

On obtient, pour cet échantillon, une meilleure concordance que pour l'échantillon précédent.

La bonne coïncidence des profils de concentration mesurés et calculés va nous permettre de déterminer l'homogénéité de composition du laiton α grâce à l'analyse des raies de diffraction.

2 - 3 - 2 - 2 - Influence du profil de concentration initial :

Nous avons calculé le profil de concentration sur l'échantillon PD600-160 en utilisant la même fonction de Voigt ($f = 0.75 - \beta = 0.37^\circ$) mais avec quatre profils de concentration initiaux différents (figure IV-23).

Le premier profil de concentration utilisé est une droite qui décroît de la concentration maximale à la concentration minimale sur l'épaisseur de la couche. Les trois autres sont des profils constants dans l'épaisseur de la couche mais situés à des valeurs de concentration différentes.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

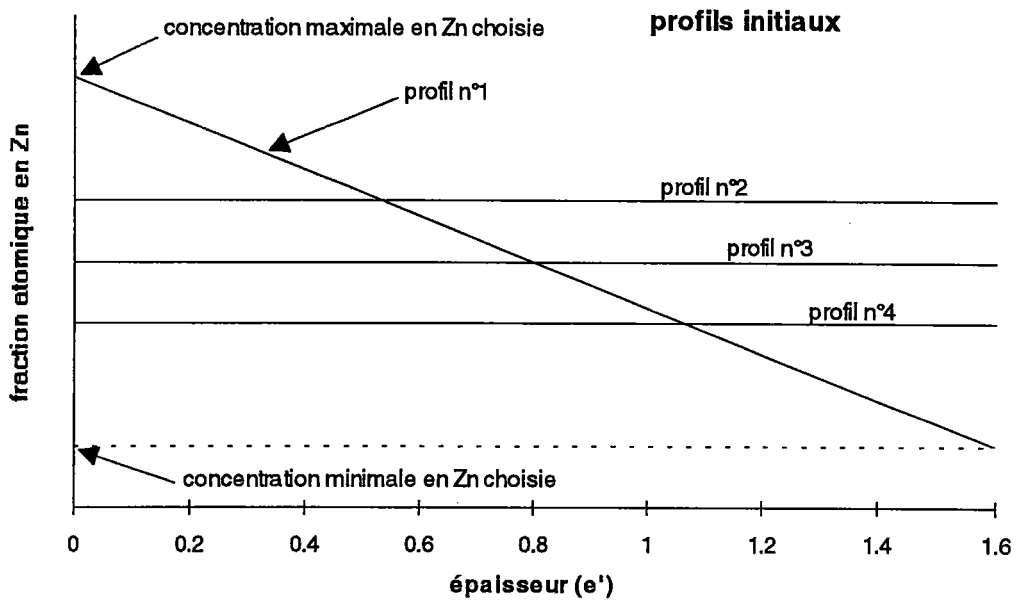


figure IV-23 : profils initiaux utilisés

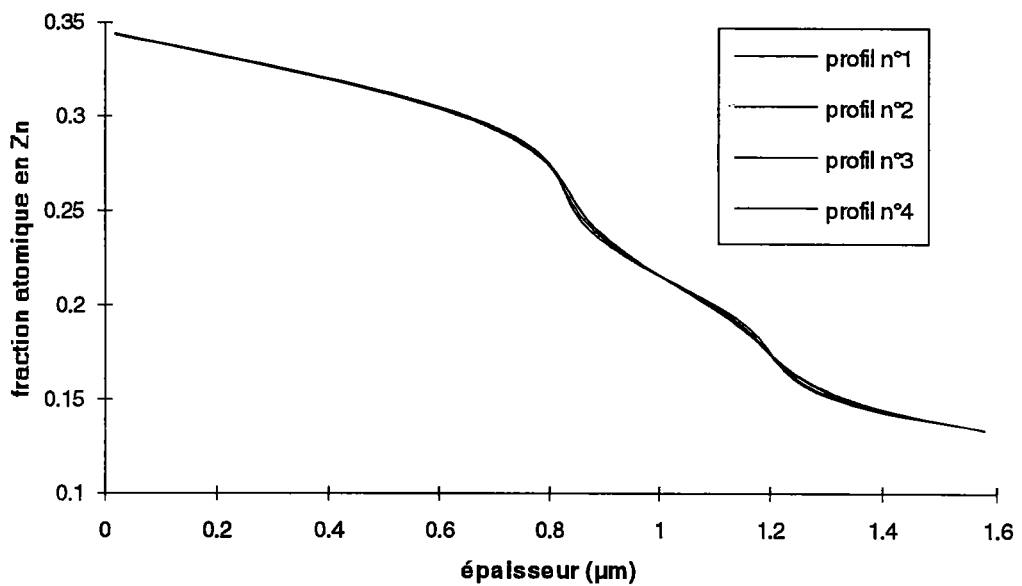


figure IV-24 : profils de concentration obtenus

On constate que les profils de concentration obtenus sont identiques.

Ceci montre que le profil initial a peu d'influence sur la solution obtenue.

2 - 3 - 2 - 3 - Prise en compte du doublet $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$:

La fonction $F(\theta, \theta_i)$ est calculée de la manière suivante⁽¹⁰⁾ :

$$F(\theta, \theta_i) = F_{K_{\alpha 1}}(\theta, \theta_i) + R F_{K_{\alpha 2}}(\theta, \theta_i)$$

Le rapport R est obtenu en effectuant le diffractogramme aux grands angles d'un échantillon de fer recuit sous vide. La mesure des intensités des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ nous donne la valeur du rapport R . Les valeurs obtenues varient entre 0.2 et 0.6 suivant les réglages effectués sur le monochromateur. Nous effectuons une mesure de ce rapport avant chaque série de diffractogrammes.

Les raies de diffraction issues de $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ sont calculées avec les mêmes valeurs de f et β .

2 - 4 - Correction de la déformation apparente :

Les profils de concentration que nous avons présentés précédemment étaient corrigés de la déformation apparente. En effet, en appliquant la méthode de calcul du profil de concentration, nous nous sommes aperçus que la composition moyenne de la couche que nous obtenions par diffraction X était différente de celle que nous obtenions par fluorescence X (fluorescence X : 25% de zinc, diffraction X : 20% de zinc).

Cet écart important correspond à une différence d'environ 0.3% sur le paramètre de maille. Il peut être dû :

- à des erreurs systématiques de mesures (calibration, erreur de positionnement de l'échantillon, ...),

- à des contraintes internes présentes dans la couche de laiton et provenant du refroidissement à la sortie du four. En effet, les échantillons ont été trempés à l'eau pour stopper la diffusion. Les contraintes internes pourraient provenir de la différence de coefficient de dilatation entre le substrat en acier et la couche de laiton. Effectivement, sur toute la série trempée à l'eau, nous constatons un décalage important en concentration

alors que sur tous les échantillons refroidis à l'air (série PB chapitre 3), nous n'observons pas ce décalage.

Pour obtenir le "bon" profil de concentration, il faut donc corriger du déplacement de la raie de diffraction dû à la déformation apparente ε^a .

Pour cela, on va recalculer la distance interréticulaire des sous couches i sans déformation.

Pour chaque sous couche, on a :

$$\varepsilon^a = \frac{d_{(hkl)_i}^r - d_{(hkl)_i}}{d_{(hkl)_i}^r} \quad \text{donc} \quad d_{(hkl)_i} = (1 - \varepsilon^a) d_{(hkl)_i}^r$$

avec :

- $d_{(hkl)_i}$ est la distance interréticulaire mesurée de la sous couche i ,
- $d_{(hkl)_i}^r$ est la distance interréticulaire de la sous couche i sans déformation :

$$d_{(hkl)_i}^r = d_0 + k(C_{B_i})$$

on obtient :

$$d_{(hkl)_i} = (1 - \varepsilon^a) [d_0 + k(C_{B_i})]$$

où :

- d_0 est une constante connue,
- k est une constante connue,
- C_{B_i} est la fraction volumique de l'élément B dans la sous couche i ,
- ε^a la déformation apparente de la distance interréticulaire $d_{(hkl)_i}$.

On suppose que la déformation apparente ε^a est la même dans toutes les sous couches.

On calcule la valeur moyenne des $d_{(hkl)_i}$ par :

$$\langle d_{(hkl)_i} \rangle = \frac{\sum_i v_i d_i}{\sum_i v_i} = (1 - \epsilon^a) \left(d_0 + k \frac{\sum_i v_i C_{B_i}}{\sum_i v_i} \right)$$

avec v_i volume de la sous couche i ($v_i = Se_i$),

or :

$$\frac{\sum_i v_i C_{B_i}}{\sum_i v_i} = \frac{\sum_i e_i C_{B_i}}{\sum_i e_i} = \langle C_B \rangle = \text{concentration globale de la couche}$$

donc :

$$\langle d_{(hkl)_i} \rangle = \frac{\sum_i e_i d_i}{\sum_i e_i} = (1 - \epsilon^a) (d_0 + k \langle C_B \rangle)$$

Donc, à partir des distances interréticulaires $d_{(hkl)_i}$ et des épaisseurs e_i obtenues après calcul du profil de concentration et de la mesure de la composition globale par fluorescence X, on est capable de déterminer ϵ^a . Connaissant ϵ^a , on peut corriger le profil de concentration en utilisant les distances interréticulaires des sous couches sans déformations.

A titre d'exemple, la figure IV-25 montre, pour un échantillon, un profil de concentration corrigé et non corrigé des effets des déformations apparentes.

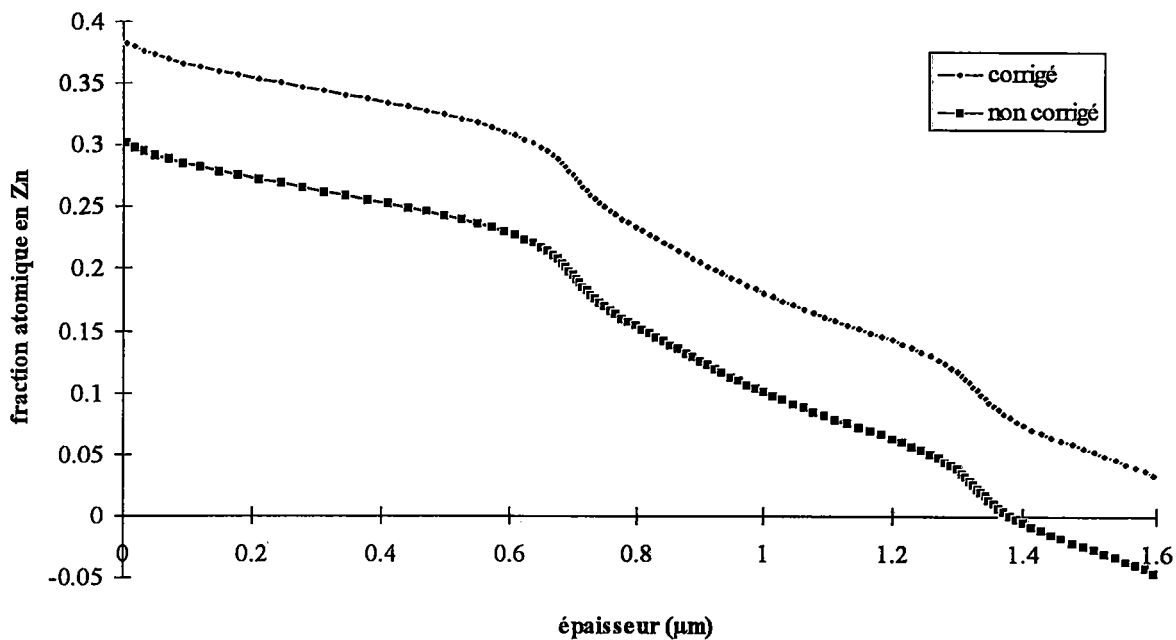


figure IV-25 : influence des déformations apparentes sur le profil de concentration échantillon PD600-140

2 - 5 - Application au laiton α :

Nous avons appliqué cette méthode de détermination du profil de concentration et de correction de la déformation apparente à des couches de laiton de composition globale 25% de zinc prélevées à différents temps de thermodiffusion.

On rappelle que le paramètre de maille du laiton α varie linéairement en fonction de la composition :

$$a_{\alpha}(\text{Å}) = 3.615 + 0.2268x_{\text{Zn}} \text{ avec } x_{\text{Zn}} = \text{fraction atomique en zinc}^{(12)}.$$

Le domaine de composition du laiton alpha s'étend de 0 à 39% de zinc (diagramme d'équilibre chapitre 1 § 2 - 1 - 4) à la température de diffusion que nous avons choisie (600°C).

- Echantillons :

Pour observer les variations de la forme de la raie de diffraction du laiton α, nous avons réalisé une série d'échantillons dont la composition globale (25% Zn) est éloignée de la limite de solubilité du zinc dans le laiton

α . Cette série d'échantillons donne une couche de laiton α d'épaisseur 1.6 μ m. L'épaisseur et la composition globale ont été contrôlées par fluorescence X par la société SODETAL sur des échantillons entièrement diffusés.

Nous avons chauffé ces échantillons à 600°C dans un four électrique à moufle avec des temps allant de 1 mn à 6 mn 20 s par pas de 20 s. A la sortie du four, nous avons refroidi rapidement les échantillons (trempe à l'eau).

Les diffractogrammes ont été effectués en utilisant la radiation $K\alpha$ du fer et avec l'échantillon en position fixe ($\psi, \varphi = 0$), $\theta_{inc} = 31.5^\circ$.

L'analyse de phases donne les résultats suivants (tableau IV-2) :

échantillon	phases cristallographiques
PD600-60	laiton α, β, γ et ϵ
PD600-80	laiton α, β et γ
PD600-100	laiton α et laiton β (40%)
PD600-120	laiton α et laiton β (20%)
PD600-140 à PD600-380	laiton α

tableau IV-2 : phases présentes dans la couche de laiton

Nous allons calculer le profil de concentration sur les échantillons biphasés ou monophasés dont les temps de chauffage sont compris entre 100 à 380 s.

Calcul du profil de concentration :

Nous calculons le profil de concentration sur la raie (200) du laiton α .

Nous présentons les diffractogrammes mesurés et calculés pour quelques échantillons (figure IV-26). On observe bien la variation de la forme de la raie de diffraction en fonction du temps de thermodiffusion.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

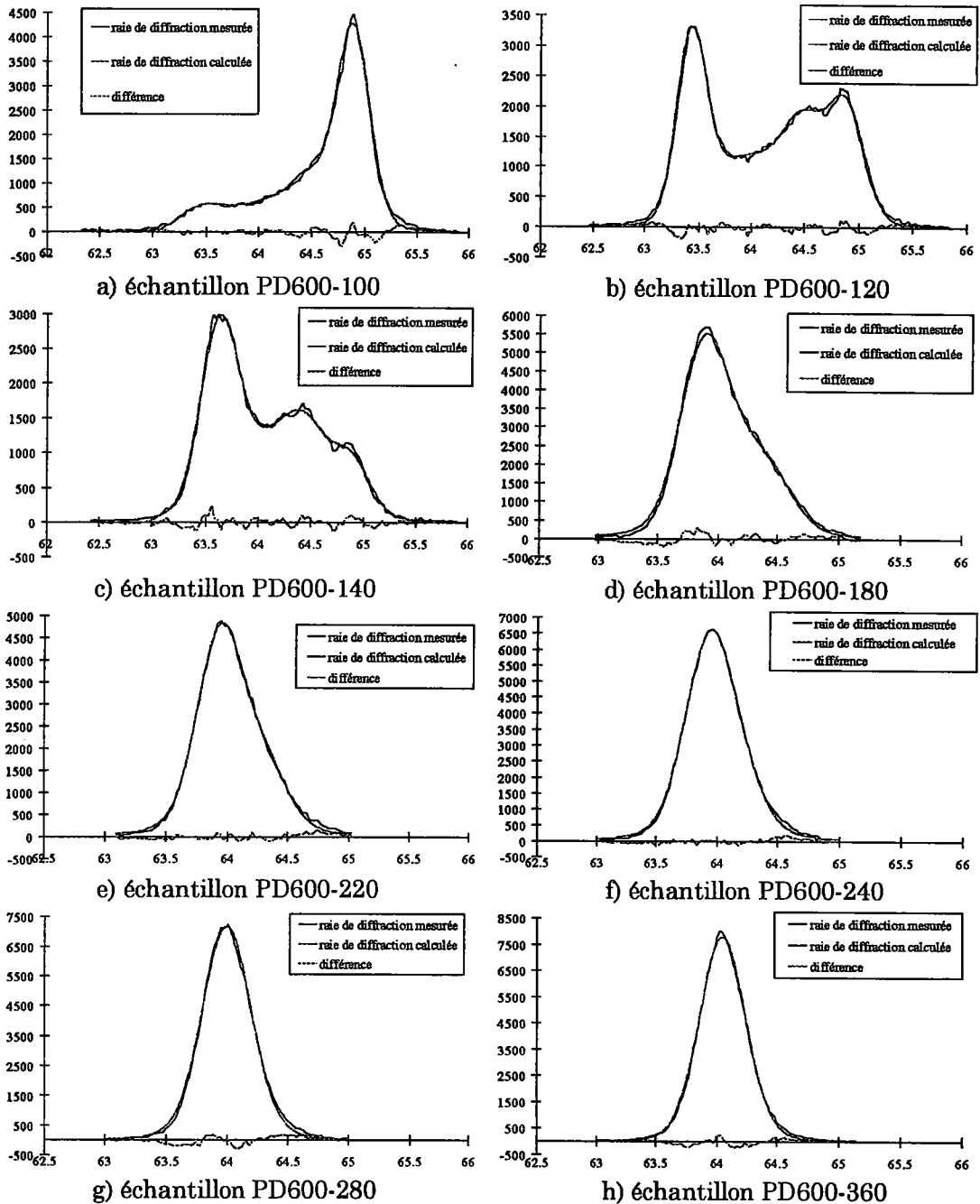


figure IV-26 : raie de diffraction mesurée, calculée et différence entre les deux

Les profils de concentration calculés à partir de ces raies de diffraction et corrigés des effets des déformations apparentes sont présentés figure IV-27.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

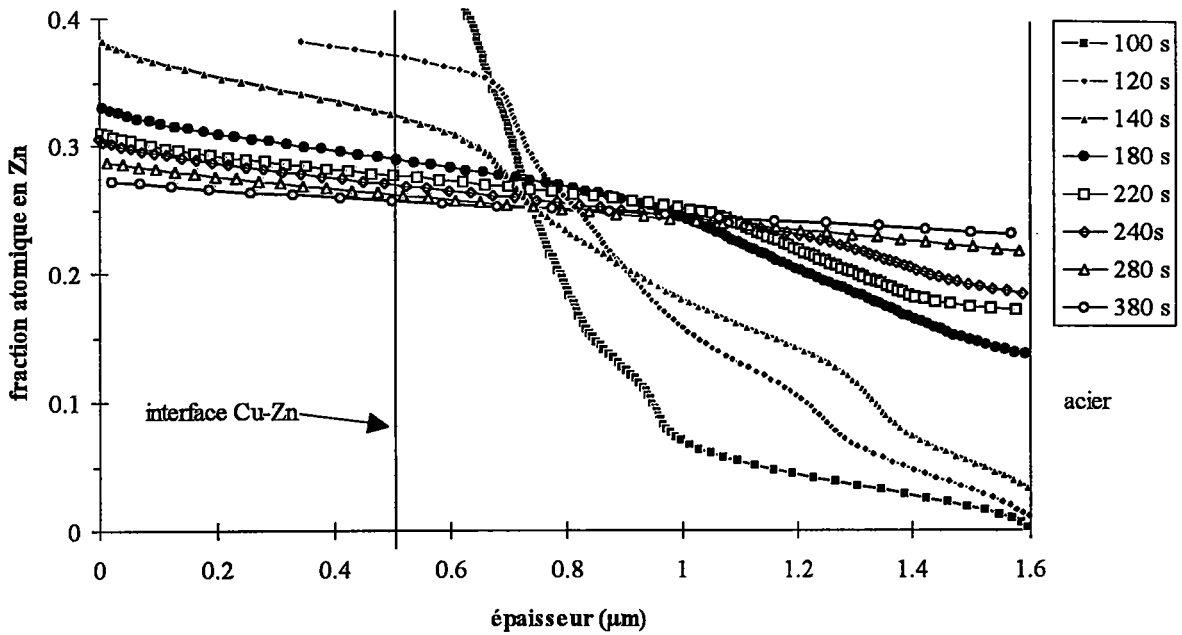


figure IV-27 : profils de concentration obtenus à partir de l'analyse des raies de diffraction

Avant thermodiffusion, l'interface cuivre-zinc est située à 0.49μm de la surface.

Pour l'échantillon PD600-100, l'interface α - β' est située à une profondeur de 0.6μm, en avant de l'interface cuivre-zinc. L'allure du profil de concentration ressemble aux profils de concentration rencontrés dans le cas d'un mur plan semi-infini pour lequel la concentration extérieure est maintenue constante (ex : cémentation). Le zinc a tout juste atteint l'interface cuivre-acier et le laiton β' peut être considéré comme le milieu extérieur.

Pour l'échantillon PD600-120, la proportion de laiton β' a fortement diminué. L'interface α - β' est située à 0.3μm : elle a rebroussé chemin vers la surface. Ce changement de sens de déplacement de l'interface entraîne un point d'inflexion, situé approximativement à 0.75μm de la surface, sur la courbe de concentration. Ce point d'inflexion pourrait être la limite atteinte par l'interface α - β' au cours de la diffusion.

Pour l'échantillon PD600-140, le laiton β' vient juste de disparaître, la concentration en surface du laiton α est très proche de la limite de solubilité du zinc dans le laiton α (39% Zn).

Pour tous les autres échantillons, les profils correspondent à l'homogénéisation de la phase α .

Ces profils de concentration calculés nous permettent de quantifier l'avancement de la diffusion.

Fonctions utilisées pour le calcul des profils de concentration :

Pour calculer les profils de concentration sur ces raies, nous avons utilisé des fonctions de Voigt. Nous indiquons dans le tableau IV-3 les paramètres des fonctions utilisés ainsi que les valeurs des indices de qualité de lissage.

temps de diffusion	f	β	S	Rp	% erreur
100	0.87	0.3°	65.68	0.0024	0.075%
120	0.87	0.32°	55.12	0.0015	0.056%
140	0.85	0.39°	48.19	0.0015	0.006%
160	0.8	0.42°	77.91	0.0012	0.016%
180	0.83	0.45°	103.01	0.0015	0.026%
200	0.85	0.46°	64.16	0.0006	0.0005%
220	0.84	0.46°	55.63	0.0006	0.006%
240	0.84	0.46°	66.18	0.0005	0.028%
260	0.85	0.47°	136.73	0.0024	0.099%
280	0.88	0.47°	111.89	0.0013	0.058%
300	0.88	0.48°	113.38	0.0014	0.05%
320	0.88	0.48°	132.49	0.0022	0.03%
340	0.9	0.43°	138.47	0.002	0.002%
360	0.89	0.43°	90.75	0.0008	0.061%
380	0.9	0.43°	130.88	0.0018	0.026%

tableau IV-3 : paramètres des fonctions utilisées pour le calcul des profils de concentration et indices de qualité de lissage

4- Conclusions :

Cette méthode de détermination des profils de concentration permet d'avoir rapidement des renseignements sur l'homogénéité de la couche de laiton en utilisant le même appareil que celui utilisé pour l'analyse quantitative de phase.

Les profils de concentration calculés à partir des raies de diffraction sont comparables à ceux obtenus par des méthodes physiques d'abrasion telles que le STIMS ou la SDL.

Cette méthode de calcul est rapide et peut être effectuée sur un ordinateur de type PC.

Elle ne nécessite pas un grand nombre de corrections préalables de la raie de diffraction X car elle permet de prendre en compte certains effets gênants tels que la présence du doublet $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, et l'élargissement instrumental.

Pour des couches plus minces, nous pourrions également mesurer le profil de concentration existant en utilisant la faible incidence.

De plus, il est possible de déceler simultanément la présence de contraintes internes dans la couche que nous évaluerons dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques :

- 1 D.R. Tenney, J.A. Carpenter and C.R. Houska, J. Appl. Phys. **41**, 4485 (1970)
- 2 J.A. Carpenter, D.R. Tenney and C.R. Houska, J. Appl. Phys. **42**, 4305 (1971)
- 3 J. Unnam, J.A. Carpenter and C.R. Houska, J. Appl. Phys. **44**, 1957 (1973)
- 4 J. Unnam and C.R. Houska, J. Appl. Phys. **47**, 4336 (1976)
- 5 E.J. Mittemeijer and R. Delhez, Proceedings of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction held at NBS, Gaithersburg, MD June 11-15 1979, National Bureau of Standards Special Publication 567, 271 (1980)
- 6 R. Delhez and E.J. Mittemeijer, J. Appl. Phys. **49**, 4770 (1978)
- 7 M. Murakami, D. de Fontaine and J. Fodor, J. Appl. Phys. **47**, 2850 (1976)
- 8 M. Murakami and D. de Fontaine, J. Appl. Phys. **47**, 2857 (1976)
- 9 D. Ruer - Thèse de doctorat es-sciences physiques - Université de Metz (1976)
- 10 A. Tidu, Thèse de doctorat de l'université de Metz, (1990)
- 11 E. Darque Ceretti - Thèse de doctorat es-sciences physiques - Université de Besançon (1986)
- 12 B. Chalmers - PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE - Oxford : Pergamon Press (1963)

Chapitre 5 - Evaluation des contraintes internes dans les couches

1 - Introduction :

Lors du calcul des profils de concentration, nous avons remarqué un décalage entre la valeur de la composition globale calculée à partir du profil de concentration et celle mesurée par fluorescence X.

Une partie de la déformation apparente provient des déformations internes d'origine thermique dans la couche. En effet, les échantillons sont trempés après chauffage. Cette trempée devait être rapide afin que la diffusion ne se poursuive pas pendant le refroidissement. Rappelons que dans le procédé industriel les fils, juste après la thermodiffusion, sont trempés dans des bains de phosphatation à 70°C. Ce problème, rencontré sur nos plaques, peut se retrouver dans le cas des fils en cours de fabrication.

Les contraintes internes d'origine thermique peuvent avoir une influence lors du tréfilage et lors du vieillissement de l'interface laiton-caoutchouc. Il est donc utile de pouvoir les mesurer.

Dans l'évaluation des contraintes internes dans le cas des plaques, on rencontre deux difficultés majeures :

- le faible volume diffractant de la couche qui diminue l'intensité des raies de diffraction,

- la présence d'un gradient de composition qui modifie la forme et la position des raies de diffraction.

Dans le cas des fils laitonnés, outre ces difficultés, la géométrie cylindrique du fil nécessite des corrections supplémentaires très difficiles à mener⁽¹⁾.

Nous ne développons les techniques et les méthodes nécessaires à la résolution de ces problèmes que dans le cas des plaques.

2 - Evaluation des contraintes internes :

Le principe de l'évaluation des contraintes internes par diffraction des rayons X a été abondamment discuté dans la littérature. On en rappelle le principe.

2 - 1 - Principe :

Si un matériau mis en charge est continu et sans défauts, les déformations vérifient les équations de compatibilité et les contraintes doivent compenser les forces et moments extérieurs et respecter les lois d'équilibre. Cependant, les matériaux ne sont jamais parfaitement continus et présentent des hétérogénéités de déformations à différentes échelles. Certaines de ces déformations ne vérifient pas les équations de compatibilité et sont compensées par des déformations élastiques qui subsistent même en l'absence de sollicitations extérieures. Ces déformations élastiques sont reliées à des contraintes appelées contraintes résiduelles.

Les contraintes résiduelles sont des contraintes multiaxiales statiques qui existent dans un système non soumis à des forces et moments extérieurs et qui se trouve en équilibre mécanique. Les contraintes résiduelles sont d'origines thermiques, métallurgiques ou mécanique.

Comme le montre Maeder, on distingue trois ordres de contrainte de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique⁽²⁾ :

- Contraintes résiduelles du troisième ordre : la déformation à l'échelle d'un cristallite n'est pas homogène. Ces contraintes sont principalement dues à des défauts de réseaux (lacunes, dislocations, ...). Toutes les sources de discontinuité de déformation créent des champs de contraintes localement très variables.

- Contraintes résiduelles du second ordre : la déformation est ici considérée sur plusieurs grains du matériau. Ces contraintes représentent la moyenne des contraintes du troisième ordre. Elles sont dues aux

désorientations entre grains, au caractère anisotrope de la déformation plastique des cristallites.

- Contraintes résiduelles du premier ordre : ces contraintes représentent la moyenne des contraintes du second ordre à l'échelle du polycristal.

L'état de contraintes résiduelles résulte de la superposition de ces trois ordres de contraintes.

Cette décomposition a pour intérêt de montrer que toute hétérogénéité de déformation introduite à toute échelle de la structure entraîne l'existence de contraintes internes résiduelles.

On divise habituellement les échelles des contraintes suivant deux niveaux :

- les macro-contraintes : contraintes d'ordre 1,
- les micro-contraintes : contraintes d'ordre 2 et 3.

Les macro-contraintes s'obtiennent en mesurant le déplacement de la raie de diffraction correspondant à une distance interréticulaire différente de celle du matériau détentionné libre de toute contrainte.

La distance interréticulaire d_{hkl} entre deux plans cristallins est utilisée comme jauge de déformation. En effet, suivant la loi de Bragg :

$2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda$, on obtient par différenciation :

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = -\cotan\theta_{hkl} \cdot \Delta\theta_{hkl} \quad (V-1)$$

La variation de distance interréticulaire est donc mesurée par la variation angulaire de la position du pic de diffraction. Cette variation sera d'autant plus grande que θ sera grand.

Pour un matériau sans contraintes, la valeur de d_{hkl} est indépendante de l'orientation des plans (hkl) par rapport à la surface.

Si le matériau est soumis à une contrainte, les lois de la mécanique des milieux continus nous permettent alors d'exprimer les déformations $\varepsilon_{\varphi,\psi}$, c'est à dire ε suivant la direction L_3 définie par les angles φ et ψ (figure V-1) en fonction des contraintes σ_{ij} selon la relation :

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \left[\frac{1}{2} S_2 n_i n_j + S_1 \delta_{ij} \right] \sigma_{ij} \quad (V-2)$$

Dans cette relation, n_i représente les composantes de la direction L_3 dans le repère P et δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

L'équation V-2 peut s'écrire sous la forme condensée :

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = F_J \sigma_J \quad (V-3)$$

où les termes σ_J et F_J s'expriment, du fait de la symétrie du tenseur σ_{ij} , selon les relations :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad \text{et} \quad (2 - \delta_{ij}) F_{ij} = F_j$$

Dans le cas d'un état de contrainte biaxial et en tenant compte des contraintes principales σ_1 , σ_2 et σ_3 , et en considérant d'autre part que la contrainte σ_3 est nulle à la surface, nous avons :

$$\varepsilon_{\varphi,\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sin^2 \psi \left\{ \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi \right\} - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (V-4)$$

On note : $\sigma_\varphi = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi$ (V-5)

on a d'autre part : $\frac{1}{2} S_2 = \frac{1+\nu}{E}$ et $S_1 = -\frac{\nu}{E}$

La relation V-4, linéaire en $\sin^2 \psi$ est appelée loi des $\sin^2 \psi$.

En diffraction des rayons X, seuls les plans (hkl) vérifiant la loi de Bragg participent à la diffraction. La déformation est donc mesurée dans une direction particulière appelée *direction de mesure* correspondant à la direction normale aux plans diffractants.

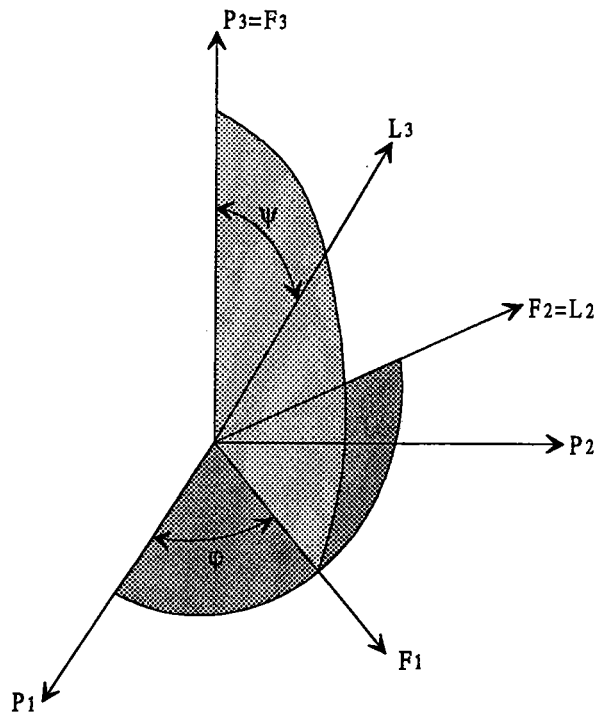


figure V-1 : systèmes de coordonnées

On remplace les constantes élastiques macroscopiques par les constantes élastiques radiocristallographiques dans l'équation V-4. Les constantes $(S_2/2)_{hkl}$ et $(S_1)_{hkl}$ sont déterminées expérimentalement ou calculées à partir des constantes du monocristal.

Pratiquement, deux méthodes de mesure des déformations internes permettent de faire varier l'angle ψ et d'appliquer la loi des $\sin^2\psi$:

- la méthode ω qui est basée sur un goniomètre $(\theta, 2\theta)$,
- la méthode ψ qui est basée sur un goniomètre permettant une rotation ψ dont l'axe est situé dans le plan d'incidence.

2 - 2 - La méthode ω - ψ :

Le faible volume diffractant de nos échantillons rend nécessaire la modification de la méthode utilisée dans le cas d'un échantillon massif. En effet, dans le cas des couches minces, une augmentation du volume

diffractant de la couche est nécessaire pour pouvoir observer les raies de diffraction avec suffisamment de précision.

Il existe une technique de mesure des contraintes internes dans le cas des couches minces. Cette technique consiste à réaliser les mesures en incidence rasante⁽³⁻⁶⁾ en mesurant la position angulaire de raies issues de plusieurs plans de diffraction. Mais elle utilise un angle d'incidence très faibles (angle d'incidence < 5°). Nous ne pouvons donc pas l'utiliser, car le goniomètre du laboratoire ne permet pas d'atteindre des angles d'incidence aussi faible.

C'est pourquoi nous développons une nouvelle technique de mesure des déformations internes : la méthode ω - ψ . Cette méthode utilise les deux angles ω et ψ évoqués au paragraphe précédent.

Dans l'évaluation des déformations internes par diffraction de rayons X, la mesure s'effectue, dans le cas d'un goniomètre ψ , selon la condition géométrique de Bragg-Brentano.

Dans la méthode que nous proposons, l'angle d'incidence n'est plus égal à l'angle de Bragg. Il existe donc un angle ω défini par $\omega = \theta_{inc} - \theta$. Pour cette configuration géométrique, les angles (ψ, ϕ) du goniomètre ne sont pas ceux de la normale (ψ^*, ϕ^*) au plan mesuré (figure V-2). Comme l'indique la figure V-2, les angles (ψ^*, ϕ^*) déterminent une nouvelle direction de mesure pour le plan (hkl).

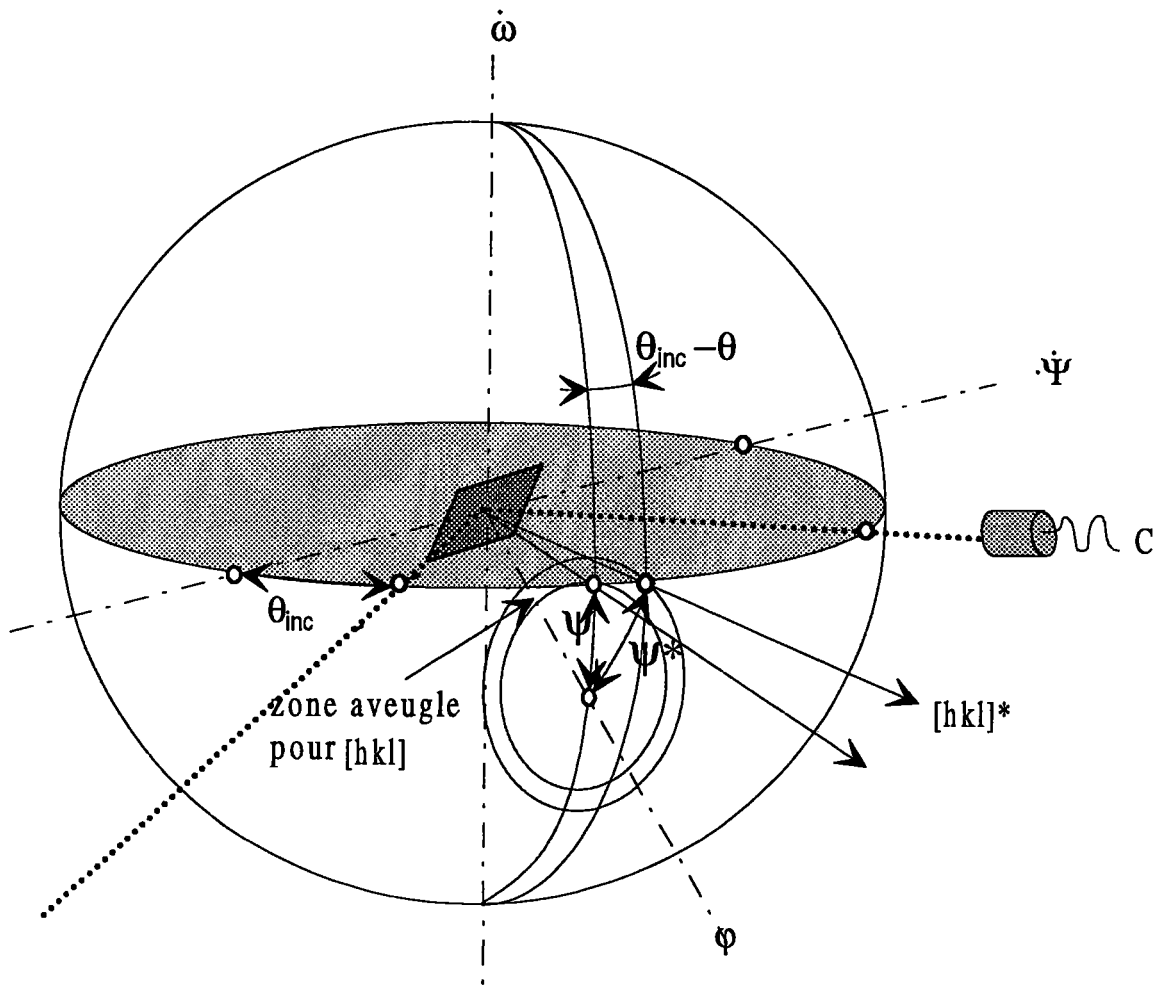


figure V-2 : variation de la direction de mesure ^(8, 9)

Cette méthode peut, bien entendu, être appliquée en utilisant les mesures de décalages de raies pour plusieurs plans de diffraction⁽⁷⁾.

Les angles (ψ^*, φ^*) s'expriment en fonction des angles (ψ, φ) du goniomètre et de la différence entre l'angle d'incidence et l'angle de Bragg du plan considéré.

On a ^(8, 9) :

$$\cos \psi^* = \cos \psi \cos(\theta_{inc} - \theta) \quad (V - 6)$$

$$\varphi^* = \varphi + \Delta\varphi \quad \text{avec} \quad \sin \Delta\varphi = \frac{\sin(\theta_{inc} - \theta)}{\sin \psi^*} \quad (V - 7)$$

Le calcul du tenseur des contraintes, à partir de nos mesures, est effectué avec les programmes de calcul de contraintes réalisés par C. Schuman⁽¹⁰⁾.

A partir des mesures de décalage de raies, on constitue un système d'équations surdéterminé qu'il faut résoudre par une méthode de moindres carrés (cf. V-2). Le résultat donne un tenseur des contraintes à six composantes qui satisfait au mieux le système d'équations. Puisque la contrainte σ_{33} est considérée nulle à la surface du matériau, nous utilisons cette condition aux limites du matériau pour calculer la valeur $2\theta_0$.

3 - Application :

D'un point de vue expérimental, un certain nombre de corrections sont à envisager, les unes liées aux erreurs géométriques de positionnement, les autres liées à la nature hétérogène de nos échantillons. On doit non seulement évaluer les erreurs de positionnement, mais aussi maîtriser les variations d'élargissement liées aux rotations ψ, ϕ . En effet un mauvais positionnement de l'échantillon introduit un déplacement fictif de la raie de diffraction. Et, dans le calcul de la raie de diffraction à partir du gradient de composition, la forme de raie utilisée doit tenir compte des variations d'élargissement en fonction des angles ψ, ϕ .

3 - 1 - Les différentes corrections :

3 - 1 - 1 - Correction d'excentricité :

Pour pouvoir effectuer une évaluation précise des contraintes internes, il faut que tous les axes du goniomètre soient parfaitement concourants. Comme il est pratiquement impossible d'avoir les trois axes de rotation (ω, ϕ, ψ) concourants au centre du goniomètre, nous effectuons une correction d'excentricité. Pour cela, on réalise une mesure dans les mêmes conditions expérimentales pour un échantillon témoin sans contrainte^(3, 11). Nous utilisons comme témoin une poudre de cuivre qui a subi un traitement

de restauration (400°C - 10 h sous vide). Nous avons choisi le cuivre car ses raies de diffraction sont très voisines de celles du laiton que nous étudions.

Pour chaque point de mesure, les angles 2θ correspondants au centroïde des raies, sont corrigés de la façon suivante :

$$2\theta_{\psi,\varphi}^c = 2\theta_{\psi,\varphi}^m - (2\theta_{\psi=0,\varphi=0}^r - 2\theta_{\psi,\varphi}^r)$$

où les affixes c, m et r signifie respectivement corrigé, mesuré et référence.

3 - 1 - 2 - Correction de l'effet du gradient de composition :

La présence d'un gradient de composition dans la couche nécessite également des corrections si l'on souhaite évaluer les contraintes internes.

En effet, lors de la mesure, l'épaisseur de chacune des sous couches i dans le plan faisceau incident-compteur va varier avec la déclinaison ψ . Ceci entraîne une variation du volume diffractant et de l'absorption des sous couches, donc une variation de la forme de la raie de diffraction. Cette variation entraîne un déplacement de la position de cette raie.

Pour corriger de cet effet, il faut calculer la forme de la raie de diffraction pour une position ψ,φ . Or dans la matrice [M] (chapitre 4) les fonctions utilisées tiennent compte des élargissements structuraux et instrumentaux en supposant l'élargissement structural invariable. Si l'élargissement instrumental est variable en ψ,φ il nous sera impossible de recalculer la forme de la raie.

Il est nécessaire dans un premier temps de déterminer les variations de l'élargissement instrumental. Pour cela, nous réalisons un échantillon de référence : une poudre de fer restaurée sous vide à une température de 450°C pendant 8h. Le but de ce traitement est d'éliminer tous les défauts de microstructure de l'échantillon.

On rappelle que nous utilisons dans nos calculs une fonction de Voigt. Nous mesurons donc la largeur intégrale β et le facteur de forme f pour des valeurs de la déclinaison ψ allant de 0 à 60° par pas de 5° et pour chaque déclinaison suivant trois directions ϕ : 0, 45 et 90°. Nous obtenons les courbes suivantes :

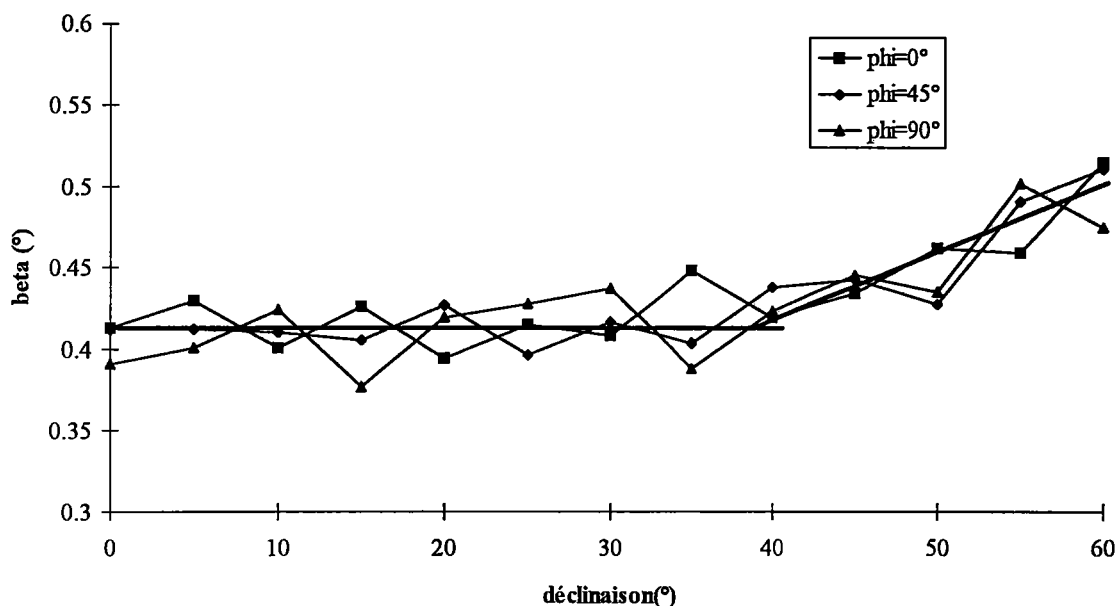


figure V-3 : variation de la largeur intégrale β pour une poudre de fer restaurée en fonction de la déclinaison ψ

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

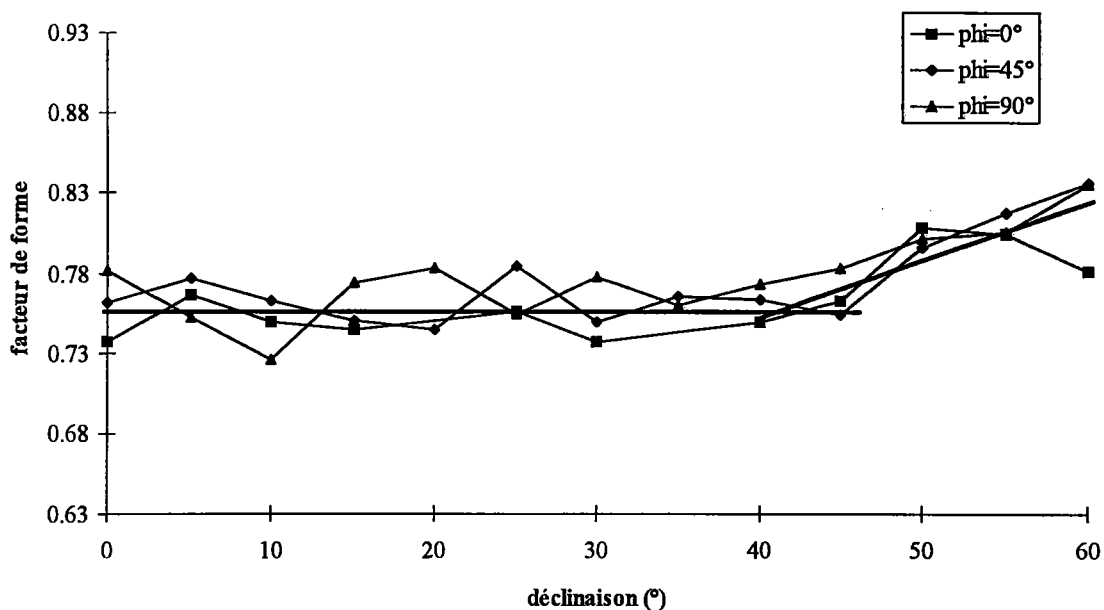


figure V-4 : variation du facteur de forme f pour une poudre de fer restaurée en fonction de la déclinaison ψ

En première approximation, on constate sur ces courbes que la fonction instrumentale varie peu jusqu'à 40° en déclinaison.

Donc, grâce au calcul du profil de concentration à $\psi = 0^\circ$, puisque la fonction instrumentale ne varie pas jusqu'à 40° de déclinaison, nous sommes capables de calculer la raie de diffraction pour les différents angles de déclinaison ψ de mesure.

Nous calculons la variation de la position de la raie de diffraction (311) de l'échantillon PD600-200 dû à l'effet de composition*.

* **N.B.** Nous rappelons que cette correction géométrique est différente de la correction d'excentricité du goniomètre rappelée précédemment.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

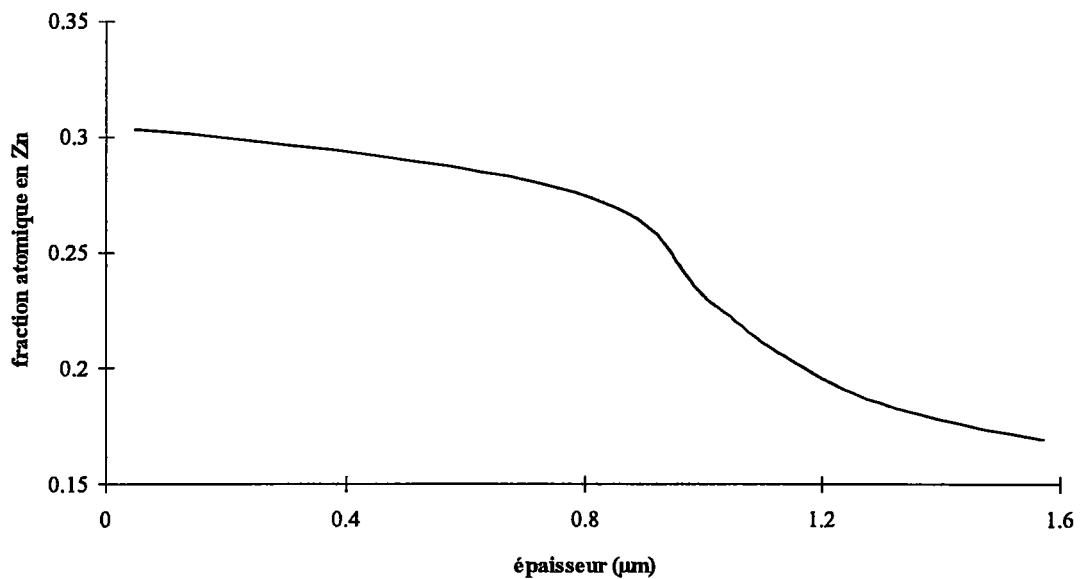


figure V-5 : profil de concentration calculé à partir de la raie de diffraction (311) du laiton α de l'échantillon PD600-200 en utilisant $f=0.9$ et $\beta=1.4^\circ$ à $\psi=0^\circ$

La figure V-6 représente les raies de diffraction (311) calculées, en position géométrique de Bragg-Brentano, à $\psi=0^\circ$ et $\psi=40^\circ$ pour l'échantillon PD600-200. Pour pouvoir comparer ces deux raies entre elles, nous avons normalisé les intensités.

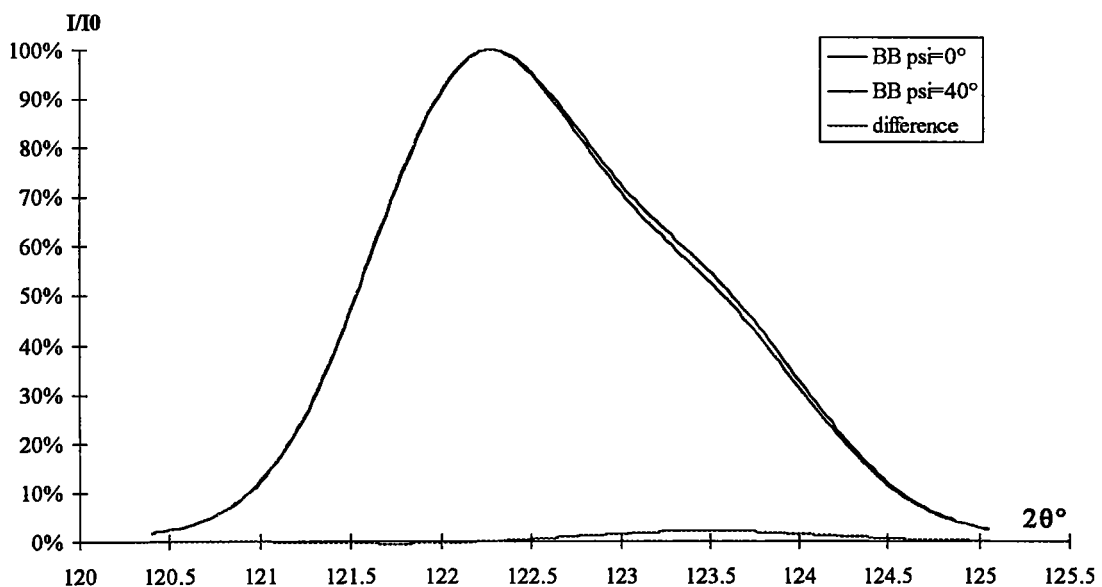


figure V-6 : raies de diffraction (311) calculées à $\psi=0$ et $\psi=40^\circ$ pour l'échantillon PD600-200 en condition géométrique de Bragg-Brentano

La figure V-6 représente la variation de la position du centroïde $\Delta 2\theta$ définie par : $\Delta 2\theta = 2\theta_{\psi=0} - 2\theta_{\psi}$ de la raie de diffraction (311) calculée dans les conditions géométriques de Bragg-Brentano, pour ψ allant de 0° à 40° pour l'échantillon PD600-200.

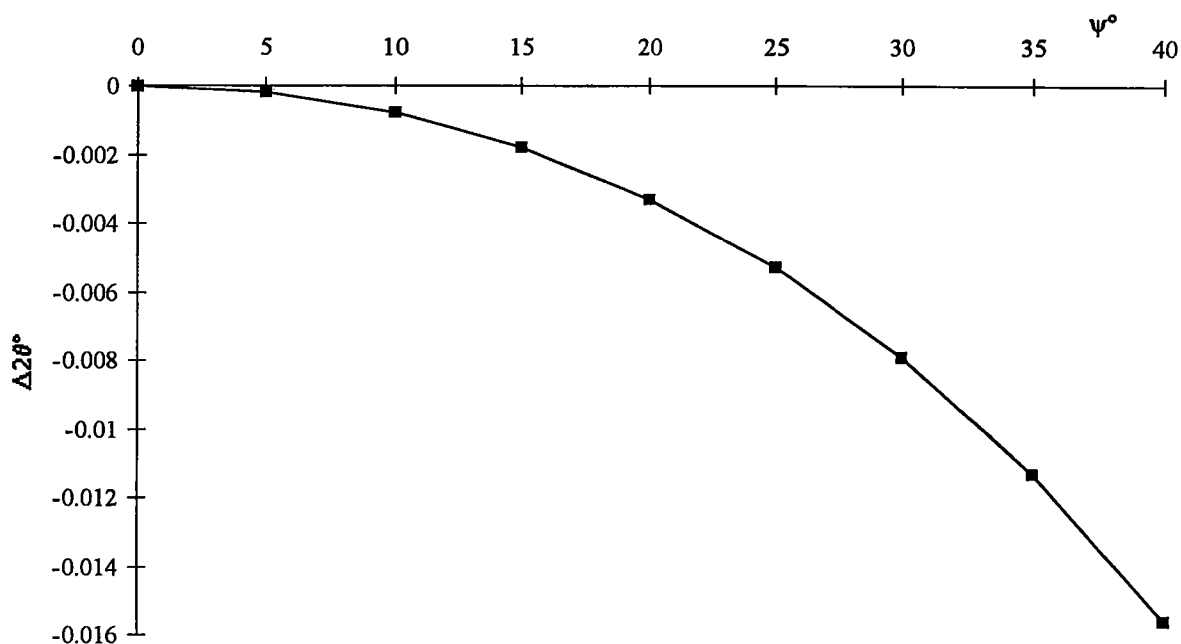


figure V-7 : variation de la position du centroïde de la raie de diffraction calculée en fonction de la déclinaison pour l'échantillon PD600-200 dans les conditions géométriques de Bragg-Brentano

On constate, sur la figure V-7, que la variation de la position du centroïde est très faible (la variation de la position est du même ordre de grandeur que l'erreur d'excentricité) pour notre échantillon en position géométrique de Bragg-Brentano. Ceci est dû au fait que l'épaisseur de notre couche est faible par rapport à la profondeur de pénétration des rayons X et que l'on n'effectue pas de mesure aux grandes déclinaisons.

Quand l'échantillon n'est plus dans la condition géométrique de Bragg-Brentano, nous augmentons le volume diffractant de la couche et l'effet du gradient de composition est plus important (figure V-8). Mais les décalages observés restent très faibles.

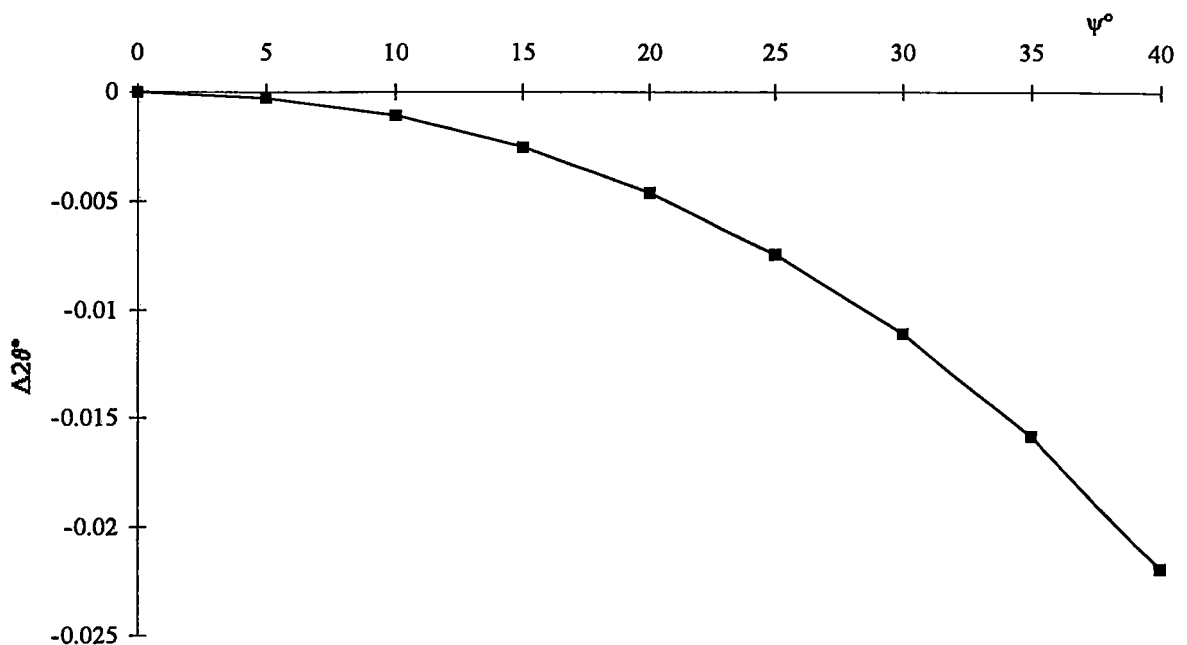


figure V-8 : variation de la position du centroïde de la raie de diffraction calculée en fonction de la déclinaison pour l'échantillon PD600-200 calculée en dehors des conditions géométriques de Bragg-Brentano : $\omega = -34.4^\circ$

3 - 2 - Application au laiton alpha :

3 - 2 - 1 - Evaluation des contraintes :

Nous avons effectué deux mesures sur des échantillons monophasés α à des états de thermodiffusion différents. La première mesure a été réalisée en condition géométrique de Bragg-Brentano sur un échantillon présentant un gradient de composition (échantillon PD600-200). La seconde a été réalisée en dehors des conditions géométriques de Bragg-Brentano sur un échantillon dont la couche de laiton est homogène (échantillon PD600-380).

Les hypothèses de calcul concernent l'homogénéité de la déformation et l'invariance des constantes élastiques dans la couche.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

Les conditions de mesure sont les suivantes :

- échantillon PD600-200 :

- * $\theta=61.5^\circ$,
- * Ψ de 0° à 40° par pas de 5° ,
- * $\varphi=0, 45$ et 90° ,
- * taille des fenêtres : $0.6*0.6$ mm,
- * puissance du générateur : $40\text{kV}*176\text{mA}$,
- * temps de comptage : 900s.

- échantillon PD600-380 :

- * $\theta=48.3^\circ$ ($\omega=-13.2^\circ$),
- * Ψ de 0° à 40° par pas de 5° ,
- * $\varphi=0, 45$ et 90° ,
- * taille des fenêtres : $1*1$ mm,
- * puissance du générateur : $40\text{kV}*176\text{mA}$,
- * temps de comptage : 900s.

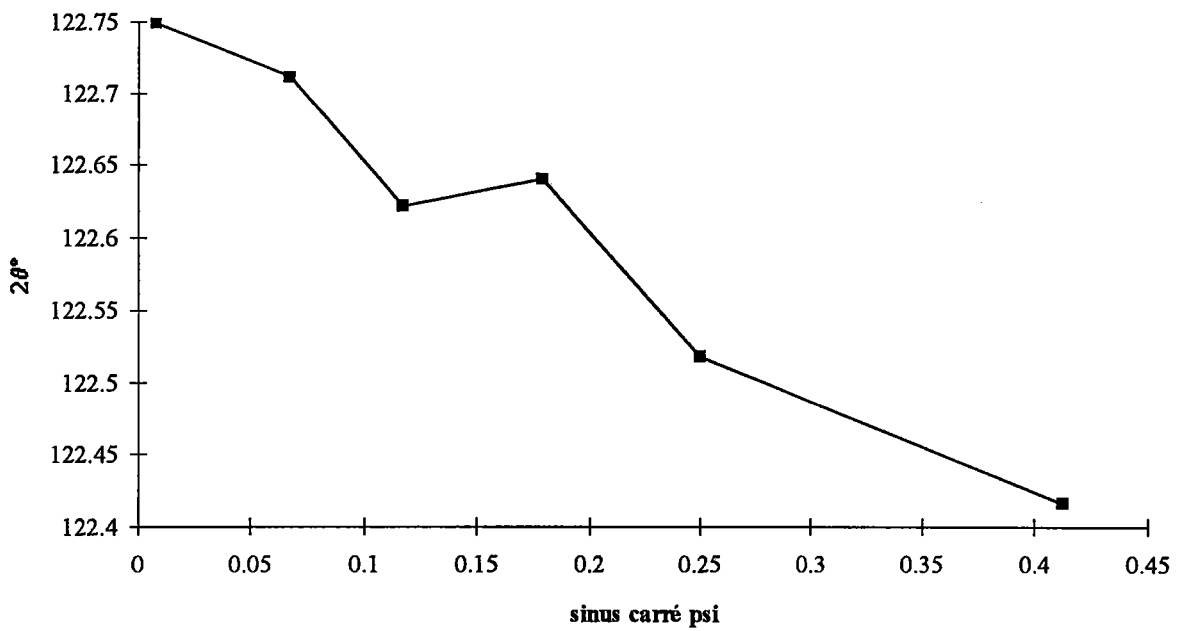


figure V-9 : échantillon PD600-200 mesuré dans les conditions géométriques de Bragg-Brentano ($\varphi=0$)

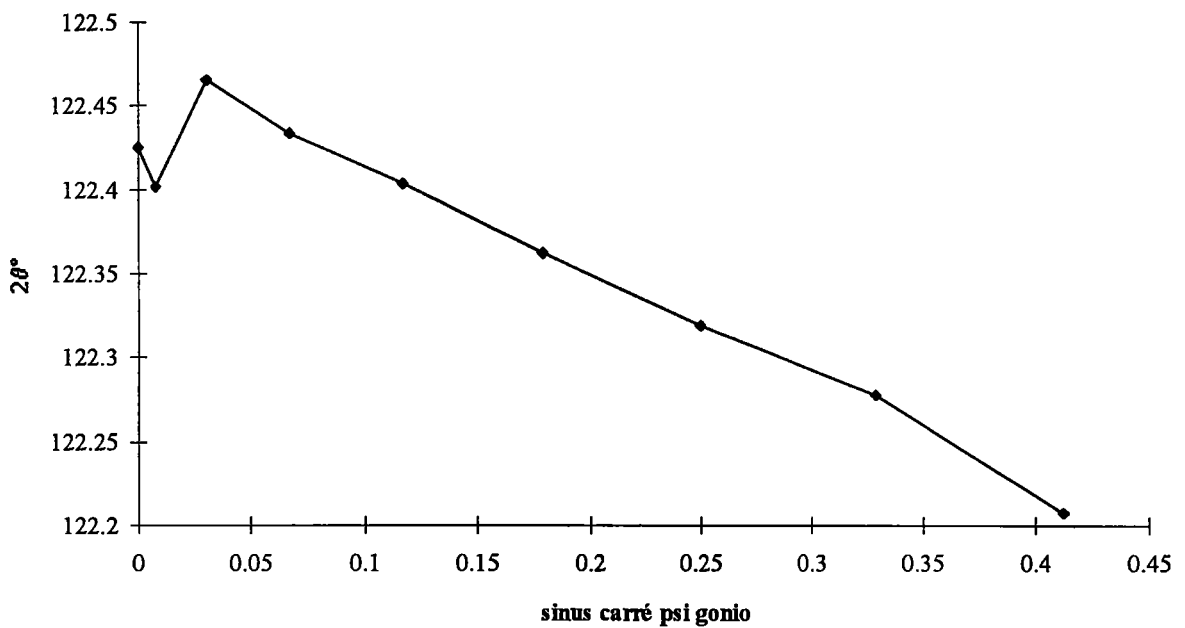


figure V-10 : échantillon PD600-380 mesuré en dehors des conditions géométriques de Bragg-Brentano ($\omega=-13.2^\circ$, $\varphi=0$)

Les tenseurs des contraintes obtenus sont :

- pour l'échantillon PD600-200 :

$$\begin{pmatrix} 227 & 0 & 0 \\ 0 & 242 & -8 \\ 0 & -8 & 0 \end{pmatrix} \Delta\sigma = 40\text{MPa}$$

- pour l'échantillon PD600-380 :

$$\begin{pmatrix} 218 & 48 & -38 \\ 48 & 214 & -34 \\ -38 & -34 & 0 \end{pmatrix} \Delta\sigma = 20\text{MPa}$$

On constate dans les deux cas des états de contraintes de traction voisins. L'apport de la méthode ω, ψ est essentiellement observé lors de l'analyse des raies de diffraction. En effet, les diffractogrammes obtenus dans le cas de l'échantillon mesuré dans les conditions géométriques de Bragg-Brentano étaient de moins bonne qualité. Cela s'est traduit d'une part par un faible nombre de points de mesures et d'autre part par une erreur plus importante dans l'évaluation des contraintes.

3 - 2 - 2 - Comparaison avec la littérature :

Le coefficient de dilatation du laiton est plus élevé que celui du fer. Lors d'un refroidissement, des contraintes internes de traction d'origine thermique vont apparaître dans la couche. Ces contraintes peuvent être évaluées par la relation :

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{E(\alpha_{\text{L}} - \alpha_{\text{Fe}})\Delta T}{1 - \nu}$$

où σ_{th} est la contrainte thermique, E le module d'élasticité et ν le coefficient de Poisson de la couche.

Le coefficient de dilatation du fer est d'environ $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Le coefficient de dilatation du laiton varie avec la composition. Il augmente avec

la teneur en zinc. Nous utilisons le coefficient de dilatation du laiton à 25% Zn soit environ $18.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Le module d'élasticité du laiton varie peu avec la composition. Nous le supposons constant et utilisons $E=80000\text{MPa}$ et $\nu=0.3$ pour le coefficient de Poisson.

Si nous calculons σ_{th} pour notre couche refroidis de 600°C à la température ambiante (20°C), on obtient : $\sigma_{th} = 400\text{MPa}$.

On rappelle que les contraintes évaluées par diffraction des rayons X sont des contraintes élastiques. Or, cette valeur de contrainte est supérieure à la limite d'élasticité d'un laiton. La contrainte dans notre couche est donc plus faible. Comme le laiton est obtenu par diffusion, chauffage à 600°C , la limite d'élasticité doit être vraisemblablement comprise entre celle d'un laiton recuit soit environ 150MPa et celle d'un laiton $\frac{1}{4}$ dur soit environ $270 \text{MPa}^{(12)}$.

4 - Conclusion :

Cette étude montre :

- que la méthode ω, ψ permet l'évaluation des contraintes internes dans les couches,

- que dans le cas des couches hétérogènes de faible épaisseur, moyennant les hypothèses d'homogénéité des déformations, il n'est pas nécessaire d'effectuer de corrections dues au gradient de composition,

- que la trempe subie par les échantillons introduit une contrainte de traction dans la couche déposée.

Il conviendra donc, dans des études ultérieures, d'appliquer ces méthodes au cas des fils et de déterminer l'influence de cette contrainte sur la tréfilabilité et sur le vieillissement de l'interface laiton-caoutchouc.

Références bibliographiques :

- 1 K. Van Acker, P. Van Houtte and E. Aernoudt, *ICOTOM 10*, **157-162**, 2075-2082, (1994)
- 2 G. Maeder, *Ann. Chim. Fr.*, **11**, 159-175, (1986)
- 3 Q. X. Wang Zhangmin, L. Geyang, Y. Xiuhui and L. Pengxing, *Scripta Metallurgica et Materiala*, vol **30**, n°7, 881-884, (1994)
- 4 L. De Buyser, P. Van Houtte and E. Aernoudt, *Textures and Microstructures*, Vols **14-18**, 73-78, (1991)
- 5 K. Van Acker, L. De Buyser, J. P. Celis, P. Van Houtte and E. Aernoudt, *proceedings of the First Forum of Young Researchers*, july 18-23, (1993), Liège Belgium, 61-66
- 6 K. Van Acker, L. De Buyser, J. P. Celis and P. Van Houtte, *Journal of Applied Crystallography*, **27**, 56-66, (1994)
- 7 A. Tidu, C. Schuman, B. Bolle, M. Humbert, J.J. Heizmann et C. Esling, publication soumise
- 8 J. J. Heizmann and C. Laruelle, *Journal of Applied Crystallography*, **19**, 467-472, (1986)
- 9 C. Laruelle, J. J. Heizmann and A. Vadon, *Analisis*, vol **16**, n°6, 334-340, (1988)
- 10 C. Schuman, Thèse de doctorat de l'université de Metz, (1994)
- 11 A. D. Krawitz and R. A. Winholtz, *Materials Science and Engineering*, **A185**, 123-130, (1994)
- 12 Les techniques de l'ingénieur, fascicule M430

Chapitre 6 - Application aux fils

1 - Introduction :

Les méthodes d'analyses de la couche de laiton par diffraction des rayons X que nous venons de présenter ne sont quantitatives que dans le cas des échantillons plans.

Néanmoins, nous allons appliquer ces méthodes d'analyse aux fils étudiés au chapitre 1. Pour cela, nous supposons que la couche est suffisamment fine par rapport au diamètre du fil pour considérer l'échantillon comme un échantillon plan en mettant le fil tangent au faisceau de rayons X.

2 - Analyse quantitative de phase :

Nous rappelons que nous ne calculons la proportion de laiton β' que sur les échantillons dont la couche est biphasée α/β' . Nous supposons que cette couche est homogène car nous avons vu (chapitre 3) que les erreurs sont peu importantes pour de faibles épaisseurs de dépôts.

On suppose que la couche de laiton n'est pas texturée.

On rappelle que l'analyse quantitative de phases est effectuée avec les raies (111) du laiton α et (110) du laiton β' .

L'erreur due à la géométrie de l'échantillon est négligeable. En effet, les raies (111) du laiton α et (110) du laiton β' diffractent à des positions très proches en 2θ , le volume diffractant peut-être considéré comme identique.

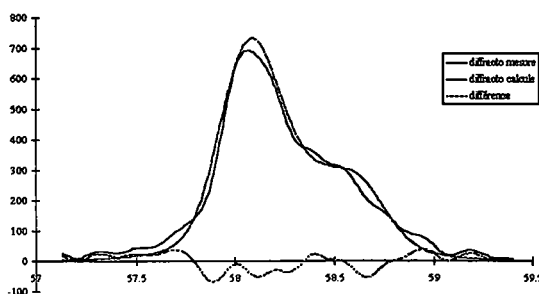
On obtient les résultats suivants :

Température	Temps	I β	I α	% β homogène
400°C	3 mn	25760	24595	43%
	5 mn	13933	35794	22%
	10 mn	4250	46105	6%
450°C	1 mn	15328	37144	23%
	3 mn	2408	42147	4%
500°C	1 mn	40110	25618	53%
	2 mn	22478	26357	38%
550°C	30 s	34106	25827	49%
	1 mn	2586	37919	5%

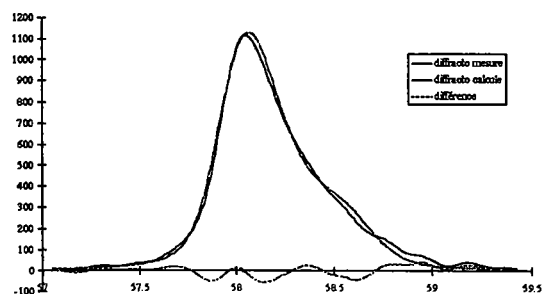
tableau VI-1 :

3 - Profil de concentration du laiton α :

Comme dans le cas des plaques, le profil de concentration sera déterminé à partir de l'analyse de la forme de la raie de diffraction (cf chapitre 4). Nous avons calculé le profil de concentration pour les échantillons diffusés à 400°C - 5 mn, 10 mn et 15 mn.

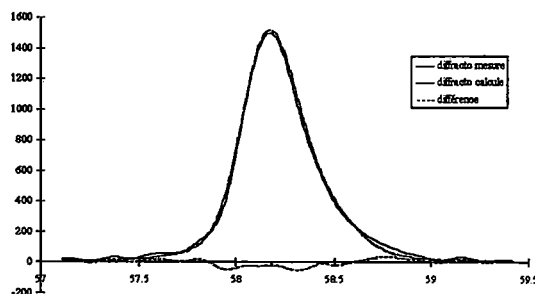


a) 400°C - 5 mn



b) 400°C - 10 mn

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laitton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*



c) 400°C - 15 mn

figure VI-2 : raie de diffraction mesurée, calculée et différence entre les deux

On obtient les profils de concentration suivants :

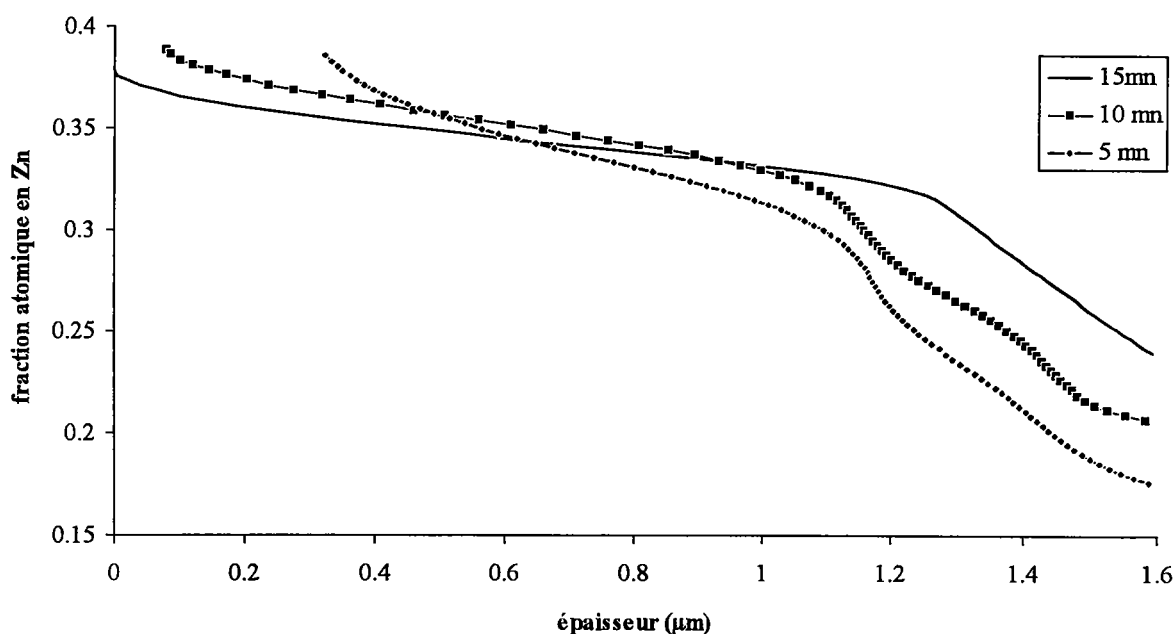
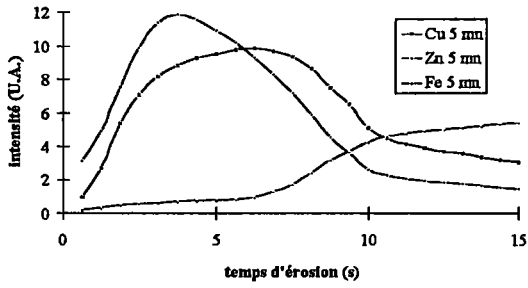


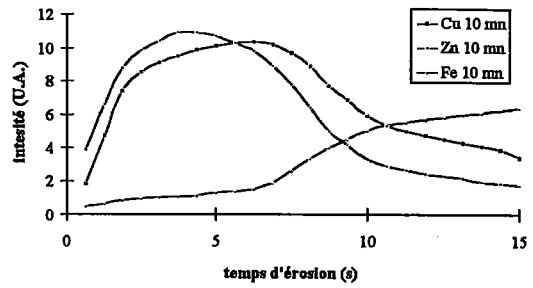
figure VI-3 : profils de concentration calculés dans le laitton α pour les échantillons diffusés à 400°C

Nous allons comparer ces résultats aux résultats obtenus en SDL. En effet, en SDL pour le laitton, le rapport des intensités est égal au rapport des concentrations. Donc en utilisant l'échantillon le plus homogène (400°C - 15 mn) comme étalon, nous pouvons calculer le profil de concentration.

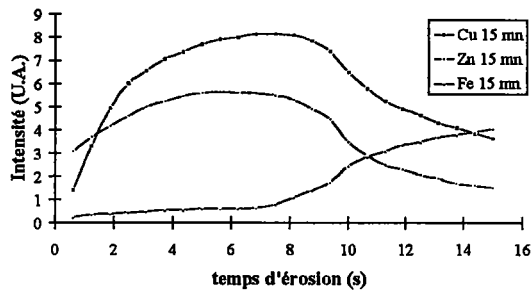
*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*



a) 400°C - 5 mn



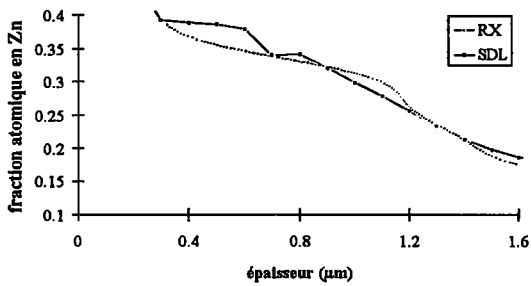
b) 400°C - 10 mn



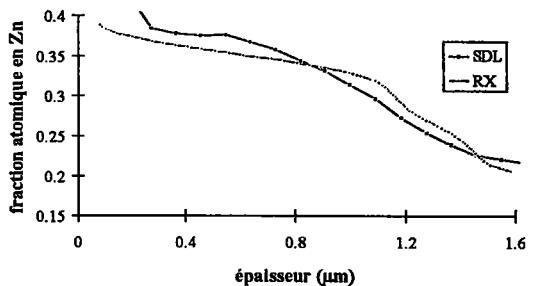
c) 400°C - 15 mn

figure VI-4 : courbes SDL

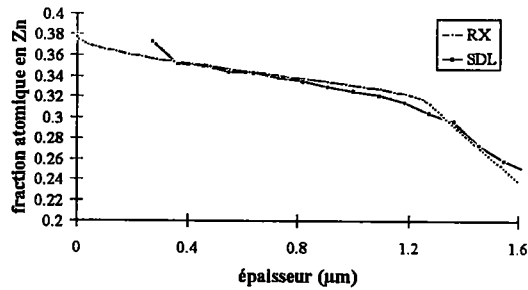
Si on superpose le profil de concentration calculé à partir des raies de diffraction X avec les profils de concentration calculés à partir des courbes de SDL, on obtient :



a) 400°C - 5 mn



b) 400°C - 10 mn



c) 400°C - 15 mn

figure VI-5 : profils de concentration calculés à partir des raies de diffraction X et profils de concentration calculés à partir des courbes de SDL

4 - Conclusion :

L'analyse quantitative de phase peut-être effectuée sur la couche de laiton déposée sur des fils. En effet, les raies (111) du laiton α et (110) du laiton β' diffractent à des positions voisines en 2θ ce qui permet de nous affranchir des variations de volume diffractant.

Les profils de concentration déterminés par diffraction des rayons X et par spectrométrie à décharge lumineuse sont très voisins. Ceci montre que l'approximation de la zone diffractante à un plan, dans nos conditions de mesures, est justifiée.

La diffraction des rayons X associée à la fluorescence X sont deux méthodes qui permettent une analyse quantitative rapide et précise des principaux paramètres (épaisseur, composition globale, quantité de laiton β' et homogénéité de composition du laiton α) nécessaires au contrôle du procédé de fabrication.

Chapitre 7 - Essais de thermodiffusion

1 - Introduction :

Les méthodes d'analyses de la couche par diffraction des rayons X que nous avons vues précédemment s'appliquent aux échantillons plans et peuvent s'appliquer aux fils dans certaines conditions.

Nous allons les appliquer pour suivre la diffusion en utilisant divers procédés de chauffage :

- infra-rouge,
- induction,
- effet Joule.

Les essais pour les deux premiers procédés sont réalisés en statique, le dernier en dynamique.

2 - Essais en statique :

2 - 1 - Infra-rouge :

2 - 1 - 1 - Introduction :

Nous avons essayé le chauffage par rayonnement infrarouge, car il présente plusieurs avantages :

- forte densité de puissance (mise en température rapide de l'échantillon),
- chauffage de la surface de l'échantillon (moins de risque de modification de la structure du fil d'acier),
- pas de contact avec l'échantillon (pas de risque de rayures ou de pollution du dépôt).

Nous présentons les résultats obtenus pour la couche de laiton après thermodiffusion.

2 - 1 - 2 - Matériel utilisé :

De par la forme des échantillons, nous avons utilisé un four tunnel ouvert à parois réfléchrices. Ce four est constitué de quatre ellipses ayant un foyer commun. Le fil est situé à ce foyer commun, et un halogène de 1 kW est situé à l'autre foyer de chacune des ellipses. La longueur du four est de 20 cm.

Les parois elliptiques réfléchissantes sont en aluminium poli. Chaque réflecteur est refroidi par circulation d'eau sur sa face arrière. La mesure de la température de la surface du fil est réalisée grâce à un thermocouple de contact soudé sur le fil.

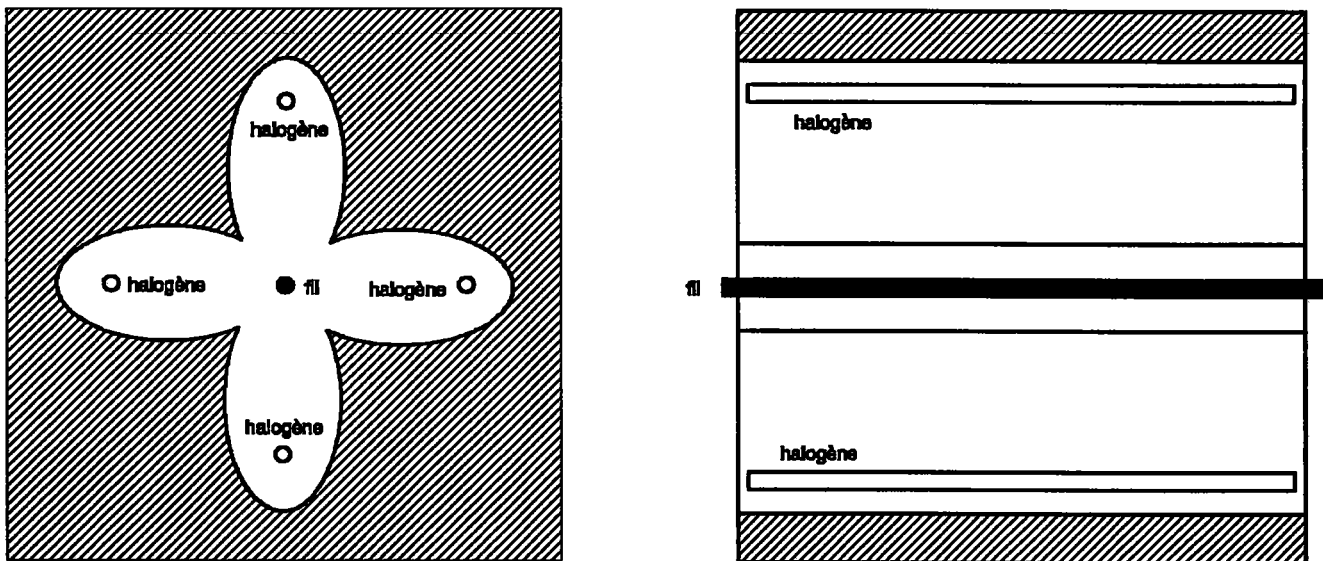


figure VII-1 : schéma du four utilisé

Une première série d'essais a été réalisée en plaçant le fil revêtu dans le four éteint puis en mettant le four en marche et en chauffant à 500, 550 et 600°C puis en laissant refroidir le fil (pas de maintien en température). Les temps de montée en température mesurés sont respectivement de 6s, 8s et 10 s.

Les halogènes ayant une certaine inertie au moment du démarrage du four, nous avons procédé à un essai "four chaud". Ceci a consisté à introduire le fil entouré d'un tube en céramique dans le four éteint, à mettre en route le four et à laisser les halogènes monter en puissance (une vingtaine de secondes) puis à ôter le tube en céramique. Dans ce cas, le temps nécessaire pour obtenir 600°C n'est plus que de 6s.

2 - 1 - 3 - Résultats :

L'analyse de la couche de laiton a été effectuée par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées en mettant le fil tangent au faisceau de rayons X (cf chapitre 1).

Les diffractogrammes ont été réalisés en utilisant un tube Fe :

$$\lambda = 1,9373 \text{ \AA}, P = 24 \text{ kV} \times 238 \text{ mA} = 5.7 \text{ kW}$$

On présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons chauffés à 500°C, 550°C et 600°C four "froid". Nous avons effectué deux essais à 600°C et les diffractogrammes obtenus sont identiques.

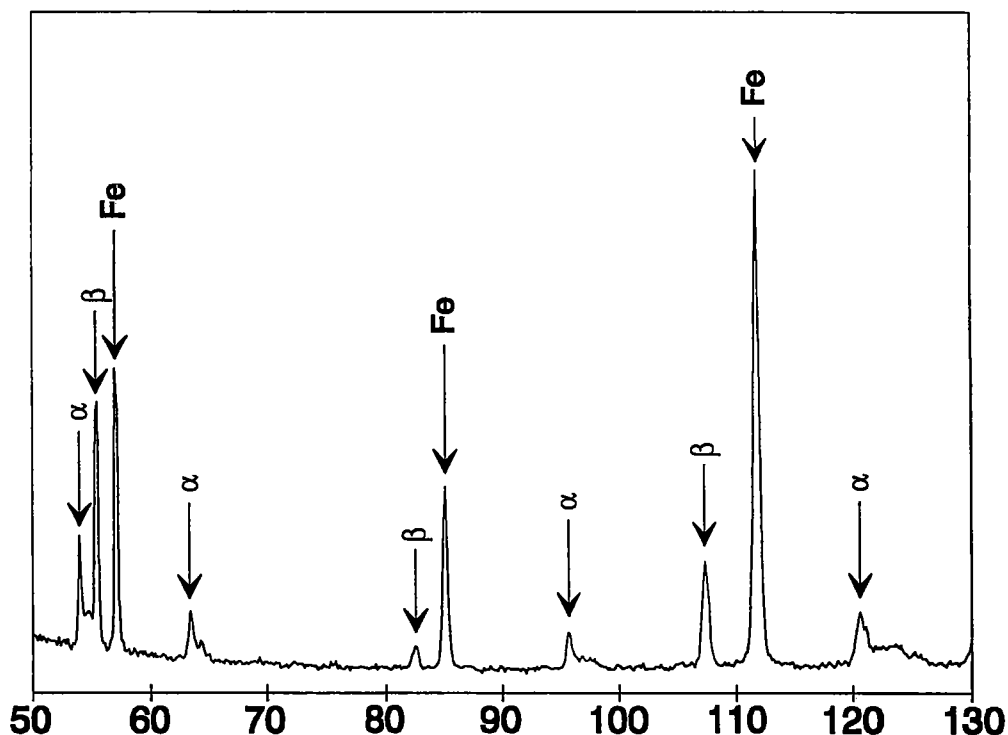


figure VII-2 : 500°C - 6s

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

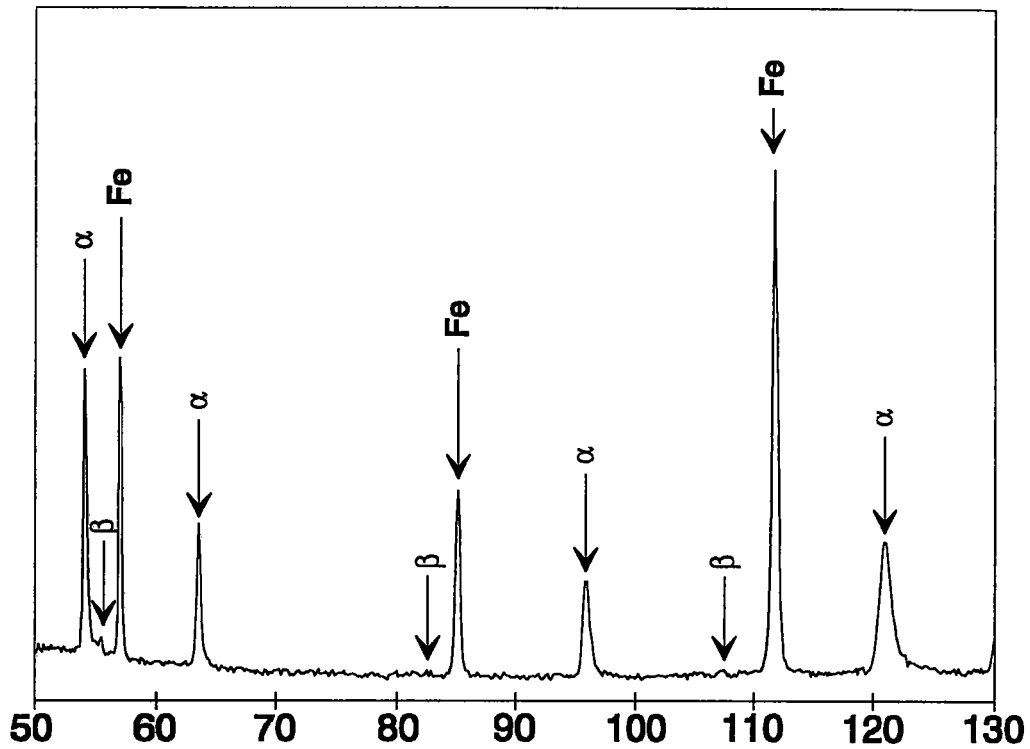


figure VII-3 : 550°C - 8s

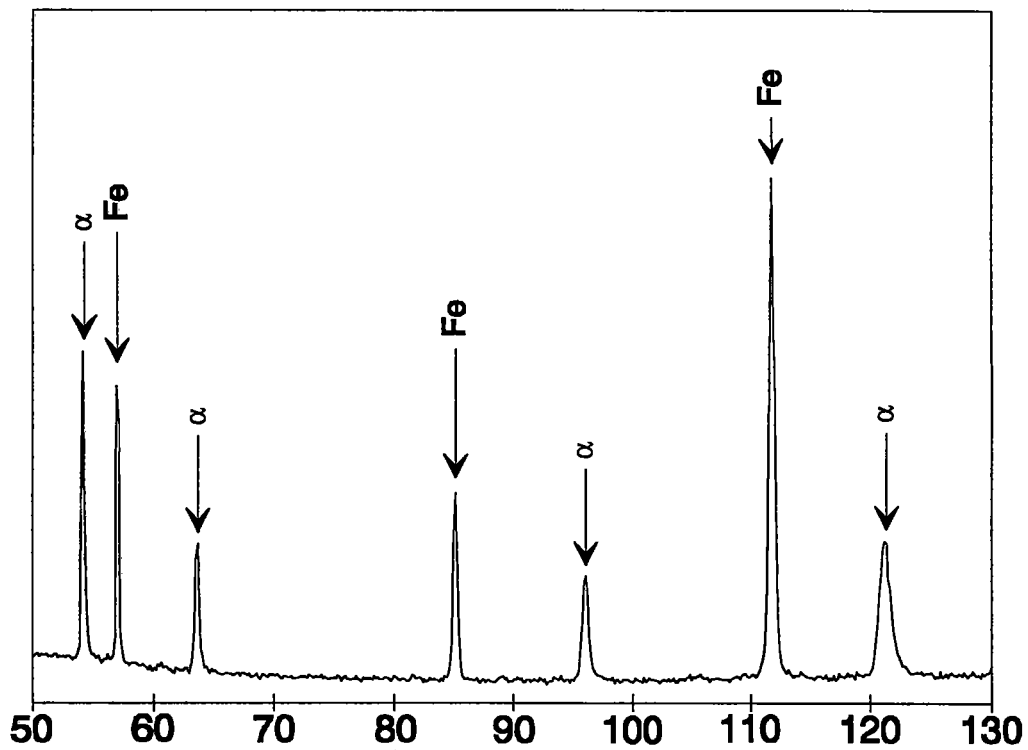


figure VII-4 : 600°C - 10 s

La fraction volumique de laiton β' est calculée à partir des intensités intégrées du pic (111) du laiton α et du pic (110) du laiton β' , les intensités

étant mesurées après lissage et séparation des raies par des fonctions de Pearson VII.

T °C	temps (s)	I α	I β'	fraction volumique de laiton β' (%)
500°C	6	13825	30903	62%
550°C	8	39030	3214	6%
600°C	10	37484	0	0%

tableau VII-1 : phases présentes dans la couche de laiton obtenue par chauffage infrarouge

2 - 2 - Induction haute fréquence

L'intérêt du chauffage par induction haute fréquence est de permettre un chauffage localisé en surface du fil^(1, 2, 3). Il est possible d'obtenir un chauffage très rapide, et de plus, il n'y a aucun contact entre le fil et le système de chauffage.

Des essais de thermodiffusion par induction haute fréquence ont été réalisés par la société CFEI à Grenoble sur des fils d'acier de 1.6 mm de diamètre cuivrés-zingués provenant de chez RHEDA.

Pour éviter de détériorer les fils lors du chauffage (fusion du fil ou du revêtement), le matériel ne permettant pas de faire des essais à faible puissance, les essais ont été effectués en augmentant le diamètre intérieur de l'inducteur (diminution du couplage donc diminution du rendement). Lors d'essais en dynamique, pour optimiser la consommation énergétique, il faudra améliorer le couplage fil-inducteur en utilisant un inducteur de diamètre intérieur plus faible.

2 - 2 - 1 - Première série d'essais :

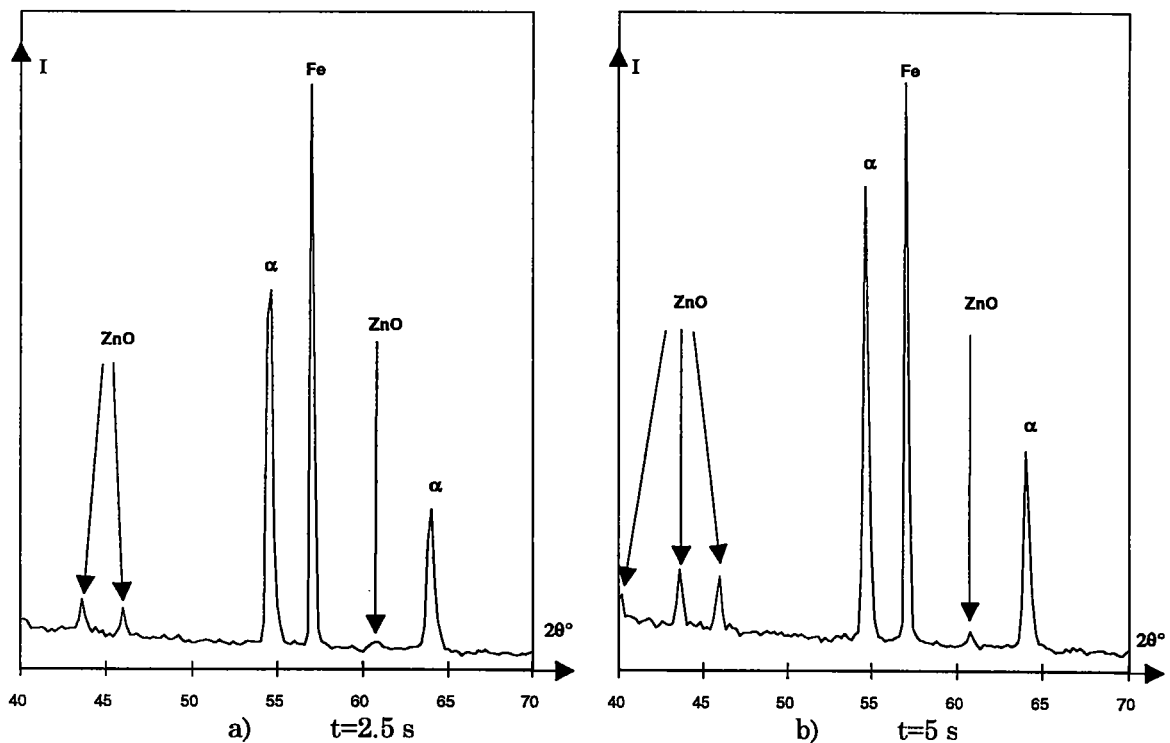
Une première série d'essais a été effectuée dans les conditions suivantes :

- inducteur : en tube de cuivre diamètre 3 mm, 5 spires, diamètre intérieur 20 mm, hauteur 30 mm
- paramètres de chauffe : $P = 2.2 \text{ kW}$, $f = 148 \text{ kHz}$
- temps de chauffage : 2.5, 5, 7.5, 10, 15, 20, 25 et 30 s

Résultats :

Les échantillons thermodiffusés 2.5, 5, et 7.5 ont été analysés par diffraction des rayons X.

diffractogrammes :



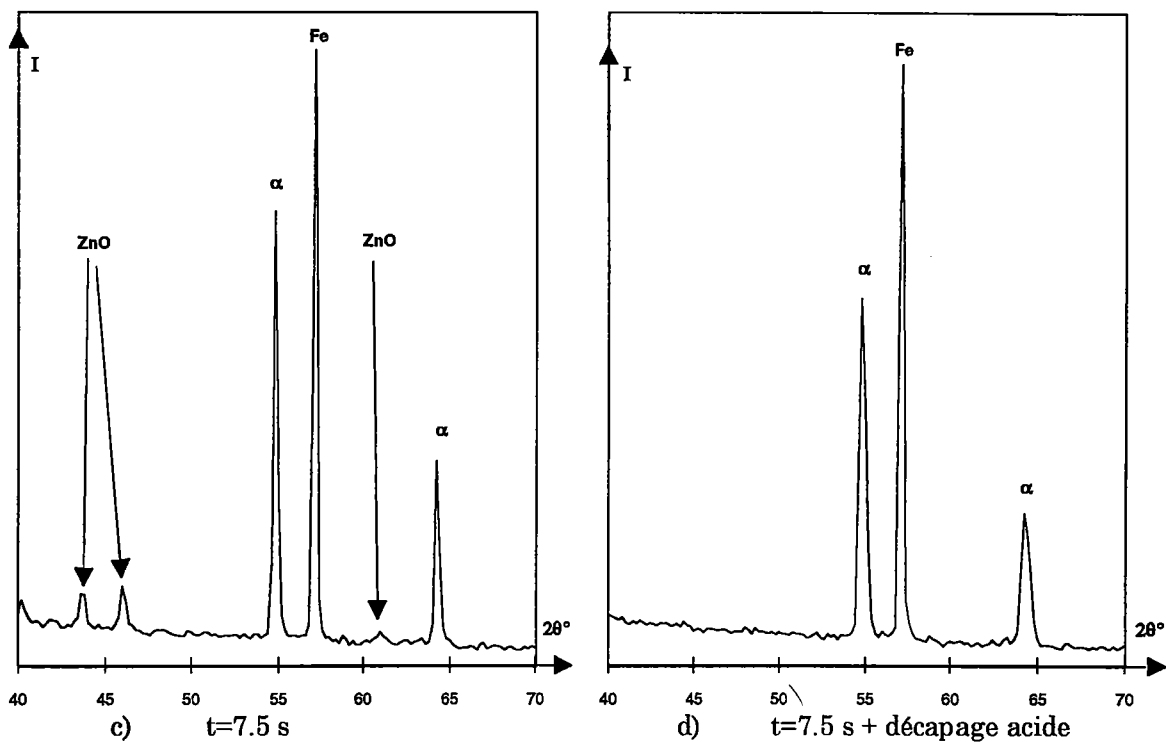


figure VII-5 : évolution du diffractogramme en fonction du temps de diffusion

Sur tous les échantillons analysés, on observe les pics de fer, de laiton α et d'oxyde de zinc.

Après avoir fait subir un décapage chimique à un échantillon (H_3PO_4 dilué), on n'observe plus les raies d'oxydes de zinc (figure VII-5-d). L'oxyde de zinc se forme donc en surface.

La présence d'oxyde de zinc et le fait que les raies de laiton α ne présentent pas de dissymétrie montrent que la thermodiffusion est déjà complète pour un temps de chauffage de 2.5 s. La variation de la position des raies de laiton α quand le temps de thermodiffusion augmente nous indique une dézincification du laiton α (tableau VII-2). Cette dézincification est d'autant plus importante que le temps de thermodiffusion est long.

temps de thermodiffusion	pic (111)	pic (200)	pic (220)	pic (311)
2.5 s	54.52°	63.99°	96.87°	122.58°
5 s	54.65°	64.03°	97.16°	123.03°
7.5 s	54.80°	64.23°	97.41°	123.46°
position à 36% Zn	53.98°	63.21°	95.66°	120.71°

tableau VII-2 : position angulaire des pics de diffraction du laiton α en fonction du temps de thermodiffusion

Suite à ces résultats, nous avons demandé à la société CFEI de nous faire une deuxième série d'essais avec des temps de chauffage plus courts.

2 - 2 - 2 - Deuxième série d'essais :

La deuxième série d'essais a été effectuée dans les conditions suivantes :

- inducteur : en tube de cuivre diamètre 3 mm, 5 spires, diamètre intérieur 20 mm, hauteur 30 mm
- paramètres de chauffe : $P = 1.5$ kW, $f = 144$ kHz
- temps de chauffage : 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 1.5, 2, 3 et 4 s

Résultats :

Les échantillons thermodiffusés 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5 s ont été analysés par diffraction des rayons X.

Diffractogrammes :

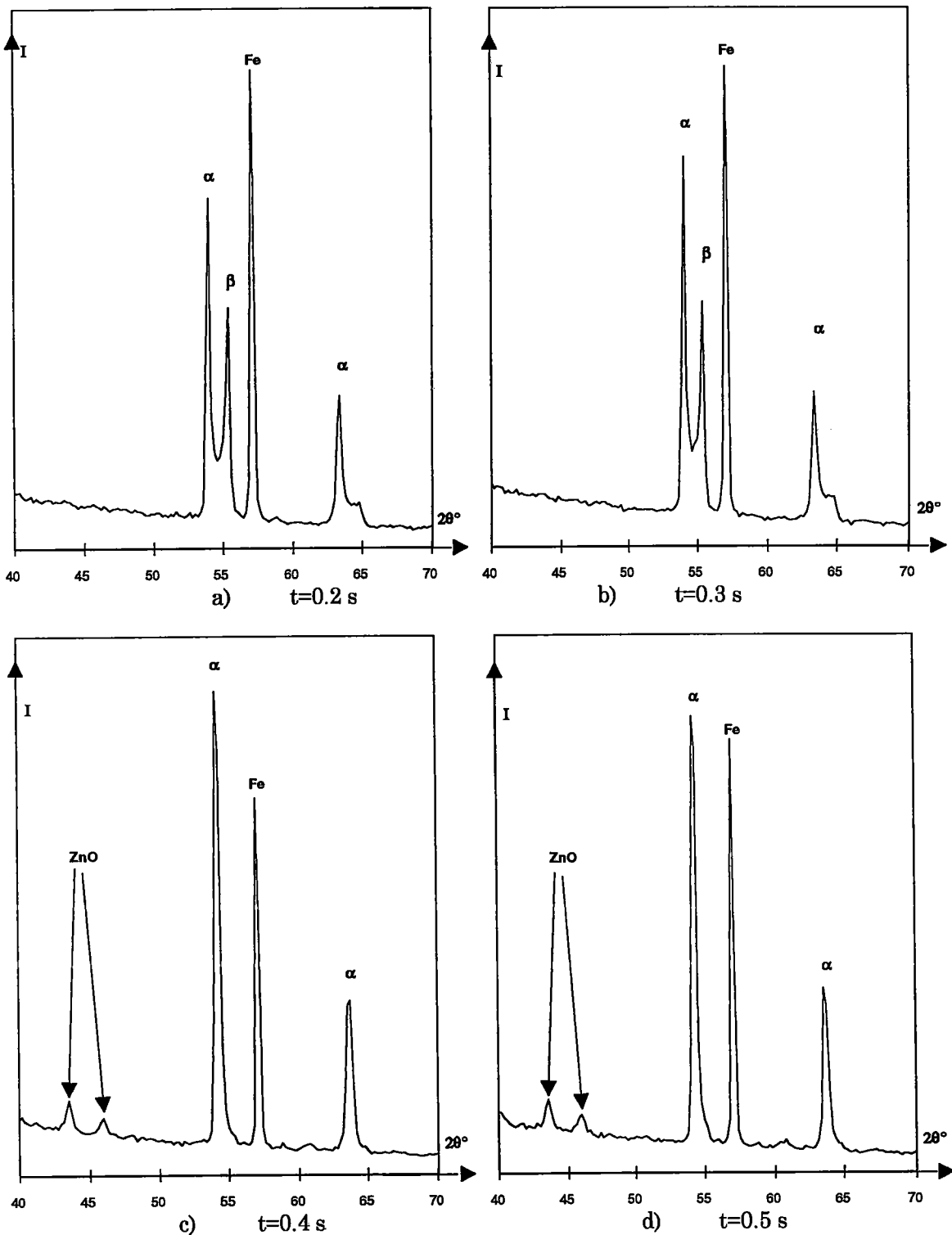


figure VII-6 :

Sur les échantillons thermodiffusés 0.2 et 0.3 s, on observe les pics de fer, de laiton α et de laiton β' .

Sur les échantillons thermodiffusés 0.4 et 0.5 s, on observe les pics de fer, de laiton α et d'oxyde de zinc.

La présence d'oxyde de zinc et le fait que les pics de laiton α ne présentent pas de dissymétrie montrent que la thermodiffusion est déjà complète pour un temps de chauffage de 0.4 s.

temps de thermodiffusion	raie (111)	raie (200)	raie (220)	raie (311)
0.2 s et 0.3 s	53.92°	63.32°	95.67°	120.67°
0.4 s	54.30°	63.69°	96.39°	121.99°
0.5 s	54.29°	63.71°	96.41°	121.94°
position à 36% Zn	53.98°	63.21°	95.66°	120.71°

tableau VII-3 : position angulaire des raies de diffraction du laiton α en fonction du temps de thermodiffusion

On constate là aussi un début de dézincification sur les échantillons thermodiffusés 0.4 et 0.5 s.

La présence d'oxyde de zinc est un très bon indice dans la détermination du temps de thermodiffusion. En effet, il faut que la quantité d'oxyde de zinc formée soit la plus faible possible, sinon on diminue la concentration en zinc de la couche de laiton α .

2 - 3 - Conclusion des essais statiques :

Le temps de chauffage nécessaire pour obtenir une thermodiffusion complète est :

- par chauffage infra-rouge de 5 à 6 s,
- par chauffage H.F. de 0.3 à 0.4 s.

Ces temps très courts pourraient être compatibles dans le cadre d'une utilisation industrielle. Bien entendu, seules des études approfondies

de consommation énergétique et de fiabilité permettront de valider leur utilisation.

3 - Essais en dynamique

3 - 1 - Effet joule

Nous avons aussi pu réaliser des essais de thermodiffusion en dynamique sur une ligne industrielle. Le procédé de chauffage utilisé est l'effet Joule. La chaîne se présente de la manière suivante (figure VII-7) :

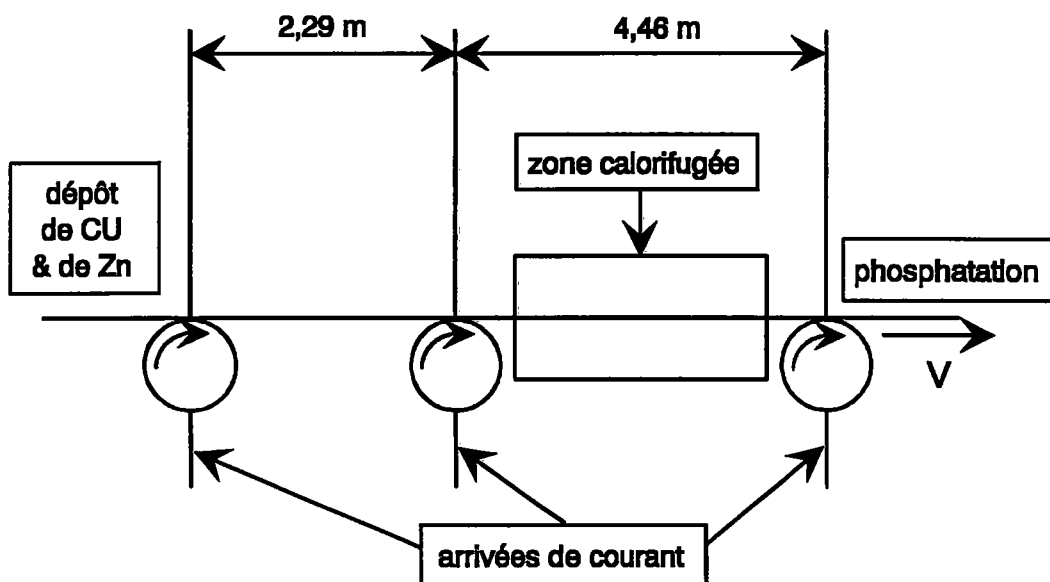


figure VII-7 : ligne de thermodiffusion par effet joule

Nous avons effectués des mesures de tension et d'intensité afin de connaître la puissance fournie à chaque fil (figure VII-8 et tableau VII-4).

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

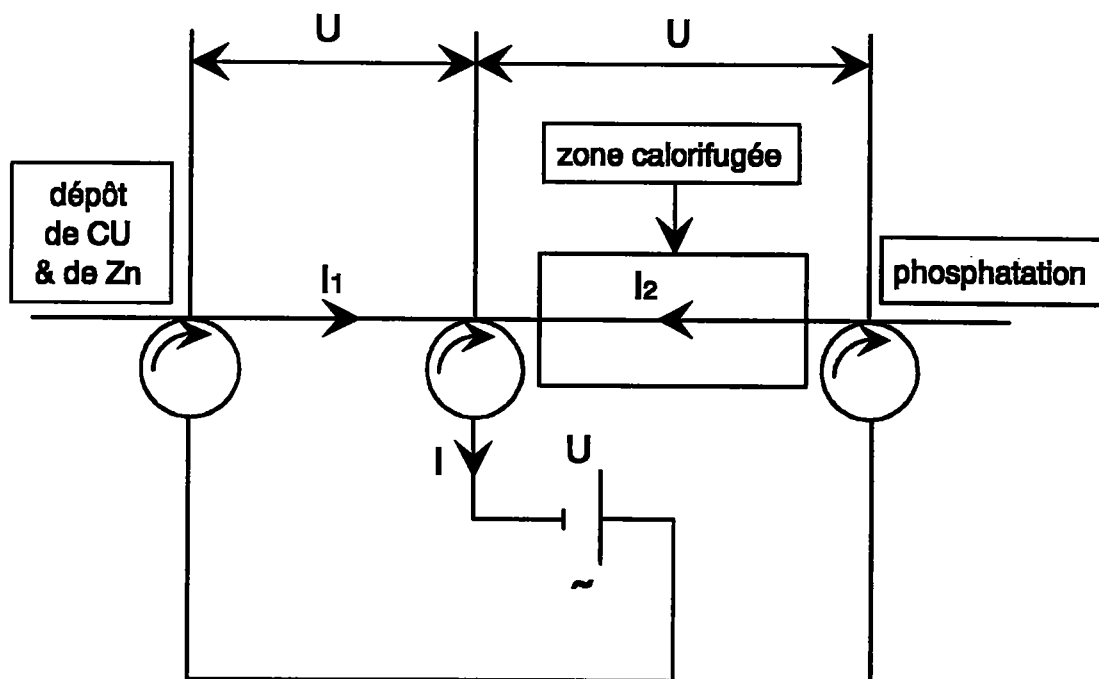


figure VII-8 : points de mesure de tension et d'intensité

ligne	ø (mm)	V (m/mn)	U (volts)	I (A)	I ₁ (A)	I ₂ (A)	P (kW)
C	1,6	27	23,5	73	56	14	1,715
D	1,6	27	24,5	78	59	16	1,911
E	1,6	27	24,5	76	59	15	1,862
F	1,6	27	22,6	72	58	14	1,627
G	1,6	27	25	79	59	15	1,975
H	1,6	27	22,8	74	58	15	1,687
I	1,6	27	24,3	78	62	17	1,895
L	1,6	27	24,7	72	58	15	1,778
M	1,8	27	22,4	87	66	18	1,948
N	1,96	24	20,6	95	72	20	1,957
O	2,3	23	20	160	128	26	3,2
P	3,02	17	15,6	220	151	37	3,432

tableau VII-4 : relevé des mesures de tension et d'intensité

La différence de puissance fournie entre le fil le plus chaud et le plus froid (\varnothing 1,6 mm) est de l'ordre de 20 %.

3 - 1 - 1 - Echantillons :

12 échantillons ont été prélevés 2 heures après les mesures de tension et d'intensité (tableau VII-4) afin de comparer les fils entre eux dans les conditions standards de fabrication.

3 échantillons \varnothing 1,6 mm ont été prélevés sur la ligne C 1 h 30 plus tard :

- le premier dans les conditions standard de fabrication
- le deuxième dans des conditions de puissance inférieure de 10 %
- le troisième dans des conditions de puissance supérieure de 10 %.

Ces 3 échantillons vont nous permettre d'étudier l'influence de la modification de la puissance de chauffage sur la thermodiffusion en vue d'obtenir un laiton monophasé α et homogène.

3 - 1 - 2 - Résultats :

Les échantillons prélevés ont été analysés par diffraction des rayons X.

Pour les douze échantillons prélevés en conditions standards, on constate que pour des fils de même diamètre, la fraction volumique de laiton β' est différente d'un fil à l'autre (tableau VII-5). De plus, on remarque que la thermodiffusion des fils de gros diamètre est très incomplète (fraction volumique de laiton β' supérieure à 50% pour les fils de \varnothing 2,3 et 3,2 mm).

Pour les trois échantillons prélevés sur la ligne C avec des puissances électriques différentes, on constate une grande variation de la fraction volumique de laiton β' en fonction de la puissance fournie (tableau VII-6).

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

diamètre	ligne	I α	I β'	I Fe	fraction volumique de β' (%)
1,6	C	102682	9824	62135	7%
1,6	D	96859	8250	64745	6%
1,6	E	96001	9755	63134	7%
1,6	F	86178	18958	66662	14%
1,6	G	74239	26916	65432	21%
1,6	H	91912	27135	62666	18%
1,6	I	85394	16370	61198	12%
1,6	L	87052	11164	63515	9%
1,8	M	93909	10167	61158	7%
1,96	N	88570	8110	55402	6%
2,3	O	40937	54958	35742	50%
3,02	P	19870	42910	14249	61%

tableau VII-5 : intensité des pics et fraction volumique de β'
des échantillons prélevés en conditions standard

diamètre	conditions	I α	I β'	I Fe	fraction volumique de β' (%)
1,6	standard	83165	24689	59385	18%
1,6	alta	93749	8826	60759	6%
1,6	bassa	67758	54722	61022	37%

tableau VII-6 : intensité des pics et fraction volumique de β'
lors des essais de modification des conditions de thermodiffusion de la ligne C

3 - 2 - Conclusion des essais en dynamique :

Le chauffage par effet Joule est très intéressant d'un point de vue rendement énergétique puisque l'énergie thermique se dégage au sein même du matériau⁽⁴⁾.

Le chauffage est effectué en utilisant le courant électrique du réseau, donc du 50Hz. Avec cette fréquence, et pour les diamètres utilisés, on chauffe tout le fil en volume. De plus, les pertes (perte par rayonnement et par convection) se font par la surface. Donc, s'il existe un gradient de température dans le fil, celui-ci va dans le mauvais sens. La surface est plus froide que le coeur. Pour remédier à ceci, il serait possible de modifier la fréquence du courant utilisé. En effet, lorsqu'on fait passer un courant haute fréquence dans un conducteur métallique, le courant circule préférentiellement dans la périphérie du fil^(5, 6). Ceci permettrait, comme en induction HF, de chauffer plus la périphérie que le coeur du fil (si le temps de chauffage est assez court pour éviter une homogénéisation de la température dans le fil). De plus, le chauffage étant localisé, la puissance utilisée serait plus faible. Ceci pourrait éviter des risques d'étincelage entre le fil et le système d'amenée de courant.

La puissance de chauffage fournie à des fils de même diamètre est différente d'un fil à l'autre, ce qui est confirmé par la différence de fraction volumique de laiton β' observée d'un fil à l'autre.

L'état d'avancement de la thermodiffusion est très sensible à la puissance fournie au fil puisqu'une variation de 20% de la puissance entraîne une grande variation de la fraction volumique de laiton β' .

Références bibliographiques :

- 1 Les techniques de l'ingénieur, fascicule D828
- 2 Les techniques de l'ingénieur, fascicule M712
- 3 V. Dorsten, V. Pilic, *Wire Journal international*, (1990), september, 72-78
- 4 Les techniques de l'ingénieur, fascicule D825
- 5 Les techniques de l'ingénieur, fascicule D292
- 6 Les techniques de l'ingénieur, fascicule D69

CONCLUSIONS

Nous avons présenté dans ce mémoire un grand nombre de méthodes et de résultats relatifs à l'étude, par diffraction des rayons X, de couches laitonnées. Bien entendu, les méthodes d'analyses ont été développées dans le cas général avant de définir les modes d'application aux couches laitonnées.

Nous avons montré que la diffraction des rayons X est une méthode d'analyse puissante des couches minces. En particulier, nous avons étendu le principe et les méthodes d'analyse quantitative de phases au cas des matériaux hétérogènes. Nous avons mis en évidence l'importance du caractère hétérogène de la couche mince dans le calcul des proportions des phases. L'analyse des profils de raies de diffraction nous a permis d'atteindre les profils de concentration. Ces résultats ont été confirmés par d'autres méthodes d'analyse. Ils nous ont permis d'étudier avec précision la transformation de phase. L'étude spécifique de nos matériaux nous a également conduit à développer une nouvelle méthode d'évaluation des contraintes internes applicable aussi bien dans le cas des couches minces que dans le cas des échantillons massifs.

L'ensemble de ces outils permet une description fidèle et précise de l'état des matériaux au cours du processus de diffusion. Ils ont été appliqués avec succès au cas des couches laitonnées.

Bien entendu, avant d'entreprendre l'analyse fine des fils laitonnés, il nous a fallu valider les différentes méthodes dans le cas de dépôts réalisés sur plaque.

L'application de ces méthodes au cas des fils est rendue difficile par leur géométrie. Moyennant des hypothèses somme toute peu restrictives, nous avons montré que la diffraction des rayons X peut être considérée comme un bon moyen d'investigation en contrôle de fabrication. Toutes ces

études permettent une amélioration et une meilleure compréhension des procédés industriels de fabrication des fils laitonnés. Nous avons ainsi pu déterminer les conditions optimales de chauffage pour obtenir une couche laitonnée répondant aux impératifs industriels.

Nous avons montré qu'il existe, à côté du procédé industriel déjà utilisé, d'autres méthodes de chauffage pour la réalisation de la thermodiffusion. Mais les résultats obtenus, bien qu'encourageant, ne nous permettent pas de conclure quant à leur possible utilisation.

D'autres études, tant du point de vue méthodes d'analyse, que du point de vue procédé industriel sont encore à envisager. Dans le cadre des méthodes d'analyse, il serait intéressant d'étendre le principe de détermination du profil de concentration au cas de l'analyse de phase par l'introduction du calcul matriciel, d'étendre la technique ω - ψ au cas de matériaux texturés, d'introduire des fonctions microstructurales dans la détermination du profil de concentration, d'étudier l'influence du mode d'élaboration de la couche laitonnée sur les propriétés mécaniques du fil, ...

Bien entendu, ces perspectives ne peuvent être résolues qu'à long terme.

ANNEXE 1

Les tréfileurs et les manufacturiers n'expriment pas l'épaisseur de la couche de laiton en μm , mais en ‰.

Il s'agit, en fait, du poids de laiton en g par g de fil d'acier. Par exemple, une couche ayant une épaisseur de 4‰ signifie qu'il y a 4g de laiton par kg de fil d'acier.

Conversion ‰ \Leftrightarrow μm

On a :

- x : l'épaisseur en ‰
- e : l'épaisseur en mm
- d : le diamètre du fil en mm
- L : la longueur du fil en mm
- M_{fil} : la masse du fil en g
- M_{laiton} : la masse de laiton en g
- ρ_{Fe} : la masse volumique du fer en g par mm^3
- ρ_{laiton} : la masse volumique du laiton en g par mm^3

$$M_{\text{fil}} = \rho_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}} = \rho_{\text{Fe}} \frac{\pi d^2}{4} L$$

$$M_{\text{laiton}} = \rho_{\text{laiton}} V_{\text{laiton}} = \rho_{\text{laiton}} \frac{\pi}{4} L [(d + 2e)^2 - d^2]$$

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

$$\frac{x}{1000} = \frac{M_{\text{laiton}}}{M_{\text{fil}}} = \frac{\rho_{\text{laiton}}}{\rho_{\text{Fe}}} \frac{[(d+2e)^2 - d^2]}{d^2} = \frac{\rho_{\text{laiton}}}{\rho_{\text{Fe}}} \left[\left(1 + 2\frac{e}{d}\right)^2 - 1 \right] = \frac{4\rho_{\text{laiton}}}{\rho_{\text{Fe}}} \left[\frac{e}{d} + \left(\frac{e}{d}\right)^2 \right]$$

or e « d donc :

$$\frac{x}{1000} = \frac{4\rho_{\text{laiton}}}{\rho_{\text{Fe}}} \frac{e}{d} \quad \text{donc} \quad e = \frac{\rho_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{laiton}}} \frac{xd}{4000}$$

soit, avec $\rho_{\text{Fe}} = 7.85\text{E-}3\text{g/mm}^3$ et $\rho_{\text{laiton}} = 8.45\text{E-}3\text{g/mm}^3$

$$e(\mu\text{m}) = 0.232xd$$

Exemple :

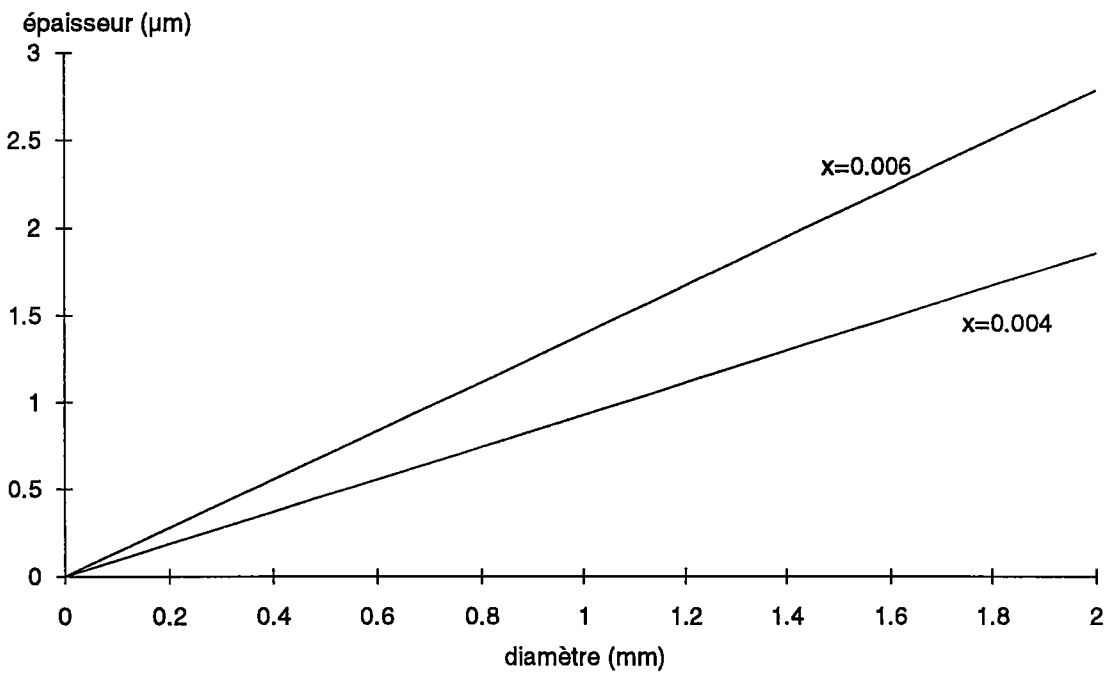


figure : variation de l'épaisseur du revêtement en fonction du diamètre du fil pour différents %

ANNEXE 2

Nous allons déterminer les épaisseurs de cuivre et de zinc (en μm) à déposer, sur une plaque, pour obtenir un dépôt de laiton d'épaisseur e_L (μm) et de fraction massique en zinc x .

On a :

$$\text{masse de laiton} = M_L = V_L * \rho_L = e_L * S * \rho_L$$

avec : S = surface du dépôt

ρ_L = masse volumique du laiton

donc :

$$- M_{\text{Zn}} = M_L * x \rightarrow V_{\text{Zn}} = \frac{M_L * x}{\rho_{\text{Zn}}}$$

$$- M_{\text{Cu}} = M_L * (1 - x) \rightarrow V_{\text{Cu}} = \frac{M_L * (1 - x)}{\rho_{\text{Cu}}}$$

On en tire :

$$- e_{\text{Zn}} = \frac{V_{\text{Zn}}}{S} = \frac{M_L * x}{S * \rho_{\text{Zn}}} = \frac{\rho_L * S * e_L * x}{S * \rho_{\text{Zn}}} = \frac{\rho_L}{\rho_{\text{Zn}}} * e_L * x$$

$$- e_{\text{Cu}} = \frac{V_{\text{Cu}}}{S} = \frac{\rho_L}{\rho_{\text{Cu}}} * e_L * (1 - x)$$

Exemple :

- $e_L = 2\mu\text{m}$
- $x = 0.36$ (64% de cuivre)
- $\rho_{\text{Cu}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$
- $\rho_{\text{Zn}} = 7.1 \text{ g/cm}^3$
- $\rho_L = 8.4 \text{ g/cm}^3$ (pour un laiton α de composition 64% de cuivre)

On obtient :

- $e_{\text{Cu}} = 1.2\mu\text{m}$
- $e_{\text{Zn}} = 0.85\mu\text{m}$

Dans le cas des fils, l'épaisseur étant très petite par rapport au diamètre, on peut se ramener au cas de l'échantillon plan.

ANNEXE 3

Diffraction des rayons X

1 - Généralités ⁽¹⁻⁴⁾

Dans le cas d'un objet diffusant périodique, on observe une diffusion intense dans des directions discrètes. Cette forme particulière de diffusion est appelée diffraction.

Un cristal parfait est constitué par une répétition périodique de matière diffusante suivant un réseau tridimensionnel. On observe des phénomènes de diffraction lorsque la longueur d'onde du rayonnement est comparable aux paramètres du réseau. Dans les cristaux, ces paramètres sont de l'ordre de quelques Å, ce qui est compatible avec la diffraction des rayons X.

Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles du cristal, c'est à dire tous les nœuds du réseau, diffusent un rayonnement en phase dans cette direction.

La condition de BRAGG se trouve en considérant une famille de plans réticulaires (hkl), d'équidistance $d_{(hkl)}$.

Soit une onde plane incidente de vecteur d'onde \vec{k}_0 . La différence de marche entre deux points diffusants quelconques d'un même plan est nulle. La différence de marche entre deux points diffusants situés dans deux plans successifs vaut (figure 1) :

$$\delta = \overline{HO} + \overline{OK} = 2 d_{(hkl)} \sin(\theta) = n \lambda \quad (1)$$

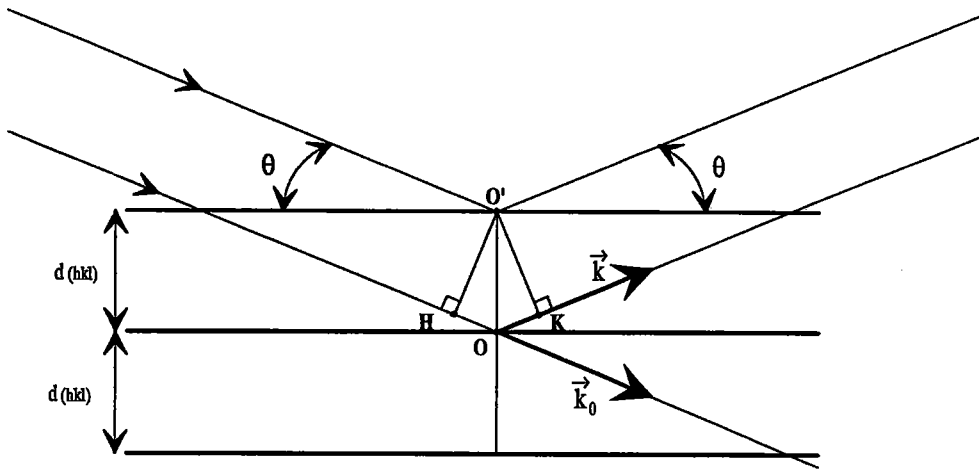


figure 1 : condition de diffraction de BRAGG

2 - Matériel utilisé :⁽⁵⁻⁷⁾

Le matériel utilisé est un berceau goniométrique MFDP équipé d'un compteur courbe à localisation spatiale CPS 120 (figure 2).

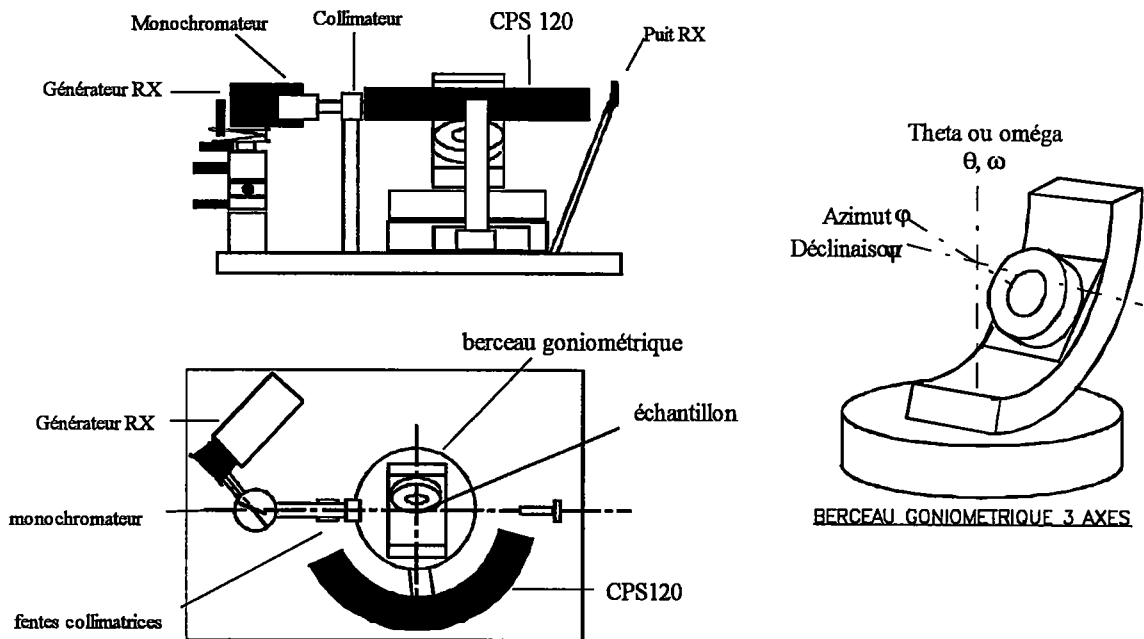


figure 2 : schéma du goniomètre utilisé

La principale caractéristique de ce détecteur est de collecter simultanément les rayons X sur une plage angulaire de 120° . Il est divisé en 4096 canaux répartis sur un arc de 120° . La résolution angulaire théorique de ce détecteur est $\Delta 2\theta_{\text{théorique}} = 0.029^\circ (2\theta)$.

2 - 1 - Caractéristiques du montage goniométrique :

Contrairement aux montages utilisant un détecteur classique, il n'y a pas de mouvement du détecteur. La figure 3 présente le montage utilisé au laboratoire.

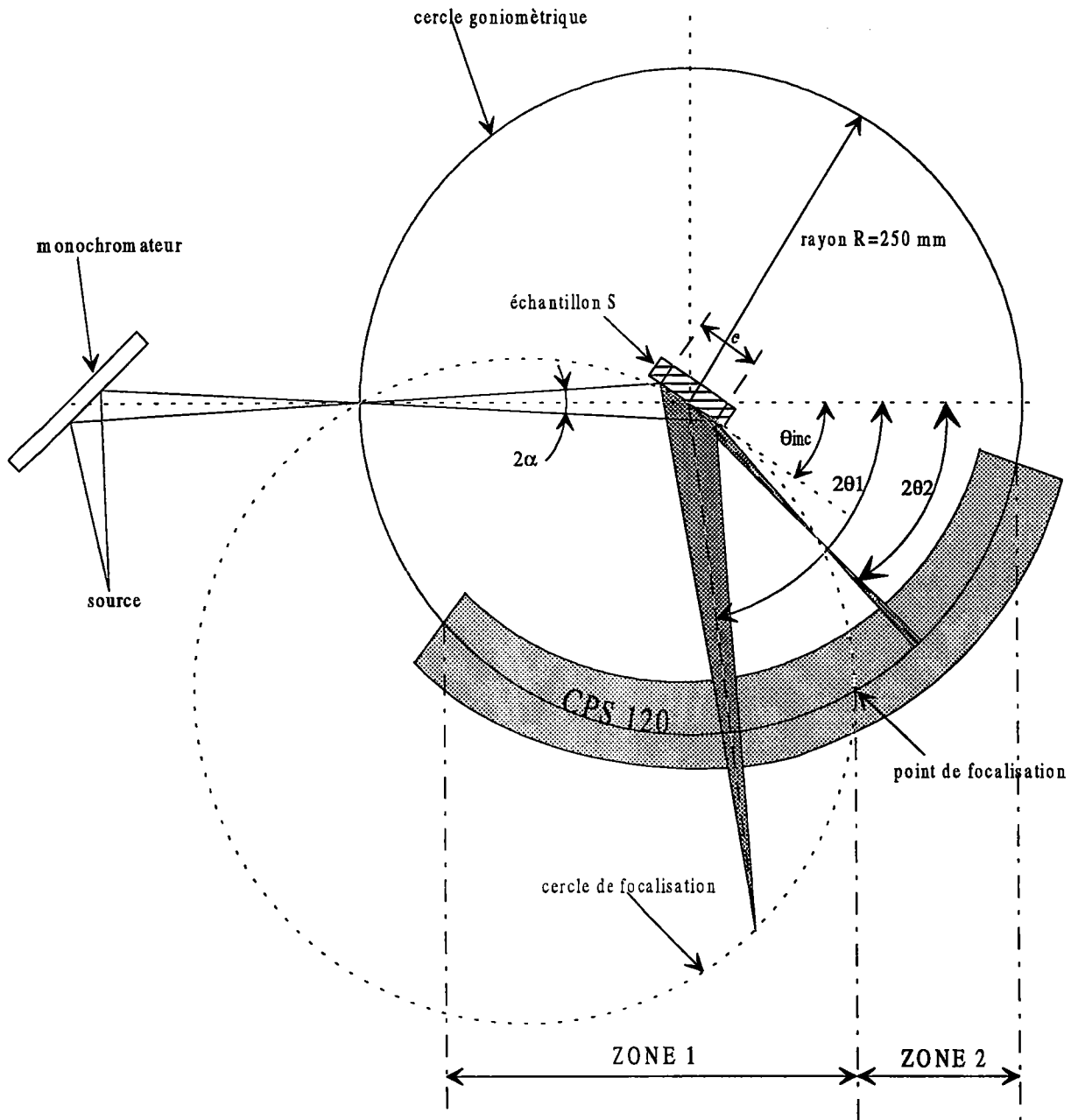


figure 3 : montage goniométrique

Sur cette figure, on peut constater que le goniomètre est de type non-focalisant et que deux zones bien distinctes apparaissent :

- zone 1 : le point de focalisation se trouve derrière le détecteur,
- zone 2 : le point de focalisation se trouve devant le détecteur.

Le principal problème associé à ce phénomène est la défocalisation du faisceau diffracté. Sauf en position de Bragg-Brentano, les raies du diffractogramme présentent un élargissement instrumental lié à la géométrie du montage goniométrique.

Il faut aussi prendre en considération, lors du choix de l'angle d'incidence, le fait que l'échantillon crée une zone d'ombre sur le détecteur en masquant le faisceau diffracté. Il est donc impossible de mesurer des intensités pour des angles 2θ inférieurs à l'angle d'incidence.

Le fait de mesurer des pics de diffraction hors des conditions de Bragg-Brentano provoque des variations du trajet des faisceaux diffractés dans l'échantillon. Les longueurs de trajet des photons dépendent de l'angle d'émergence (figure 4), il faut donc corriger les intensités.

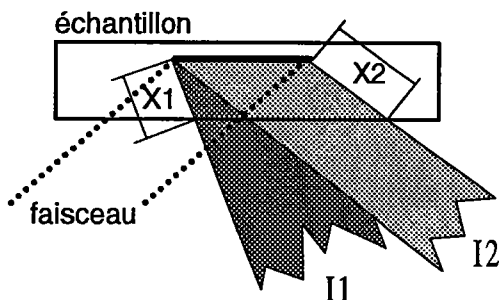


figure 4 : variation des trajets des faisceaux diffractés

Cette correction d'absorption des photons X est nécessaire pour comparer les intensités à un diffractogramme classique. On remarque qu'il s'agit d'une correction relative. Elle est indépendante du matériau.

$$A = \frac{I_\omega}{I_0} = 1 - \frac{\text{tg}\omega}{\text{tg}\theta} \quad (2)$$

avec :

- I_0 = intensité en Bragg-Brentano
- I_ω = intensité en dehors de Bragg-Brentano
- θ = angle de Bragg
- $\omega = \theta_{\text{incident}} - \theta_{\text{réel}}$

2 - 2 - Texture cristallographique :⁽⁸⁾

Toute opération de mise en forme provoque dans le matériau déformé l'orientation de ses éléments cristallins selon certaines directions préférentielles. On dit alors que le matériau est texturé.

L'étude de la texture est intéressante pour au moins deux raisons :

- sa connaissance est souvent nécessaire à la compréhension des mécanismes qui régissent la déformation,
- elle conditionne les propriétés physiques du matériau dans son utilisation ultérieure.

Déterminer la texture d'un matériau, c'est rechercher les orientations prédominantes des éléments cristallins qui le compose.

Cette texture, décrite par la fonction de distribution des orientations (F.D.O.), exige des données expérimentales couramment représentées graphiquement sous la forme de figures de pôles (F.D.P.).

2 - 2 - 1 - Comment représenter la texture :

A l'état solide, le métal (polycristal) est constitué d'un ensemble de grains. Dans l'hypothèse d'une structure homogène, chaque grain est un monocristal composé d'un empilement d'atomes disposés en réseau. Dans un monocristal, on peut isoler une maille élémentaire qui reproduite indéfiniment reconstituera le réseau.

Pour désigner les plans et directions dans le cristal, on utilise le système de notation des indices de Miller.

Les rangées [100], [010] et [001] de la maille élémentaire définissent un repère lié au cristal, le repère cristallographique R_c .

L'orientation cristalline d'un grain dans un matériau sera alors définie par la position des plans cristallographiques (hkl) de son réseau cristallin dans un repère lié au matériau lui même : le repère macroscopique R_E .

Le repère R_E est choisi de préférence orthonormé direct en tenant compte de la symétrie du procédé d'élaboration.

Un grain étant considéré comme un solide rigide immobile, trois paramètres suffisent à définir son orientation par rapport au repère R_e (par exemple les angles d'Euler (ψ, θ, φ) figure 5).

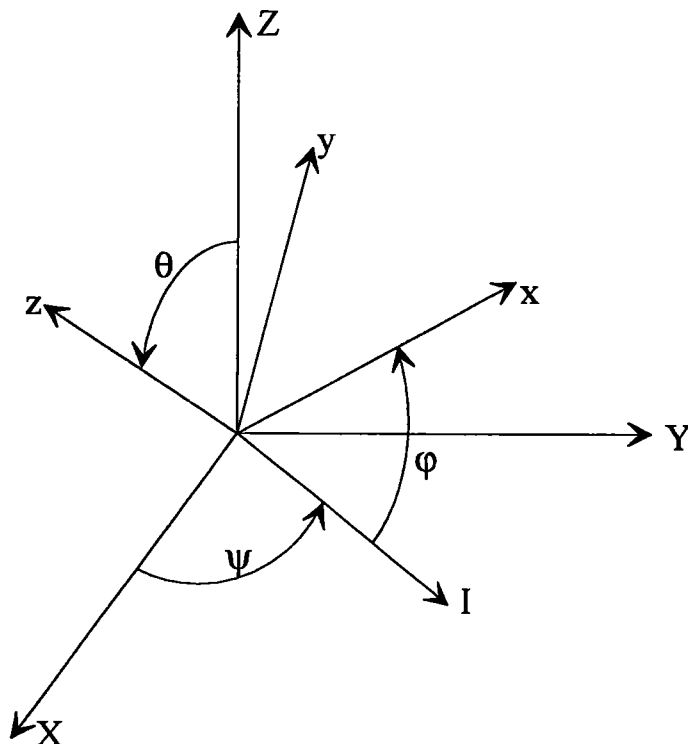


figure 5 : angles d'Euler

Dans un polycristal, plusieurs grains peuvent avoir la même orientation ou des orientations voisines. L'orientation préférentielle du polycristal est alors l'orientation $g(\psi, \theta, \varphi)$ que l'on retrouve le plus souvent parmi l'ensemble des grains qui le compose.

La détermination de ces orientations préférentielles passe par :

- la mesure de figures de pôles expérimentales,
- le calcul de la fonction de distribution des orientations à partir des figures de pôles.

2 - 2 - 2 - Les figures de pôles :

On appelle couramment figures de pôles (F.D.P.) la représentation stéréographique de la densité des normales à une famille donnée de plans réticulaires $\{hkl\}$ de tous les grains d'un échantillon. Elle est rapportée, lors

de la détermination expérimentale, au repère macroscopique R_E de l'échantillon.

La projection stéréographique permet de représenter sur un plan des points situés sur un hémisphère. Sa particularité est de conserver les angles après projection.

La projection stéréographique de l'ensemble des normales aux plans (hkl) considérés représente la figure de pôles $\{hkl\}$.

Nous remarquons que la figure de pôles donne la répartition dans l'espace des plans cristallographiques $\{hkl\}$ mais n'indique pas directement comment sont orientés les cristaux individuels, d'où l'intérêt de la fonction de distribution des orientations.

Une orientation cristalline étant parfaitement définie par trois directions non coplanaires, il est nécessaire d'utiliser plusieurs F.D.P. d'un même échantillon pour définir son orientation cristallographique. Cependant, compte tenu de la multiplicité des plans $\{hkl\}$, une seule F.D.P. même incomplète peut être suffisante pour déterminer l'orientation d'un matériau⁽⁹⁾.

Les figures de pôles $\{hkl\}$ sont obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X ou des neutrons sur les plans réticulaires.

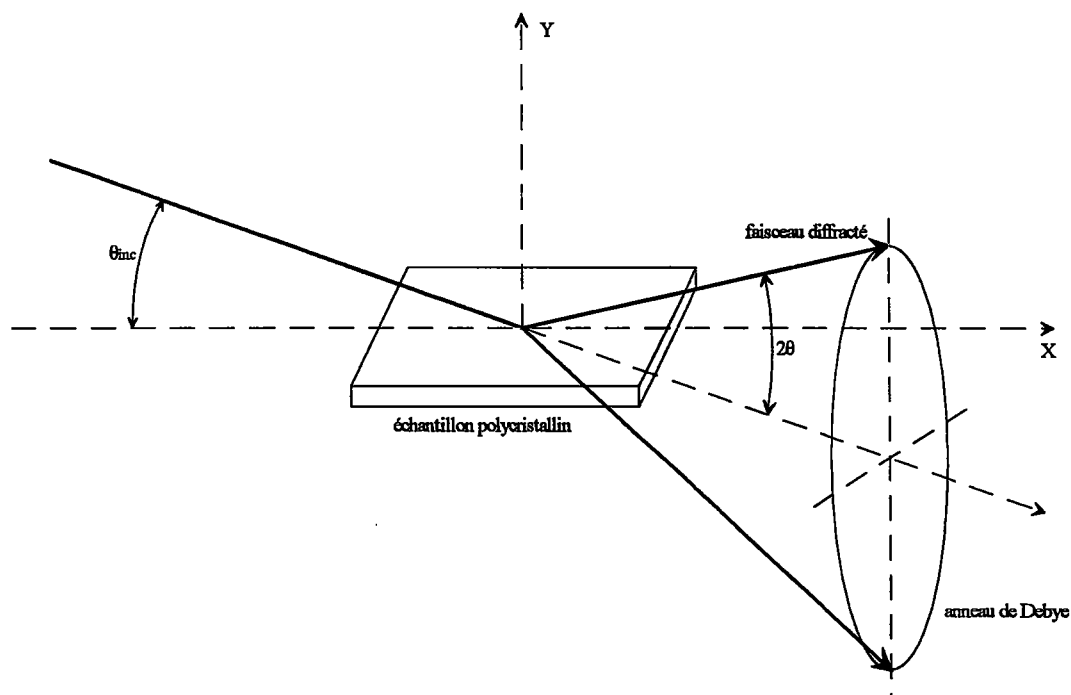


figure 6 : géométrie de diffraction

En effet, quand un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ irradie un ensemble de grains, il est diffracté par les familles de plans cristallographiques $\{hkl\}$ de distance réticulaire d_{hkl} quand la loi de Bragg est satisfaite.

Le faisceau diffracté décrit un cône d'angle au sommet 4θ appelé cône de Debye (figure 6). L'intersection de ce cône avec un plan donne l'anneau de Debye. Quand la répartition des cristallites est isotrope, l'intensité de l'anneau est uniforme.

Si la répartition des cristallites est anisotrope, l'intensité varie le long de l'anneau de Debye. En un point $P_{(hkl)}$ (figure 7), elle est proportionnelle à la densité des normales aux plans (hkl) diffractant dans la direction de ce point. La normale au plan (hkl) est représentée par le vecteur $N_{[hkl]}$, bissectrice de l'angle $(\pi-2\theta)$.

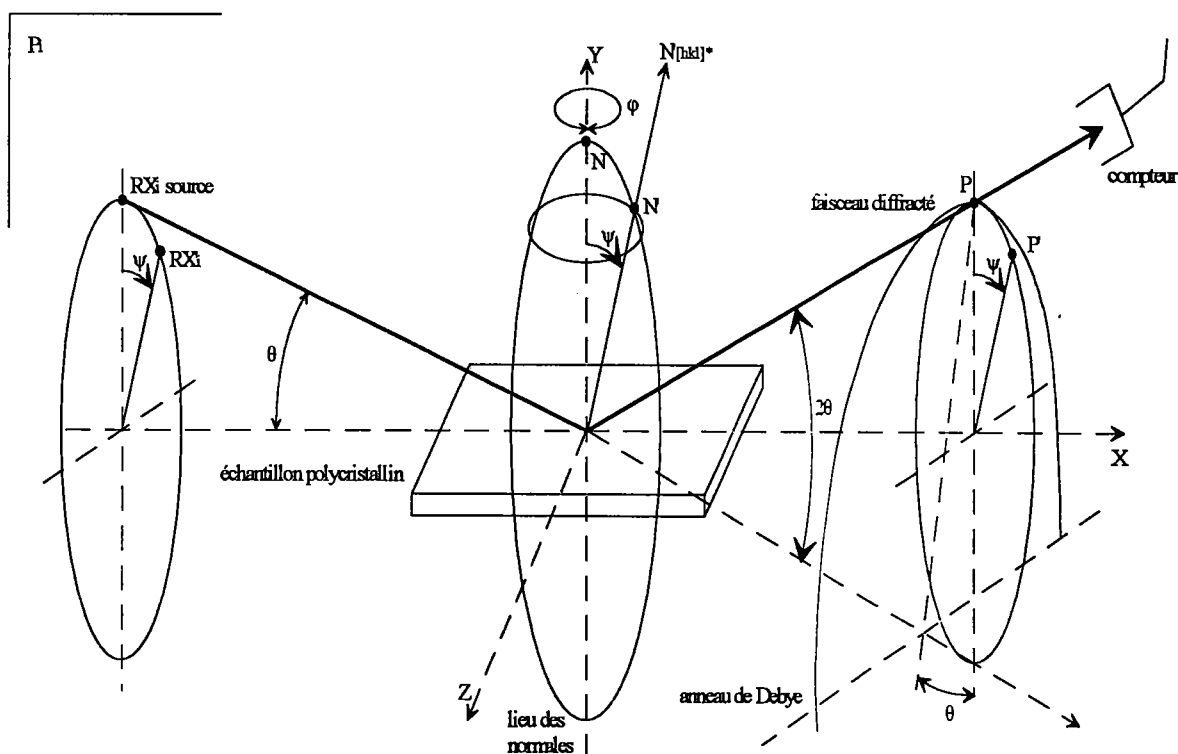


figure 7 : principe de la détermination de la figure de pôles par diffraction

Soit P_i le plan d'incidence formé par le faisceau incident (RX_i) et le faisceau diffracté (RX_d) défini par le compteur (sur la figure $RX_d = P$). Oxyz est

le repère R_g lié à l'échantillon et Oy est placé perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

R_g est fixe alors que P_i est animé de deux rotations :

- la déclinaison ψ autour de Ox ,
- la rotation azimutale φ autour de Oy .

Pour observer le point $P'_{(hkl)}$ de l'anneau de Debye, le plan P_i est amené en P' par une rotation ψ . Dans cette position, on observe les plans (hkl) dont les normales sont inclinées d'un angle ψ par rapport à Oy .

La rotation φ autour de Oy permet d'observer toutes les normales de l'échantillon situées sur un cône d'axe Oy et d'ouverture ψ .

Un balayage complet de la F.D.P. est obtenu par les rotations ψ et φ (dans notre cas, ψ varie de 0 à 90° et φ de 0 à 360°).

Dans la pratique, la source de rayons X ou de neutrons et le compteur sont fixes et les rotations orthogonales φ et ψ sont appliquées à l'échantillon.

2 - 2 - 3 - Fonction de distribution des orientations

(F.D.O.) :

La façon la plus complète de décrire une texture est de donner la fonction de distribution des orientations $F(g)$:

$$F(g)dg = \frac{dV_g}{V} = \frac{\text{volume de l'échantillon ayant l'orientation } g \pm dg}{\text{volume de l'échantillon}} \quad (3)$$

où $F(g)$ indique la fraction volumique de l'échantillon pour laquelle l'orientation des cristallites est $g(\psi, \theta, \varphi)$ à dg près.

Il existe plusieurs méthodes d'analyse des textures, les plus connues étant :

- la méthode d'analyse harmonique proposée conjointement par H. J. Bunge⁽¹⁰⁾ et R. J. Roe⁽¹¹⁾,
- la méthode de discrétisation proposée à l'origine par W. D. Williams et développée par D. Ruer, A. Vadon et R. Baro⁽¹²⁻¹⁴⁾ sous le nom de méthode "vectorielle".

Quelle que soit la méthode utilisée, la connaissance d'une ou de plusieurs F.D.P. mesurées est nécessaire. La F.D.O. est reliée à la F.D.P. par la relation :

$$P_{(hkl)}(\eta, \chi) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F(g) d\gamma \quad (4)$$

où γ représente la rotation autour de la normale au plan diffractant.

Du fait que les techniques de diffraction ne permettent pas de localiser les éléments diffractants (grains) dans le volume observé, deux hypothèses de base sont nécessaires pour obtenir la F.D.O. à partir de la F.D.P. :

- le volume V observé pendant la mesure d'une F.D.P. est supposé homogène en orientation,
- il existe une proportionnalité directe entre l'intensité diffracté et le volume diffractant.

Références bibliographiques :

- 1 A. Taylor, X-Ray metallography, John Wiley & sons INC. New York-London, (1961)
- 2 N. F. M. Henry, H. Lipson, W. A. Wooster, The interpretation of X-Ray diffraction photographs, Mac Millan & Co LTD London, (1961)
- 3 J. P. Eberhart, Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides, Doin éditeurs Paris, (1976)
- 4 International tables for X-Ray cristallography,
- 5 J. J. Heizmann, C. Laruelle, *Journal of Applied Crystallography*, **19**, 467-472, (1986)
- 6 J. J. Heizmann, C. Laruelle, A. Vadon, *Analusis*, **16**, 6, 334-340, (1988)
- 7 A. Tidu, thèse de doctorat de l'université de Metz, (1990)
- 8 T. Montesin, thèse de doctorat de l'université de Metz, (1991)
- 9 D. Ruer, A. Vadon, MPDS, 28th Conference of X-Ray Analysis, Denver (U.S.A.), (1979)
- 10 H. J. Bunge, C. Esling, Quantitative texture analysis, D.G.M., Dherûrsel (1982)
- 11 R. J. Roe, *Journal of Applied Physics*, **39**, 2069, (1966)
- 12 D. Ruer, Thèse de doctorat es-sciences physiques, Université de Metz, (1976)
- 13 A. Vadon, Thèse de doctorat es-sciences physiques, Université de Metz, (1981)
- 14 D. Ruer, A. Baro, *Journal of Applied Crystallography*, 458-464, (1977)

ANNEXE 4

On donne les distances interréticulaires des différentes phases obtenues lors de la thermodiffusion.

- d_{hkl} représente la distance interréticulaire,
- I l'intensité relative des différents pics d'une phase (d'après les fiches JCPDS),
- 2θ , le double angle de bragg correspondant à la valeur de d pour les longueurs d'onde $K\alpha$ du cobalt et du fer,
- hkl , les indices de la famille de plans diffractants.

Pour la phase α du laiton, on donne les distance interréticulaire correspondant à une composition de 34% de zinc.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

Tube de cobalt

d	I ASTM	Phase	2 theta	h k l
2.558	7	L (g)	40.97	222
2.473	53	Zn	42.44	00.2
2.38	30	L (e)	44.18	
2.368	5	L (g)	44.42	321
2.308	40	Zn	45.64	10.0
2.15	70	L (e)	49.21	
2.132	100	L (a)	49.65	111
2.091	100	Zn	50.69	10.1
2.088	100	Cu	50.77	111
2.088	100	L (g)	50.77	330
2.081	100	L (b)	50.95	110
2.076	100	L (e)	51.08	
2.0268	100	Fe	52.42	110
1.889	5	L (g)	56.57	332
1.846	47	L (a)	58.01	200
1.8085	3	L (g)	59.33	422
1.808	46	Cu	59.35	200
1.7376	3	L (g)	62.01	510
1.687	28	Zn	64.09	10.2
1.592	16	L (e)	68.42	
1.4767	3	L (g)	74.62	600
1.471	20	L (b)	74.96	200
1.4332	19	Fe	77.30	200
1.374	14	L (e)	81.30	
1.342	25	Zn	83.67	10.3
1.332	21	Zn	84.44	11.0

d	I ASTM	Phase	2 theta	h k l
1.3063	2	L (g)	86.51	631
1.305	22	L (a)	86.61	220
1.2788	3	L (g)	88.85	444
1.278	20	Cu	88.92	220
1.253	2	L (g)	91.18	550
1.237	2	Zn	92.71	00.4
1.226	20	L (e)	93.79	
1.2057	10	L (g)	95.87	721
1.202	20	L (b)	96.26	211
1.192	4	L (e)	97.34	
1.173	23	Zn	99.49	11.2
1.17	30	Fe	99.80	211
1.158	15	L (e)	101.24	
1.154	5	Zn	101.75	20.0
1.148	10	L (e)	102.47	
1.124	17	Zn	105.62	20.1
1.113	24	L (a)	107.07	311
1.0906	4	L (g)	110.32	741
1.09	3	Zn	110.39	10.4
1.09	17	Cu	110.41	311
1.074	14	L (e)	112.90	
1.066	7	L (a)	114.21	222
1.046	5	Zn	117.75	20.2
1.044	5	Cu	118.12	222
1.041	10	L (b)	118.60	220
1.013	9	Fe	124.08	220

d	I ASTM	Phase	2 theta
2.816	71	ZnO	37.07
2.602	56	ZnO	40.24
2.476	100	ZnO	42.39
1.911	29	ZnO	55.86
1.626	40	ZnO	66.80
1.477	35	ZnO	74.61
1.407	6	ZnO	79.01
1.379	28	ZnO	80.95
1.359	14	ZnO	82.39
1.301	3	ZnO	86.95
1.238	5	ZnO	92.61

d	I ASTM	Phase	2 theta
1.1812	3	ZnO	98.54
1.0929	10	ZnO	109.97
1.0639	4	ZnO	114.56
1.0422	10	ZnO	118.38
1.0158	5	ZnO	123.57
0.9848	4	ZnO	130.71
0.9764	7	ZnO	132.91
0.9555	1	ZnO	139.04
0.9382	4	ZnO	145.13
0.9069	12	ZnO	161.49

Tube de fer

d	I ASTM	Phase	2 theta	h k l
2.558	7	L (g)	44.50	222
2.473	53	Zn	46.12	00.2
2.38	30	L (e)	48.03	
2.368	5	L (g)	48.29	321
2.308	40	Zn	49.63	10.0
2.15	70	L (e)	53.56	
2.132	100	L (a)	54.04	111
2.091	100	Zn	55.19	10.1
2.088	100	Cu	55.28	111
2.088	100	L (g)	55.28	330
2.081	100	L (b)	55.48	110
2.076	100	L (e)	55.63	
2.0268	100	Fe	57.10	110
1.889	5	L (g)	61.70	332
1.846	47	L (a)	63.30	200
1.8085	3	L (g)	64.77	422
1.808	46	Cu	64.79	200
1.7376	3	L (g)	67.76	510
1.687	28	Zn	70.08	10.2
1.592	16	L (e)	74.95	
1.4767	3	L (g)	81.98	600
1.471	20	L (b)	82.37	200
1.4332	19	Fe	85.04	200
1.374	14	L (e)	89.66	
1.342	25	Zn	92.40	10.3
1.332	21	Zn	93.31	11.0

d	I ASTM	Phase	2 theta	h k l
1.3063	2	L (g)	95.72	631
1.305	22	L (a)	95.85	220
1.2788	3	L (g)	98.48	444
1.278	20	Cu	98.56	220
1.253	2	L (g)	101.26	550
1.237	2	Zn	103.08	00.4
1.226	20	L (e)	104.39	
1.2057	10	L (g)	106.91	721
1.202	20	L (b)	107.39	211
1.192	4	L (e)	108.70	
1.173	23	Zn	111.35	11.2
1.17	30	Fe	111.74	211
1.158	15	L (e)	113.54	
1.154	5	Zn	114.18	20.0
1.148	10	L (e)	115.08	
1.124	17	Zn	119.10	20.1
1.113	24	L (a)	120.99	311
1.0906	4	L (g)	125.29	741
1.09	3	Zn	125.39	10.4
1.09	17	Cu	125.41	311
1.074	14	L (e)	128.82	
1.066	7	L (a)	130.64	222
1.046	5	Zn	135.76	20.2
1.044	5	Cu	136.30	222
1.041	10	L (b)	137.02	220
1.013	9	Fe	145.82	220

d	I ASTM	Phase	2 theta
2.816	71	ZnO	40.24
2.602	56	ZnO	43.71
2.476	100	ZnO	46.06
1.911	29	ZnO	60.91
1.626	40	ZnO	73.13
1.477	35	ZnO	81.96
1.407	6	ZnO	87.01
1.379	28	ZnO	89.24
1.359	14	ZnO	90.92

d	I ASTM	Phase	2 theta
1.301	3	ZnO	96.24
1.238	5	ZnO	102.97
1.1812	3	ZnO	110.18
1.0929	10	ZnO	124.82
1.0639	4	ZnO	131.14
1.0422	10	ZnO	136.69
1.0158	5	ZnO	144.95
0.9848	4	ZnO	159.21
0.9764	7	ZnO	165.54

ANNEXE 5

Spectrométrie à décharge lumineuse (S.D.L.)

I - Principe :

La spectrométrie à décharge lumineuse est une spectrométrie d'émission optique.

La source à décharge lumineuse est une source froide dont le plasma est produit par arrachement des atomes de l'échantillon lors du bombardement ionique. La faible densité du plasma donne des raies fines exemptes d'auto-absorption.

Le spectromètre à décharge lumineuse est constitué d'une lampe de GRIMM et d'un spectromètre multicanaux.

Lampe de GRIMM :

La caractéristique principale de cette source d'excitation provient du fait que les atomes du métal à analyser sont arrachés couche par couche par bombardement d'ions positifs (Ar^+) à pression réduite. L'excitation se produit par collision des ions Ar^+ avec les électrons des atomes du métal à analyser dans l'espace interélectrodes.

La lampe est constituée d'un bloc anodique et d'un bloc cathodique usinés dans un alliage très bon conducteur thermique. Ces deux blocs sont isolés l'un de l'autre par une feuille de téflon de deux millimètres d'épaisseur.

L'anode tubulaire pénètre dans le bloc cathodique dont elle est séparée par un intervalle de 0,2 mm constituant un canal pour le pompage et le balayage au niveau de la cathode.

L'échantillon est appliqué sur la cathode par un piston à air comprimé et est refroidi par un bloc de cuivre dans lequel circule de l'eau.

Une pompe à vide maintient dans la chambre anodique un vide convenable (10^{-2} mbar) et permet d'éliminer les particules fines qui résultent de l'érosion cathodique.

La cavité anodique est fermée par une lame en fluorure de magnésium (MgF_2) transparente pour les longueurs d'ondes supérieures à 1100 Å.

La tension est réglable de 0 à 2500 V, et l'intensité de 0 à 250 mA.

Pour des essais de longue durée ou de forte puissance, un refroidissement complémentaire est nécessaire.

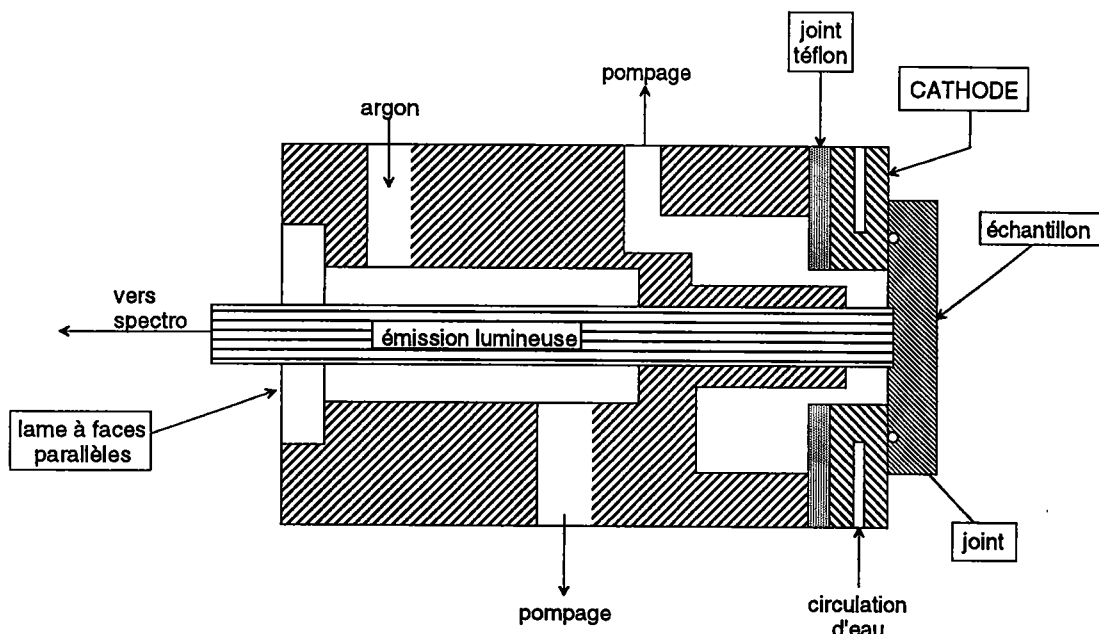


figure : Lampe de GRIMM

Caractéristiques particulières de la lampe de GRIMM

Pour l'analyse de surface, deux phénomènes sont exploités dans la lampe de GRIMM: l'émission lumineuse et l'érosion cathodique.

- Emission lumineuse

C'est une source de faible énergie, inférieure à celle de l'arc électrique, ayant un plasma peu dense. Les raies d'atomes neutres de bas niveaux seront émises facilement, celles de niveau élevés plus difficilement.

Quelques raies d'atomes ionisés sont émises par les éléments à forte concentration et par le gaz de travail.

- Erosion cathodique

Le choc des ions positifs sur la cathode provoque le départ d'atomes arrachés. C'est la pulvérisation cathodique.

Pour l'analyse, ce phénomène est bénéfique car il permet d'étudier les variations de concentration au voisinage de la surface.

- Vitesse de pulvérisation

Pour une analyse de surface, on travaille à courant imposé.

Pour un courant imposé et un débit d'argon donné, la vitesse de pulvérisation est constante dans une matrice donnée. Néanmoins, elle n'est pas la même pour tous les matériaux.

Pour les métaux et les alliages, elle est comprise entre 0,5 et 10 $\mu\text{m}/\text{mn}$.

Spectromètre :

Le spectromètre est un appareil sous vide transparent jusqu'à 1200 Å (hydrogène = 1215 Å) avec une optique en fluorure de magnésium (MgF_2). Le vide est de l'ordre de 10^{-4} torr.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

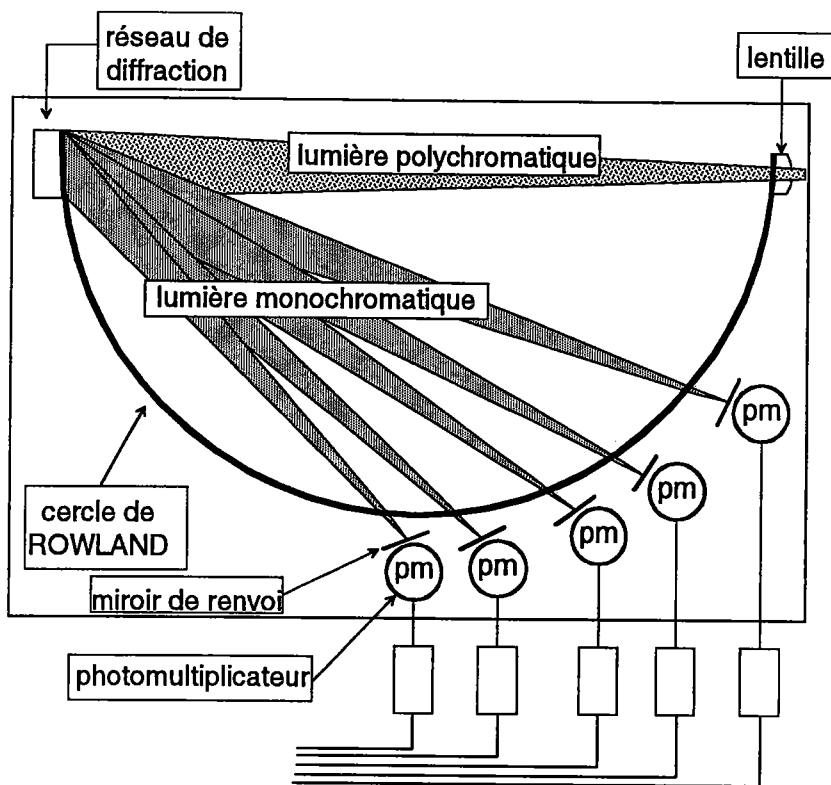


figure : schéma de principe du spectromètre

La lumière polychromatique provenant de la source est focalisée, par la lentille, sur le réseau de diffraction.

Les faisceaux de lumière monochromatique sont réfractés en différents points du cercle de ROWLAND (montage de PASCHEN RUNGE) suivant la longueur d'onde.

Les raies choisies en fonction des divers éléments à analyser sont recueillies au travers des fentes de sortie sur des photomultiplicateurs.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

Références bibliographiques :

- 1 R. BERNERON, Colloque R.X., (1981), Mai, MONTPELLIER
- 2 G. BRANCHE, M. ROTHAN, Les techniques de l'ingénieur, (1985), fascicule P2715
- 3 H. HOCQUAUX, Les techniques de l'ingénieur, (1987), fascicule M1675

Annexe 6

Fonction de Voigt

La fonction de Voigt est depuis de nombreuses années utilisée dans le cadre de l'analyse microstructurale des matériaux^(1, 2) et dans le cadre du lissage et de la séparation des raies de diffraction.

La fonction de Voigt est le résultat du produit de convolution d'une fonction de Gauss et d'une fonction de Cauchy :

$$I_V(x) = I_C(x) \otimes I_G(x) \quad \text{où le symbole } \otimes \text{ est l'opérateur de convolution}$$

La transformée de Fourier de $I_V(x)$, notée $F_V(t)$, est telle que par application du théorème de convolution :

$$F_V(t) = F_C(t)F_G(t)$$

Généralement, seules les composantes β_c et β_g de la fonction de Voigt sont utilisées dans la détermination, par une méthode de largeurs intégrales, des caractéristiques microstructurales.

Soit :

- $h(s)$ la distribution de l'intensité diffractée par l'échantillon analysé,
- $g(s)$ la distribution de l'intensité diffractée par un échantillon standard (fonction instrumentale),
- $f(s)$ la distribution de l'intensité diffractée de la raie vraie (fonction représentative de la microstructure),

alors on sait que $h(s)$ résulte de la convolution des fonctions $g(s)$ et $f(s)$ ⁽³⁾.

$$h(s) = \int f(u)g(s - u)du$$

Si les fonctions h, g et f sont supposées être de forme voigtienne, on peut alors écrire pour les composantes de Cauchy (indice C) et de Gauss (indice G) de ces fonctions :

$$h_C(s) = \int f_C(u)g_C(s-u)du$$

$$h_G(s) = \int f_G(u)g_G(s-u)du$$

Les largeurs intégrales des composantes de Cauchy et de Gauss de la fonction f sont alors obtenues par les relations suivantes :

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2$$

Pour le lissage et la séparation de raies, en lieu et place de la fonction de Voigt, il est généralement fait appel à la fonction de pseudo-Voigt. Celle-ci résulte d'une sommation pondérée d'une fonction de Gauss et d'une fonction de Cauchy :

$$pV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)C(x)$$

où : G(x) est la fonction de Gauss,

C(x) est la fonction de Cauchy.

La forme analytique de la fonction de Voigt a été établie par Langford⁽²⁾ sous la forme :

$$I_V(x) = 2I_C^0 I_G^0 \beta_C \beta_G \left\{ \frac{1}{2\beta_G} \omega \left[k \left(i + \frac{\pi x}{\beta_G} \right) \right] \right\}$$

On a donc pour la partie réelle de I_v(x):

$$I_V(x) = R \left\{ I_C^0 I_G^0 \beta_C \omega \left[\frac{\sqrt{\pi x}}{\beta_G} + ki \right] \right\}$$

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

avec :

$$- k = \frac{\beta}{\sqrt{\pi\beta_G}},$$

- $\omega(b+ia)$ fonction erreur complexe définie par :

$$\omega(z) = e^{-z^2} \left(1 + \frac{2i}{\pi} \int_0^z e^{-t^2} dt \right) = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz)$$

De même, les coefficients de Fourier de la fonction de Voigt sont donnés par la relation :

$$F_V(t) = I_C^0 I_G^0 \beta_C \beta_G e^{-2\beta_C t - \pi\beta_G^2 t^2}$$

Il en résulte que nous disposons de deux façons différentes d'effectuer un lissage par fonction de Voigt (en utilisant les valeurs β_C et β_G calculées sur le profil expérimental mesuré) :

- utilisation de la fonction $\omega(z)$,
- utilisation des coefficients de Fourier.

Dans le premier cas, nous effectuons un développement en série de la fonction erreur complexe $\omega(z)$.

Dans le second cas, les coefficients de Fourier $F_V(t)$ sont calculés puis, nous calculons les valeurs de $I_V(x)$ par transformée de Fourier inverse.

*Etude par diffraction des rayons X de la formation d'une couche de laiton
par dépôt de cuivre et de zinc et diffusion*

Références bibliographiques :

- 1 A. Nonat, Thèse de doctorat de troisième cycle, DIJON, (1981)
- 2 J.I. Langford, *J. of Appl. Cryst.*, (1978), **11**, 10-14
- 3 H.W. Jones, *Proc Roy Soc*, (1938), **A166**, 16

Résumé

Cette étude présente les travaux réalisés pour analyser, par diffraction des rayons X, une couche de laiton obtenue par dépôt séquentiel de cuivre et de zinc et diffusion. Nous montrons que la diffraction des rayons X est une méthode d'analyse puissante des couches minces.

Nous étendons le principe et les méthodes d'analyse quantitative de phases au cas des matériaux hétérogènes. Nous mettons en évidence l'importance du caractère hétérogène dans le calcul des proportions des phases des couches minces.

Nous présentons la méthode de Houska de détermination du profil de concentration par simulation d'une raie de diffraction avec un nouveau formalisme permettant de systématiser la résolution (suppression de la méthode d'essai-erreur). Les résultats obtenus ont été confirmés par d'autres méthodes d'analyse. Ils nous ont permis d'étudier avec précision la transformation de phase.

L'étude spécifique de nos matériaux nous a également conduit à développer une nouvelle méthode d'évaluation des contraintes internes applicable aussi bien dans le cas des couches minces que dans le cas des échantillons massifs.

L'ensemble de ces outils permet une description fidèle et précise de l'état des matériaux au cours du processus de diffusion. Ils ont été appliqués avec succès au cas des couches laitonées.

Ce travail montre qu'il est possible d'utiliser la diffraction des rayons X pour déterminer les phases présentes ainsi que l'homogénéité de composition des phases. Nous montrons aussi qu'il est possible d'utiliser la diffraction des rayons X en contrôle de fabrication.

Abstract

In this study are presented X ray diffraction methods for thin film analysis. Thin brass coating deposited on steel cord are obtained by a sequential deposition of copper and zinc followed by diffusion, leading to an heterogeneous brass.

Quantitative analysis is extended to heterogeneous materials. We show the importance of the layer heterogeneity in the calculation of phases quantities.

The Houska's method allowing to know the profile of concentration by using X ray line profile analysis is improved. We formulate a new approach of resolution giving directly the solution without the use of trial and error technics. This new formalism is applied to study the phase transformation β' - α and the homogenisation of the α phase which occur during the diffusion in brass. Profiles of concentration determined by this method agree with those given by STIMS or GDL.

A new method(ω - ψ) is developed to measure residual stresses either in thin films or in bulk materials. Stresses observed in the brass layer appear when the steel is quenched after the thermodiffusion.

This study shows that XRD connected with XRF allows to know rapidly with accuracy the main diffusion parameters as concentration, phases composition, stresses and their evolution during the diffusion process used in steel cord making.

Mots-clés :

diffraction des rayons X, analyse de phases, profils de concentration, contraintes résiduelles, diffusion, laiton, steel cord.

Key words :

X ray diffraction, phases analysis, residual stresses, brass, concentration profiles, steel cord, diffusion.