



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيا والهندسة - عنابة -
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE TECHNOLOGIE ET
D'INGENIERIE - ANNABA -
(Ex ENSMM)

DEPARTEMENT SCIENCE ET GENIE DES MATERIAUX

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE ET TECHNIQUES

FILIERE : METALLURGIE

SPECIALITE : MECANIQUE ET PHYSIQUE DE LA MISE EN FORME

Intitulé :

Affinement des pics de diffraction par méthode Rietveld

Présenté par

Abir BOUGHRARA

Encadrant

Mohamed Chérif BENOUDIA

Professeur

ENSTI

Encadrant

Nabil KHERROUBA

Maitre de recherche A

CRTI

Président

Mohamed RETIMA

Professeur

ENSTI

Examineur

Tarek TAHRAOUI

Maitre de Conférences A

ENSTI

Année / 2023

Préambule

Dans le cadre de ce manuscrit de master, il convient de souligner que les résultats traités constituant une sélection spécifique des résultats obtenus dans mon projet de fin d'étude intitulé "Effet de la microstructure initiale sur la cinétique de dissolution de la phase alpha dans une soudure en Ti-6Al-4V" où toutes les informations détaillées relatives à ce sujet ont déjà été incluses et développées. Ce projet a accordé une attention particulière à l'affinement des diagrammes de diffraction en utilisant la méthode Rietveld et le logiciel d'analyse Maud. Les étapes d'affinement Rietveld ainsi que les paramètres associés seront présentés en détail dans ce présent manuscrit.



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيا والهندسة - علمية
Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie -
Annaba

Département Science et Génie des Matériaux

AUTORISATION DE DEPOT FINAL DU
MEMOIRE DE MASTER

Je soussigné (e) M.....RETINA Mohamed.....
Président(e) du jury de soutenance de mémoire de Master, déclare avoir autorisé
M.....Boughana Abir.....
à déposer son mémoire de Master après avoir apporté les corrections signalées
par les membres du jury.

Avis du Promoteur :

A.F

Avis de l'Examineur :

Le 09/07/2023

Avis favorable

Dr. Tahar Tarek

Président du Jury

Résumé

La caractérisation d'une soudure en Ti-6Al-4V a impliqué la réalisation d'essais de diffraction des rayons X sur des échantillons prélevés dans différentes zones du joint soudé, notamment le métal de base, la zone affectée thermiquement et la zone fondue. Pour affiner et indexer les pics des diffractogrammes, la méthode d'affinement Rietveld a été utilisée. L'objectif de cette étude est de présenter le principe de l'affinement par la méthode Rietveld et de décrire les différentes étapes en utilisant le logiciel MAUD (Materials Analysis Using Diffraction). Par la suite, une évaluation de la qualité de l'affinement a été réalisée grâce aux paramètres d'affinement, ainsi que la détermination de la taille des cristallites et de la microdéformation.

Mots-clés : Affinement Rietveld, Maud, Ti-6Al-4V, tutoriel.

Abstract

The characterization of a Ti-6Al-4V weld involved conducting X-ray diffraction tests on samples taken from different zones of the welded joint, including the base metal, the heat-affected zone, and the fusion zone. The Rietveld refinement method was used to refine and index the diffraction peaks from the diffractograms. The objective of this study is to present the principle of refinement using the Rietveld method and to describe the different steps involved using the MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) software. Subsequently, an assessment of the refinement quality was conducted using refinement parameters, as well as determining the crystallite size and microstrain.

Keywords : Rietveld refinement, MAUD, Ti-6Al-4V, tutorial.

الملخص

تضمن توصيف الخواص المعدنية للحام المصنوعة من سبيكة Ti-6Al-4V إجراء اختبارات تشتت الأشعة السينية على عينات تم أخذها من مناطق مختلفة في اللحام، بما في ذلك المعدن القاعدي، ومنطقة التأثير الحراري، والمنطقة المنصهرة. تم استخدام طريقة تكميل ريتفلد (Rietveld) لتحسين وفهرسة ذروات التشتت من المخططات التشتتية. هدف هذه الدراسة هو تقديم مبدأ التحسين باستخدام طريقة ريتفلد ووصف الخطوات المختلفة المشتركة باستخدام برنامج MAUD (تحليل المواد باستخدام التشتت). فيما بعد، تم إجراء تقييم لجودة التحسين باستخدام معايير التحسين، بالإضافة إلى تحديد حجم البلورات والتشوه المجهرية.

الكلمات المفتاحية : تكييف Rietveld، Maud، Ti-6Al-4V، دليل.

Table des matières

Introduction Générale.....	10
----------------------------	----

Chapitre 1. L'interaction des rayons X avec la matière

1.1. Diffusion des rayons X.....	12
1.2. Facteur de diffusion	14
1.3. Facteur de structure.....	14
1.4. Le réseau réciproque	14
1.5. Diffraction des rayons X	15

Chapitre 2. Analyse des diagrammes de diffraction

2.1. Analyse par la méthode Rietveld	17
2.1.1. Description de la méthode.....	17
2.1.2. Paramètres d'affinement	18

Chapitre 3. Procédure expérimentale et logiciel utilisé

3.1. Préparation des échantillons.....	21
3.2. Conditions expérimentales	21
3.3. Le logiciel d'analyse Maud	21

Chapitre 4. Résultats et interprétation

4.1. Les étapes d'affinement	24
4.2. Résultats de l'affinement.....	29
4.3. Indexation des pics de diffraction	30
4.4. Evaluation de l'affinement.....	34
4.5. Résultats de l'affinement.....	34
Conclusion générale	37
Références	39

Liste des Figures

Figure 1. 1 Représentation d'un processus de diffusion élastique	13
Figure 1. 2 : Représentation du processus de diffusion Compton.....	13
Figure 1. 3 Représentation géométrique de la loi de Bragg	15
Figure 4. 1 Importation des données expérimentales.	24
Figure 4. 2 Importation des fichier de structure cristalline pour chaque phase.....	24
Figure 4. 3 Configuration des paramètres d'affinement pour chaque phase.	25
Figure 4. 4 Première itération d'affinement.	26
Figure 4. 5 Deuxième itération d'affinement.	26
Figure 4. 6 Facteurs de mérite R de la première itération.	27
Figure 4. 7 Facteurs de mérite R de la deuxième itération.....	27
Figure 4. 8 Itérations d'affinement.	28
Figure 4. 9 Rapport des résultats.....	28
Figure 4. 10 Diffractogramme affiné du MB.	29
Figure 4. 11 Diffractogramme affiné de la ZAT.....	29
Figure 4. 12 Diffractogramme affiné de la ZF.	30
Figure 4. 13 Indexation des pics de diffraction du MB.....	31
Figure 4. 14 Indexation des pics de diffraction de la ZAT.	31
Figure 4. 15 Indexation des pics de diffraction de la ZF.....	32
Figure 4. 16 Microstructure du MB.	32
Figure 4. 17 Microstructure de la ZAT.	33
Figure 4. 18 Microstructure de la ZF.	33

Table des abréviations et symboles

E	Énergie des photons incidents
ΔE	Variation de l'énergie des photons incidents
ρ	Densité spatiale
K	Vecteur de diffusion
f	Facteur de forme
S_{hkl}	Facteur de structure
V	Volume de la maille cristalline
DRX	Diffraction de Rayons X
w	Poids statistique de la valeur de l'intensité à l'angle 2θ
Y_{obs}	Intensité observée pour l'angle 2θ
Y_{calc}	Intensité calculée pour l'angle 2θ .
R_{wp}	Facteur R de profil pondéré
R_{exp}	Facteur de reliabilité espéré
N	Nombre de points expérimentaux

P	Nombre de paramètres affinés
C	Nombre de contraintes
GOF	Godness of fit
χ	Facteur de mérite

Liste des tableaux

Tableau 4. 1 Les facteurs d'affinement.....	34
Tableau 4. 2 Les paramètres de maille.....	34
Tableau 4. 3 Taille des cristallites dans les différentes zones.....	35
Tableau 4. 4 Les valeurs de microdéformation associées à chaque zone.	36

Introduction Générale

La diffraction des rayons X est une technique largement utilisée dans la caractérisation métallographique. Lorsque des rayons X sont diffractés par un matériau, un diagramme de diffraction est obtenu, présentant une série de rayons à différents angles, avec des largeurs et des intensités variables. L'analyse de ces diffractogrammes est essentielle pour extraire les informations nécessaires à la caractérisation du matériau.

L'utilisation de logiciels d'analyse facilite l'accès à une multitude d'informations et de données qui sont utiles pour interpréter et analyser les résultats de diffraction. Dans cette étude, nous nous concentrons sur l'affinement des pics de diffraction en utilisant la méthode de Rietveld avec le logiciel d'analyse MAUD. L'affinement des pics de diffraction permet d'indexer les pics, c'est-à-dire d'attribuer une orientation cristalline spécifique à chaque pic, ce qui permet d'identifier les plans de diffraction correspondants et de déterminer les phases cristallines présentes dans l'échantillon. De plus, l'affinement permet également d'obtenir des informations sur les paramètres structuraux, tels que les tailles de cristallites, les microdéformations et les défauts cristallins.

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement à l'affinement des images de diffraction en utilisant la méthode de Rietveld avec le logiciel d'analyse MAUD. L'évaluation de la qualité de cet affinement est essentielle pour s'assurer que les paramètres structuraux obtenus sont fiables et représentatifs du matériau recherché. Différents paramètres d'affinement, tels que le facteur de Rietveld, le facteur de chi carré et les paramètres de profil, sont examinés pour évaluer la qualité de l'affinement et la validité des résultats.

Le présent manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre propose un rappel théorique sur l'interaction des rayons X avec la matière, en mettant l'accent sur le principe de la diffraction des rayons X. Le deuxième chapitre traite de l'affinement des pics de diffraction par la méthode de Rietveld, en présentant les paramètres d'affinement qui renseignent sur la qualité de l'affinement. Le troisième chapitre aborde l'expérience de diffraction en décrivant les différentes étapes de l'affinement. Enfin, le quatrième chapitre se concentre sur les résultats obtenus grâce à la méthode de Rietveld. Enfin, on clôture le manuscrit par une conclusion générale qui regroupe les différents résultats obtenus.

Chapitre 1

L'interaction des rayons X avec la matière

Chapitre 1. L'interaction des rayons X avec la matière

1.1. Diffusion des rayons X

La diffusion des rayons X est un phénomène physique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière. Cette interaction peut être décrite comme une modification de l'amplitude et de la direction des ondes électromagnétiques constituant les rayons X lorsqu'elles traversent un matériau. Selon la nature des interactions entre les particules et la matière on distingue deux types de diffusion ([Jizzini, 2022](#)):

- La diffusion cohérente : se produit lorsque les ondes des rayons X interagissent de manière constructive ou destructive avec les atomes, cela conduira à des modifications de l'amplitude et de la direction des rayons X, générant ainsi un signal de diffusion cohérent.
- La diffusion incohérente : se produit lorsque les rayons X interagissent avec les électrons individuels ou les atomes dans le matériau, sans qu'il y ait une relation constructive ou destructive spécifique. Ces interactions aléatoires provoquent une diffusion incohérente des rayons X dans différentes directions, ce qui contribue à un signal de diffusion incohérent.

En ce qui concerne la nature de l'interaction énergétique, la diffusion peut également être classée en deux types ([Jizzini, 2022](#)):

- La diffusion élastique : qui est un processus dans lequel l'énergie cinétique totale des particules est conservée avant et après l'interaction. Lorsqu'une particule interagit élastiquement avec la matière, elle change de direction mais conserve sa vitesse et son énergie c'est-à-dire déviés de leur trajectoire initiale sans perte d'énergie (Figure 1.1). Les ondes diffusées élastiquement ont toutes la même longueur d'onde ([Laulhé, 2016](#)).
- La diffusion inélastique : qui est un processus dans lequel l'énergie cinétique totale des particules change après l'interaction avec la matière. Lorsque des particules interagissent inélastiquement avec la matière, elles transfèrent une partie de leur énergie cinétique au matériau cible. Il existe deux types de diffusion inélastique ([Laulhé, 2016](#)):
 - Diffusion inélastique avec création/annihilation de phonons : dans ce cas, le transfert d'énergie ΔE permet de modifier l'état vibratoire de la matière.
 - Diffusion Compton : dans ce cas, il y a un transfert d'énergie depuis le photon X vers un électron libre ou faiblement lié (Figure 1.2).

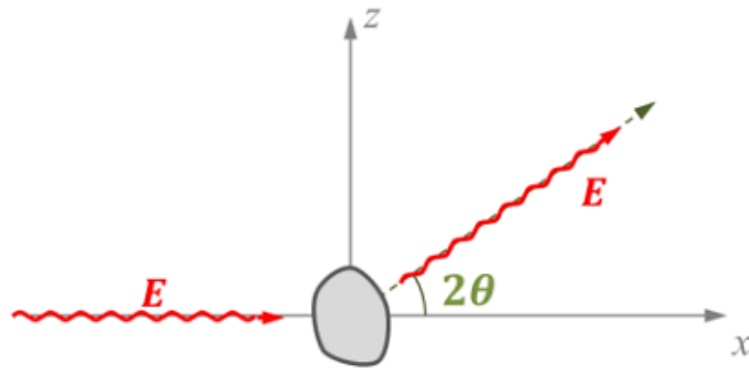


Figure 1. 1 Représentation d'un processus de diffusion élastique (Laulhé, 2016).

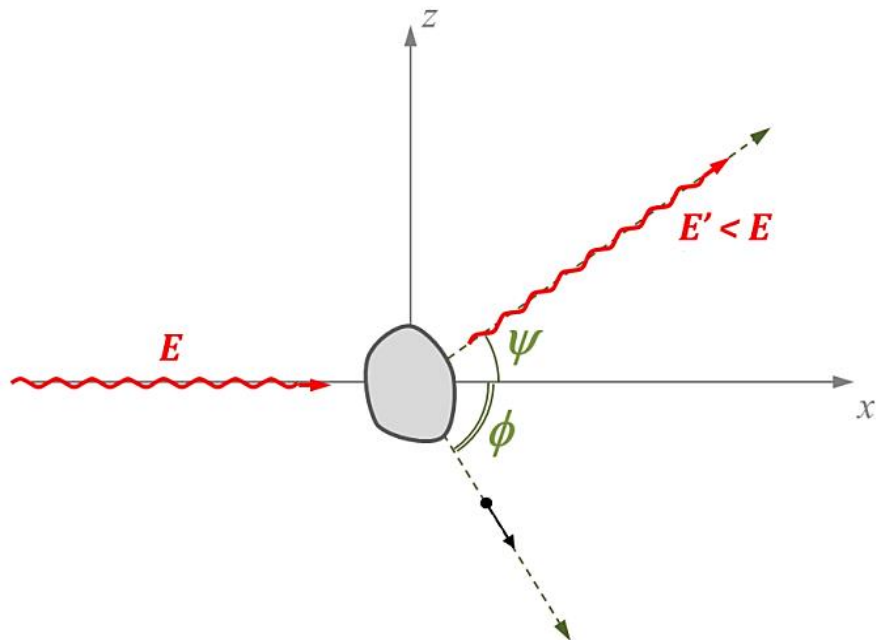


Figure 1. 2 : Représentation du processus de diffusion Compton (Laulhé, 2016).

Où :

E : l'énergie des photons incidents.

1.2. Facteur de diffusion

Le facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la distribution de densité spatiale $\rho(\vec{r})$, il ne dépend que du module du vecteur de diffusion $\vec{K}$. Pour les rayons X, f est le facteur de forme de l'atome (Bordet, 2008). Il est défini par :

$$f(\vec{K}) = \int_0^\infty \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{K}\vec{r}} d\vec{r} \quad (1.1)$$

Le facteur $e^{-i\vec{K}\vec{r}}$ permet de prendre en compte les déphasages entre les ondes diffusées par les différents atomes de la structure. Les facteurs de diffusion atomiques sont utilisés pour calculer le facteur de structure

1.3. Facteur de structure

La transformée de Fourier du contenu atomique de la maille est le facteur de structure S_{hkl} . Il fait intervenir (Bordet, 2008) :

- La périodicité du cristal
- La position des atomes dans la maille
- La nature chimique des atomes de la maille
- Le facteur de diffusion atomique et spécifique à chaque espèce chimique contenue dans le cristal.

$$S_{hkl} = \sum_n f_n \exp[-i2\pi(x_n h + y_n k + z_n l)] \quad (1.2)$$

1.4. Le réseau réciproque

Soit un réseau cristallin (réseau direct) et les vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ de la maille associée. Son réseau réciproque est obtenu par la transformée de Fourier, on définit les vecteurs de base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ de la maille du réseau réciproque par (Bordet, 2008) :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad (1.3)$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad (1.4)$$

$$\vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V} \quad (1.5)$$

Où :

V : volume de la maille cristalline.

Réseau réciproque et réseau direct sont duals : le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct. La dimension des vecteurs du réseau réciproque est l'inverse d'une longueur. On utilise habituellement l'unité $\text{\AA}^{-1}$ (Laulhé, 2016).

1.5. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un sous-ensemble spécifique des phénomènes généraux de la diffusion des rayons X qui se produit lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec une structure cristalline régulière en produisant une interférence constructive ou destructive, générant un motif caractéristique de diffraction. Ce motif de diffraction est le résultat de la diffusion cohérente des rayons X par les plans atomiques régulièrement espacés du réseau cristallin.

La Diffraction de Rayons X (DRX) est une technique communément utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau. Les raies de diffraction du composé, propres à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé. Le signal détecté au cours d'une expérience de diffraction est représenté dans un diagramme dans lequel est tracée l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction.

La relation liant les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques, au sein d'une même famille de plans, est la loi de Bragg qui se démontre géométriquement dans la figure 1.3, en s'assurant que deux rayons parallèles frappant deux plans consécutifs d'une même famille soient en interférence constructive : la différence de chemin optique entre les deux rayons doit ainsi être un multiple entier de la longueur d'onde (Jizzini, 2022).

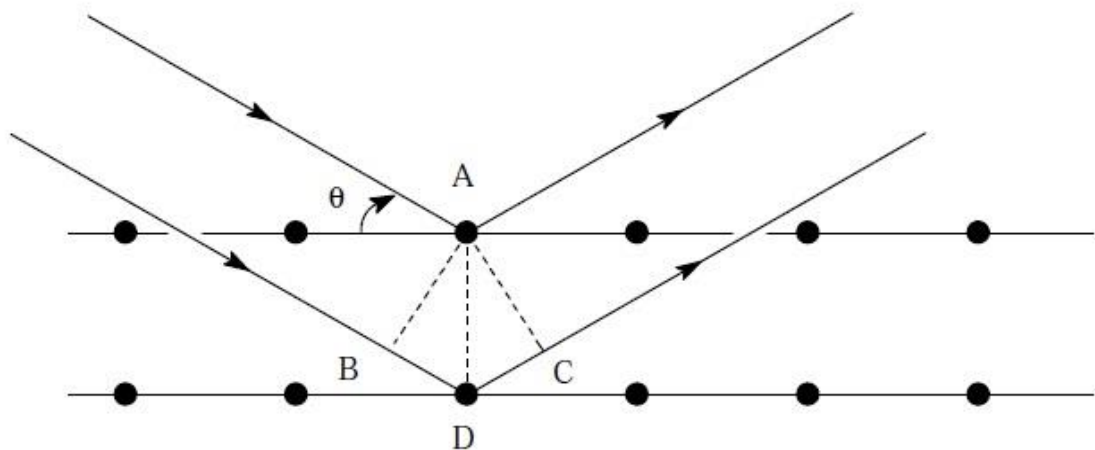


Figure 1. 3 Représentation géométrique de la loi de Bragg (Christophe, 2009).

Chapitre 2

Méthodes d'analyse des diagrammes de diffraction

Chapitre 2. Analyse des diagrammes de diffraction

2.1. Analyse par la méthode Rietveld

2.1.1. Description de la méthode

La méthode d'affinement de Rietveld est une méthode de simulation globale des diagrammes de diffraction des rayons X. Elle est implantée dans de nombreux logiciels tels que FullProf, Jana et MAUD ([Lutterotti, 2006](#)). Elle consiste à simuler le signal mesuré par une fonction continue calculée et dont les paramètres sont affinés de façon à ce que le profil de cette fonction corresponde au mieux au profil expérimental ([Bouchaala, 2017](#)). L'affinement est réalisé sur les paramètres de profil et de structure selon la méthode des moindres carrés ([Hadjadj & Chihi, 2020](#)). De même, les caractéristiques du montage et la géométrie de diffraction des rayons X font partie des paramètres à affiner.

Comme toutes les méthodes à convergence locale, la méthode de Rietveld qui comporte plusieurs paramètres, fait appel à des stratégies d'affinement, il est nécessaire de s'assurer que les résultats obtenus ont une signification physique. Généralement, ces paramètres sont affinés les uns après les autres, de façon de commencer par ceux qui permettront de faire diminuer fortement l'écart entre le diagramme de diffraction expérimental et celui calculé. L'écart est présenté dans la grandeur suivante appelée résidu ([Bedra, 2012](#)):

$$M = \sum w [Y_{\text{calc}} - Y_{\text{obs}}]^2 \quad (2.1)$$

Où :

w : le poids statistique de la valeur de l'intensité à l'angle 2θ , avec : $w = \left(\frac{1}{\sigma^2}\right) Y_{\text{obs}}$

Y_{obs} : l'intensité observée pour l'angle 2θ ,

Y_{calc} : l'intensité calculée pour l'angle 2θ . Elle est la somme de toutes les contributions des intensités de Bragg au point 2θ (plus le bruit de fond).

2.1.2. Paramètres d'affinement

Dans l'analyse de Rietveld, nous ajustons un modèle aux données. Si le modèle est correct, il prédira quelles devraient être les « vraies » valeurs d'intensité. La qualité des affinements est contrôlée par des facteurs de fiabilité statistiques.

Le facteur R de profil pondéré (R_{wp}) est un indice d'écart couramment utilisé dans l'analyse de Rietveld. Il fournit une mesure quantitative de l'accord entre les intensités observées dans un diagramme de diffraction et les intensités calculées à partir du modèle raffiné.

Pour calculer R_{wp} , les différences entre les intensités observées et calculées sont d'abord élevées au carré. Ces différences au carré sont ensuite multipliées par les poids correspondants attribués à chaque point de données, qui tiennent compte de facteurs tels que les erreurs de mesure et les incertitudes statistiques. La somme de ces différences au carré pondérées est divisée par la somme des intensités observées au carré, et la racine carrée de ce rapport est prise.

Mathématiquement, le facteur R du profil pondéré (R_{wp}) est exprimé comme suit (Bedra, 2012) :

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum w (Y_{obs} - Y_{calc})^2}{\sum w (Y_{obs})^2} \quad (2.2)$$

Par la suite, on fait appel au facteur de fiabilité espéré R_{exp} qui fournit une référence pour évaluer la qualité de l'ajustement obtenu par un modèle. Si le R_{wp} calculé est proche de R_{exp} , cela suggère que le modèle fournit une excellente représentation des données, compte tenu des incertitudes associées aux mesures expérimentales. Néanmoins, comparer R_{wp} à R_{exp} peut aider à évaluer la qualité globale d'un ajustement et à évaluer la précision des prédictions du modèle. Le facteur R espéré (R_{exp}) s'exprime comme suit (Bedra, 2012):

$$R_{exp}^2 = \frac{N - P + C}{\sum w (Y_{obs})^2} \quad (2.3)$$

Où :

N : le nombre de points expérimentaux,

P : le nombre de paramètres affinés,

C : le nombre de contraintes.

La valeur $N - P + C$ représente donc le nombre de degrés de liberté.

Cependant, il est important de noter que R_{exp} est une valeur théorique basée sur des conditions idéales, en supposant des valeurs Y_{obs} sont précises (Toby, 2006). En pratique, les limitations et imperfections expérimentales peuvent entraîner des valeurs R_{wp} supérieures à R_{exp} .

A la fin, on pourra quantifier la qualité de l'affinement en calculant le facteur de mérite qui prend en compte à la fois les résidus pondérés (différences entre les intensités observées et calculées) et les incertitudes expérimentales associées aux points de données. Il est calculé en additionnant les différences au carré entre les intensités observées et calculées, multipliées par les poids correspondants et en divisant par le nombre total de degrés de liberté. Il s'exprime comme suit (Bedra, 2012) :

$$\chi^2 = \frac{\sum w (Y_{obs} - Y_{calc})^2}{N - P + C} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (2.4)$$

Au cours du processus d'affinement, la valeur de χ^2 (chi carré) sert à mesurer l'accord entre les données observées et les valeurs calculées à partir du modèle. Initialement, lorsque le modèle est médiocre, χ^2 a tendance à être important, ce qui indique un écart important entre le modèle et les données. Au fur et à mesure que le raffinement progresse et que le modèle s'améliore, χ^2 diminue, indiquant un meilleur accord avec les données.

Mathématiquement, dans le raffinement des moindres carrés, le but est de minimiser χ^2 . Il est important de noter que le processus de raffinement ne doit jamais faire augmenter χ^2 . Cependant, en pratique, de petites augmentations de χ^2 peuvent se produire en raison de corrélations entre des paramètres raffinés (Toby, 2006). Ces petites augmentations sont généralement acceptables. Une forte augmentation de χ^2 au cours du processus de raffinement est un signe clair de problèmes.

En résumé, χ^2 est un indicateur important de la qualité de l'affinement, mais son interprétation nécessite une attention particulière. Une valeur proche de 1 (Toby, 2006) suggère un affinement bon. Les écarts par rapport à $\chi^2 = 1$ peuvent indiquer des problèmes d'incertitudes, d'exhaustivité du modèle ou du modèle lui-même.

Chapitre 3

Procédure expérimentale et logiciel utilisé

Chapitre 3. Procédure expérimentale et logiciel utilisé

3.1. Préparation des échantillons

Des échantillons ont été prélevés à partir de différentes zones d'un joint soudé en Ti-6Al-4V en utilisant une microtransenseuse Struers Unitom-5 utilisant un lubrifiant pour éviter les surchauffes. Une fois les échantillons prélevés, une étape de polissage a été réalisée pour assurer leur planéité.

3.2. Conditions expérimentales

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Philips X-pro, qui fonctionne à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA. Une anode en cuivre a été utilisée, avec une longueur d'onde de 1.54184 Å. Les pics de diffraction correspondant aux phases α/α' et β ont été étudiés dans une plage d'angles 2θ allant de 20° à 90°.

3.3. Le logiciel d'analyse Maud

Maud est un logiciel d'analyse largement utilisé en diffraction des rayons X. Il est spécialement conçu pour effectuer des affinements par la méthode de Rietveld, qui est une approche puissante pour caractériser les structures cristallines à partir de données de diffraction.

Voici une présentation du logiciel Maud :

1. Interface conviviale : Maud dispose d'une interface utilisateur intuitive qui facilite la manipulation des données de diffraction et la configuration des paramètres d'affinement.
2. Chargement des données : Maud permet de charger divers formats de données de diffraction, tels que les fichiers contenant les angles de diffraction (2θ) et les intensités correspondantes.

3. Modélisation des phases : Maud permet de définir les différentes phases présentes dans l'échantillon en spécifiant les modèles structuraux correspondants. Il offre une vaste bibliothèque de structures cristallines préexistantes pour de nombreux matériaux courants, mais permet également de créer des modèles personnalisés.
4. Paramètres d'affinement : Maud offre une grande flexibilité dans la définition des paramètres d'affinement. Les utilisateurs peuvent ajuster divers paramètres, tels que les positions atomiques, les paramètres de maille, les facteurs d'occupation, les paramètres de microstructure.
5. Affinement par la méthode de Rietveld : Maud utilise la méthode de Rietveld pour affiner les modèles structuraux et les paramètres afin de minimiser la différence entre les profils de diffraction expérimentaux et les profils calculés. Il effectue des itérations d'affinement pour améliorer progressivement la correspondance entre les données expérimentales et les calculs.
6. Évaluation des résultats : Maud fournit divers outils pour évaluer la qualité de l'affinement, tels que les facteurs de mérite de Rietveld (R_{wp} , R_{exp}), les diagrammes de résidus, les graphiques de convergence. Ces outils aident à analyser les résultats, à détecter les erreurs éventuelles et à optimiser les paramètres d'affinement.
7. Visualisation des résultats : Maud offre des fonctionnalités de visualisation avancées pour représenter graphiquement les résultats de l'affinement. Il permet de générer des diagrammes de diffraction simulés, des graphiques des profils de diffraction.
8. Rapports et exportation des résultats : Maud permet de générer des rapports détaillés contenant les résultats de l'affinement, tels que les valeurs des paramètres structuraux, les facteurs de mérite de Rietveld et d'autres informations pertinentes. Il offre également des options d'exportation des données dans différents formats pour une utilisation ultérieure.

Chapitre 4

Résultats et interprétation

Chapitre 4. Résultats et interprétation

4.1. Les étapes d'affinement

Après avoir récupéré les résultats de la diffraction des rayons X, l'affinement des diffractogrammes a été réalisé en utilisant la méthode de Rietveld. Voici les étapes de notre affinement en prenant la zone MB comme exemple :

- 1. Préparation des données :** nous avons importé nos données expérimentales de diffraction dans Maud (Figure 4.1), notamment les intensités des pics de diffraction et les angles 2θ correspondants.

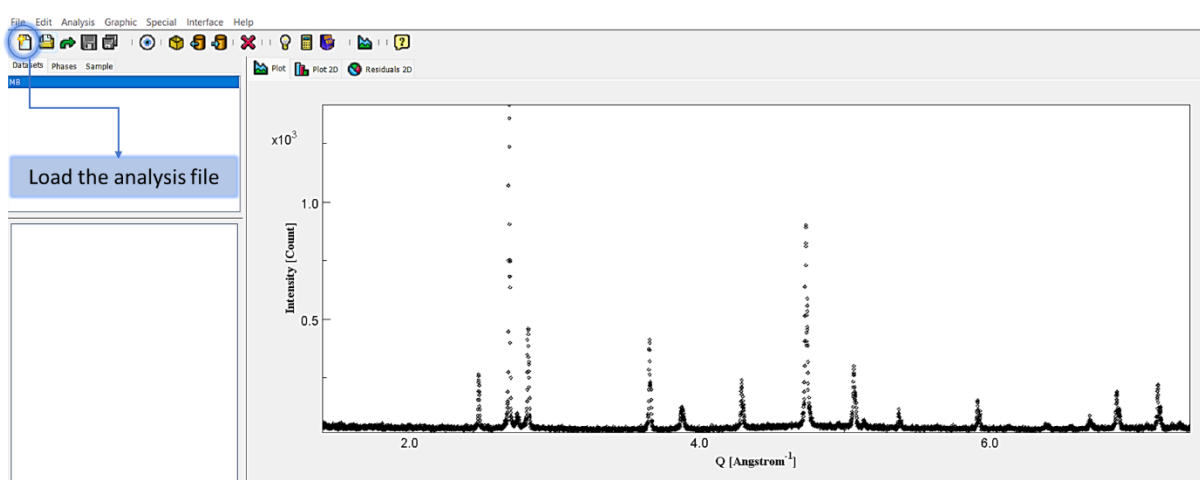


Figure 4. 1 Importation des données expérimentales.

- 2. Sélection des phases :** nous avons importé les phases présentes dans notre échantillon (phase α et phase β) sous forme de fichier CIF (Figure 4.2). Cela implique de sélectionner les fichiers de structure cristalline pour chaque phase à affiner.

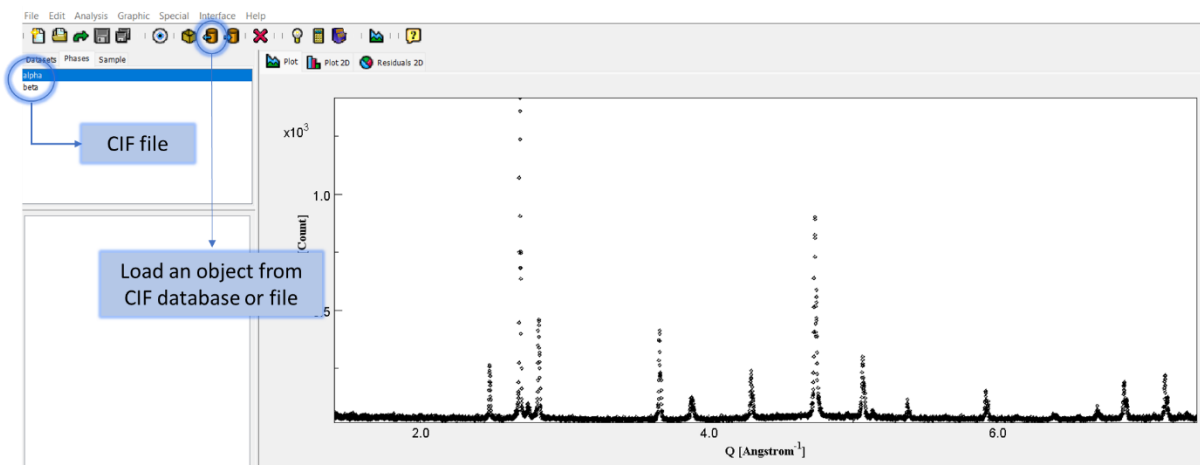


Figure 4. 2 Importation des fichier de structure cristalline pour chaque phase.

3. Définition des paramètres : après avoir choisi les fichiers de structure cristalline correspondant à chaque phase, nous avons procédé à la configuration des paramètres d'affinement spécifiques à chaque phase. Cela inclut la détermination des positions atomiques, des paramètres de maille, des facteurs d'occupation et des paramètres de microstructure.

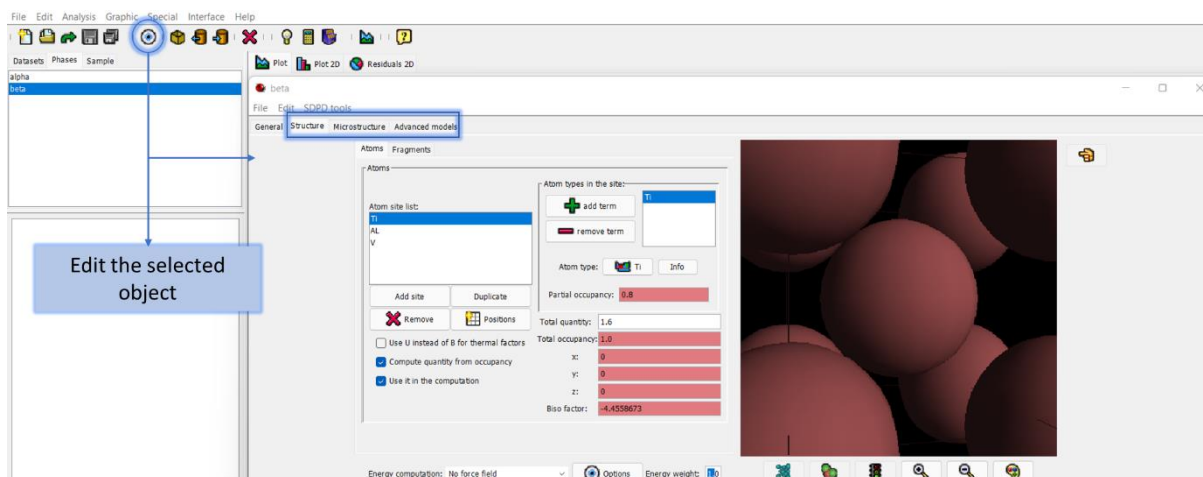


Figure 4. 3 Configuration des paramètres d'affinement pour chaque phase.

4. Détermination des profils instrumentaux : lors de cette étape, nous nous sommes concentrés sur l'affinement des paramètres liés aux caractéristiques instrumentales du diffractomètre, tels que la largeur du pic, la symétrie et le facteur de forme. Dans le but de minimiser la corrélation avec les variables qui influencent l'intensité du pic, il est recommandé d'utiliser le polynôme le plus simple possible, avec le moins de termes possible. Cette approche permet de réduire le nombre de paramètres ajustables et d'éviter un ajustement excessif des données. En optant pour un polynôme minimal, notre objectif était de capturer les caractéristiques essentielles de la forme du pic sans introduire de complexité inutile.

5. Affinement initial : en effectuant une première itération d'affinement, qui va minimiser la différence entre les profils de diffraction expérimentaux et les profils calculés à partir des modèles structuraux et des paramètres définis. Dans cette première itération on a choisi d'affiner les d'échelle et du bruit de fond comme indiquer dans la figure. L'affinement du bruit de fond dans Maud permet d'améliorer la précision des résultats, de réduire les erreurs d'ajustement, d'identifier les pics faibles et d'améliorer la résolution en basse

intensité. Cela contribue à une meilleure analyse des données de diffraction des rayons X et à une compréhension plus approfondie des propriétés structurales et des comportements des matériaux étudiés.

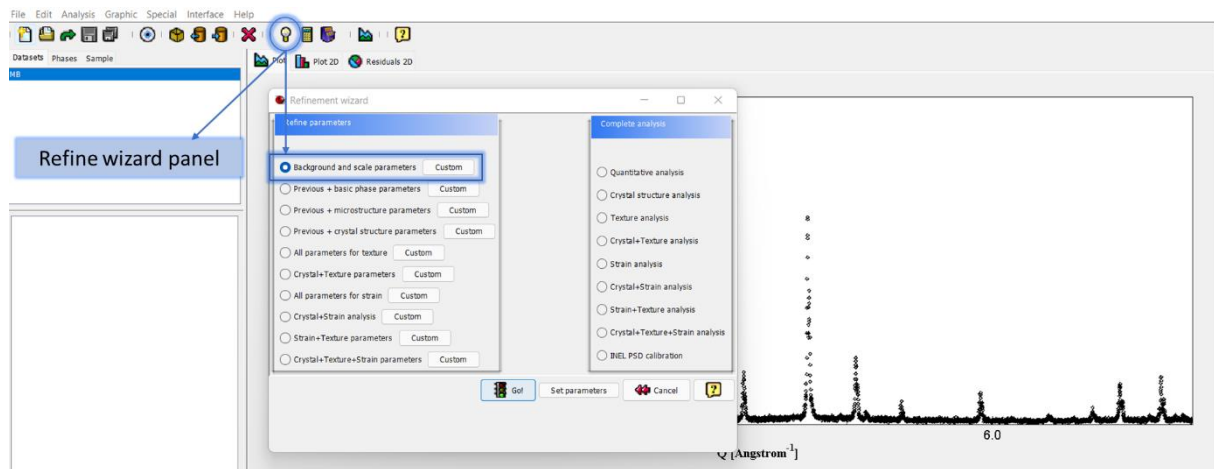


Figure 4. 4 Première itération d'affinement.

6. Affinement secondaire : pour une deuxième itération d'affinement, nous avons choisi d'effectuer une analyse quantitative. L'analyse quantitative permet de déterminer les paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les paramètres d'occupation des sites atomiques, les tailles de cristallites, ces paramètres fournissent des informations détaillées sur la structure cristalline de l'échantillon.

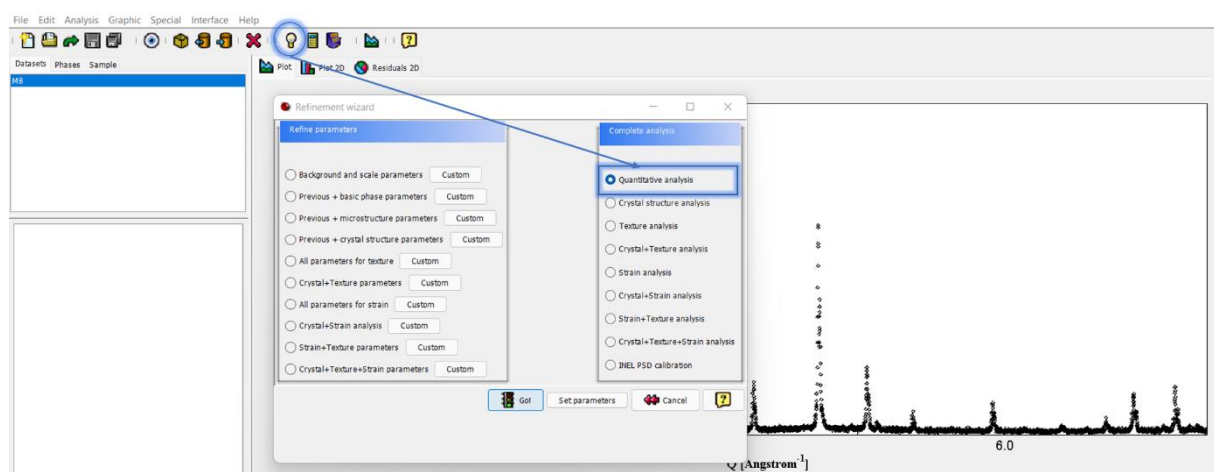


Figure 4. 5 Deuxième itération d'affinement.

7. Évaluation des résultats : Après avoir réalisé deux itérations d'affinement, nous avons évalué les résultats en examinant les facteurs de mérite R. En observant la Figure 4.6 et 4.7, nous constatons un écart significatif entre R_{wp} (facteur R pondéré du profil) et R_{exp} (facteur R espéré). Cette différence souligne la nécessité d'effectuer des itérations supplémentaires pour améliorer la précision des résultats.

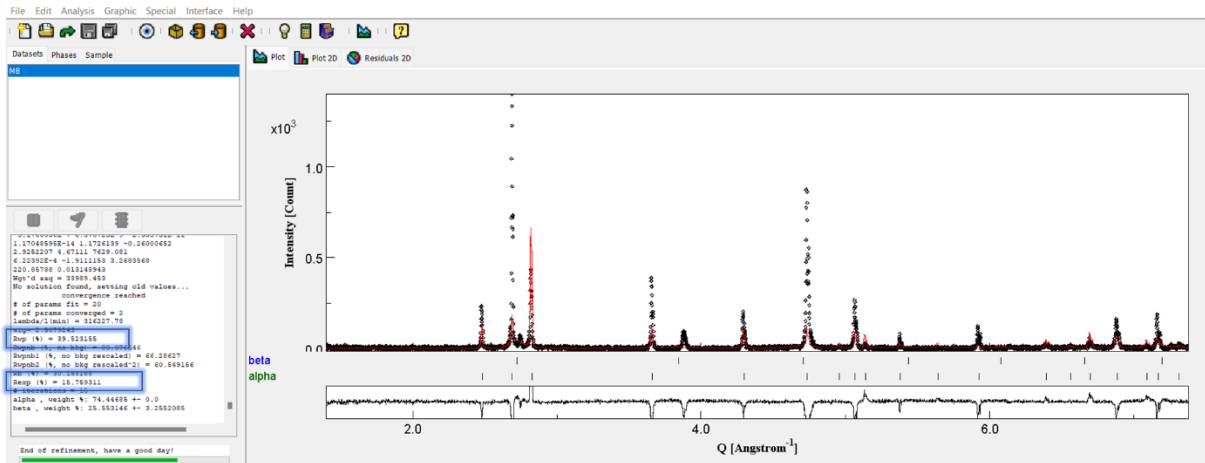


Figure 4. 6 Facteurs de mérite R de la première itération.

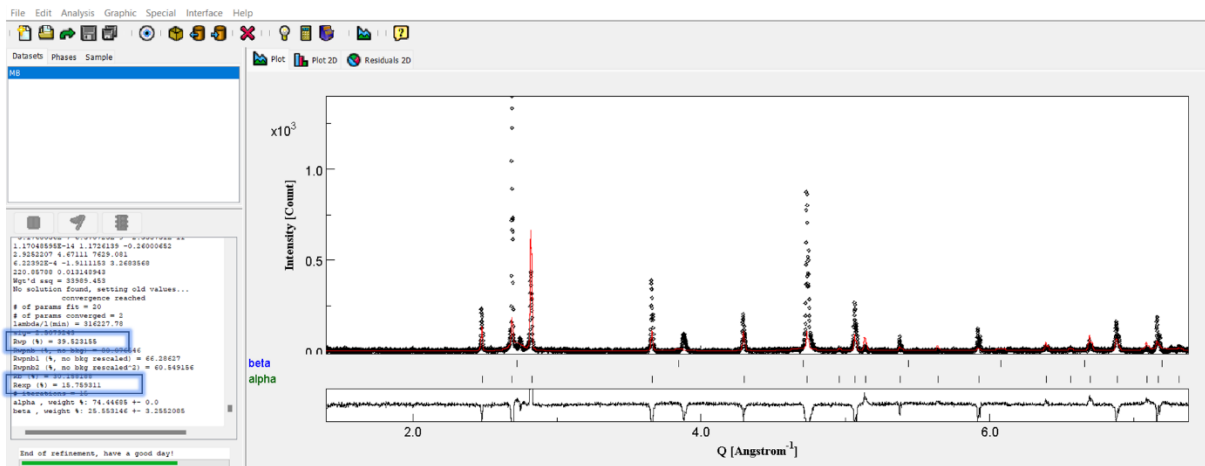


Figure 4. 7 Facteurs de mérite R de la deuxième itération.

8. Itérations d'affinement : Pour améliorer la concordance entre les données expérimentales et les données calculées, nous avons procédé à des itérations supplémentaires. La Figure 4.8 met en évidence une convergence notable des valeurs des facteurs de mérite R, témoignant d'une amélioration de la qualité de l'affinement.

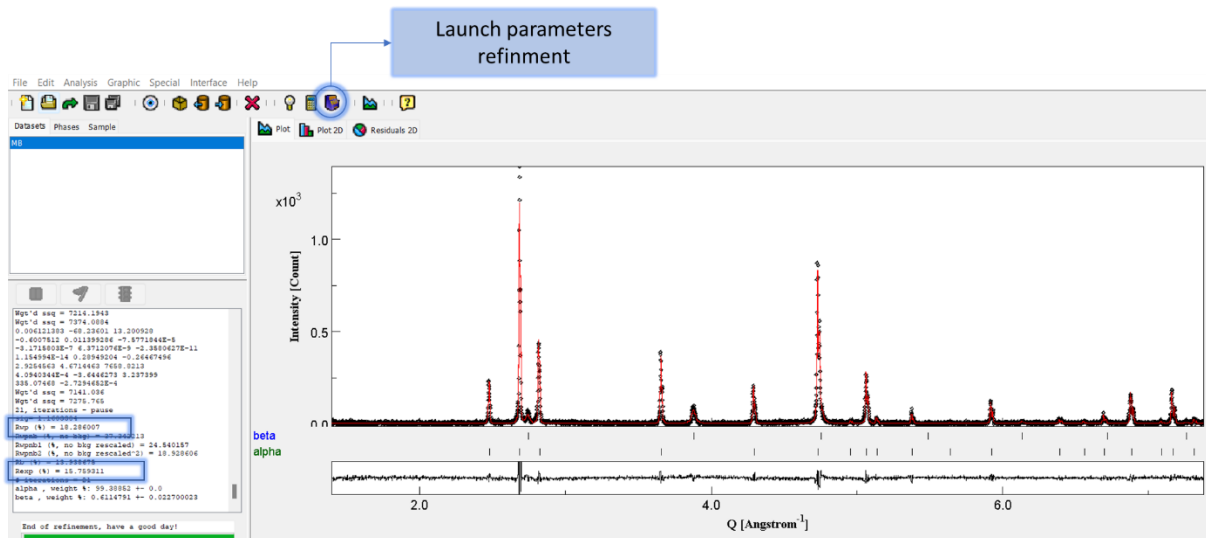


Figure 4. 8 Itérations d'affinement.

9. Rapport des résultats : génération des rapports ou des graphiques présentant les résultats de l'affinement, y compris les valeurs des paramètres structuraux, les facteurs de mérite de Rietveld et d'autres informations applicables.

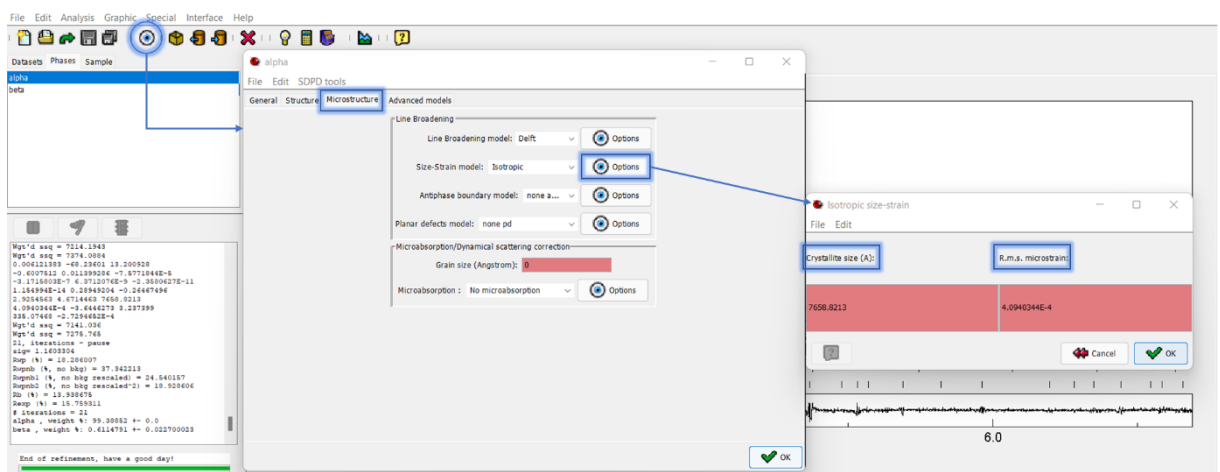


Figure 4. 9 Rapport des résultats.

4.2. Résultats de l'affinement

Les diffractogrammes affinés correspondant à chaque zone diffractée ont été obtenus à la suite du processus d'affinement. Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 montrent que l'affinement des pics de diffraction a permis d'attribuer chaque pic à sa phase respective.

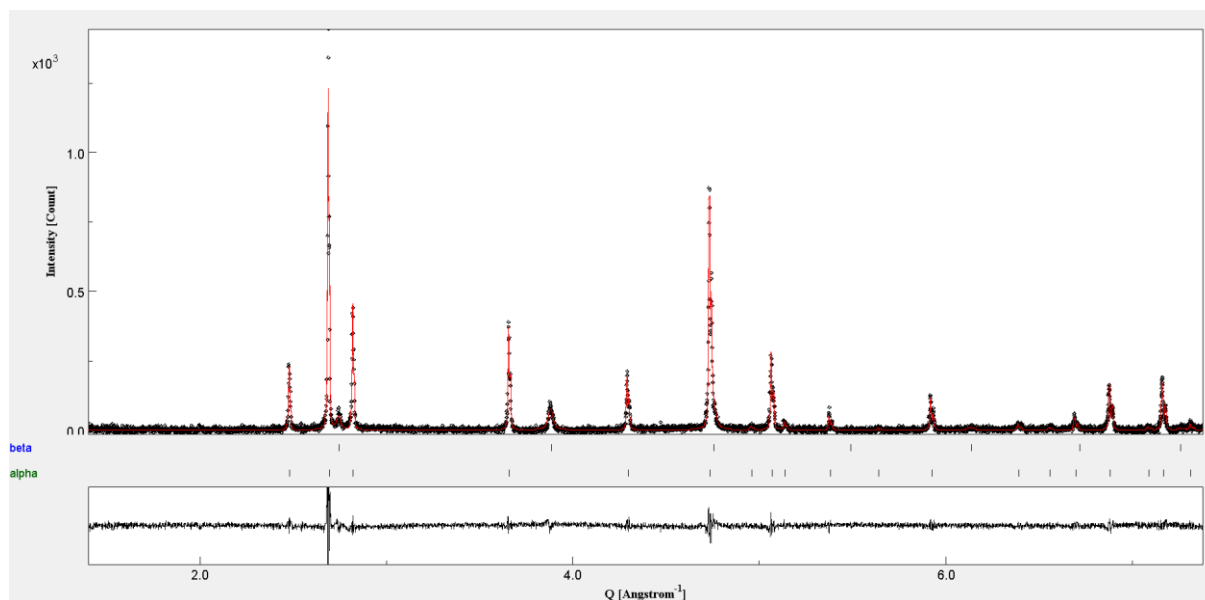


Figure 4. 10 Diffractogramme affiné du MB.

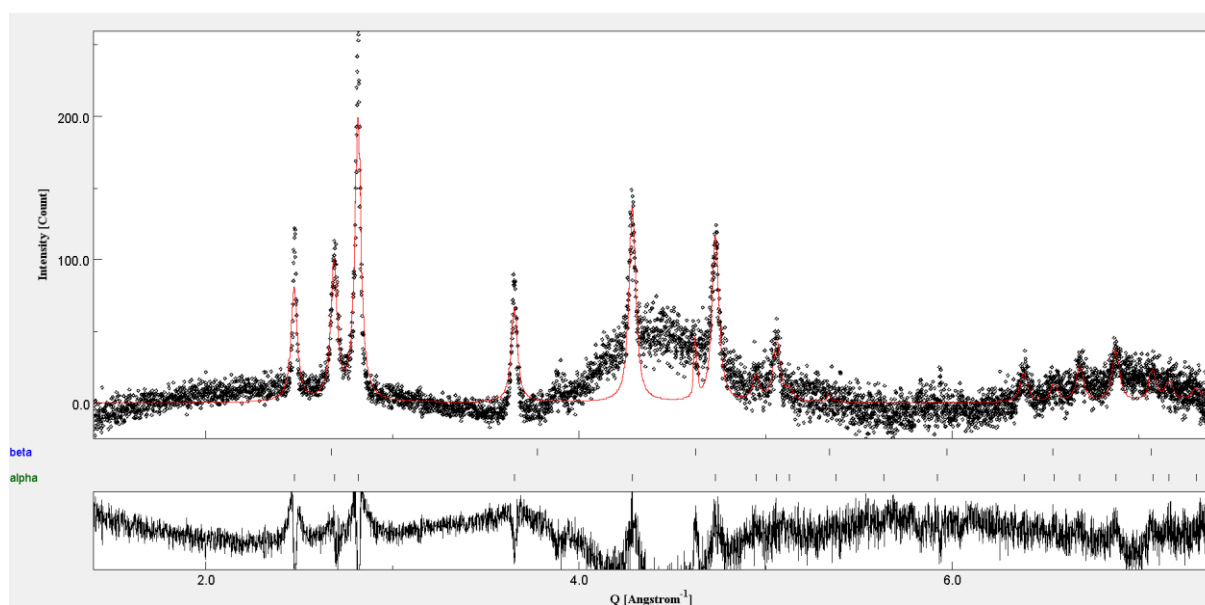


Figure 4. 11 Diffractogramme affiné de la ZAT.

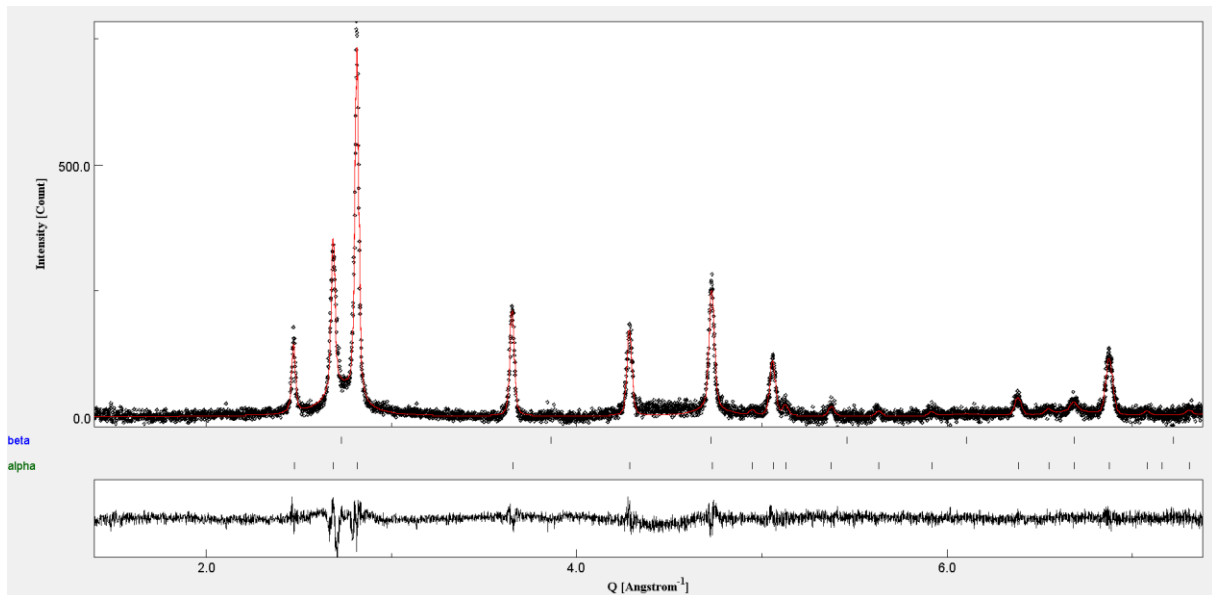


Figure 4. 12 Diffractogramme affiné de la ZF.

4.3. Indexation des pics de diffraction

L'indexation des pics de diffraction est le processus qui consiste à attribuer des indices de Miller aux pics de diffraction observés dans un diffractogramme. Les indices de Miller représentent les plans cristallins qui sont responsables de la diffraction des rayons X ou des faisceaux de particules utilisés dans l'analyse.

L'affinement nous a donné accès aux positions des plans cristallins hkl , qui ont ensuite été utilisés pour indexer les pics de diffraction. Grâce à cette étape d'indexation, nous avons pu attribuer chaque pic à une réflexion spécifique dans la structure cristalline de l'échantillon.

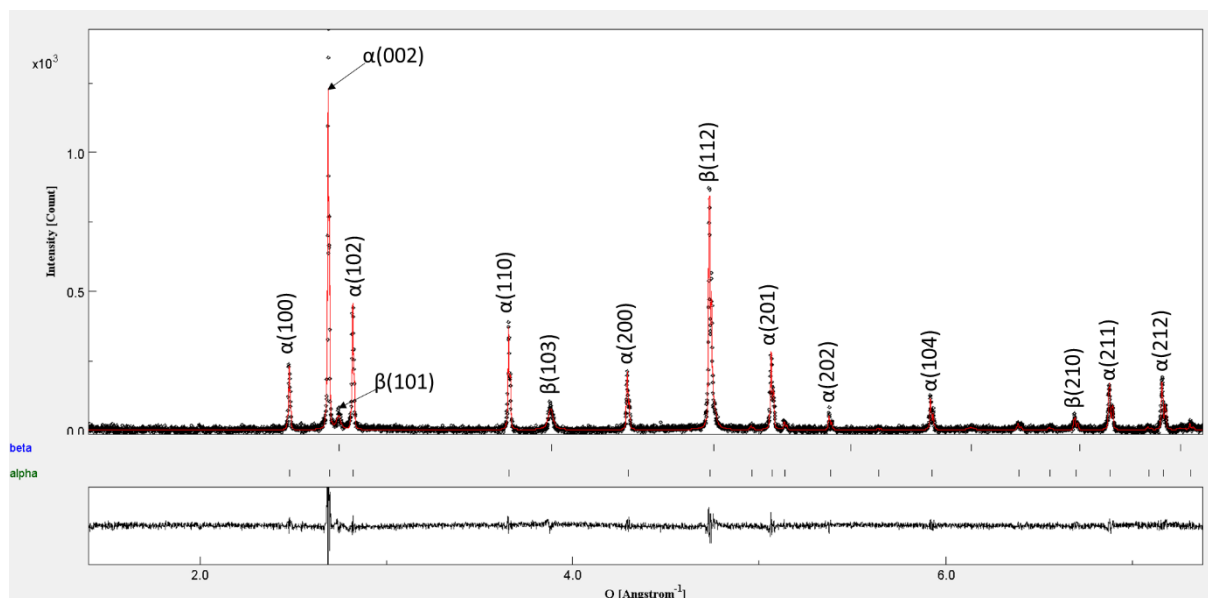


Figure 4. 13 Indexation des pics de diffraction du MB.

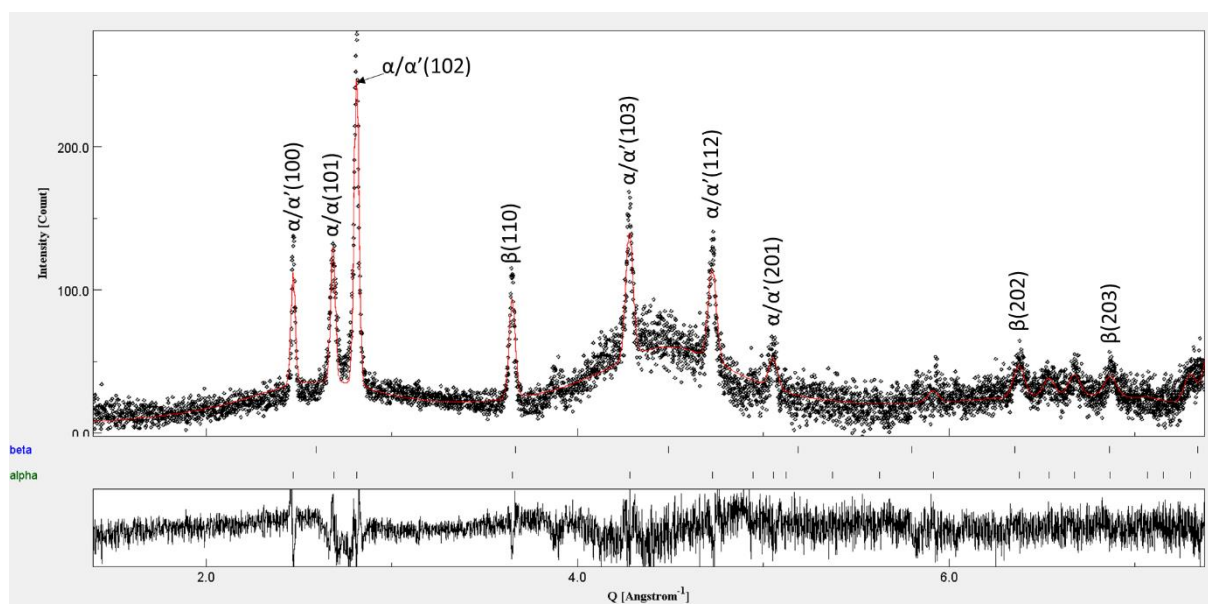


Figure 4. 14 Indexation des pics de diffraction de la ZAT.

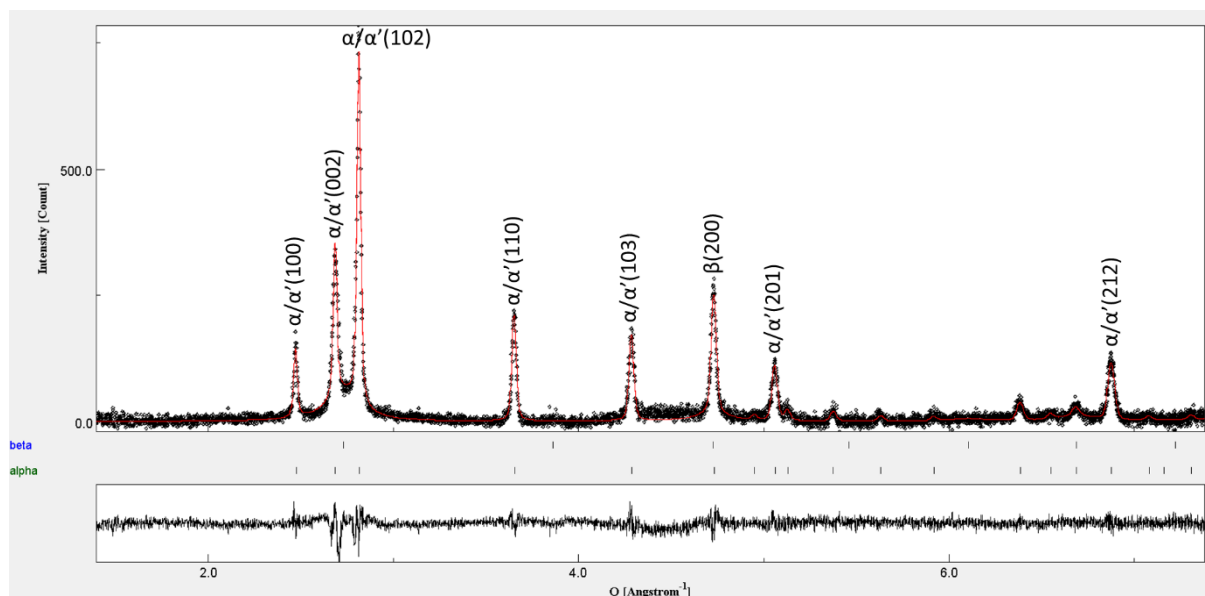


Figure 4. 15 Indexation des pics de diffraction de la ZF.

L'indexation des pics de diffraction révèle que la phase α est prédominante dans la zone du métal de base, avec quelques pics associés à la phase β (Figure 4.13). Cette observation est en accord avec la microstructure du métal de base observée au microscope optique, où une matrice α claire est présente, avec dispersion d'îlots de la phase β (Figure 4.16).

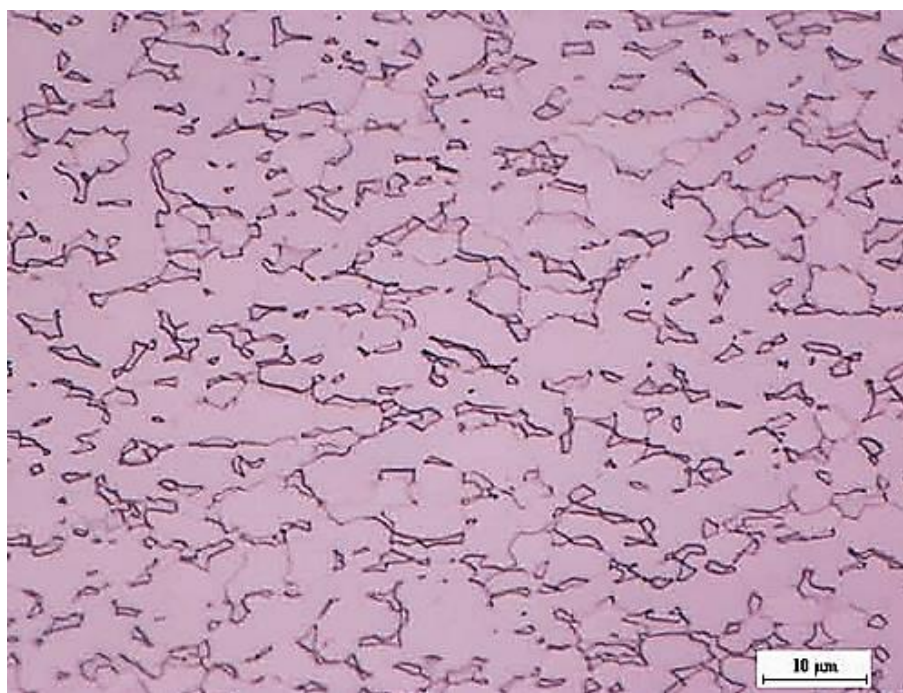


Figure 4. 16 Microstructure du MB.

La similarité des paramètres de maille entre les phases α et α' souligne la difficulté de les distinguer clairement. Les pics de diffraction correspondant à la phase α dans les zones ZAT et ZF sont probablement associés à la phase α' (phase martensitique), telle qu'observée dans les micrographies. De plus, les pics de diffraction correspondant à la phase β sont attribués à la phase β_r (Figures 4.17 et 4.18).

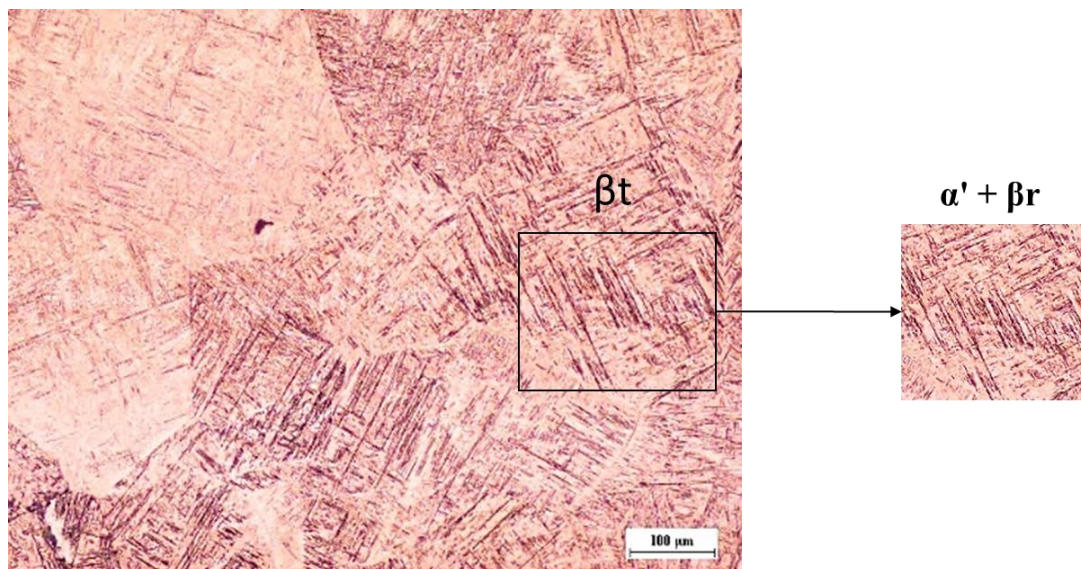


Figure 4. 17 Microstructure de la ZAT.

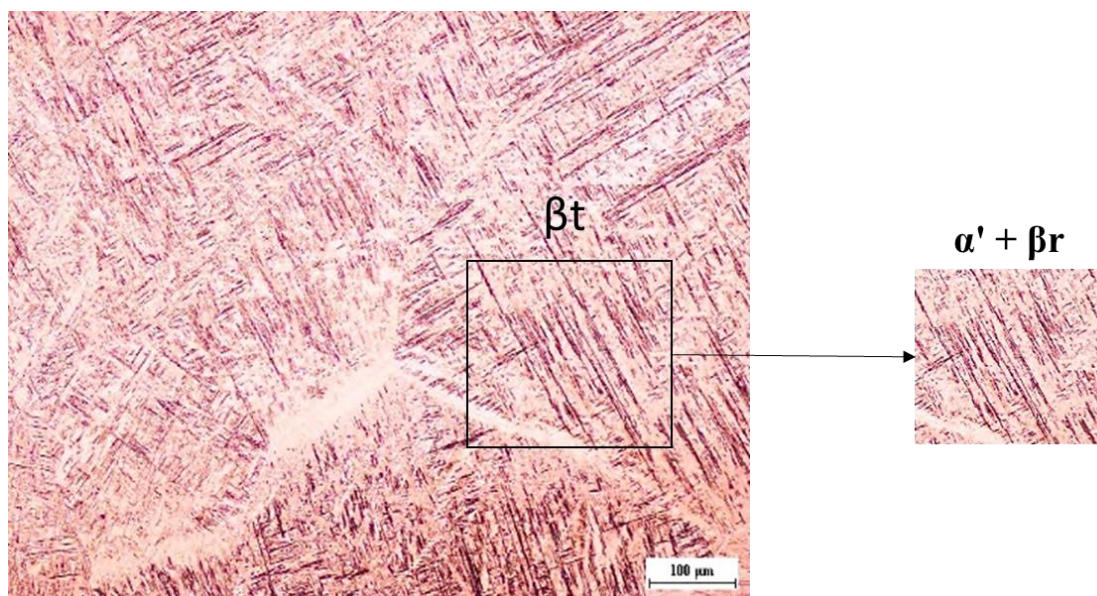


Figure 4. 18 Microstructure de la ZF.

4.4. Evaluation de l'affinement

Dans le tableau 4.1, les valeurs des facteurs R (R_{wp} et R_{exp}) ainsi que le facteur de mérite χ^2 sont regroupées.

Tableau 4. 1 Les facteurs d'affinement.

	MB	ZAT	ZF
R_{wp}^2	18.3	15.6	15.7
R_{exp}^2	15.8	13.6	13.8
χ^2	1.2	1.1	1.1

Le facteur R est utilisé comme une mesure quantitative de l'écart entre les données de diffraction expérimentales et les calculs effectués lors de l'affinement. En examinant les valeurs des facteurs R dans les trois zones, nous constatons qu'elles sont similaires et proches les unes des autres. Cette constatation est renforcée par l'évaluation des valeurs de χ^2 , qui se révèle autour de 1. Ces résultats indiquent une corrélation satisfaisante entre les données expérimentales et les calculs réalisés lors de l'affinement.

4.5. Résultats de l'affinement

Après l'affinement, nous avons accès à des paramètres de structure tels que :

- **Les Paramètres de maille**

Tableau 4. 2 Les paramètres de maille.

	a (Å)	c (Å)
α	2.925	4.671
β	3.237	—

Les paramètres de maille présentés dans le tableau 4.2 confirment la structure cristalline de chaque zone étudiée. La phase α présente un réseau cristallin hexagonal pseudo-compact (HPC) avec deux paramètres de maille, $a = 2.925 \text{ \AA}$ et $c = 4.671 \text{ \AA}$, et un rapport $c/a = 1.6$. D'autre part, la phase β présente un réseau cubique centré avec un paramètre de maille $a = 3.237 \text{ \AA}$.

- **Taille des cristallites**

Tableau 4. 3 Taille des cristallites dans les différentes zones.

	Taille des cristallites ($\text{\AA}^\circ$)	
	α	β
MB	7658.821	335.074
ZAT	332.150	547.091
ZF	204.774	555.535

L'analyse révèle que la taille des cristallites de la phase α est plus importante dans le métal de base, et cette taille diminue progressivement à mesure que l'on s'éloigne de ce dernier. Par conséquent, les cristallites de la phase β présents dans le métal de base sont ainsi plus petits que ceux de la phase α . Cette variation est attribuée à la microstructure du métal de base, qui se compose d'une matrice α avec de petits ilots dispersés de la phase β , et cela confirme la cohérence entre les résultats de la diffraction et de la métallographie.

Cependant, il est intéressant de noter qu'une légère augmentation de la taille des cristallites de la phase β se produit lorsqu'on se déplace du métal de base vers la zone fondue. Cette augmentation peut être expliquée par la présence de phases β résiduelles qui n'ont pas subi de transformation dans les zones affectées thermiquement (ZAT) et fondue (ZF).

- **Microdéformation**

Tableau 4. 4 Les valeurs de microdéformation associées à chaque zone.

	Microdéformation	
	A	β
MB	1.9×10^{-4}	2.7×10^{-4}
ZAT	4.1×10^{-4}	9.3×10^{-3}
ZF	1.7×10^{-3}	3.47×10^{-2}

Les valeurs de la microdéformation, bien qu'elles soient faibles, augmentent progressivement de la zone du métal de base, qui n'a pas subi de transformation lors du processus de soudage, à la zone fondue qui a été totalement transformée. Cette augmentation est liée aux changements des paramètres de réseau obtenus par le gradient de température lors du procédé de soudage.

Dans la zone fondue, plusieurs facteurs contribuent à l'augmentation des microdéformations. Lors du refroidissement rapide de la zone fondue, des contraintes thermiques importantes se forment en raison des différences de température entre la zone fondue et les régions adjacentes. Ces contraintes thermiques induisent des déformations plastiques locales et des distorsions dans la structure cristalline.

Lors de la solidification, l'interface solide-liquide peut également subir des déformations locales en raison des contraintes induites par le processus de solidification. Ces déformations peuvent se propager dans la zone fondue et entraîner des microdéformations.

Conclusion générale

Ce travail de Master m'a permis de me familiariser avec la méthode Rietveld, en utilisant le logiciel MAUD pour affiner les résultats de diffraction des rayons X, sur les trois zones que constitue l'alliage Ti-6Al-4V soudé TIG (métal de base, ZAT, zone fondue).

Dans un premier temps il était important de reprendre la théorie de la diffusion élastique des rayons X, afin de cerner les différents paramètres de simulation utilisés par le logiciel, ceci pour éviter d'ajuster des paramètres de manière purement mathématique, et ainsi perdre le sens physique de mes résultats.

Par la suite je me suis familiarisé avec l'environnement logiciel, et les différents outils disponibles avec le logiciel MAUD, et j'ai pu affiner les simulations afin d'avoir le meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus confirment ceux de la littérature ainsi que celles de mon travail d'ingénieur, en plus des paramètres de mailles qui peuvent être obtenus directement sur le diagramme de diffraction, l'affinement nous a permis de compléter ces informations par ce qui suit :

- L'affinement du joint de soudure en Ti-6Al-4V par la méthode Rietveld à l'aide du logiciel Maud a permis d'obtenir des résultats significatifs dans l'analyse des données de diffraction des rayons X. Les différentes étapes de l'affinement et de la configuration des paramètres, ont joué un rôle essentiel pour obtenir une correspondance précise entre les données expérimentales et calculées.
- L'analyse des pics par l'indexation et la détermination des phases présentes dans chaque zone ont révélé que la phase α prédomine dans le matériau de base. Cependant, dans la zone thermiquement affectée (ZAT) et la zone fondue (ZF), les paramètres de maille de la phase α et α' sont identiques, ce qui rend difficile leur distinction. Par conséquent, nous nous sommes appuyés sur les résultats de l'observation microstructurale afin de différencier et d'attribuer la majorité des pics à la phase α' .
- Les valeurs des facteurs R_{wp} et R_{exp} ont permis de vérifier la concordance entre les données expérimentales et calculées. La convergence remarquable des valeurs des facteurs dans les trois zones confirme l'efficacité de l'affinement et la pertinence des modèles structuraux utilisés.

- La valeur du facteur de mérite χ^2 proche de 1 pour les trois zones indique un bon affinement. Cela suggère que les modèles structuraux utilisés et les paramètres raffinés sont en adéquation avec les données expérimentales.

Références

- Bedra, A. (2012). Approche d'un diagramme de diffraction par la méthode de Le Bail.
- Bordet, P. (2008). Rappels de cristallographie. 1–17. <https://doi.org/10.1051/sfn:2008002>
- Bouchaala, N. (2017). Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co.
- Christophe, A. (2009). Techniques et études des structures cristallines.
- Hadjadj, K., & Chihi, S. (2020). Rietveld Refinement Based Quantitative Phase Analysis (QPA) of Ouargla (Part of Grand Erg Oriental in Algeria) Dunes Sand. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00826-2/Published>
- Jizzini, M. (2022). Etude structurale et microstructurale des phases solides de corium formé en condition d'accident grave.
- Laulhé, C. (2016). Structure de la matière.
- Lutterotti, L. (2006). MAUD tutorial-Instrumental Broadening Determination. Quantitative Texture Analysis of rocks View project MAUD tutorial-Instrumental Broadening Determination. <http://www.ing.unitn.it/>
- Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? . Powder Diffraction, 21(1), 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>