

Annexe II

Dosage de la martensite des alliages CuZnAl par diffraction des rayons X

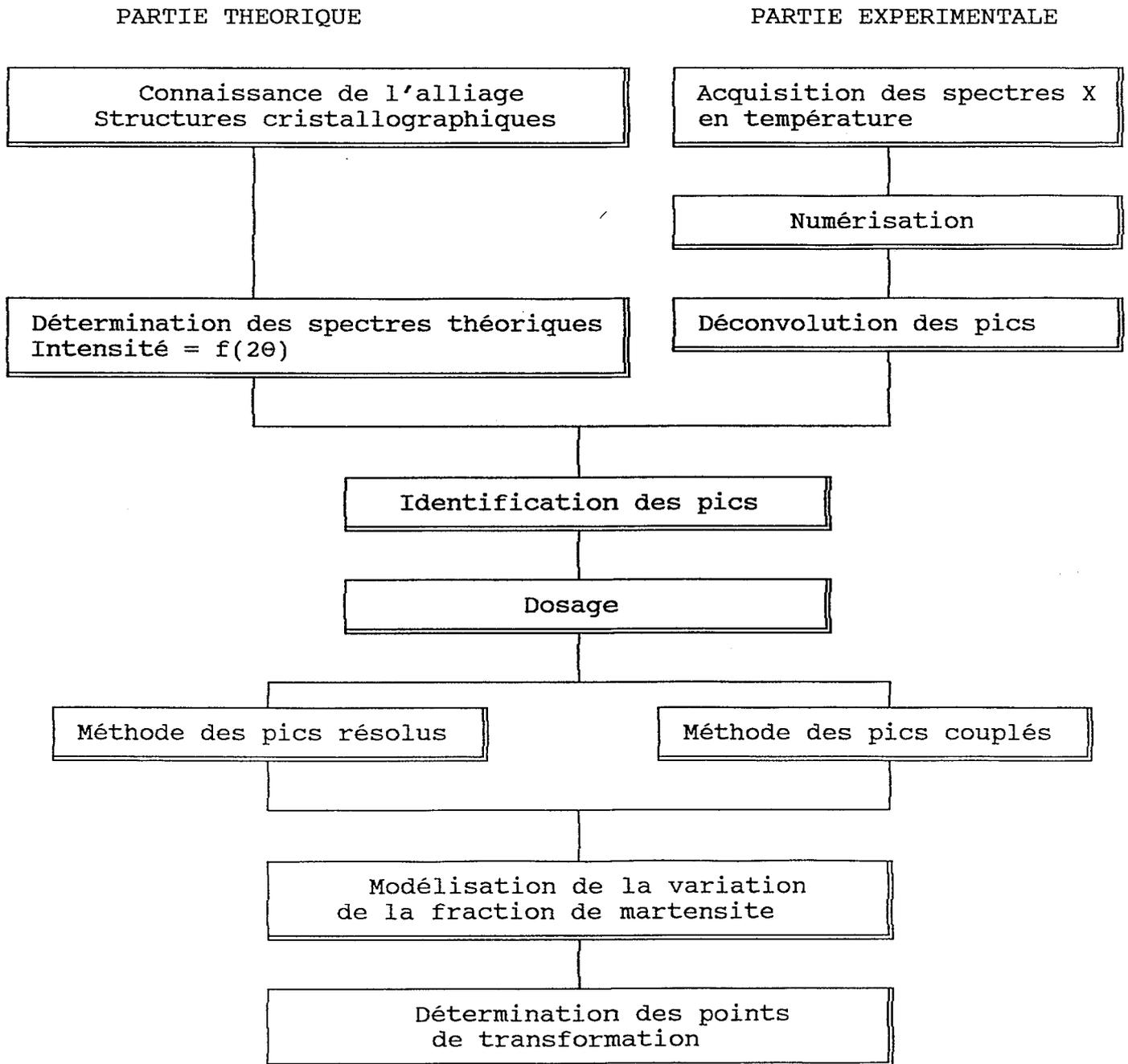


FIGURE A.II.1: Synoptique résumant les calculs théoriques et expérimentaux pour le dosage de la martensite des alliages Cu-Zn-Al.

Le dosage de la martensite des alliages Cu-Zn-Al nécessite une étude préliminaire assez complète sur les calculs d'intensité des rayons X diffractés, caractéristiques de chacune des structures rencontrées (B2, 6R, 9R, 18R, etc...). La figure A1 présente la démarche expérimentale et théorique permettant la réalisation de ce dosage.

II.1/ Détermination des spectres X théoriques

II.1.2/ Expression de l'intensité théorique

L'intensité des rayons diffractés dépend principalement de l'angle de BRAGG, de la longueur d'onde, de la répartition des atomes dans la maille élémentaire, du volume du matériau irradié, de l'état de perfection du réseau cristallin, suivant l'expression suivante :

$$I = \left(\frac{I_0 \cdot A \cdot \lambda^3}{32 \cdot \pi \cdot r} \right) \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \left(\frac{e^4}{m^2} \right) \left(\frac{1}{V^2} \right) \left(|F|^2 \cdot p \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) \left(\frac{e^{-M}}{2\mu} \right)$$

où :

I : intensité diffractée (J/ms)

I₀ : intensité du faisceau incident (J/m²s)

A : section droite du faisceau incident (m²)

λ : longueur d'onde du faisceau incident (m)

r : rayon du cercle de diffraction (m)

μ₀ : 4π.10⁻⁷ kg.m/C

e : charge de l'électron (C)

m : masse de l'électron (kg)

V : Volume de la maille élémentaire (m³)

F : facteur de structure

p : facteur de multiplicité

θ : angle de BRAGG

e^{-M} : facteur de température

μ : coefficient d'absorption linéique du matériau (m⁻¹)

Cette formule se simplifie dans la plupart des cas, pour aboutir à la forme suivante :

$$I_{hkl} = K \cdot I_{hkl}^0 \cdot V$$

où K est une constante de l'appareillage ;

I_{hkl}⁰ l'intensité théorique du pic (hkl) ;

V : le volume de matière irradié.

L'intensité théorique s'écrit alors :

$$I_{hkl}^0 = \frac{1}{V^2} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot p \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{\sin^2 \theta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \cdot e^{-M}$$

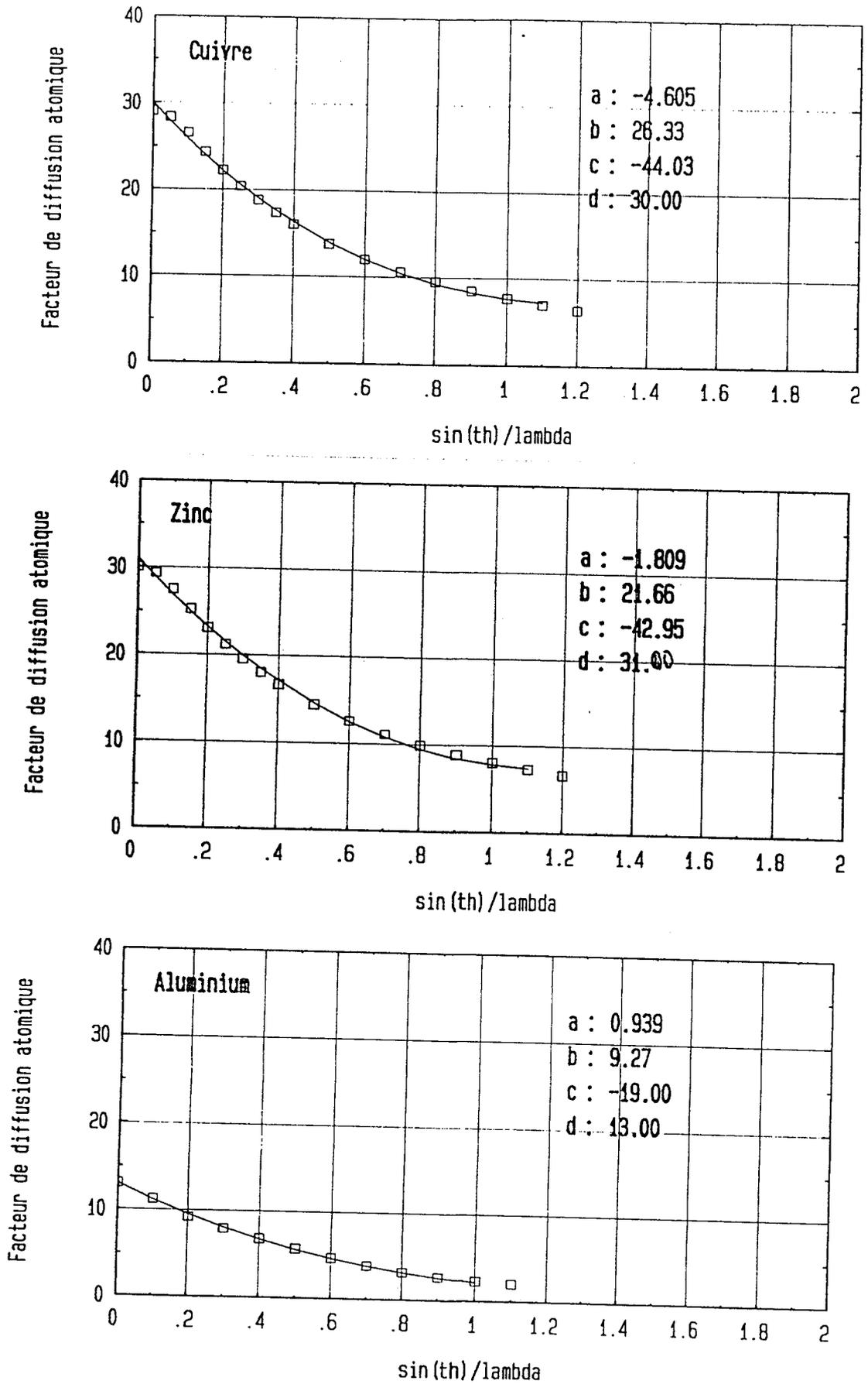


FIGURE A2: Interpolation cubique de trois facteurs de diffusion atomique (Cu, Zn et Al).

C'est donc à partir des données des paramètres cristallographiques d'une structure, que l'on peut calculer :

- ↳ le volume V de la maille ;
- ↳ les plans d_{hkl} donnant lieu à la diffraction ;
- ↳ les directions θ_{hkl} des rayons diffractés ;
- ↳ le facteur p de multiplicité associé ;
- ↳ le facteur de température e^{-M} ;
- ↳ le facteur de structure F :

$$F = \sum_{\text{maille}} f_j \cdot e^{2\pi i (h.u + k.v + l.w)} \quad \text{avec :}$$

- f_j : facteurs de diffusion atomique, caractéristiques de chaque atome, et fonctions de $\sin\theta / \lambda$;
- u,v,w : vecteurs du réseau réciproque associé à la maille cristallographique.

II.1.2/Calcul des intensités théoriques

II.1.2.1/Facteur de diffusion atomique

Le facteur de diffusion atomique dépend du numéro atomique de l'élément et du rapport ($\sin \theta / \lambda$). A partir des valeurs discrètes trouvées dans les handbooks, nous avons effectué une interpolation cubique de chacun des facteurs de diffusion atomique du cuivre, du zinc et de l'aluminium. La figure A2 montre les trois cas d'interpolations.

II.1.2.2/ Facteur de multiplicité

Le facteur de multiplicité de chaque raie de diffraction dépend des indices de Miller (hkl) et du type de structure .

Cubique :

$\frac{hkl}{48}$	$\frac{hhl}{24}$	$\frac{hk0}{24}$	$\frac{hh0}{12}$	$\frac{hhh}{8}$	$\frac{hh0}{6}$
------------------	------------------	------------------	------------------	-----------------	-----------------

Monoclinique :

$\frac{hkl}{4}$	$\frac{h0l}{2}$	$\frac{h00}{2}$
-----------------	-----------------	-----------------

Orthorhombique :

$\frac{hkl}{8}$	$\frac{h0l/hk0/0kl}{4}$	$\frac{h00/0k0/00l}{2}$
-----------------	-------------------------	-------------------------

II.1.2.3/ Facteur de structure

Le principe de calcul des facteurs de structures est de séparer les termes propres à la structure du plan de base, de ceux associés à l'ordre d'empilement le long de l'axe c :

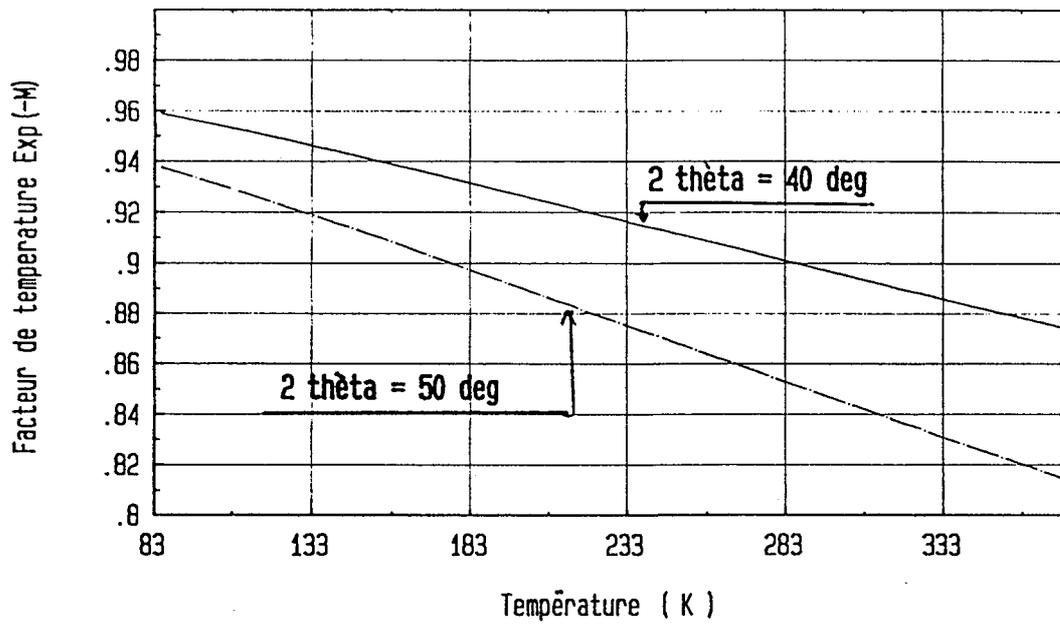


FIGURE A3: Calcul du facteur de température e^{-M} pour deux angles de diffraction ($2\theta=40^\circ$ et $2\theta=50^\circ$).

$$F_{hkl} = \{ V_{hk} \} \cdot \{ V_{hl} \}$$

où V_{hk} représente le facteur de structure du plan de base, et V_{hl} , celui associé à l'ordre d'empilement.

Par exemple, la structure 2H est associée, suivant la notation de ZHDANOV, à la séquence $(1\bar{1})$ Son facteur de structure s'écrit donc :

$$(F_{hkl})_{2H} = \{ f_a + f_b \exp 2\pi i(h/2+k/2) \} \cdot \{ 1 + \exp 2\pi i(h/3+l/2) \}$$

$$\text{d'où } (F_{hkl})_{2H}^2 = 16 \cdot f^2 \cdot \cos^2 \pi(h/2 + k/2) \cdot \cos^2 \pi(h/3+l/2),$$

où hkl sont les indices de MILLER en coordonnées orthorhombiques ($h = 2H+K$, $k = K$ et $l = L$, HKL en coordonnées hexagonales)

Le calcul procède de même pour les structures $9R (2\bar{1})_3$, $18R (2\bar{1})_6$ et $6R (1)_6$. Les résultats sont regroupés avec les tableaux de synthèse.

II.1.2.4/ Facteur de température

Quand la température d'un cristal augmente, l'intensité des rayons diffractés décroît sans la finesse des raies soit changée. Ce phénomène apparaît dans la formulation de l'intensité théorique par le facteur de température e^{-M} .

$$M = B \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda} = \frac{6 h^2}{m \cdot k_B \cdot T_0} \cdot \left(\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{x} \right) \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda}$$

$$\text{avec } \Phi(x) = \frac{1}{x} \cdot \int_0^x \frac{t \cdot dt}{e^t - 1} \quad \text{et} \quad x = \frac{T_0}{T}$$

T_0 : température caractéristique du matériau

T : température d'essai

h : constante de Planck ($6,6252 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

k_B : constante de Boltzmann ($1,3804 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

m : masse de l'atome vibrant

Pour l'alliage Cu-Zn-Al étudié, nous avons pris les valeurs pondérées de m et T , avec les valeurs suivantes pour chaque élément :

	Cu	Zn	Al
%at	66.29	22.98	7.60
M (g/mol)	63.546	65.37	26.98
T_0 (K)	315	235	398

SPECTRES THÉORIQUES

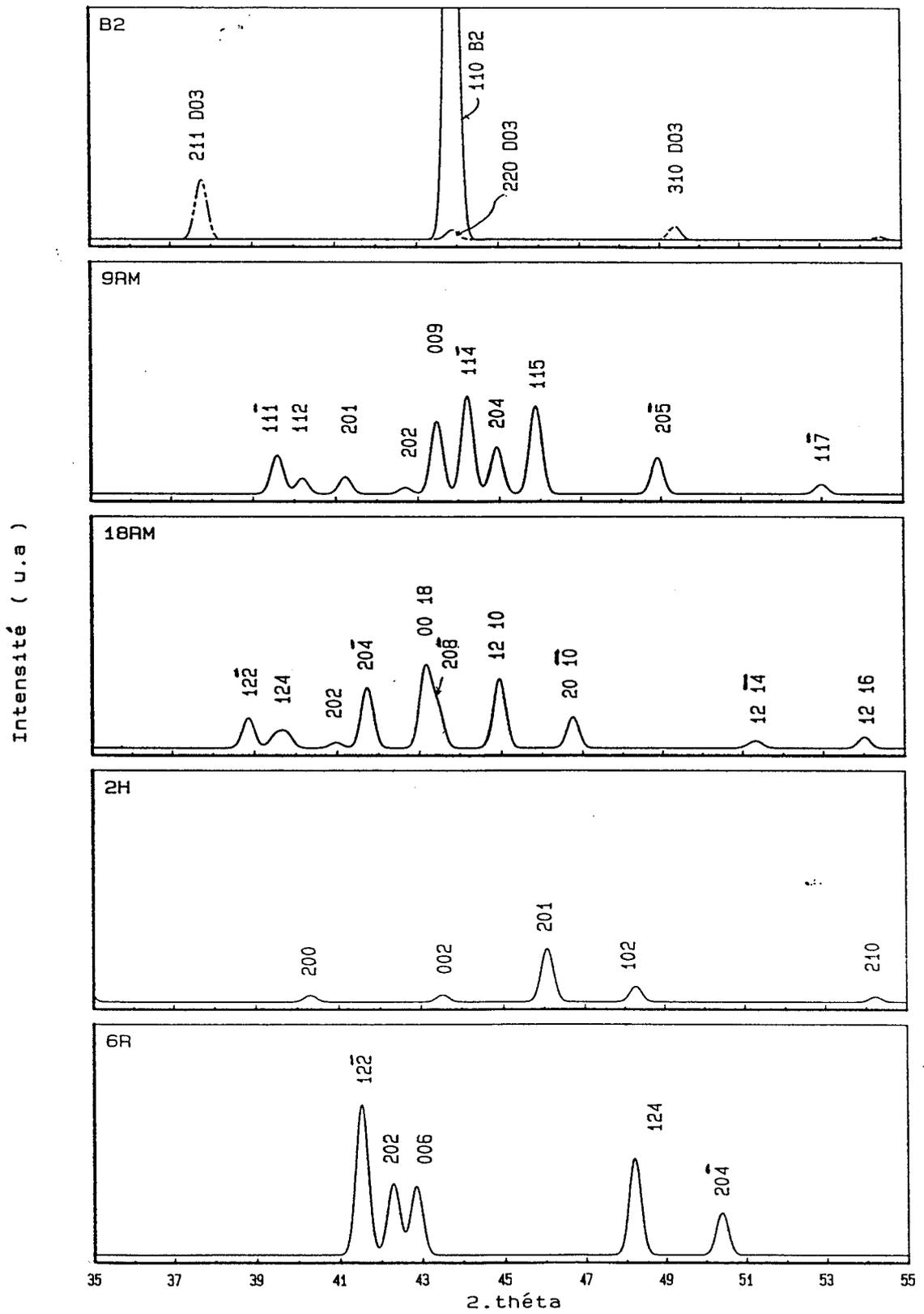


FIGURE II.1 : Tracé et indexation des spectres théoriques calculés pour l'alliage Cu-Zn-Al étudié.

ce qui conduit pour l'alliage aux valeurs suivantes :

- ⇒ masse moyenne de l'atome vibrant : $m = 3,565.10^{-21}$ g
- ⇒ température caractéristique de l'alliage : $T_0 = 293$ K

La figure A3 présente le calcul du facteur de température entre 83 et 383 K, pour deux angles de diffraction $2\theta = 40^\circ$ et $2\theta = 50^\circ$.

II.1.3/ Résultats des spectres théoriques

Les valeurs des paramètres de chaque structure sont déterminées à partir d'essais préliminaires, en phase austénitique à température ambiante et en phase martensitique à 100 K.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

β (B2)	$a = 2.918 \text{ \AA}$			
β (DO3)	$a = 5.836 \text{ \AA}$			
β' 2 (9RM)	$a = 4.393 \text{ \AA}$,	$b = 2.700 \text{ \AA}$,	$c = 18.750 \text{ \AA}$,	$\beta = 87.78^\circ$
β' 1 (18RM)	$a = 4.553 \text{ \AA}$,	$b = 5.452 \text{ \AA}$,	$c = 38.977 \text{ \AA}$,	$\beta = 88.50^\circ$
6R	$a = 4.50 \text{ \AA}$,	$b = 5.44 \text{ \AA}$,	$c = 12.67 \text{ \AA}$,	$\beta = 88.50^\circ$
γ' (2H)	$a = b = 5.168 \text{ \AA}$,		$c = 4.159 \text{ \AA}$	

Les figures suivantes résument les résultats des calculs des spectres théoriques.

STRUCTURE B2 / DO3

Non du composé : B2
Système Cubique I

a = 2.918 b = 2.918 c = 2.918
α = 90.0 β = 90.0 γ = 90.0

2θ max = 55 d min = 1.6695 lambda = 1.5418 Réseau I

h k l	d(hkl)	2θ	F2	LORENTZ factor	p	Int
1 1 0	2.0633	43.88	1748.13	11.73458	12	398.758 100.00

Nombre de d classés : 1 Volume V0 = 24.846

Non du composé : DO3
Système Cubique I

a = 5.836 b = 5.836 c = 5.836
α = 90.0 β = 90.0 γ = 90.0

2θ max = 55 d min = 1.6695 lambda = 1.5418 Réseau I

h k l	d(hkl)	2θ	F2	LORENTZ factor	p	Int
1 1 0	4.1267	21.54	2553.22	54.37241	12	42.165 109.31
2 0 0	2.9180	30.64	2183.90	25.84825	6	8.573 22.22
2 1 1	2.3825	37.76	1935.79	16.40191	48	38.575 100.00
2 2 0	2.0633	43.88	1748.13	11.73458	12	6.231 16.15
3 1 0	1.8455	49.38	1597.74	8.98162	24	8.717 22.60
2 2 2	1.6847	54.46	1472.81	7.18662	8	2.143 5.56

Nombre de d classés : 6 Volume V0 = 198.768

STRUCTURE MARTENSITIQUE 9 RM β'_2

$$(F_{hkl})_{9R} = \{ f_a + f_b \exp 2\pi i(h/2+k/2) \} \cdot \\ \{ 1 + \exp 2\pi i(h/3+l/9) + \exp 2\pi i(2h/3+2l/9) \} \cdot \\ \{ 1 + \exp 2\pi i(h/3+3l/9) + \exp 2\pi i(2h/3+6l/9) \}$$

Nom du composé : 9RM
Système 9R Monoclinique C

a = 4.393 b = 2.700 c = 18.750
 α = 90.0 β = 87.8 γ = 90.0

2θ max = 55 d min = 1.6695 lambda = 1.5418 Réseau C

h k l	d(hkl)	2θ	F2	LORENTZ factor	p	Int	
0 0 1	18.7359	4.72	2.57	1176.50183	2	0.122	0.19
0 0 2	9.3680	9.44	-0.67	292.39383	2	-0.008	-0.01
0 0 3	6.2453	14.18	3.06	128.32278	2	0.016	0.03
1 1 -1	2.2771	39.58	20735.06	14.77846	4	24.820	39.19
1 1 2	2.2440	40.18	8743.53	14.29226	4	10.122	15.98
2 0 1	2.1898	41.22	20171.12	13.50077	2	11.029	17.42
2 0 -2	2.1188	42.68	8387.65	12.48893	2	4.242	6.70
0 0 9	2.0818	43.46	96368.56	11.99121	2	46.798	73.90
1 1 -4	2.0480	44.22	67797.64	11.53240	4	63.328	100.00
2 0 4	2.0177	44.92	67019.33	11.13117	2	30.211	47.71
1 1 5	1.9781	45.88	65967.97	10.61190	4	56.700	89.53
2 0 -5	1.8627	48.90	62800.34	9.18337	2	23.356	36.88
2 0 7	1.7304	52.92	7099.75	7.67155	2	2.206	3.48
1 1 -7	1.7271	53.02	7088.27	7.63863	4	4.385	6.93

Nombre de d classés : 40 Volume V0 = 222.229

STRUCTURE MARTENSITIQUE 18 RM β'_1

$$(F_{hkl})_{18R} = \{f_a + f_b (\exp 2\pi i(k/2) + \exp 2\pi i(h/2+k/4) + \exp 2\pi i(h/2+3k/4))\} .$$

$$\{ 1 + \exp 2\pi i(h/3+k/2+l/18) + \exp 2\pi i(2h/3+2l/18) \} .$$

$$\{ 1 + \exp 2\pi i(h/3+k/2+3l/18) + \exp 2\pi i(2h/3+6l/18) \} . \{ 1 + \exp 2\pi i(k/2+9l/18) \}$$

Nom du composé : 18RM								
Système 18R Monoclinique P								
a = 4.553			b = 5.452			c = 38.977		
$\alpha = 90.0$			$\beta = 88.5$			$\gamma = 90.0$		
2 θ max = 55		d min = 1.6695		lambda = 1.5418		Réseau P		
h k l	d(hkl)	2 θ	F2	LORENTZ factor	p	Int		
0 0 2	19.4818	4.54	36.13	1271.82996	2	0.098		0.19
0 0 4	9.7409	9.08	-9.42	316.22449	2	-0.006		-0.01
0 0 6	6.4939	13.64	43.33	138.86589	2	0.013		0.03
0 1 9	3.3904	26.28	45.17	35.84531	4	0.007		0.01
1 2 -2	2.3183	38.84	294744.38	15.41033	4	19.422		38.44
1 2 4	2.2810	39.50	124184.72	14.84501	4	7.883		15.60
2 0 2	2.2672	39.76	290211.34	14.63022	2	9.078		17.97
2 0 -4	2.2033	40.96	121188.13	13.69282	2	3.548		7.02
0 0 18	2.1646	41.72	1392740.88	13.14183	2	39.132		77.46
1 2 -8	2.0972	43.14	969087.00	12.19200	4	50.521		100.00
2 0 8	2.0828	43.44	964295.06	12.00362	2	24.747		48.98
1 2 10	2.0172	44.94	940710.38	11.11999	4	44.730		88.54
2 0 -10	1.9431	46.74	913374.50	10.17504	2	19.870		39.33
2 0 14	1.7848	51.18	102507.61	8.27861	2	1.814		3.59
1 2 -14	1.7787	51.36	102200.18	8.21267	4	3.589		7.10
1 2 16	1.6982	54.00	230049.14	7.32667	4	7.207		14.27

Nombre de d classés : 273 Volume V0 = 967.193

STRUCTURE MARTENSITIQUE 2 H γ'

$$(F_{hkl})_{2H} = (f_a + f_b \exp 2\pi i(h/2+k/2)) \cdot (1 + \exp 2\pi i(h/3+l/2))$$

Nom du composé : 2H						
Système 2H Hexagonal P						
a = 5.168	b = 5.168	c = 4.159				
$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 120.0$				
2 θ max = 55	d min = 1.6695	lambda = 1.5418	Réseau P			
h k l	d(hkl)	2 θ	F2	LORENTZ factor	p	Int
1 0 0	4.4756	19.84	657.32	64.47268	6	27.477 159.26
1 0 1	3.0466	29.32	1675.27	28.40619	12	61.709 357.68
1 0 -1	3.0466	29.32	1675.27	28.40619	12	61.709 357.68
1 1 0	2.5840	34.72	2037.62	19.71935	6	26.052 151.00
2 0 0	2.2378	40.30	463.79	14.19770	6	4.269 24.75
0 0 2	2.0795	43.52	1758.55	11.95407	2	4.543 26.33
2 0 1	1.9707	46.06	1264.91	10.51832	12	17.253 100.00
2 0 -1	1.9707	46.06	1264.91	10.51832	12	17.253 100.00
1 0 2	1.8859	48.26	406.76	9.46247	12	4.991 28.93
1 0 -2	1.8859	48.26	406.76	9.46247	12	4.991 28.93
2 1 0	1.6916	54.22	369.61	7.25920	12	3.479 20.17

Nombre de d classés : 14 Volume V0 = 96.198

STRUCTURE MARTENSITIQUE 6R (1)₆

$$(F_{hkl})_{6R} = \{f_a + f_b (\exp 2\pi i(k/2) + \exp 2\pi i(h/2+k/4) + \exp 2\pi i(h/2+3k/4))\} \cdot \{1 + \exp 2\pi i(h/3+l/6) + \exp 2\pi i(2h/3+2l/6)\} \cdot \{1 + \exp 2\pi i(k/2+3l/6)\}$$

Nom du composé : 6R
Système 6R Monoclinique P

a = 4.500 b = 5.440 c = 12.670
α = 90.0 β = 88.5 γ = 90.0

2θ max = 55 d min = 1.6695 lambda = 1.5418 Réseau P

h k l	d(hkl)	2θ	F2	LORENTZ factor	p	Int
0 0 2	6.3328	13.98	5.45	132.08540	2	0.015 0.02
1 2 -2	2.1752	41.52	176922.83	13.28380	4	97.788 100.00
2 0 2	2.1372	42.28	174703.22	12.75537	2	46.360 47.41
0 0 6	2.1109	42.84	173088.69	12.38452	2	44.596 45.60
1 2 4	1.8877	48.20	158506.94	9.48924	4	62.584 64.00
2 0 -4	1.8114	50.38	153007.58	8.58101	2	27.315 27.93

Nombre de d classés : 86 Volume V0 = 310.055

II.2/ Traitement numérique des spectres expérimentaux

L'acquisition numérique des spectres de diffraction X fournit un ensemble de points (angle 2θ , intensité). L'objet du traitement numérique de ces spectres est d'attribuer à chaque pic de diffraction une intensité propre ; il faut donc auparavant séparer les pics couplés, c'est la déconvolution du spectre.

II.2.1/ Déconvolution des spectres

La déconvolution de pics couplés est un problème d'analyse numérique classique.

II.2.2/ Choix de la forme du pic standard

Nous avons choisi une forme de pic standard d'allure gaussienne, représenté par l'équation suivante :

$$y = a \cdot \exp\left(-\ln 2 \cdot \left[\frac{x - c}{b}\right]^2\right)$$

- a : intensité maximale
- c : position angulaire 2θ
- b : demi-largeur à mi-hauteur

La surface du pic est alors représentée par l'intégrale I :

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} a \cdot e^{-\ln 2 \cdot \left(\frac{x - c}{b}\right)^2} \cdot dx = a \cdot b \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$$

II.2.3/ Précision numérique des calculs

Un programme informatique itératif permet ce type de déconvolution pourvu qu'il possède au début des itérations les valeurs caractéristiques de chaque pic de diffraction.

Compte tenu de l'allure des spectres expérimentaux, nous avons pris pour valeur standard de b (demi-largeur à mi-hauteur) $0.15^\circ(2\theta)$. Les positions et les intensités des maxima sont déterminées automatiquement après un moyennage de la courbe sur cinq points.

Afin de réaliser le meilleur compromis entre une bonne résolution angulaire des spectres et un temps de calcul informatique raisonnable (≈ 10 mn par spectre), le temps d'échantillonnage et la vitesse de balayage angulaire du goniomètre ont été fixés respectivement à 2 secondes par point, et à $0.5^\circ(2\theta)$ par minute, ce qui correspond à une résolution angulaire de $0.0166^\circ(2\theta)$ par point, soit 1200 points pour un domaine angulaire de $20^\circ(2\theta)$.

II.2.4/ Cas des pics "saturés"

Pendant l'acquisition des spectres, il peut arriver que l'intensité diffractée excède la sensibilité du compteur ($2 \cdot 10^4$ coups/seconde, soit environ 150% de l'échelle par rapport à la ligne de base) ; dans ce cas, les pics saturent et présentent un plateau.

Il est donc nécessaire d'extrapoler l'intensité du pic avant de pouvoir lui attribuer une intensité propre par le biais de la déconvolution.

Le pic étant représenté par une gaussienne, il est alors aisé de reconstituer la partie manquante, et d'accéder ainsi à une intensité extrapolée.

II.3/ Identification des structures et de leurs pics respectifs

Les manipulations préliminaires à 298K et à 100K ont pour but la visualisation des deux spectres de diffraction respectifs d'un état quasi-austénitique et d'un second quasi-martensitique. Les variations d'intensités constatées permettent alors l'attribution de chaque pic à l'une ou l'autre des deux structures.

Ces deux essais préliminaires fournissent par ailleurs les valeurs des paramètres cristallins de chacune des phases, qui servent par la suite à un ajustement des intensités théoriques.

II.4/ Méthodes de dosage de la martensite

La dosage de la martensite par diffraction des rayons X consiste à rapprocher les résultats des spectres X théoriques (I_{cal}), de ceux obtenus par la déconvolution des spectres expérimentaux (I_{exp}).

Nous avons comparé trois méthodes de dosage :

- ⇨ la méthode des pics résolus ;
- ⇨ la méthode des pics couplés ;
- ⇨ la méthode de la référence interne.

II.4.1/ Méthode des pics résolus

Pour chaque pic, on calcule l'intensité normalisée, qui s'exprime par le rapport $I_{norm} = I_{exp}/I_{cal}$. La moyenne de ce rapport, en considérant tous les pics d'une même phase, permet d'obtenir l'intensité normalisée I_m , pour la martensite, et I_a pour l'austénite.

Dans le cas de deux phases existantes, l'austénite et la martensite, le pourcentage de martensite est alors donné par la relation :

$$\% \text{martensite} = 100 / (1 + I_a / I_m)$$

II.4.2/ Méthode des pics couplés

On considère l'ensemble de tous les couples de pics austénite-martensite pris deux à deux.

Pour chaque couple, on calcule l'intensité normalisée de chaque phase, puis le pourcentage de martensite (cf.ci-dessus). Le résultat final est obtenu en faisant la moyenne de toutes les fractions volumiques.

II.4.3/ Méthode de la "référence interne"

Pour s'affranchir totalement des erreurs de calculs (toujours possibles) sur les intensités théoriques, et valider ainsi les deux méthodes précédentes, nous avons remplacé les intensités théoriques (I_{cal}), par les intensités expérimentales (I_{exp}°) représentatives des deux phases à 100 K (pour la martensite) et à 298 K (pour l'austénite).

Il est alors possible de reprendre les deux premières méthodes de dosage en remplaçant I_{cal} par I_{exp}° .

II.5/ Détermination des points de transformation

II.5.1/ But de la modélisation

L'ensemble des résultats de dosage de la martensite en fonction de la température de mesure permet d'envisager la détermination des points de transformation par extrapolation. C'est pourquoi, en fonction de l'allure possible de la courbe fraction volumique = f(température), nous avons proposé une extrapolation par une tangente hyperbolique.

II.5.2/ Modélisation par une tangente hyperbolique

L'idée est de trouver les paramètres d'une courbe dont les ordonnées varient entre 0 et 100%, sachant que l'on définit au chauffage (respectivement au refroidissement) deux points particuliers à 10 et 90% , As et Af (resp. Ms et Mf).

Ainsi, la courbe a pour équation :

$$y = \frac{100}{1 + e^{\alpha(x-x_0)}} \quad \text{où } x \text{ est la température}$$

Par définition, le point de transformation x_0 est posé par $(Ms+Mf)/2$. Nous obtenons donc les conditions suivantes :

$$10 \% = \frac{100}{1 + e^{\alpha \left(Ms - \frac{Ms + Mf}{2} \right)}} \quad \text{et} \quad 90 \% = \frac{100}{1 + e^{\alpha \left(Mf - \frac{Ms + Mf}{2} \right)}}$$

Nous avons alors :

$$\alpha = \frac{2 \ln 9}{(Ms - Mf)} \quad \text{idem pour } As \text{ et } Af$$

Afin de déterminer Ms et Mf , nous réalisons donc un calcul des moindres carrés (régression linéaire) sur un ensemble de points avec la température en abscisse et $\ln \left(\frac{100}{\% \text{mart.}} - 1 \right)$ en ordonnée.