



HAL
open science

Nouvelles méthodes de détermination des contraintes résiduelles locales

Franck Decroos

► **To cite this version:**

Franck Decroos. Nouvelles méthodes de détermination des contraintes résiduelles locales. Autre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2022. Français. NNT : 2022UBFCA012 . tel-04073244

HAL Id: tel-04073244

<https://theses.hal.science/tel-04073244v1>

Submitted on 18 Apr 2023

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.

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
PRÉPARÉE À L'UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE DE BELFORT-MONTBÉLIARD**

Ecole doctorale n°37

École Doctorale de Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Doctorat de Matériaux

Par

Franck Decroos

Nouvelles méthodes de détermination des contraintes résiduelles locales

Thèse présentée et soutenue à Sevenans, le 21 novembre 2022

Composition du Jury :

M. Dominique de Ligny	Professeur à la Friedrich Alexander Universität	Rapporteur
M. Brice Gautier	Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon	Rapporteur
M. Manuel François	Professeur à l'Université de Technologie de Troyes	Examineur
M. Alain Denoirjean	Directeur de recherche à l'Université de Limoges	Examineur
M^{me} Cécile Langlade	Professeur à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Directrice de thèse
M. Éric Bourillot	Maitre de Conférences, HDR, à l'Université de Bourgogne	Directeur de thèse

« On est pas dans la même galère mais on va s'en sortir ! »

À Rachel,

À ma grand-mère

Remerciements

Je tiens chaleureusement à remercier Cécile et Éric qui sont à l'origine de ce projet : bien au-delà des innombrables gains en connaissances et en compétences scientifiques, cette porte sur la recherche scientifique qu'ils m'ont ouverte a également été d'une incroyable richesse en opportunités humaines, managériales, et politiques. Merci également d'avoir permis à cette aventure d'aboutir et d'être resté·e·s disponibles malgré les évènements qui ont, à différentes reprises, bouleversé ma vie à partir de la troisième année de thèse.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude aux personnes qui ont bien voulu -sans aucun jugement et toujours avec bienveillance et professionnalisme - accorder de leur temps et partager leurs connaissances et compétences scientifiques avec la personne plus ou moins inconnue que je représentais, à savoir : Patrick Simon, Léa Le Joncour, et Manuel François. Dans la même veine, merci à Sophie Le Gallet pour sa grande disponibilité et ses partages de connaissances et de compétences. Au-delà des questions scientifiques, vous quatre m'avez également marqué par votre professionnalisme et vos savoir-être.

Par ailleurs, je suis particulièrement reconnaissant au travail d'Eloïse Huré qui a permis l'existence du MOOC sur les spectroscopies délivré par l'université d'Orléans. J'y ai entre autres gagné des connaissances, une méthodologie, un réseau, dont ma rencontre avec Patrick Simon.

J'exprime ma gratitude envers Alain Denoirjean, Manuel François, Dominique de Ligny et Brice Gautier pour avoir étudié avec attention mon travail de thèse, et je suis reconnaissant envers Dominique de Ligny et Brice Gautier d'avoir rapporté mes travaux.

Je remercie ensuite sincèrement l'entièreté de mes collègues –parfois ami·e·s –avec qui j'ai toujours pu avoir une écoute et des discussions stimulantes - mes pensées ne s'arrêtent pas au laboratoire ICB. Parmi les plus sollicités je peux notamment nommer Pierre Bertrand, Hanlin Liao, Geoffrey Darut ou encore Laurent Buisson. Dans le même temps, je remercie également les personnes qui m'ont dépanné pour réaliser certaines préparations ou caractérisations d'échantillons :Cécile Langlade, Éric Bourillot, Geoffrey Darut, Emmanuelle Arcens, Nicolas Pocholle, Mohammad Arab Pour Yazdi, Sophie Le Gallet, Frédéric Herbst.

Pour les compétences professionnelles autres que scientifiques, je suis très reconnaissant des expériences partagées avec Thérèse Leblois, Vincent Hilaire, Lucille Després, Alicia Annovazzi, Katy Cabaret, Nathalie Kroichvili, Ghislain Montavon, Nastasya Winckel, Candice Chaillou, Heather Cooper, le personnel UTBM en général, toustes les doctorant·e·s rencontrées, et particulièrement ceulles qui m'ont fait confiance.

Concernant les derniers aspects professionnels, je remercie Michel Molière, Amela Kusuran, Geoffrey Darut, Nastasya Winckel, Nathalie Kroichvili, ma mère, Océane Flesselle, Frédéric Serin et Sana Grendou pour leurs implications dans mon manuscrit ou/et ma soutenance de thèse.

Remerciements

Du point de vue plus personnel, j'exprime ma profonde reconnaissance envers mes ami·e·s ou/et collègues pour leur soutien, et parfois même leur engagement au cours de ces dernières années : Rachel Berthelot, Océane Flesselle, Nastasya Winckel, Farida Baadache, Johanna Bernhard, Amela Kusuran, Sana Grendou, Chami Grendou, Jacques Berthelot, Rosella Berthelot, Cécile Langlade, Éric Bourillot, Thérèse Leblois, Vincent Hilaire, Caroline Delamarche, Abder Koukam et Sophie Le Gallet. Les épreuves de ces dernières années et la durée sur laquelle elles se sont succédé ne m'ont pas toujours rendu des plus agréables à côtoyer. Dans la même suite d'idées, je remercie ma psychologue et ma psychiatre de s'être rendues disponibles et accessibles financièrement pour un doctorant au chômage en période (post-) covid. Enfin, je suis reconnaissant, et très heureux, d'avoir eu avec mes ami·e·s jeunes chercheuses de l'ICB-LERMPS de merveilleux moments de partage – professionnalisants ou pas du tout – qui ont rythmé et infiniment enrichi mes années de doctorat. Je pense à Alicia Annovazzi, Lucille Després, Emile Liboutet, Nastasya Winckel, Libin Lalu Koithara, et Sabrina Hammouti pour les premières années ; ainsi qu'à Naguy Moussa, Nastasya Winckel, Amela Kusuran, Hoang-Long Nguyen et Meng pour les dernières.

Sur tout le temps qu'aura duré ma thèse, je remercie des plus sincèrement et chaleureusement : Rachel Berthelot, ma famille, mes ami·e·s, ainsi que la famille de Rachel pour leur patience et indéfectible soutien.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	5
Liste des figures.....	9
Liste des abréviations	18
Notes de lecture.....	19
Note sur l’accessibilité.....	19
Note sur l’inclusivité	19
Note sur l’ouverture des données	19
Introduction générale.....	20
Chapitre I État de l’art	23
I. Table des matières	24
II. Introduction	25
III. Préambule sur les contraintes résiduelles	25
1. Définition.....	25
2. Origines	27
3. Conséquences	28
IV. Situation actuelle des méthodes de détermination des contraintes	30
1. Méthodes spécifiques aux études de contraintes	31
2. Méthodes non-spécifiques aux études de contraintes	38
3. L’évolution vers une échelle plus locale	59
4. Conclusion sur les méthodes expérimentales	62
5. Méthodes numériques.....	62
V. Conclusion sur le premier chapitre	66
Chapitre II Moyens et méthodes.....	67
I. Table des matières	68
II. Introduction	70
III. L’objet d’étude	71
1. Le choix du matériau	71
2. Les principales caractéristiques du Cr ₂ O ₃ trigonal	71
3. Les méthodes de caractérisation générale	72
IV. Les méthodes de référence pour la détermination des contraintes résiduelles	74
1. Méthode du Trou incrémental	74

Table des matières

2. Diffraction des Rayons X	76
V. Les méthodes micrométriques	83
1. La micro-spectrométrie Raman	83
2. Microscopie micro-ondes de champ proche	95
3. Conclusion sur les méthodes micrométriques	113
VI. Conclusion du chapitre	115
Chapitre III Les revêtements projetés de céramiques	116
I. Table des matières	117
II. Introduction	119
III. Généralités sur la projection thermique	120
IV. Procédé de projection utilisé : l'APS	122
1. Bref état de l'art	122
2. Spécificités du procédé APS	123
3. Spécificités des dépôts APS	125
4. Génération des contraintes en APS	128
5. Conclusion sur le procédé de projection	136
V. Échantillons projetés réalisés	137
1. Spécificités de la chromine mise en forme par APS	137
2. Projection plasma du Cr ₂ O ₃ trigonal	137
3. Description du lot d'échantillon	138
4. Paramètres principaux	139
5. Choix et réglages des paramètres influant sur le champ de contraintes résiduelles	142
6. Caractérisation générale des dépôts	143
7. Etat de surface des revêtements	143
8. Céramographie MEB	145
9. Quantification du réseau de vide	146
10. Caractérisation microstructurale par Diffraction des rayons X	147
VI. Conclusion du chapitre	150
Chapitre IV Résultats sur les revêtements projetés	151
I. Table des matières	152
II. Introduction	153
III. Etat de contraintes en surface	154
1. Spectrométrie Raman cartographie 2D	154
2. Spectrométrie Raman vs Diffraction des Rayons X	167
IV. Etats de contraintes en profondeur	171
3. Microscopie Micro-Ondes de champ proche	171

Table des matières

4.	SMM vs Perçage Incrémental	180
5.	Synthèse sur les mesures en profondeur.....	187
V.	Résultats des méthodes locales.....	188
6.	Cartographies 2D.....	188
7.	Cartographies 1D : Médianes	190
VI.	Conclusion et perspectives	191
Chapitre V Etude de la chromine pour le signal micro-ondes.....		192
I.	Table des matières	193
II.	Introduction	195
II.	Procédé de mise en forme - frittage FAST (ou SPS).....	196
4.	Intérêt du procédé.....	196
5.	Principe.....	196
6.	Caractéristiques des échantillons SPS	198
7.	Réalisation des échantillons	200
8.	Conclusion sur le procédé de mise en forme.....	205
III.	Signal transmis	206
1.	Résultats	206
2.	Interprétation	208
IV.	Mesure en réflexion.....	209
3.	Protocoles de mesure.....	209
4.	Caractérisation instrumentale	209
5.	Détermination d'une loi en profondeur	213
6.	Conclusion sur les mesures en réflexion	215
V.	Caractérisation micrométrique de la chromine.....	216
1.	Protocoles	216
2.	Mesures	216
3.	Interprétation	218
4.	Conclusion.....	218
VI.	Conclusion et perspectives	220
Chapitre 6 Spectrométrie micro-ondes exaltée par effet de pointe		221
I.	Table des matières	222
II.	Introduction	223
III.	Considérations théoriques	224
1.	Processus usuels exploités en spectroscopie	224
2.	Polarisabilité des diélectriques	225
IV.	Conclusion et perspectives	231

Table des matières

Conclusion générale	233
Annexes.....	236
I. Compléments bibliographiques sur la méthode de la flèche	236
II. Trou incrémental - Travaux clés.....	238
III. Trou incrémental - Limites.....	240
IV. Éléments de repérage DRX	243
V. Caractéristiques du diffractomètre pour les micro-contraintes.....	245
I. Instrumentation.....	245
II. Acquisition des données	245
III. Traitement des données de diffraction	246
1. Détails sur le traitement avec TOPAS.....	246
2. Notions de confiance sur la méthode.....	246
VI. Résultats des médianes SMM et spectrométrie Raman.....	248
1. Résultats des médianes	248
2. Discussion sur les médianes	250
Bibliographie.....	251

Liste des figures

Figure 1 : Larme de verre vue au microscope optique à la lumière visible (à gauche) et polarisée (à droite) (Les contraintes résiduelles se voient sous la lumière polarisée à travers les couleurs des motifs de biréfringence) (Dalen and Kooij, 2018).....	25
Figure 2 : A gauche : Définition schématique des différents ordres de contraintes (ou déformations) pour un matériau monophasé. (Eberl et al., 1997, p. 303). A droite : Superposition des contraintes résiduelles de types I, II, III pour un matériau multiphasé. (Eberl et al., 1997, p. 223).....	27
Figure 3 : Représentation schématique des déformations qui sont à l'origine des contraintes résiduelles d'ordre 3. (Eberl et al., 1997, p. 306).....	27
Figure 4 : Nombre de publications dédiées à la problématique des contraintes résiduelles dans les revêtements projetés depuis 2015 (thèse F. Decroos).....	28
Figure 5 : Délamination précoce d'un revêtement projeté de cuivre - L. Lalu Koithara, F. Decroos.....	29
Figure 6 : Principales méthodes d'investigation des contraintes résiduelles en projection thermique depuis 2015 sur : a) Science Direct, b) WOS (thèse F. Decroos).	31
Figure 7 : A gauche : Schéma de principe de la méthode du trou incrémental (Europe Technologies SONATS, 2020). A droite : Schéma d'une jauge d'extensométrie (Europe Technologies SONATS, 2020).	36
Figure 8 : Montages Bragg-Brentano avec le cercle goniométrique de surface grise et l'arc de cercle de focalisation correspondant à l'angle arbitraire θ représenté en configuration θ - 2θ (Guinebretière, 2006, sec. 2.2.3.).....	38
Figure 9 : Schéma de diffraction des rayons X. Les rayons incidents et réfléchis sont indiqués pour les deux plans voisins. La différence de marche est $2*d*\sin(\theta)$. (Ashcroft and Mermin, 2002, p. 113).....	39
Figure 10 : A gauche : Gaussienne, Lorentzienne et Pseudo-Voigt de contribution Gaussienne 50% (Guinebretière, 2006, p. 164). A droite : Diffractogramme expérimental (Guinebretière, 2006, p. 152).....	40
Figure 11 : Schémas des déformations élastique et plastique pour un réseau bidimensionnel (Eberl et al., 1997, p. 216).....	42
Figure 12 : Schéma de l'effet de déformation élastique sur les raies de diffraction - (Eberl et al., 1997, p. 440).....	43
Figure 13 : Un pic de diffraction résulte de la convolution de tous les pics des domaines qui diffractent. Leur forme dépend de la taille des cristallites, leur position des microdéformations locales traduit de (Noyan and Cohen, 1987, p 232).....	43
Figure 14 : Un mode de vibration optique pour un massif de MoTe ₂ (Miranda, 2018a).....	49
Figure 15 : Diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans la spectroscopie infrarouge, la diffusion Rayleigh, et la diffusion Raman. L'épaisseur des lignes indique qualitativement l'intensité des signaux de chaque transition (Creative Commons).....	50

Liste des figures

Figure 16: Spectre Raman entre [200 – 1100] cm^{-1} d'un dépôt projeté de Cr_2O_3 trigonal (thèse F. Decroos).	52
Figure 17 : A gauche : "Raman spectra evolution with pressure - first experiment. The pressure gradient in the cell is negligible. Linear baseline subtracted". A droite: "Pressure influence on the wavenumbers of Raman bands: first, second, and third experiment"(Mougin et al., 2001).	53
Figure 18 : Nombre de publications traitant d'études de champs de contraintes par FIB sur Web of Science (Decroos, 2021)	60
Figure 19 : Vue en perspective de l'impact de la troisième particule colorée par la température à différents instants (Sarret, 2014).....	65
Figure 20 : Schéma d'une rosette d'extensométrie HBM RY61-1.5/120K pour les mesures par trou incrémental (hbm.com).....	75
Figure 21 : Goniomètre du D8 Discover GADDS du DTAI de l'ICB (N. Geoffroy ; F. Decroos, 2019).....	77
Figure 22 : Schéma d'une mesure par DRX représentant les repères du goniomètre, de l'échantillon et du détecteur, ainsi que les données collectées par ce dernier (Le Joncour, 2019, p. 34).....	78
Figure 23 : Fraction d'intensité diffractée en fonction de la profondeur pour un Cr_2O_3 trigonal avec $\mu=1425.2 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta = 110.68^\circ$ et $\chi = 90^\circ$	79
Figure 24 : Estimation de l'incertitude sur les mesures de macro-contraintes à partir des écarts entre les déformations mesurées et recalculées après régression. Cas d'un matériau soumis à une contrainte normale et une contrainte de cisaillement (François, 2019b, p. 33).....	81
Figure 25 : Micro-spectromètre Raman XploRA PLUS du constructeur Horiba.Photo de l'instrument (à gauche), et schéma optique (à droite) (horiba.com).	83
Figure 26 : Wafer de Si monocristallin et échantillon étudié sous le microscope du Raman (F. Decroos).	88
Figure 27 : Exemples de traitement via Raman Baseline Removal dont le résultat est satisfaisant (à gauche), insatisfaisant (à droite) (thèse F. Decroos).	94
Figure 28 : Illustration d'une mauvaise approximation de baseline par le programme Raman Baseline Removal (thèse F. Decroos).	95
Figure 29 Schéma de principe du microscope micro-ondes de champ proche à balayage utilisé pendant les travaux de thèse (E. Bourillot).	96
Figure 30 : Dépendance spatiale de l'amplitude d'une onde atténuée (trait plein), l'enveloppe est représentée en pointillées, et les tirets représentent l'onde non atténuée. Modifié et traduit par (F. Decroos) d'après (Dressel and Grüner, 2002, p. 25).	100
Figure 31: Représentation du circuit d'une ligne de transmission d'impédance caractéristique Z_0 terminée à la position $z = 0$ par une impédance de charge Z_L . VL correspond à la différence de potentielle de l'impédance de charge. Traduit de (Dressel and Grüner, 2002, p. 231)	102
Figure 32 : Zone de rayonnement autour d'une antenne émettrice (Wang, 2010, p. 22).	104
Figure 33 : Composants du Keysight 5600LS SPM traduit d'après (Keysight Technologies, 2014, pp. 2–2).....	108
Figure 34 : Porte échantillon pour les mesures en transmission. La flèche indique l'emplacement de l'échantillon (F. Decroos).....	109

Liste des figures

Figure 35 : Courbe de balayage typique où l'on peut voir une série de résonances nettes issue du résonateur (E. Bourillot).....	110
Figure 36 : Schématisation d'e la variation induite sur une fréquence de résonance (E. Bourillot).....	110
Figure 37: Exemple de graphique de contrôle de la prépondérance (F. Decroos, 2020).....	112
Figure 38 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface (Proner, 1999).	120
Figure 39 : Principe de formation d'un revêtement projeté (Advanced Coating, 2017).	120
Figure 40 : Schéma de principe d'une torche plasma (Panchal and Amin, 2016).....	124
Figure 41 : Echelle des temps caractéristiques de la formation d'un dépôt éditée par (Lasseur, 2020, p. 46) d'après (Patru, 2005; Vardelle et al., 2000).....	126
Figure 42 : Schéma descriptif de la cinématique d'une torche de (Lasseur, 2020, p. 53) d'après (Richards et al., 2015).	127
Figure 43 : Schéma de la microstructure d'un dépôt plasma (Proner, 1999) d'après (Kuroda, 1998).....	128
Figure 44 : Schématisation de la génération de contraintes de trempe modifiée par (Lasseur, 2020) d'après (Kuroda, 1998).....	129
Figure 45 : Représentation schématique des contraintes dans une lamelle et des différents phénomènes de relaxations d'après (Kuroda et al., 1992 ; Lasseur, 2020, p. 56)	131
Figure 46 : Flux imposé au substrat en fonction de la distance de projection pour une torche PTF4 de diamètre interne de tuyère 7 mm et de puissance 27 kW, avec un mélange Ar-H ₂ (25% vol) (Monerie-Moulin, 1993)	133
Figure 47 : Effets de l'épaisseur du dépôt et de la température sur le nombre et la longueur de fissures formées d'après (B.D. Choules et al., 2001).....	135
Figure 48 : Mécanismes de formation des fissures dans les dépôts réalisés par projection thermique (Padture et al., 2002)	136
Figure 49 : Poudre de Cr ₂ O ₃ au Microscope Electronique à Balayage (E. Arcens ; F. Decroos, 2021) a) Taille et dispersion au grossissement x250 b) Forme au grossissement x1500 (thèse F. Decroos).	141
Figure 50 : Diffractogramme 2θ 20°-120° pour l'identification de la poudre St Gobain #2525 projetée (thèse F. Decroos).....	141
Figure 51 : Cinématique de projection d'après (Lasseur, 2020 : a) en créneau, b) en rotation.	142
Figure 55 : Ref2-1	145
Figure 55 : HT2-1	145
Figure 55 : Cré 1-6	145
Figure 55 : Imagerie MEB (x800) des revêtements APS en coupe : à gauche l'échantillon HT, à droite l'échantillon Ref, en bas, l'échantillon créneau (thèse F. Decroos).	145
Figure 56 : Cré 1-15. Les pointillées suivent quelques alignements de porosité qui marquent l'organisation laminaire du réseau de vide.....	146
Figure 57 : Diffractogrammes des différents revêtements APS pour l'affinement Rietveld et l'application de la méthode Williamson-Hall-Langford. L'échantillon nommé BP n'a finalement pas été utilisé pendant ces travaux (thèse F. Decroos).....	147

Liste des figures

Figure 58 : Représentation du référentiel pendant la projection en cinématique de rotation à gauche, et créneau à droite (thèse F. Decroos).....	154
Figure 59 : Spectres au point S5 obtenus sur l'échantillon Ref1 représentatifs de la problématique d'identification rencontrée (thèse F. Decroos).	156
Figure 60 : Spectre s1 de l'échantillon de référence. On distingue les modes E_g à 290, 340, 610 et A_{1g} à 550 cm^{-1} . Le pic A_{1g} à 550 et le E_g à 610 cm^{-1} qui ont l'air de se dédoubler. Un autre pic est présent à gauche du mode A_{1g} et ne permet plus de distinguer le mode E_g à 520 cm^{-1} (thèse F. Decroos).	159
Figure 61 : Cartographie du champ de contraintes des échantillons de Référence et Haute Température d'après la position du pic A_{1g} du Cr_2O_3 trigonal (thèse F. Decroos).....	161
Figure 62 : Diffractogramme Réf1 pour $\psi = 20^\circ$ dans la direction Y. Le pic présente un aplatissement sur 5 points consécutifs (thèse F. Decroos).	169
Figure 63 : Résultats bruts obtenus avec le SMM pour les cartographies 2D sur l'échantillon Sablé. Chaque cartographie correspond à une des 13 fréquences de résonance du VNA Agilent. La pointe AFM est une PIC V2 (thèse F. Decroos).	172
Figure 64 : Résultats bruts obtenus avec le SMM pour les cartographies 2D sur l'échantillon de Référence. Chaque cartographie correspond à une des 13 fréquences de résonance du VNA Agilent. La pointe AFM est une PIC V2 (thèse F. Decroos).	175
Figure 65 : Résultats bruts obtenus avec le SMM pour les cartographies 2D sur l'échantillon Haute Température. Chaque cartographie correspond à une des 13 fréquences de résonance du VNA Agilent. La pointe AFM est une PIC V2 (thèse F. Decroos).....	177
Figure 66 : Variation d'amplitude moyenne sur les cartographies 2D par SMM des échantillons Sablé, Référence et Haute Température (thèse F. Decroos).	179
Figure 67 : Echantillons de Cr_2O_3 /acier après perçage incrémental (thèse F. Decroos).....	180
Figure 68 : Résultats de l'échantillon Haute Température par perçage incrémental. L'échelle en abscisse correspond à la profondeur d'investigation, le 0 se situe à la surface du substrat ; les pointillés verticaux marquent l'interface substrat-revêtement. De gauche à droite on a les résultats de contraintes dans la direction X, dans la direction Y, puis la contrainte de cisaillement. Les barres d'erreurs constituent l'incertitude sur la mesure calculée par le logiciel Mirastar (T. Vallon ; G. Montay) (thèse F. Decroos).....	182
Figure 69 : Résultats de l'échantillon de Référence par perçage incrémental. L'échelle en abscisse correspond à la profondeur d'investigation, le 0 se situe à la surface du substrat ; les pointillés verticaux marquent l'interface substrat-revêtement. De gauche à droite on a les résultats de contraintes dans la direction X, dans la direction Y, puis la contrainte de cisaillement. Les barres d'erreurs constituent l'incertitude sur la mesure calculée par le logiciel Mirastar (T. Vallon ; G. Montay) (thèse F. Decroos).....	182
Figure 70 : Estimations de taux contraintes résiduelles de dépôts plasma projetés de céramique par méthode du trou incrémental. A gauche par la méthode du trou incrémental orbital : Profils de contraintes S11 obtenus par trou incrémental pour des dépôts de $200\text{ }\mu\text{m}$ de Zircone Yttriée ($\text{ZrO}_2 - 8\% \text{ mass. Y}_2\text{O}_3$) sur substrat Almen. Mesures effectuées par trou incrémental ($E=113\text{ GPa}$). (Lasseur 2020, 152). A droite : Profil de contraintes résiduelles (trou incrémental) au sein d'un dépôt de zircone yttriée et pour trois natures de substrats - substrats sablés détendus, $v_e = 1.76\text{ ms}^{-1}$, dans le dépôt (Patru 2005, 169).....	183

Liste des figures

Figure 71 : Profils des contraintes normales et de la contrainte de cisaillement obtenus par perçage incrémental sur les revêtements : de référence à gauche ; haute température à droite (thèse F. Decroos).	185
Figure 72 : Profil de la somme des contraintes normales obtenues par perçage incrémental sur les revêtements : de référence à gauche ; haute température à droite (thèse F. Decroos).	185
Figure 73 : Variations d'amplitude en fonction de la fréquence obtenues par microscopie micro-ondes de champ proche : à gauche les résultats de l'échantillon de référence, à droite ceux de l'échantillon Haute Température (thèse F. Decroos).	185
Figure 74 : Variations d'amplitude en fonction de la fréquence obtenues par microscopie micro-ondes de champ proche sur l'échantillon créneau (thèse F. Decroos).	186
Figure 75 : Comparaison des cartographies obtenues par spectrométrie Raman et par microscopie micro-ondes à la fréquence de 11.91 GHz pour l'échantillon Référence (thèse F. Decroos).	189
Figure 76 : Comparaison des cartographies obtenues par spectrométrie Raman et par microscopie micro-ondes à la fréquence de 11.91 GHz pour l'échantillon Haute Température. Les axes x et y correspondent aux axes de projection, respectivement parallèle et perpendiculaire au sol (thèse F. Decroos).	189
Figure 77 : "Diagram of Spark Plasma Sintering plant" (Denis I. Yushin, 2015). Ajout de la direction de pression uniaxiale (F. Decroos).	197
Figure 78 : Echantillons représentatifs de ceux utilisés pour les travaux de thèse. (S. Le Gallet, F. Decroos)	198
Figure 80 : Microscopie par Balayage Electronique de la poudre utilisée en SPS. Grossissement x100000 (E. Arcens, G. Darut, F. Decroos).	201
Figure 79 : Microscopie par Balayage Electronique de la poudre utilisée en SPS. Grossissement x5000 (E. Arcens, G. Darut, F. Decroos).	201
Figure 81 : Diffractogramme de la poudre nano-agglomérée utilisée en SPS obtenu sur D8 Focus. $K\alpha_2$ soustraite (F. Decroos).	201
Figure 82 : Cycles SPS des échantillons de mise au point du procédé SPS pour le Cr_2O_3 trigonal (S. Le Gallet, F. Decroos).	202
Figure 83 : Cycles SPS des échantillons pour l'étude des propriétés électriques du Cr_2O_3 trigonal (S. Le Gallet, F. Decroos).	203
Figure 84 : Diffractogramme en surface des échantillons de mise au point pour le SPS (F. Decroos).	204
Figure 85 : Courbe de calibration des mesures en transmission sur les échantillons SPS (thèse F. Decroos).	206
Figure 86 : Signal transmis (S_{21}) à travers les échantillons d'épaisseur différente 1090 ($e=3mm$), 1241 ($e=2mm$), 1247 ($e=1mm$) (E. Bourillot, N. Pocholle, F. Decroos).	207
Figure 87 : Amplitude moyenne du signal en fonction de la fréquence selon les 4 configurations d'étude pour l'échantillon 1090 ($e = 3 mm$). Les barres d'erreurs représentent l'écart-type sur les 10 points de mesure moyennés (thèse F. Decroos).	210
Figure 88 : Amplitude moyenne du signal en fonction de la fréquence selon les 4 configurations d'étude pour l'échantillon 1241 ($e = 2 mm$) à gauche, et 1247 ($e=1 mm$) à droite. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type sur les 10 points de mesure moyennés (thèse F. Decroos).	211

Liste des figures

Figure 89 : Influence de la configuration sur les variations de la phase en coordonnées polaires. Les résultats sont superposés pour tous les échantillons. En haut à gauche, les résultats sur la gamme [0.5-3.5] GHz, en haut à droite sur [4.5-9.5] GHz ; en bas à gauche sur [10.5-12.5] GHz et en bas à droite sur [13.5-17.5] GHz.	212
Figure 90 : Signal de phase de l'échantillon 1090 sur toute la gamme de fréquences (thèse F. Decroos).	212
Figure 91 : Amplitude moyenne en fonction de la fréquence pour les trois échantillons SPS. Les barres d'erreurs représentent les écarts-types sur les 10 mesures. Les mesures ont été effectuées avec le VNA Anritsu et une pointe Rocky Mountain (thèse F. Decroos).	214
Figure 92 : Spectre typique de Cr ₂ O ₃ trigonal obtenu sur échantillon SPS. Un magnon est présent à 920 cm ⁻¹ (thèse F. Decroos).	216
Figure 93 : Spectre Raman de Cr ₂ O ₃ trigonal obtenu sur échantillon SPS. On observe un dédoublement du mode A _{1g} et potentiellement des magnons pointés par les flèches (thèse F. Decroos).	217
Figure 94 : Spectre typique de Cr ₂ O ₃ trigonal obtenu sur un échantillon SPS. Un magnon est présent juste avant les 400 cm ⁻¹ (thèse F. Decroos).	217
Figure 95 : Spectre Raman de Cr ₂ O ₃ trigonal obtenu sur échantillon SPS. On observe un dédoublement du mode A _{1g} (thèse F. Decroos).	218
Figure 96 : Domaine du spectre électromagnétique (Hollas, 1998, p. 35).	224
Figure 97 : Dépendance des différentes contributions à la polarisabilité par rapport à la fréquence (Kittel and Wiley, 2019, p. 421).	226
Figure 98 : Modèle classique rudimentaire de la polarisabilité atomique. L'ion est représenté comme une couche chargée de charge Z _i e et de masse Z _i m, attachée à un noyau immobile par un ressort de raideur K = Z _i mω ₀ ² d'après (Ashcroft and Mermin, 2002, p. 647).	227
Figure 99 : Schéma de principe de la méthode du trou incrémental orbital (extrait thèse Lasseur, 2020, p. 66).	238
Figure 100 : Géométrie d'un diffractomètre 4 cercles - (François, 2019, p. 22). Les diffractomètres les plus simples, i.e. à deux cercles ou sans berceau d'Euler, ne permettent pas la rotation en χ. La rotation Φ (non-indiquée sur la figure) est la rotation d'axe S3.	243
Figure 101 : Diffractogramme pour les micro-contraintes de l'échantillon APS de référence Ref1 (N. Geoffroy ; F. Decroos).	245
Figure 102 : Variation d'amplitude et de la position du mode A _{1g} sur la médiane X à gauche, et Y à droite, pour l'échantillon de Référence (thèse F. Decroos).	249
Figure 103 : Variation d'amplitude et de la position du mode A _{1g} sur la médiane X à gauche, et Y à droite, pour l'échantillon Haute Température (thèse F. Decroos).	249
Figure 104 : Variation d'amplitude et de la position du mode A _{1g} sur la médiane X à gauche, et Y à droite, pour l'échantillon Créneau (thèse F. Decroos).	249

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales problématiques discutées dans la littérature scientifique concernant la méthode de la courbure	34
Tableau 2 : Travaux de références pour la détermination de contraintes par DRX	46
Tableau 3 : Principales problématiques concernant la méthode de Diffraction des Rayons X	48
Tableau 4 : Synthèse des documents de référence pour la spectroscopie Raman	55
Tableau 5 : Travaux de références pour l'étude de contraintes par spectrométrie Raman	56
Tableau 6 : Synthèse des techniques de caractérisation employées sur les poudres	72
Tableau 7 : Synthèse des techniques de caractérisation employées sur les échantillons frittés.	72
Tableau 8 : Synthèse des techniques de caractérisation employées sur les échantillons projetés.	73
Tableau 9 : Principales caractéristiques de la fraise utilisée pour le trou incrémental sur revêtements projetés	75
Tableau 10 : Principales caractéristiques des jauges de déformation utilisée pour le trou incrémental sur revêtements projetés.	75
Tableau 11 : Configuration instrumentale pour la détermination de macro-contraintes.....	78
Tableau 12 : Protocole de mesure des macro-contraintes sur échantillons projetés.	79
Tableau 13 : Puissance du laser 532nm du XploRA PLUS ICB-PMDM-LERMPS (F. Decroos).	84
Tableau 14 : Caractéristiques du faisceau incident en fonction de l'objectif utilisé sur le XploRA PLUS	85
Tableau 15 : Caractéristiques des réseaux de diffraction du XploRA PLUS. L'unité est le nombre de traits par millimètre (t/mm), en anglais gr/mm (grooves) ou encore l/mm (lines).	85
Tableau 16 : Principaux paramètres d'acquisition Raman pour l'étude de contraintes sur revêtement projeté thèse F. Decroos.	87
Tableau 17 : Valeurs prises en compte pour l'évaluation de la répétabilité des mesures de contraintes par Raman.	89
Tableau 18 : Précision du spectrographe sur silicium monocristallin avec réseau 1800 t/mm (thèse F. Decroos).	90
Tableau 19 : Variabilité sur la modélisation d'un spectre de Cr ₂ O ₃ trigonal projeté (thèse F. Decroos).	90
Tableau 20 : Programmes testés pour la soustraction de la ligne de base pendant la thèse.	92
Tableau 21 : Synthèse sur la méthodologie du traitement des données	95
Tableau 22 : Caractéristiques des trois zones de champ d'une source baignant dans un milieu semi-infini pour un angle d'incidence constant (de Fornel 1999, 55; Shull 2002, chap. 9; Wang 2010, chap. 1).	105
Tableau 23 : Synthèse des références par thématiques pour la microscopie micro-ondes de champ proche. Les ouvrages sont renseignés en gras.	106
Tableau 24 : Synthèse des caractéristiques des VNA utilisés pendant la thèse.	107

Liste des figures

Tableau 25 : Caractéristiques des pointes SCM-PIT-V2 utilisées pendant la thèse.	108
Tableau 26 : Caractéristiques des pointes SCM-PIT-V2 utilisées pendant la thèse.	109
Tableau 27 : Logiciel(s) utilisé(s) en fonction de la configuration AFM + VNA.	111
Tableau 28 : Synthèses des paramètres d'acquisition du signal micro-ondes pour la microscopie micro-ondes.	113
Tableau 29 : Etat de l'art des thèses européennes abordant la projection plasma de matériaux céramiques. La ligne 3bis permet d'extraire les références se focalisant particulièrement sur les contraintes résiduelles de la ligne 3 plus généraliste. Les thèses soutenues au sein de l'équipe ICB-PMDM-LERMPS sont marquées d'un astérisque. Les données sont issues du portail DART-Europe et de références personnelles (36 documents).	123
Tableau 30 : Synthèse des paramètres de projection par échantillon.	138
Tableau 31 : Caractéristique du matériau d'apport pour la projection plasma atmosphérique.	141
Tableau 32 : Rugosité de surface moyenne – Ref.....	144
Tableau 33 : Rugosité de surface moyenne - HT.....	144
Tableau 34 : Rugosité de surface moyenne - Cré.....	144
Tableau 35 : Estimation du réseau de vide au centre des dépôts APS.	146
Tableau 36 : Analyse Rietveld sur les échantillons projetés.....	147
Tableau 37 : Paramètres de maille pour les phases présentes dans les revêtements projetés.	148
Tableau 38 : Résultats de la méthode Williamson-Hall-Langford sur les revêtements projetés. L'incertitude indiquée par le logiciel Topas est respectée dans l'affichage des valeurs.....	148
Tableau 39 : Synthèses des protocoles de mesure pour les cartographies 2D de champ de contraintes par spectrométrie Raman (thèse F. Decroos).....	154
Tableau 40 : Hypothèses considérées pour l'assignation des pics aux nombres d'ondes entre 650 et 1100 cm ⁻¹ (thèse F. Decroos).	157
Tableau 41 : Bibliographie utilisée pour l'identification de pics et leur comportement pour le Cr ₂ O ₃ trigonal, d'autres oxydes de chrome, et quelques autres oxydes possédant la structure du corindon.....	160
Tableau 42 : Moyennes correspondant aux résultats d'estimation de contraintes des cartographies 2D des échantillons Référence et Haute Température (thèse F. Decroos).	161
Tableau 43 : Résultats de contraintes résiduelles par spectrométrie Raman sur des revêtements projetés par APS.....	164
Tableau 44 : Synthèse de quelques résultats de contraintes obtenus par des méthodes micrométriques en surface de revêtements projetés de céramique par APS.....	165
Tableau 45 : Synthèse des protocoles de mesure pour les estimations de contraintes par Diffraction des Rayons X et spectrométrie Raman (thèse F. Decroos).	167
Tableau 46 : Comparaison entre les résultats obtenus par DRX et par spectrométrie Raman (thèse F. Decroos).	167
Tableau 47 : Synthèse des résultats de la littérature pour des estimations de contraintes sur revêtements APS de céramiques.	168
Tableau 48 : Synthèse des résultats de contraintes résiduelles obtenus sur des revêtements PVD de YSZ par spectrométrie Raman et DRX (Teixeira et al. 1999).	168
Tableau 49 : Synthèse des protocoles de mesure pour les estimations de contraintes en profondeur avec le SMM (thèse F. Decroos).	171

Liste des figures

Tableau 50 : Intervalles en dB pour chaque fréquence correspondant aux cartographies 2D au centre de l'échantillon Sab. Les valeurs sont arrondies au centième (thèse F. Decroos).	173
Tableau 51 : Intervalles en dB pour chaque fréquence correspondant aux cartographies 2D au centre de l'échantillon Ref1. Les valeurs sont arrondies au centième (thèse F. Decroos).	174
Tableau 52 : Intervalles en dB pour chaque fréquence correspondant aux cartographies 2D au centre de l'échantillon HT2. Les valeurs sont arrondies au centième (thèse F. Decroos).	178
Tableau 53 : Position de l'interface et incréments de mesure des déformations (en mm) lors du trou incrémental sur revêtements APS	181
Tableau 54 : Synthèse des protocoles de mesure pour les estimations de contraintes avec le SMM et la méthode du trou incrémental (thèse F. Decroos).	184
Tableau 55 : Synthèse du protocole de cartographie 2D pour la comparaison des résultats entre la spectrométrie Raman et le SMM (thèse F. Decroos).	188
Tableau 56 : Valeurs de densité des échantillons finaux SPS (S. Le Gallet, F. Decroos).	205
Tableau 57 : Outils méthodologiques pour l'instrumentation de la spectroscopie micro-ondes.	224
Tableau 58 : Principales problématiques concernant la méthode du trou incrémental	240
Tableau 59 : Equivalences entre les angles de diffraction pour les montages ω et χ sur un diffractomètre θ - 2θ - (François, 2019, no. 23)	244
Tableau 60 : Formules usuelles dans le repère de la Figure 100.....	244
Tableau 61 : Statistiques des facteurs de qualité pour la détermination de la microstructure des échantillons APS par la méthode de Rietveld	247

Liste des abréviations

APS : Atmosphérique Plasma Spray, désigne le procédé de projection plasma dans l'air ambiant.

CER : Constante(s) Elastique(s) Radiocristallographique(s). Désigne le(s) paramètre(s) de la famille de plan qui permet d'estimer la contrainte à partir de la distance interréticulaire.

DRX : Diffraction des Rayons X, peut également désigner le diffractomètre de laboratoire.

FIB : Focus Ion Beam, désigne le procédé de micro-usinage par faisceau d'ion focalisé.

FWHM : Full Width at Half Maximum, désigne la largeur à mi-hauteur d'une fonction de pic.

ICB : (Laboratoire) Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

ICB – PMDM – LERMPS : (Laboratoire) Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, axe Procédés Métallurgiques Durabilité et Matériaux, équipe Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces.

ICF : Iterative Curve Fitting, désigne une méthode numérique d'ajustement itératif à une courbe, elle est utilisée pour la modélisation de pic.

IHD : Incremental Hole Drilling, désigne la méthode du perçage/trou incrémental.

NFSMM : Near-Field Scanning Microwave Microscope, renvoie à notre microscope micro-ondes de champ proche en cours de développement au sein de l'équipe ICB – Nanosciences.

NPL : National Physical Laboratory.

oem. : onde électromagnétique.

SMM : Scanning Microwave Microscope, renvoie à notre microscope micro-ondes de champ proche en cours de développement au sein de l'équipe ICB – Nanosciences.

TGO : Thermally Grown Oxide. Il s'agit d'une couche d'oxydes qui se forment à l'air ambiant.

VPS : Vacuum Plasma Spray, désigne un procédé de projection plasma sous vide.

Notes de lecture

Note sur l'accessibilité

Ce manuscrit tente d'être plus accessible aux personnes atteintes de déficience visuelle quel que soit le logiciel de lecture de texte utilisé. En conséquence, les images, graphiques, et autres résultats ont été brièvement décrits dans le texte lorsqu'il n'y avait pas possibilité de les remplacer ou de les accompagner d'un tableau. La description peut se placer avant ou après le renvoi à la figure.

Note sur l'inclusivité

Dans le but d'assurer au mieux une égalité de représentation des genres sans entraver l'accessibilité aux personnes malvoyantes et dyslexiques, quelques rares cas d'écriture inclusive du type « auteurices » ont été employées lorsque des tournures neutres étaient plus difficiles à trouver.

Note sur l'ouverture des données

Les données et résultats qui ont servi ces travaux de thèse sont stockés et rendus disponibles sur la plateforme osf. Des liens plus précis vers les différents dossiers seront indiqués au fil des chapitres.

Une version imprimable (*i.e.* incluant des sauts de page) de ce document est disponible [ici](#).

Introduction générale

L'expression contraintes résiduelles désigne les contraintes qui subsistent à l'intérieur d'une structure ou d'une pièce mécanique en l'absence de sollicitations extérieures. Il est donc communément admis que tout type de procédés de mise en forme ou de traitement des matériaux génèrent des contraintes résiduelles ; que les phénomènes impliqués soient de types mécanique (usinage, grenailage, ...), ou thermique (trempe, soudage, ...), ou encore à cause des hétérogénéités contenues au sein même du matériau. Dès lors, cela signifie que toute pièce mécanique est soumise à un champ de précontraintes à sa sortie d'usine ; précontraintes qui vont inmanquablement s'ajouter aux contraintes de service une fois la pièce intégrée à sa structure définitive. Éviter une rupture prématurée de la structure apparaît alors comme un enjeu à la fois primordial et évident ; toutefois, la détermination d'un champ de contraintes peut aussi servir à l'étude d'un procédé pour en permettre une meilleure compréhension des paramètres et autres conditions de travail. C'est en ce dernier type d'étude que consiste ce travail de thèse.

Ces travaux s'inscrivent initialement dans **l'optimisation des procédés d'élaboration de revêtements par projection thermique** qui constitue une des thématiques de recherche principales du laboratoire ICB-PMMDM-LERMPS. Le constat de départ repose en effet sur l'observation régulière de comportements mécaniques difficiles à anticiper de ces revêtements – qu'ils aient été améliorés ou détériorés – mais que ni l'expérience, ni la connaissance en leurs états actuels ne permettent de prévoir. Puisqu'il est en revanche communément admis qu'un état de compression en surface de ces revêtements augmente leur tenue en service – quand un état de traction produira tout à fait l'inverse – il apparaît alors évident que les contraintes résiduelles jouent un rôle clé dans les propriétés mécaniques des pièces ainsi revêtues.

A ceci s'ajoute la tendance des dernières décennies du « plus en plus petit », avec l'essor des méthodes d'investigation à l'échelle du microns - voire parfois plus petit encore - dans lesquelles s'inscrivent elles aussi les méthodes d'évaluation des contraintes résiduelles. On compte parmi ces dernières les deux instruments de mesure sur lesquels reposent cette thèse : la **micro-spectrométrie Raman** et la **microscopie micro-ondes de champ proche**.

Le but de ces travaux de thèse est alors d'évaluer la pertinence de la spectrométrie Raman et de la microscopie micro-ondes pour l'investigation des contraintes résiduelles à une échelle sub-micrométrique dans les revêtements de céramiques projetés, et dans l'idéal, de déduire des champs de contraintes particuliers induits par une sélection de paramètres de projection. La spectrométrie Raman étant davantage connue et utilisée pour ce type d'investigation, celle-ci doit d'ailleurs préalablement servir à la calibration de la microscopie micro-ondes de champ proche. Cette dernière est de plus appliquée pour la première fois sur un matériau céramique, nos connaissances et hypothèses de travail pour l'investigation de champ de contraintes se

Introduction générale

basent alors sur l'étude d'échantillons métalliques dont les réponses se situent à quelques dizaines de microns de profondeur. Compte tenu des propriétés diélectriques des matériaux étudiés durant ce travail, nous espérons avec cette technique avoir accès au gradient de contraintes en profondeur caractéristique des revêtements projetés et donc sonder des profondeurs de l'ordre de la centaine de microns.

Le premier chapitre présente brièvement les contraintes résiduelles et leurs enjeux avant d'effectuer l'état de l'art des différentes méthodes utilisées dans le domaine des revêtements projetés. A partir de statistiques sur la littérature confrontées aux recommandations d'articles de revues de référence, les méthodes expérimentales les plus utilisées dans le domaine sont particulièrement détaillées en termes : de principe d'application, de travaux clés en lien avec la projection thermique, et surtout des principales limites de chaque méthode. L'avancée des travaux de simulation numérique, ainsi que l'essor de certaines méthodes expérimentales de hautes résolutions spatiales sont également abordées.

Le deuxième chapitre se concentre sur les moyens matériels et numériques utilisés au cours de ces travaux pour répondre à la problématique de recherche. Il se scinde en trois parties. La première passe brièvement en revue les techniques de caractérisation générale autres que celles dédiées à l'estimation de contrainte et présente également diverses propriétés du matériau choisi. Ceci permet notamment d'en justifier le choix. La seconde est dédiée aux méthodes de références d'estimation des contraintes : la méthode par perçage incrémental ainsi que la méthode des $\sin^2(\Psi)$ réalisée avec un diffractomètre de laboratoire. Cette partie justifie le choix et explicite les objectifs de chaque méthode avant d'en détailler les aspects instrumentaux, l'acquisition des données, le traitement de ces dernières, ainsi que des notions d'incertitudes. Une dernière partie s'organise de même pour les méthodes de hautes résolutions spatiales utilisées, à savoir la micro-spectrométrie Raman et la microscopie micro-ondes de champ proche. Cette dernière étant en cours de développement, le principe de la mesure est expliqué.

Le troisième chapitre introduit le procédé de projection plasma atmosphérique en se basant principalement sur un état de l'art des thèses européennes. Les caractéristiques et principaux enjeux techniques sont ensuite détaillés, ainsi que les divers phénomènes impliqués dans le champ de contraintes résiduelles. Enfin, le choix des paramètres de projection des échantillons finaux est justifié et les résultats de caractérisation générale explicités.

Le chapitre quatre traite de l'application de nos moyens de mesure aux revêtements projetés. Il se scinde en plusieurs parties : une première partie concerne l'interprétation des résultats obtenus à la surface avec la spectrométrie Raman et la Diffraction des Rayons X, tandis que la deuxième est dédiée aux investigations en profondeur et corrélent les résultats issus de la technique de microscopie micro-ondes à ceux du perçage incrémental. Après comparaison avec les méthodes de références, une troisième et dernière partie confronte et discute les résultats obtenus uniquement par les méthodes de hautes résolutions spatiales.

Le cinquième chapitre ne concerne que les mesures de microscopie micro-ondes sur le matériau d'étude. Afin de résoudre les questionnements soulevés au chapitre précédent, il a pour objectif la mise au point d'une loi de propagation des micro-ondes en fonction de la profondeur. La nature du matériau étudié demeure donc identique, mais l'on a cette fois recours au procédé de

Introduction générale

frittage FLASH qui permet l'obtention d'échantillons plus homogènes. Le procédé et la caractérisation des matériaux résultants seront évoqués en début de chapitre, tandis que la suite sera dédiée à l'étude de la réponse en amplitude et en phase du matériau.

Le sixième chapitre amorce quant à lui une réflexion sur la technique de microscopie micro-ondes et met en perspective les résultats que nous avons pu obtenir sur notre matériau céramique. Il s'appuie sur le cadre des spectrométries plutôt que sur celui des ultramicroscopies.

Un dernier court chapitre regroupe donc et synthétise les principales conclusions et perspectives.

Chapitre I

État de l'art

I. Table des matières

I.	Table des matières	24
II.	Introduction.....	25
III.	Préambule sur les contraintes résiduelles	25
	1. Définition.....	25
	2. Origines	27
	3. Conséquences	28
IV.	Situation actuelle des méthodes de détermination des contraintes	30
	1. Méthodes spécifiques aux études de contraintes	31
	1. La méthode de la flèche.....	32
	2. La méthode du trou incrémental.....	34
	2. Méthodes non-spécifiques aux études de contraintes.....	38
	1. La diffraction des rayons X.....	38
	2. La spectrométrie Raman.....	49
	3. L'évolution vers une échelle plus locale	59
	1. Les méthodes testées sur les revêtements projetés	39
	2. Autres méthodes potentielles pour les revêtements projetés	61
	3. Conclusion sur la tendance	61
	4. Conclusion sur les méthodes expérimentales	62
	5. Méthodes numériques.....	62
	1. Conclusion sur les méthodes numériques.....	65
V.	Conclusion sur le premier chapitre	66

II. Introduction

Afin de mieux pouvoir situer nos nouvelles méthodes de détermination des contraintes résiduelles, nous nous proposons donc de dédier ce premier chapitre à un état de l'art sur les méthodes d'investigation de ces contraintes pour les revêtements projetés. Dans un premier temps, nous introduirons les notions essentielles de contraintes résiduelles pour, dans un deuxième temps, permettre une meilleure compréhension des méthodes actuellement utilisées sur ces dépôts. Finalement, nous terminerons sur les axes majeurs de développement en cours dans ce domaine. Le but premier de ce chapitre est donc d'explicitier le contexte actuel dans lequel se réalise ce type de mesure, d'en permettre la compréhension, et même d'en esquisser les évolutions à venir afin d'y situer les travaux de thèse. Les différentes sous-parties commencent par des considérations généralistes pour ensuite converger vers les applications à la projection thermique, s'efforçant par là même de mêler références généralistes (*i.e.* transverses à tout domaine d'application), références propres aux revêtements projetés, et articles scientifiques explicitant une ou plusieurs application(s).

III. Préambule sur les contraintes résiduelles

Cette première sous partie s'emploie à exposer les bases de la notion de contraintes résiduelles tout en l'illustrant, voire en y appliquant les concepts spécifiques de notre sujet d'étude : les revêtements projetés investigués à l'échelle sub-micrométrique.

1. Définition

Les contraintes résiduelles sont définies comme étant celles qui demeurent au sein d'un matériau ou d'une structure mécanique en l'absence de toutes sollicitations extérieures (force mécanique, gradient thermique, etc.).(Lu 1996) Ces contraintes sont donc auto-équilibrées à l'intérieur de la pièce et forment ensemble un champ de contraintes comme l'illustre bien le très célèbre cas de la larme de verre en Figure 1. La lumière polarisée sur la figure de droite met en évidence le champ de contraintes résiduelles à l'intérieur du verre (photoélasticimétrie).

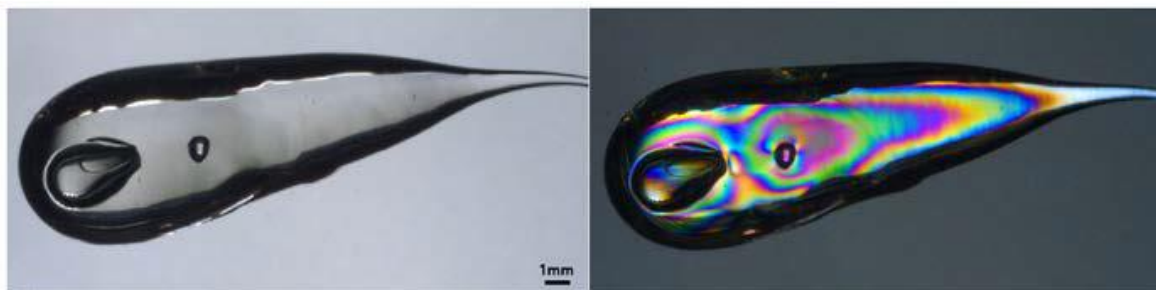


Figure 1: Larme de verre vue au microscope optique à la lumière visible (à gauche) et polarisée (à droite) (Les contraintes résiduelles se voient sous la lumière polarisée à travers les couleurs des motifs de biréfringence) (Dalen and Kooij, 2018).

Cet exemple se prête d'autant plus au préambule de ce manuscrit, qu'il a constitué un véritable mystère scientifique pendant près de 400 ans (Zyga 2017) et qu'il **n'a pu être expliqué qu'avec**

le développement de nouvelles technologies d'investigation des contraintes résiduelles (Aben et al. 2016) ; ce qui est exactement ce que nous avons tenté de faire durant ces travaux de thèse concernant cette fois, non plus une larme de verre (*Prince Rupert's drop* en anglais), mais des revêtements projetés.

Lorsque l'on tente d'investiguer les champs de contraintes résiduelles comme a pu le faire G. Van Dalen en Figure 2, il en ressort inévitablement une notion d'échelle quel que soit le matériau investigué, le procédé de mise en forme ou encore l'instrument de mesure utilisé (Dalen and Kooij 2018). En 1986 Macherauch et Kloss ont en effet suggéré trois ordres de contraintes pour mieux appréhender les valeurs expérimentales en science des matériaux (Macherauch and Kloss 1986), ces ordres n'ont jamais cessé d'être largement utilisés depuis (Eberl et al. 1997, sec. 2.3 et 3.1; Korsunsky 2017, chap. 8; Lodini and Baudin 2012, chap. 4.1; Ismail C. Noyan and Cohen 1987; Withers 2007). Ces trois types ou ordres de contraintes peuvent être représentés comme en Figure 2 et sont décrits comme suit :

- **Les contraintes d'ordre I (σ^I)**, appelées également les macro-contraintes. Elles se définissent à l'échelle de la pièce investiguée, et sont donc bien supérieures à l'échelle d'un grain de la microstructure.
- **Les contraintes résiduelles d'ordre II (σ^{II})** sont les micro-contraintes observables à l'échelle du grain. Elles sont principalement engendrées par les différences d'écoulement d'orientation des grains, ou encore par les différences de propriétés des diverses phases dans les matériaux multiphasés. Dans la Figure 2 à gauche, est schématisé l'ordre de grandeur des variations des différents types de contraintes lorsqu'on traverse plusieurs grains et leurs joints et à droite la même chose pour un matériau multiphasé.
- **Les contraintes d'ordre III (σ^{III})**, sont quant à elles les micro-contraintes induites à l'échelle atomique par les défauts cristallins. La Figure 3 illustre sur un matériau biphasé les phénomènes de lacune, atome interstitiel, atome substitutionnel, dislocation vis, dislocation coin, joints de grain à faible et forte désorientation, empilement de dislocations, précipitation cohérente, et joint cohérent d'interphase.

Outre l'échelle d'investigation, ces contraintes se caractérisent également par leur origine.

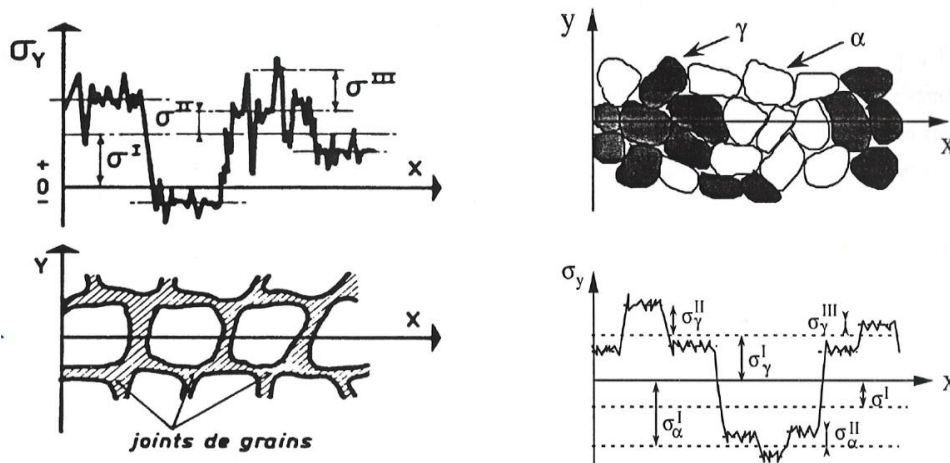


Figure 2 : A gauche : Définition schématique des différents ordres de contraintes (ou déformations) pour un matériau monophasé. (Eberl et al., 1997, p. 303). A droite : Superposition des contraintes résiduelles de types I, II, III pour un matériau multiphasé. (Eberl et al., 1997, p. 223).

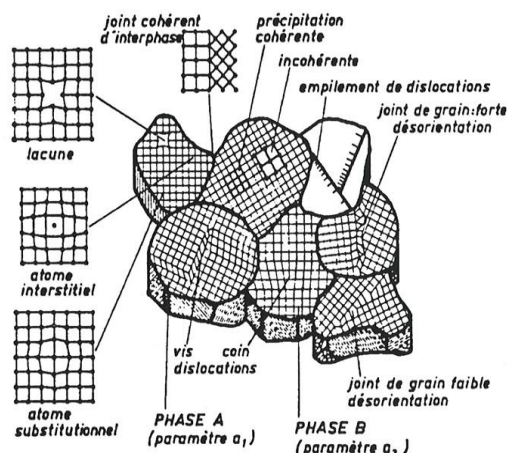


Figure 3 : Représentation schématique des déformations qui sont à l'origine des contraintes résiduelles d'ordre 3. (Eberl et al., 1997, p. 306)

2. Origines

La plupart du temps, les contraintes résiduelles résultent des procédés de mise en forme et de fabrication puisque ceux-ci modifient la forme ou les propriétés du matériau. Ainsi, le champ de contraintes résiduelles auquel on a affaire en pratique lorsqu'on étudie une pièce mécanique « finie », résulte de la superposition des champs de contraintes générés à chacune de ses étapes de mise en forme. Par ailleurs, il est également possible de classer ces contraintes selon leur origine comme le propose P.J. Withers qui a également contribué à leur compréhension dans le domaine de la projection thermique (Withers and Bhadeshia 2001a).

Nous pouvons ici nous appuyer sur le domaine des traitements de surface pour expliciter quelques exemples d'origines des contraintes résiduelles. D'après P.J. Withers, S. Kuroda, T.W. Clyne dans ce domaine (S. Kuroda and Clyne 1991b; Withers and Bhadeshia 2001b, 2), on attribue principalement aux contraintes mesurées dans les revêtements projetés des origines :

- **Thermiques** : celles-ci sont la conséquence de gradients de température que l'on rencontre dans le procédé de trempe ou dès lors qu'il y a incompatibilité entre les coefficients de dilatation de deux matériaux au sein d'une même pièce ;
- **Chimiques** : comme les contraintes dues aux changements de volume associés aux réactions chimiques, aux phénomènes de précipitation ou encore de changement de phase ;
- **Mécaniques** : à l'instar du grenaillage, l'impact des particules de revêtement projetées sur leur substrat peut provoquer des déformations plastiques non-uniformes qui généreront des contraintes résiduelles.

Nous restons ici volontairement sommaires dans nos propos : les origines des contraintes résiduelles investiguées durant ces travaux seront effectivement approfondies plus tard dans le chapitre III p.128 lorsqu'il s'agira de présenter le procédé choisi. Les histogrammes de la Figure 4¹ présentent l'augmentation du nombre de publications dédiées aux contraintes résiduelles ces dernières décennies pour les bases de données Science Direct (SD) et Web of Science (WoS) qui est passé de quasiment nul dans les années 80 à près de 15 publications pour chacune des bases au début des années 2000, jusqu'à atteindre plus de 30 publications sur SD et une soixantaine sur WOS en 2018. Ceci nous amène à considérer la raison de cet intérêt grandissant pour le sujet.

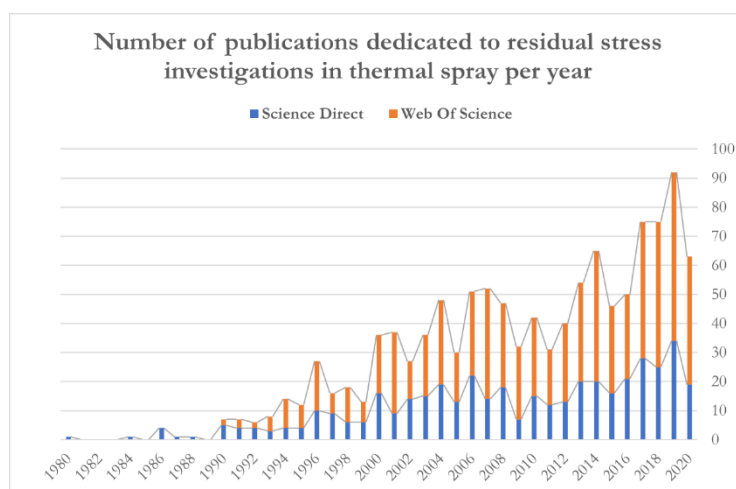


Figure 4 : Nombre de publications dédiées à la problématique des contraintes résiduelles dans les revêtements projetés depuis 2015 (thèse F. Decroos).

3. Conséquences

Si l'on cherche tant à estimer les contraintes résiduelles, c'est parce qu'en fonction de leur **signe**, de leur **orientation** et même de leur **amplitude**, elles auront nécessairement un effet – qu'il soit **bénéfique ou néfaste**, **important ou moindre** – sur la tenue du matériau, et donc sur

¹ Recherche des termes ((« thermal* spray* » OR « APS » OR « plasma*spray*») AND «residual* stress*») dans les champs : title, abstract, keywords, et keywords plus des bases de données. Le but de ce graphique est d'illustrer la tendance de recherche mondiale, pas de recenser avec justesse le nombre de publications par année.

la tenue de la pièce finie une fois mise en service² (James 2011; Prime 2018; Withers 2007). D'ailleurs, de façon générale, et par rapport à ce qui est usuellement observé en ingénierie, les contraintes résiduelles affectent :

- La limite d'élasticité du matériau
- La durée de vie en fatigue
- La propagation des fissures
- La tenue à la corrosion
- L'adhérence des matériaux revêtus
- La tenue des revêtements

Par exemple, on note une diminution de la propagation des fissures, ou encore une meilleure tenue à la corrosion des pièces dont la surface est en compression – ce sont généralement les effets recherchés par un traitement de grenailage. C'est un état similaire de compression qui est recherché lors de la réalisation de revêtements projetés afin d'augmenter la durée de vie des pièces revêtues. A l'inverse, on comprendra qu'un état de traction en surface favorisera la propagation de fissures et en diminuera la tenue à la corrosion et la durée de vie en général. **Toujours dans le cas de nos revêtements projetés, l'interface substrat-dépôt, les interfaces entre particules projetées, ou encore les géométries complexes de certains substrats se révèlent être des zones critiques où le niveau de contraintes résiduelles peut rapidement desservir l'adhésion ou/et la cohésion du revêtement** (S. Kuroda, Dendo, and Kitahara 1995; Mellali and Fauchais 1994; Withers 2007). On remarque d'ailleurs dans les faits, que les propriétés mécaniques finales des revêtements ainsi réalisés – que ces dernières soient considérées favorables ou non – ont conservé jusqu'à aujourd'hui un caractère non-prédictif (Luzin et al. 2020). Ce propos s'illustre notamment au travers de la Figure 5 qui montre un cas extrême de délamination précoce du revêtement quelques jours après sa réalisation.



Figure 5 : Délamination précoce d'un revêtement projeté de cuivre - L. Lalu Koithara, F. Decroos

C'est donc principalement **la diversité et l'ampleur des conséquences** que peuvent avoir les contraintes résiduelles qui conduisent à vouloir les évaluer³. Tout particulièrement dans ces travaux de thèse, **il s'agit *in fine* d'obtenir une meilleure compréhension des procédés de**

² Au sujet des différentes conséquences que les contraintes résiduelles peuvent engendrer sur le comportement mécanique des pièces finies, P.J. Bouchard et P.J. Withers (Bouchard et al. 2004) proposent d'ailleurs d'en faire un système de catégorisation au même titre que l'ordre et l'origine présentés dans les parties précédentes.

³ Bien que le projet de thèse n'ait pas été construit selon cette approche, on trouve parfois dans la littérature des travaux de quantification des microporosités qui passent par l'évaluation du champ de contraintes résiduelles ; les microporosités étant difficilement « mesurables » dans les dépôts projetés (Luzin et al. 2020).

projection thermique via l'investigation des contraintes résiduelles : puisque ces dernières sont inévitables, autant retourner leur(s) effet(s) à notre avantage.

L'intérêt que représente la compréhension du champ de contraintes résiduelles induit dans les revêtements projetés étant assuré, nous allons maintenant passer en revue les principaux moyens d'investigation actuels dans le domaine.

IV. Situation actuelle des méthodes de détermination des contraintes

A l'instar de Korsunsky (Korsunsky 2017), nous prendrons le parti de parler **d'évaluation des contraintes** plutôt que de mesure, puisque celles-ci ne sont jamais mesurées directement mais sont déduites via des modèles dédiés. En effet, l'étude des contraintes résiduelles est un problème de type *problème inverse* (*inverse problem*), c'est-à-dire que l'on appréhende dans un premier temps les conséquences du phénomène étudié avant de pouvoir déduire des informations sur ce dernier.

Par ailleurs, de nombreuses méthodes d'évaluation des contraintes existent aujourd'hui (Lu 1996). Elles sont de plus considérées complémentaires les unes des autres (Kesler et al. 1998) ; en atteste d'autre part le « Guide to Technique Selection » de Kandil (Kandil et al. 2001) encore repris dans le récent ouvrage de Korsunsky (Korsunsky 2017)⁴. De manière générale, il convient donc de bien connaître son échantillon, le type de contraintes recherché et, si possible, la façon dont les contraintes sont générées dans le matériau pour choisir la, ou les méthodes les plus pertinentes pour leur étude. Ainsi, si les trois derniers documents cités sont suffisamment généralistes pour une première orientation dans le choix d'une méthode d'évaluation des contraintes résiduelles, **la revue synthétique « A review of testing methods in thermal spray coatings » rédigée en 2014 par Ang et Berndt se focalise quant à elle sur l'étude des revêtements projetés** (Ang et Berndt, 2014).

Les graphiques de compartimentage en Figure 5 classent les cinq méthodes les plus citées :

- sur SD : méthodes de diffraction (1/3) > simulation numérique (1/3) > méthodes spectroscopiques (1/6) > trou incrémental > méthode de la flèche.

⁴ On notera également que Jian Lu (Lu 1996) propose également des tableaux comparatifs dans son ouvrage qui est un peu plus ancien.

- sur WoS : méthodes de diffraction (1/3) > simulation numérique (1/4) > Méthode de la flèche > Perçage incrémental ≥ méthodes spectroscopiques.

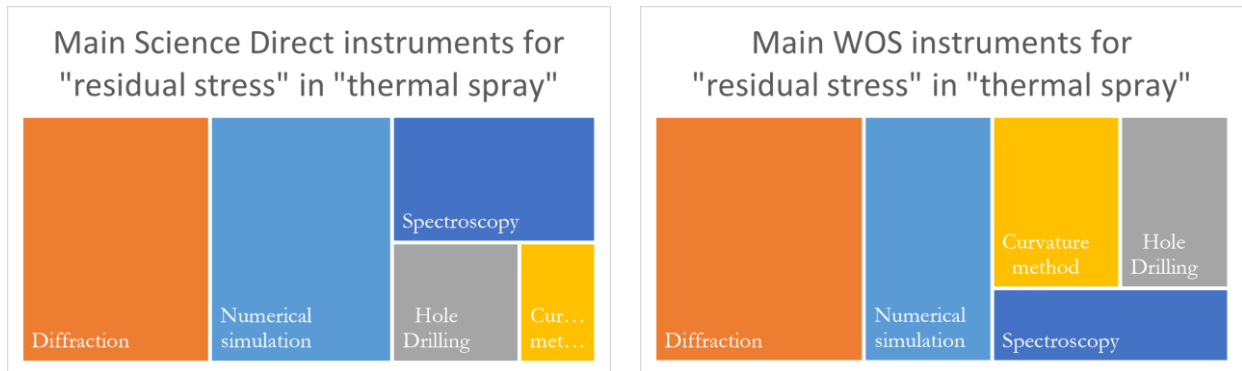


Figure 6 : Principales méthodes d'investigation des contraintes résiduelles en projection thermique depuis 2015 sur : a) Science Direct, b) WOS (thèse F. Decroos).

Ces résultats peuvent être confrontés aux techniques proposées dans les ouvrages du paragraphe précédent. Par exemple, la revue de Ang et Berndt mentionne : la diffraction des rayons-X et des neutrons, la méthode de la courbure, le trou incrémental, et les méthodes d'excitation laser (i.e. spectroscopie), l'indentation et le Focus Ion Beam (FIB) . La revue étant destinée aux « mesures », elle ne mentionne pas la simulation numérique.

La sous-partie suivante vise alors à établir l'état de l'art des méthodes d'investigation des contraintes résiduelles pour les revêtements projetés. Elle se veut toutefois plus qualitative que quantitative, c'est-à-dire qu'elle n'est pas exhaustive et se propose d'atteindre les objectifs du chapitre en étudiant en détails les méthodes les plus citées dans les catégories qui sont ressorties via les graphiques précédents, à savoir : la méthode de la flèche, le trou incrémental, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la simulation numérique. Néanmoins, on s'apercevra que les méthodes du trou incrémental, de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Raman illustrent les utilisations actuelles des catégories plus larges dont elles font parties : respectivement les méthodes de relaxation, les méthodes de diffraction et les méthodes spectroscopiques. Se concentrer sur une technique d'investigation lorsque celle-ci fait partie d'une catégorie relativement large nous permettra d'en détailler plus amplement les principes, et surtout, le type de résultats obtenus ainsi que les problématiques importantes relatives à notre objet d'étude.

Ces méthodes restent toutefois variées, que ce soit en termes de principe de fonctionnement, de leur facilité de mise en œuvre, de leur caractère plus ou moins destructif, de leur échelle d'investigation, de leur résolution spatiale (cf. (Rossini et al. 2012)) ou encore de leur précision. Il s'agit ici de **catégoriser les différentes méthodes selon qu'elles étaient « prédestinées » ou non à l'étude de contraintes au moment de leur développement.**

1. Méthodes spécifiques aux études de contraintes

Les méthodes mises au point expressément dans le but d'investiguer les (champs de) contraintes résiduelles s'appuient généralement sur l'étude des champs de déplacements ou de

déformations provoquées, soit lors de la genèse des contraintes résiduelles via la méthode de la flèche, soit lors de leur relaxation à l'issue d'un enlèvement de matière.

1. La méthode de la flèche

Nous envisageons cette méthode uniquement dans sa version adaptée à l'étude des revêtements.

Principe général

La méthode la plus connue et la plus accessible aux *thermal sprayers* est certainement celle dite « de la flèche » ou « de courbure » (« *curvature method* » en anglais). Il s'agit d'étudier la variation de courbure du substrat lors de la projection : ainsi, c'est un échantillon de laboratoire qui est étudié, et dont la longueur (de l'ordre de plusieurs centimètres) est généralement bien supérieure aux deux autres dimensions ; nous verrons dans les sections suivantes que la géométrie du système constitue une problématique à part entière. Cette méthode analytique provient du modèle développé par Gérald Stoney en 1909 pour les couches minces (Stoney and Parsons 1909) ; il se base sur la théorie des poutres et permet – dans sa version originale comme dans ses versions plus contemporaines - le calcul **d'une valeur de contraintes résiduelles moyenne et globale pour l'échantillon entier via la mesure de sa courbure**. Il s'agit donc d'une méthode d'évaluation des macro-contraintes (σ^I) particulièrement polyvalente puisqu'elle convient à tous types de matériaux déposés (Kesler et al. 1998; Liao 1994; Matejcek and Sampath 2003), aux différents procédés de projection thermique (Seiji Kuroda et al. 2001; S Kuroda, Fukushima, and Kitahara 1990), ainsi qu'aux mesures pendant la projection (Bianchi et al. 1995). De nos jours, cette méthode contribue toujours à la meilleure compréhension des procédés de projection thermique comme en atteste plusieurs travaux (Vincent Lasseur 2020; J. Li 2005; Mutter et al. 2016; Patru 2005; Vaidya et al. 2005; X. Zhang, Watanabe, and Kuroda 2013). Bien que la méthode ait été de nombreuses fois revue pour mieux correspondre à différentes situations, les hypothèses de travail sont toujours – a minima - les suivantes :

- Les épaisseurs du substrat et du revêtement sont petites devant les autres dimensions,
- L'épaisseur du revêtement est jugée petite devant celle du substrat,
- Le substrat et le revêtement sont considérés homogènes, isotropes, et linéaires élastiques,
- Le rayon de courbure est le même dans toutes les directions (déformations sphériques),
- Les contraintes et le rayon de courbure sont constants sur toute la surface de l'échantillon

Les travaux clés

Néanmoins, la méthode est peu appliquée dans sa version originale aux revêtements projetés puisque ceux-ci, avec leur(s) centaine(s) de microns d'épaisseur, sont considérés comme des revêtements épais dont l'influence sur le système substrat-revêtement n'est pas forcément négligeable ; d'où la faible concordance avec l'expression de Stoney qui ne prend en compte que le module d'Young du substrat. Même s'il s'agit là d'une des premières évolutions de la méthode de calcul, on recense encore l'utilisation d'équation(s) mise(s) au point en 1949 par Brenner et Senderoff (Brenner and Senderoff 1949). Bien que l'étude porte sur un dépôt relativement mince réalisé par électrodéposition, c'est leur équation semi-empirique qui est toujours mise en avant par Ang et Berndt dans leur synthèse de référence de 2014 (Ang and

Berndt 2014) et c'est également elle qui a été retenue pour évaluer la contrainte de trempe de revêtements projetés au cours des travaux de thèse de Julien Patru de 2005 (Patru 2005)⁵.

Historiquement, les premières véritables applications de la méthode de la flèche aux revêtements projetés datent de la seconde moitié des années 1980 avec Hsueh et Evans puis Hobbs et Reiter (Hobbs and Reiter 1988; Hsueh and Evans 1985). De plus amples détails sur la méthode de calcul de Benner et Senderoff ainsi que celles mises au point ultérieurement sont disponibles en annexe 1.

Principales limites

Parmi les limites de cette méthode, on retrouve - comme pour tout modèle - le questionnement systématique sur la validité des hypothèses, mais ce n'est pas tellement là la problématique la plus importante.

En effet, si elle permet une approche très intéressante du procédé, la méthode impose néanmoins l'étude d'une éprouvette, et non d'une pièce mécanique revêtue. Ainsi, se pose naturellement la question de savoir à **quel point le taux de contraintes de l'éprouvette est représentatif de celui d'une pièce finie, de dimensions et géométries vraisemblablement différentes, quand bien même l'éprouvette ait été réalisée parallèlement à la pièce étudiée.**

Viennent ensuite des questionnements bien plus propres à la méthode dans les aspects pratiques comme recensés des lignes 1 à 6 du Tableau 1 ci-dessous qui soulignent la précision idéalement attendue sur les mesures de l'éprouvette. A la ligne 7, la problématique concerne le modèle utilisé pour appréhender la courbure, et ce dans le but d'approximer au mieux le comportement potentiellement non-linéaire élastique de céramiques.

On ajoutera finalement que, si le module d'Young du substrat ne pose généralement pas de problème à déterminer, il n'en va pas de même pour celui du revêtement. Si maintenant on se réfère à la section sur les caractéristiques mécaniques des revêtements projetés de l'ouvrage de Lech Pawlowski (Lech Pawlowski 2008, sec. 8.2.3 p.412), on comprend que la détermination de cette propriété n'est pas seulement tributaire de la méthode de détermination employée, mais aussi du procédé et du matériau eux-mêmes, ce qui rend très difficile d'apprécier les valeurs mesurées en termes de justesse. De même, les quatre pages que consacrent Ang et Berndt à cette problématique dans leur revue synthétique achèveront de nous convaincre qu'elle est bien une problématique récurrente du domaine (Ang and Berndt 2014, 206–11).

⁵ La thèse de Julien Patru de 2005 fait suite à la thèse de Nicolas Baradel de 1999 ; tous deux utilisent l'équation semi-empirique de Brenner et Senderoff issue du *III. Calculation of Stress When the Young's Moduli of the Coating and Basis Metal are Different* (Brenner and Senderoff 1949, 115).

Tableau 1 : Principales problématiques discutées dans la littérature scientifique concernant la méthode de la courbure

	Définition de la problématique	Références
1	Mesure (emplacement et valeur max, moyenne, etc.)	(Brenner and Senderoff 1949; Gill 1991; Harper and Chih-Ping 1990)
2	Courbure multidirectionnelle, courbure critique, instabilité mécanique	(Ardigo, Ahmed, and Besnard 2014; Brenner and Senderoff 1949; Clyne and Gill 1996; Harper and Chih-Ping 1990; Ngo et al. 2007)
3	Taille de l'éprouvette	(Ardigo, Ahmed, and Besnard 2014; Salamon and Masters 1995)
4	Forme de l'éprouvette	(Ardigo, Ahmed, and Besnard 2014; Clyne 2001; Mézin 2005)
5	Importance de la mesure avant déposition	(Ardigo, Ahmed, and Besnard 2014; Clyne 2001)
6	Ratio des épaisseurs	(Clyne and Gill 1996; Harper and Chih-Ping 1990)
7	Modèles pour l'élasticité non-linéaire (céramique seulement)	(Dwivedi, Nakamura, and Sampath 2013; Y. Liu et al. 2007; Nakamura and Liu 2007)

Conclusion sur la méthode de la flèche

Outre son accessibilité et sa simplicité, la méthode de la flèche présente le grand **avantage d'être applicable in-situ**, augmentant ainsi considérablement la compréhension du procédé étudié, notamment par l'étude des contraintes de différentes origines. Elle a également bénéficié, avec le temps, d'une diversité non-négligeable de modèles permettant d'ajuster au mieux l'étude à diverses situations pratiques.

En revanche, on comprend rapidement que l'aspect « **méthode de laboratoire** » est une de ses limites les plus importantes puisque la caractérisation d'un procédé ne saurait se contenter d'études sur une « éprouvette type ». Outre la précision ou/et le contrôle sur la géométrie de l'éprouvette revêtue, la méthode demeure d'autant plus approximative qu'elle repose également sur la détermination peu évidente du module d'Young du revêtement.

Nous pouvons maintenant envisager une autre méthode développée pour l'étude des contraintes résiduelles.

2. La méthode du trou incrémental

Le trou incrémental est une méthode dite *de strain relief*⁶ : Dans un premier temps, il s'agit, pour ces méthodes de modifier l'équilibre mécanique du matériau, le plus souvent via un usinage. Les nouvelles surfaces créées sont alors libres de se déformer et permettent alors la

⁶ Voir notamment les explications et la discussion très complètes d'Alexander M. Korsunsky sur la dénomination de cette catégorie de méthode dans son ouvrage « A Teaching Essay on Residual Stresses and Eigenstrains » (Korsunsky 2017, 94).

relaxation des contraintes alentours. Dans un second temps, ces méthodes nécessitent de mesurer lesdites déformations résiduelles afin de pouvoir calculer **l'état de contraintes initial** de la pièce à l'aide d'un modèle analytique incluant la loi de Hooke. Les méthodes de relaxation sont donc qualifiées de destructives, voire semi-destructives lorsque l'on peut reboucher l'usinage et que celui-ci ne menace pas l'intégrité de la structure si la pièce est mise en service par la suite.

La plus prisée de ces techniques dans le domaine des revêtements projetés est de loin celle du trou incrémental sur laquelle nous allons maintenant nous focaliser.

Principe général

Dans un premier temps, il convient de considérer les hypothèses de travail qu'implique le trou incrémental :

- La mesure des déformations est parfaite,
- Le(s) matériau(x) percé(s) est(sont) homogène(s),
- Le rééquilibrage des contraintes doit se faire de manière élastique,
- Le procédé ne génère pas de contraintes,
- Pour chaque épaisseur retirée, on mesure la contrainte moyenne sur l'incrément retiré,
- Les trois composantes de la contrainte : normale à la surface et celles de cisaillement (σ_{i3}) sont négligeables,
- Les niveaux de contraintes mesurés sont inférieurs à 60% de la limite élastique du matériau,
- Les déplacements sont continus à l'interface revêtement-substrat.

Du point de vue pratique, la modification de l'état mécanique de la pièce est ici obtenue par perçage, usuellement effectué sur les dépôts projetés à l'aide d'une fraise monobloc deux ou trois dents en carbure de tungstène, parfois même diamantée, d'un diamètre avoisinant les 2 mm (Lu 1996; Niku-Lari, Lu, and Flavenot 1985; Valente et al. 2005; Wenzelburger, López, and Gadow 2006). Une faible vitesse de pénétration (aux alentours de 60 $\mu\text{m}/\text{min}$) lors de la réalisation d'un incrément est fortement recommandée afin d'éviter de générer des contraintes via le perçage ou/et de chauffer le matériau. D'après Gadow, ces paramètres fonctionnent aussi pour des matériaux « extrêmement durs » (Gadow, Riegert-Escribano, and Buchmann 2005, 103). Pour une discussion sur le choix de l'incrément, de la vitesse de perçage ainsi que de la vitesse de pénétration dans un matériau multicouches, on pourra notamment consulter l'article généraliste de Rossini et al (Rossini et al. 2012, 576).

Pour ce qui est de la partie mesure, les déformations sont généralement enregistrées par des jauges d'extensométrie dans le plan perpendiculaire à l'axe d'usinage et avec le perçage qui passe en leur centre comme l'illustre la Figure 7. Ainsi, **les contraintes résiduelles sont souvent considérées isotropes dans le plan perpendiculaire à l'axe de perçage (x,y) et nulles sur cette direction (z)** bien que le modèle de calcul puisse être choisi biaxial (Gadow, Riegert-Escribano, and Buchmann 2005; Held and Gibmeier 2015; Vincent Lasseur 2020; Montay 2001; Santana et al. 2008). De plus, on notera également que l'intervalle d'erreurs sur la mesure de ces jauges était déjà compris entre 2 et 5% en 1986 (Hausler, Konig, and Kockelmann 1986) et qu'elles sont toujours considérées comme suffisamment précises pour nos applications aujourd'hui (Held and Gibmeier 2015; Vincent Lasseur 2020). Toutefois, si les jauges en elles-mêmes sont suffisamment précises, on prendra garde à leur collage, ainsi qu'à la préparation au collage, réputés pour être d'importantes sources d'erreurs (National Physical Laboratory 2002).

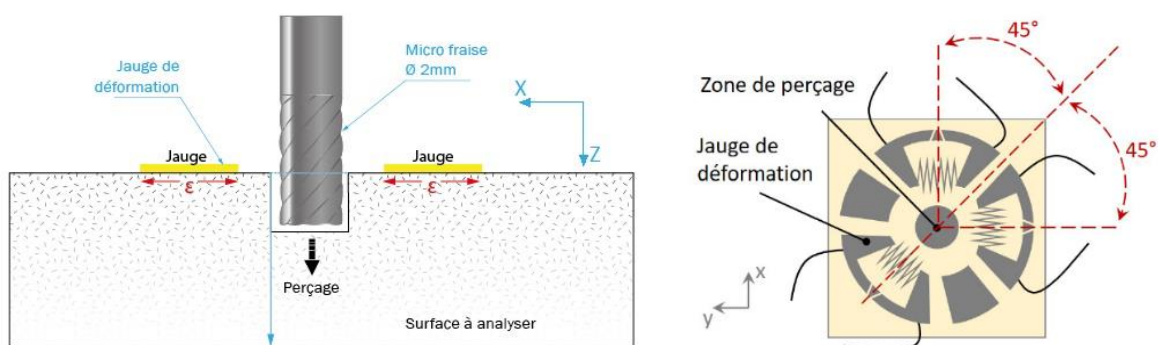


Figure 7 : A gauche : Schéma de principe de la méthode du trou incrémental (Europe Technologies SONATS, 2020). A droite : Schéma d'une jauge d'extensométrie (Europe Technologies SONATS, 2020).

D'autre part, les méthodes de calculs développées pour remonter aux niveaux de contraintes résiduelles initialement présents dans la pièce se basent sur un comportement élastique linéaire décrit par la mécanique des milieux continus (Held and Gibmeier 2015). Elles nécessitent donc assurément la mesure des précédentes déformations, mais aussi de déterminer **les coefficients de calibration propres à l'étude** (généralement nommés A_{ij} et B_{ij} , ou encore courbes de calibration K_1 et K_2) qui dépendent de la géométrie du trou, de la géométrie de la pièce, de la géométrie de la rosette de jauges, ainsi que des constantes élastiques du/des matériau(x) (i.e. le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson (ν)). A cet effet, la méthode intégrale est usuellement appliquée (Ang and Berndt 2014; Held and Gibmeier 2015; Santana et al. 2006; Valente et al. 2005). Il s'agit d'une méthode de calcul qui **prend en compte la redistribution du champ de contraintes entre les perçages, et donc, son influence sur les déformations mesurées à chaque pas**. En outre, elle permet une évaluation de la contrainte pour chaque incrément de perçage, ce qui convient particulièrement bien aux revêtements projetés capables d'évoluer à divers niveaux de contraintes en traction comme en compression.

Qui plus est, il convient de remarquer que notre objet d'étude implique a minima un revêtement et un substrat. Ainsi, il est généralement pertinent de prendre en considération **l'optimisation de la méthode intégrale pour les multi matériaux** tel que le proposent Valente et al. dans leur partie dédiée à l'optimisation du modèle (Valente et al. 2005). On trouve également des calculs de détermination de coefficients pour des systèmes dépôt-substrat au chapitre 5 des travaux de

thèse de Guillaume Montay que l'on peut comparer avec ceux qu'il détermine pour des *monomatériaux* dans d'autres chapitres (Montay 2001, sec. V.1.4.2).

Finalement, lorsque l'on choisit d'utiliser la méthode intégrale, on s'aperçoit que les calculs sont résolus par des modèles numériques (principalement éléments finis) (Schajer 1981).

Travaux clés

La liste des travaux clés utilisant la technique du trou incrémental pour l'étude de revêtements projetés est disponible en annexe 2.

Principales limites

La liste des principales limites de la méthode est disponible en annexe 3.

Méthodes dérivées et similaires

La méthode du trou incrémental (*Incremental Hole Drilling*), est déjà une variante de la méthode de détermination des contraintes résiduelles par perçage (*Hole Drilling*) telle qu'en a eu l'idée Mathar dans les années 30 (Mathar 1934). Si c'est bien dans sa version incrémentale – et même de plus en plus dans sa version incrémentale orbitale (*cf.* (Vincent Lasseur 2020, chap. II.4.2)) – que cette méthode est la plus appliquée aux dépôts projetés, il est parfois également fait mention de la méthode du trou profond (*Deep Hole Drilling (DHD)*), ou encore de la méthode de l'usinage d'un anneau (*Ring Core Drilling*).

Puisque ces méthodes par perçage se situent elles-mêmes dans la catégorie des méthodes de strain relief mentionnées plus tôt, on peut parfois rencontrer d'autres méthodes de cette catégorie telles que celle de l'enlèvement de matière modifié (*Modified Layer Removal*) - ou plus rarement encore de la méthode du contour (*contour method*) (Greving, Rybicki, and Shadley 1994; Greving et al. 1994; Vargas-Uscategui et al. 2020). Les hypothèses de travail, ainsi que le principe de mesure sont similaires pour toutes les méthodes de cette catégorie (Ang and Berndt 2014, sec. Measurement of residual stresses in thermal spray coatings; Korsunsky 2017, chap. 8).

Conclusion sur le trou incrémental et autres méthodes de strain relief

Scientifiquement, les méthodes de strain relief présentent **les avantages de rendre compte du champ de contraintes selon plusieurs directions en plus de pouvoir déterminer un profil de contraintes en profondeur**. Du fait de leur ancienneté, elles bénéficient d'un nombre important de travaux et d'avancées considérables dans les domaines pratiques comme théoriques, allant même jusqu'à l'établissement de textes normatifs pour le trou incrémental.

En définitive, les méthodes de strain relief sont (semi-)destructives, ne permettent pas de différencier les contraintes selon leur origine, et sont soumises, comme la méthode de la Flèche, à une demande croissante pour l'amélioration de la précision de mesure ou/et de contrôle de ses paramètres. De surcroit, **dans le domaine de la projection thermique les critiques les plus pesantes sont celles concernant le comportement mécanique du matériau investigué, à savoir : i) la détermination du module d'Young et ii) l'hypothèse du rééquilibrage qui doit être uniquement élastique, autrement dit, que l'enlèvement de matière ne doit pas générer de déformations plastiques.**

Par conséquent, en ce qui concerne les méthodes prédestinées à l'étude de contraintes résiduelles, l'analyse de ces dernières dans les revêtements projetés reposent principalement sur la méthode de la flèche et la méthode du perçage incrémental. Nous pouvons maintenant passer aux méthodes qui n'ont, à l'origine, pas expressément été mises au point pour l'investigation des contraintes.

2. Méthodes non-spécifiques aux études de contraintes

Ainsi, d'autres méthodes de caractérisation de la matière peuvent servir aux études de contraintes. Celles-ci se basent sur les propriétés physiques propres du matériau étudié comme celles des effets générés par les contraintes. En d'autres termes, il s'agit d'étudier le taux d'altération induit par la présence des contraintes sur le signal (ré)émis ou transmis entre un rayonnement (de caractéristiques connues) et la matière étudiée (connue elle aussi). Nous commencerons par les méthodes basées sur le principe de diffraction.

1. La diffraction des rayons X

Cette sous-partie se focalise sur la méthode des $\sin^2(\Psi)$ utilisant un diffractomètre de rayons X de laboratoire.

Principe général

De même que le trou incrémental est de loin la plus connue et la plus utilisée des méthodes de *strain relief*, la diffraction des rayons (DRX) est quant à elle la plus connue et la plus utilisée de toutes les méthodes qui ne sont pas spécifiquement dédiées aux études de contraintes (diffractions, spectroscopies, etc.). Nous nous concentrons ici sur la méthode des $\sin^2(\Psi)$.

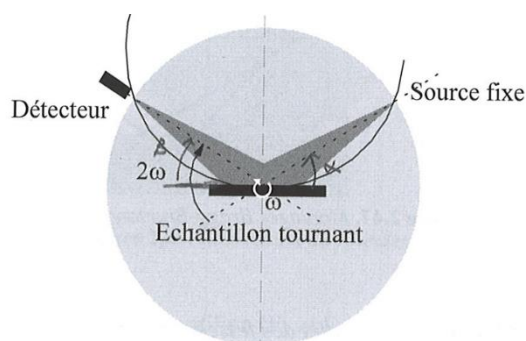


Figure 8 : Montages Bragg-Brentano avec le cercle goniométrique de surface grise et l'arc de cercle de focalisation correspondant à l'angle arbitraire θ représenté en configuration θ - 2θ (Guinebretière, 2006, sec. 2.2.3.).

Fondamentaux

Tout d'abord, les méthodes de diffraction ont énormément évolué jusqu'à aujourd'hui (Castex et al. 1981; Cullity 1956; Eberl et al. 1997), y compris les diffractomètres dont les caractéristiques peuvent encore être très différentes de l'un à l'autre sur le marché actuel (Guinebretière 2006). Il convient donc avant tout de préciser plusieurs aspects fondamentaux de cette méthode de mesure. Les revêtements projetés sont des matériaux polycristallins dont les grains sont orientés aléatoirement et dont les dimensions sont petites par rapport à la dimension d'un faisceau de

rayon X de laboratoire, c'est la **méthode des poudres**⁷ – également appelée méthode de dispersion angulaire ou encore méthode de la raie monochromatique - qu'il convient d'appliquer (Eberl et al. 1997, sec. 4.2.2.; Manuel François 2019a). Par conséquent, le diffractomètre équipé d'une source de rayons X monochromatique permet de mesurer l'intensité diffractée du faisceau en fonction de l'angle θ pour une longueur d'onde donnée. Nous ne traiterons ici que des montages à focalisation approchée en θ - 2θ qui sont les plus souvent utilisés dans notre domaine (Azizpour and Nourouzi 2013b; Huntz, Lebrun, and Boumaza 1990; Liao 1994, chap. III.2.3; Matejíček, Sampath, and Dubsky 1998)⁸ (Guinebretière, 2006, sec. 2.2.3.). Le montage dit « θ - 2θ » pour lequel la source est fixe, l'échantillon tourne sur lui-même avec une vitesse ω , et le détecteur se déplace à une vitesse 2ω sur le cercle goniométrie (*i.e.* cercle centré sur l'échantillon) est schématisé en Figure 8.

Par ailleurs, on ne considère que l'étude d'**échantillons plans**. Les formules seront donc spécifiques à cette situation.

Théorie

Le principe d'une méthode de diffraction repose sur la déduction de la distance réticulaire des plans de diffraction (usuellement notée d ou d_{hkl} , avec h k et l les indices de Miller) ; ainsi, cette méthode s'applique aux matériaux cristallins. L'explication de la mesure de diffraction se calque souvent sur celle donnée par W.L. Bragg en 1913⁹, les plans réticulaires sont assimilés à des miroirs qui réfléchissent les rayons X de façon spéculaire d'un angle θ égal à l'angle d'incidence, c'est ce qui est schématisé en Figure 9. Bragg énonce par la suite que les rayons réfléchis par des plans successifs doivent interférer de manière constructive si la différence de marche entre les rayons satisfait la condition d'être égale à un nombre entier de longueur d'onde λ . Cette condition s'exprime par la célèbre loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

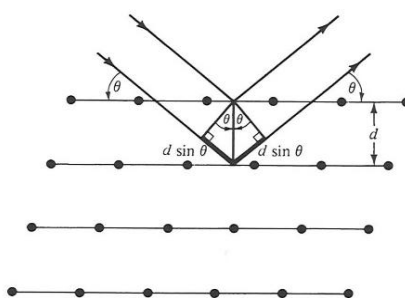


Figure 9 : Schéma de diffraction des rayons X. Les rayons incidents et réfléchis sont indiqués pour les deux plans voisins. La différence de marche est $2*d*\sin(\theta)$. (Ashcroft and Mermin, 2002, p. 113)

⁷ Malgré son nom, la méthode n'est pas réservée aux matériaux pulvérulents. Elle « s'oppose » à la 2^{ème} méthode la plus répandue : celle de Laue – ou méthode de dispersion en énergie, ou encore méthode du spectre continu – qui s'applique aux monocristaux ou gros grains (Cullity 1956; Eberl et al. 1997).

⁸ Ces montages impliquent que la source et le détecteur soient chacun à une intersection entre les cercles de focalisation et goniométrique (*cf.* Figure 8). Pour plus de détails, voir la section 2 du chapitre 2 de l'ouvrage de Guinebretière (Guinebretière 2006, sec. 2.2)

⁹ La diffusion dans le réseau statique rigide est expliquée autrement par Cullity, celle de la diffusion dans le réseau non-statique est traitée par Ashcroft et Mermin (Ashcroft and Mermin 2002, chap. 24; Cullity 1956, chap. 4).

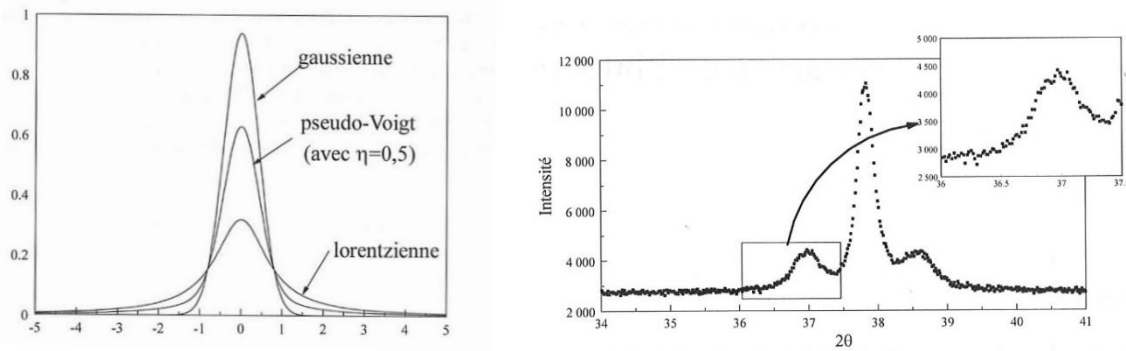


Figure 10 : A gauche :Gaussienne, Lorentzienne et Pseudo-Voigt de contribution Gaussienne 50% (Guinebretière, 2006, p. 164). A droite : Diffractogramme expérimental (Guinebretière, 2006, p. 152).

Où n est un entier correspondant à l'ordre de la réflexion. D'où la nécessité d'avoir λ du même ordre de grandeur que la distance inter-réticulaire pour obtenir le phénomène de diffraction (Cullity 1956, chap. 3 et 4; Kittel and Wiley 2019, chap. 2; Ashcroft and Mermin 2002, chaps. 4, 5 et 6).

La somme des rayons participant au phénomène de diffraction d'un plan spécifique (hkl) prend la forme d'un « pic » de type convolution de Gauss-Lorentz lorsque l'on représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle de collecte ; la forme du signal collecté est représentée en Figure 10 de droite.

En pratique, le pic de diffraction analysé est une convolution des fonctions de Gauss et de Lorentz généralement approximé en DRX par une pseudo-Voigt comme l'illustre la Figure 10 de gauche. Ainsi, strictement parlant, la méthode de diffraction consiste en la mesure des conditions d'interférences constructives des ondes diffusées par un plan d'atomes parallèle au plan réticulaire (hkl) étudié, et ceci afin d'en déduire la distance réticulaire d_{hkl} . C'est cette possibilité de cibler l'étude sur une famille de plans spécifique qui rend possible l'étude des contraintes dans une phase donnée du matériau comme le mettent en avant Ang et Berndt dans leur revue (Ang and Berndt 2014).

Protocole de mesure

Un protocole de détermination des contraintes par DRX commence ainsi par le choix de la famille de plans (hkl) à étudier, et donc par la détermination du couple θ - 2θ qui lui est associé. Dans le but de mesurer les variations de distances inter-réticulaires associées au champ des déformations $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$ de cette famille de plans, deux stratégies s'offrent à nous :

- Soit on dispose du matériau dans un état libre de contraintes (du premier ordre surtout, mais aussi, dans l'idéal, avec peu de contraintes des second et troisième ordre de sorte que les positions des pics déterminées lors du post-traitement ne soient pas influencées par des différences entre les formes de pics). On comparera alors les distances mesurées sur l'échantillon contraint (d) avec la distance d_0 estimée sur l'échantillon supposé non-contraint via l'équation traditionnelle :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{d - d_0}{d}$$

- Soit on ne dispose pas du matériau à l'état non-contraint et, compte tenu des faibles valeurs de déformation, on s'appuie sur une approximation au premier ordre d'un développement limité autour de θ :

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot \theta_0 \cdot \Delta \theta$$

Cette dernière formule met notamment en exergue que la mesure sera d'autant plus précise que le pic étudié se situera à une grande valeur de θ . Une valeur supérieure à $100^\circ 2\theta$ (lire 100° sur l'échelle 2θ) est préconisée ($120^\circ 2\theta$ (Manuel François 2019a) ou encore $140^\circ 2\theta$ (Huntz, Lebrun, and Boumaza 1990)). Ensuite, il est nécessaire de définir un mode d'acquisition, ce qui correspond à choisir l'angle de rotation selon lequel on va collecter les données, il en existe deux :

1. Le « mode ω » : c'est le mode disponible sur tous les diffractomètres Bragg-Brentano. Il est un peu plus limité en angles.
2. Le « mode Ψ » ou « mode χ » : uniquement disponible sur les diffractomètres équipés d'un berceau d'Euler,

Le choix du mode n'est pas très important, mais il permet d'introduire les **éléments de géométrie du diffractomètre** qui eux sont capitaux puisqu'ils détermineront :

- La ou les directions dans lesquelles seront faites les mesures sur l'échantillon,
- La formule mathématique permettant de passer du repère du goniomètre au repère de l'échantillon

On trouvera en annexe 4 des éléments de géométrie pour aider au repérage dans l'espace ainsi qu'à la compréhension des formules présentes dans la littérature. Ces éléments sont issus du cours de Manuel François lors de la formation à l'analyse des contraintes résiduelles par DRX délivrée à l'Université de Technologie de Troyes en 2019 (Manuel François 2019a, nos. 22–23).

Ainsi, dans les conditions que nous avons décrites jusqu'ici il vient la loi des $\sin^2\psi$ après projection du tenseur des déformations élastiques selon la direction de mesure :

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = \frac{1}{2} S_2^{hkl} (\sigma_\phi - \sigma_{33}) \sin^2\psi + \frac{1}{2} S_2^{hkl} \tau_\phi \sin 2\psi + \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sigma_{33} + S_1^{hkl} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

Avec :

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

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

Les directions 1 et 2 formant le plan de la surface investiguée, alors que la direction 3 est prise normale à la surface.

La forme de l'expression $\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl}$ est celle d'une ellipse avec le facteur en $\sin^2\psi$ qui correspond à la pente de l'ellipse, celui en $\sin(2\psi)$ à son ouverture et le dernier à l'ordonnée à l'origine.

Une fois le protocole de mesure défini, on peut passer à la description du modèle qui nous permettra d'exprimer les mesures en fonction des différents ordres de contraintes. Pour les

revêtements projetés, c'est **l'hypothèse de la contrainte biaxiale dans le plan de la surface qui est la plus souvent retenue** (Azizpour and Nourouzi 2013b; Huntz, Lebrun, and Boumaza 1990; Matejíček, Sampath, and Dubsky 1998; Patru 2005, 59), elle implique donc d'acquérir des mesures dans deux directions orthogonales à la surface de l'échantillon. Matejíček avance d'autre part dans son étude que les échantillons dont les dimensions en longueur et largeur sont du même ordre de grandeur présentent un champ de contraintes équi-biaxial. De même, et malgré la faible pénétration des rayons x, il ajoute que **l'hypothèse de la contrainte nulle en profondeur peut ne pas être respectée dans le cas des matériaux multiphasés** et invite dans ce cas à utiliser un modèle triaxial de contraintes. Cette hypothèse est de toute façon remise en question de la sorte pour tout matériau multiphasé, qu'il soit projeté ou non (Ruppersberg 1997).

Mesure

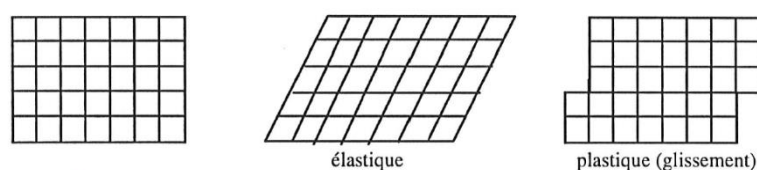


Figure 11 : Schémas des déformations élastique et plastique pour un réseau bidimensionnel (Eberl et al., 1997, p. 216)

Ainsi, pour chaque direction on obtient un « pic de diffraction moyen » caractérisant la « distance inter réticulaire moyenne » de la famille de plans préalablement choisie, sur l'ensemble des grains qui ont diffracté. La Figure 11, rappelle brièvement les modes de déformations d'un réseau bidimensionnel ; dès lors, on comprend que ce sont **les déformations élastiques du réseau cristallin** que permet de mesurer la méthode décrite ici. Pour aller plus loin, il convient de considérer la mesure tour à tour à l'échelle de l'échantillon (macroscopique), puis de la microstructure (microscopique)¹⁰. À l'échelle macroscopique, le faisceau de rayon X « voit » la moyenne des déformations sur l'ensemble des grains en position de Bragg, ce qui aura pour effet de décaler la raie de diffraction comme le montre la Figure 12 b). À l'échelle microscopique en revanche, chaque grain renvoie l'information sur le niveau de déformation qui lui est propre, ces déformations non-uniformes vont alors transparaître sur le diffractogramme à travers l'élargissement de la raie de diffraction comme le schématise l'élément c) de la Figure 12 (Eberl et al., 1997, sec. 4.4.2).

¹⁰ Cullity consacre 6 pages très pédagogiques à l'interprétation d'une raie de diffraction pour l'étude des contraintes en rapport avec les phénomènes décrits par la science des matériaux (Cullity, 1956, secs. 9-4), explications résumées ici en quelques lignes.

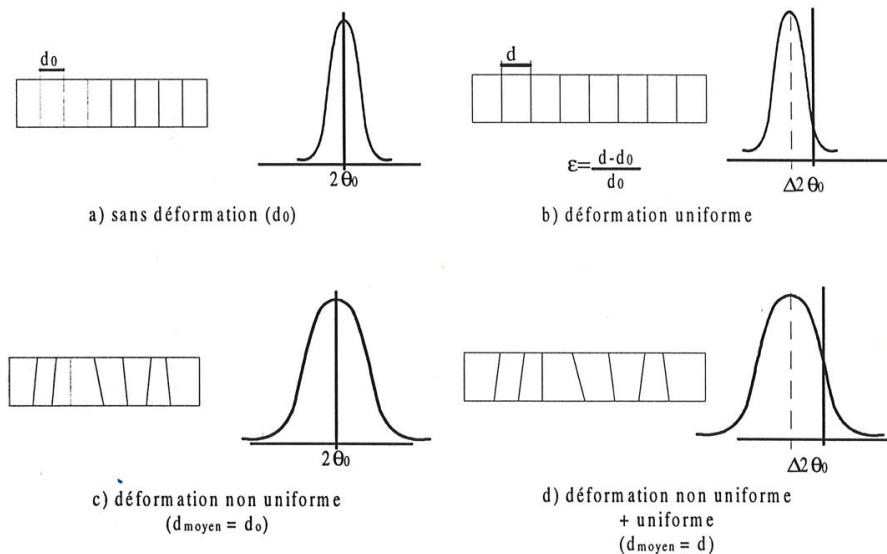


Figure 12 : Schéma de l'effet de déformation élastique sur les raies de diffraction - (Eberl et al., 1997, p. 440)

Toutefois, la forme d'un pic de diffraction contient en réalité de nombreuses informations (Eberl et al. 1997; Manuel François 2019a) :

1. La contribution des optiques du diffractomètre,
2. La taille des cristallites,
3. La distribution de taille des cristallites,
4. Les déformations élastiques des réseaux cristallins (dislocation, fautes d'empilements, macles, etc., *i.e.* σ^{III})
5. Les éventuelles hétérogénéités des contraintes sur le volume diffractant (distribution des contraintes intergranulaires *i.e.* σ^{II} , gradient spatial de contraintes),
6. Les éventuelles hétérogénéités de composition chimique sur le volume diffractant.

Noyan et Cohen (Noyan and Cohen, 1987, chap.8) rappellent à ce sujet qu'il faut voir **la raie étudiée sur le diffractogramme comme la convolution des raies de chaque domaine** qui diffracte telle que représenté en Figure 13.

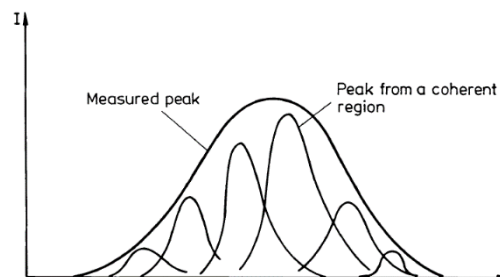


Figure 13 : Un pic de diffraction résulte de la convolution de tous les pics des domaines qui diffractent. Leur forme dépend de la taille des cristallites, leur position des microdéformations locales traduit de (Noyan and Cohen, 1987, p 232).

En résumé, la DRX permet de mesurer les déformations élastiques via la position de la raie de diffraction étudiée, toutefois la forme de cette raie est inéluctablement influencée par des phénomènes de différentes échelles - liés ou non aux contraintes résiduelles - et dont les effets sont difficilement déconvoluables. C'est ainsi que **la DRX permet de calculer les contraintes**

d'ordre I, et est dite sensible aux contraintes d'ordre II et III (Manuel François 2019a; Lodini and Baudin 2012, chap. 4.3; Ismail C. Noyan and Cohen 1987).

Modèle(s) de calculs et résultats

Pour ce qui est des contraintes d'ordre I, la méthode la plus répandue dans notre domaine, et pour les investigations par DRX en général, est celle des $\sin^2(\Psi)$. Elle s'appuie sur la mécanique des milieux continus et la loi de Hooke pour calculer les contraintes après avoir projeté le tenseur des déformations mesurées dans le référentiel de l'échantillon, celui-ci est généralement noté $\varepsilon_{\Phi\Psi}$ (Castex et al. 1981; Eberl et al. 1997; Manuel François 2019a). La loi de Hooke implique l'utilisation de constantes d'élasticité, et l'anisotropie cristalline conduit généralement à utiliser, non plus les constantes d'élasticité du matériau, mais les constantes d'élasticité radiocristallographiques (CER) (*Diffraction Elasticity Constant* (DEC), ou encore *X-ray Elasticity Constant* (XEC) en anglais) notée $\frac{1}{2} S_2^{hkl}$ et S_1^{hkl} qui caractérisent une famille de plans. Celles-ci peuvent être mesurées avec une DRX équipée pour solliciter mécaniquement le matériau lors d'une mesure, ou encore calculées via les modèles de Voigt, Reuss, Hill¹¹, Kröner, ou Kröner inversé (Huntz, Lebrun, and Boumaza 1990; Ekkehart Kröner 1958b; E. Kröner 1967; Gnäupel-Herold, Kreuziger, and Iadicola 2012). On trouve effectivement des valeurs de ces constantes pour certains plans de certains matériaux déjà calculées dans la littérature. La solution pour aboutir au niveau de contraintes consiste finalement à tracer le graphique des déformations $\varepsilon_{\Phi\Psi}$ en fonction des valeurs de $\sin^2(\Psi)$ pour chaque direction d'acquisition. La pente correspond alors à la valeur de la contrainte normale et l'ouverture de l'ellipse à la contrainte de cisaillement le cas échéant.

Des résultats d'estimation de macro-contraintes seront présentés et discutés dans le chapitre IV p. 153.

Hypothèses

In fine, les hypothèses de la détermination des contraintes par DRX portent d'une part sur l'instrument de mesure pour lequel on suppose connaître les principales incertitudes, et qu'on imagine parfaitement réglé pour le reste, et ce, tout le temps que dure la mesure (Matejíček, Sampath, and Dubsky 1998; Ismail C. Noyan and Cohen 1987). D'autre part, les hypothèses incluent nécessairement celles de la mécanique des milieux continus pour l'établissement des calculs, c'est-à-dire : que l'on considère la matière continue, homogène, isotrope, sans défaut ; et que les propriétés mécaniques et physiques sont elles aussi considérées continues (Castex et al. 1981; Eberl et al. 1997; Manuel François 2019a). La méthode des $\sin^2\psi$ telle qu'elle est introduite dans ces travaux suppose aussi le matériau monophasé, constitué de grains fins, et dépourvu de gradients de contraintes ou de composition (M. François, Ferreira, and Guillén 2004).

La sous-partie suivante permet d'introduire les références utiles, voire nécessaires à l'investigation de contraintes par la méthode des $\sin^2(\Psi)$, mais aussi de faire ressortir certaines problématiques propres aux revêtements projetés.

¹¹ Ce modèle consiste à prendre la moyenne des résultats obtenus par ceux de Voigt et Reuss.

Travaux clés

Par son principe non-destructif, la DRX est moins impactée par notre type d'échantillon ou notre procédé que le sont les méthodes de strain relief : l'usinage n'est pas nécessaire et les constantes d'élasticité cristalline peuvent être calculées ou mesurées par DRX également. Concernant cette dernière possibilité, on pourra consulter l'article de Pina, Dias et Lebrun qui suggère que les constantes radio-cristallographiques ne peuvent être mesurées correctement sur nos revêtements (Pina, Dias, and Lebrun 1999). Les références sont encore une fois recensées dans un tableau.

La ligne 1 du Tableau 2 est dédiée aux **notions préalables de cristallographie**, tandis que les lignes 2 à 5 adressent les considérations d'ordre instrumental. Les lignes 6 à 8 traitent des éléments calculatoires, puis les lignes 9 à 11 du traitement des données, enfin, les deux dernières lignes concernent respectivement le calcul d'incertitudes et les textes normatifs existants à ce jour.

Si la théorie et les éléments instrumentaux sont denses, encore que relativement détaillés dans des ouvrages et des éléments de cours dédiés, il demeure comme toujours important de questionner la méthode et d'en connaître les limites.

Tableau 2 : Travaux de références pour la détermination de contraintes par DRX

	Etudes majeures	Références
1	Cristallographie	(Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg 2003, chap. 9; Cullity 1956, chap. 2; ENSICAEN 2021; C. Giacomazzo 1996; Carmelo Giacomazzo et al. 2011; Martin Attfield et al. 2006, chaps. 3, 8, 10 et 14)
2	Instrumentation générale	(Guinebretière 2006, chap. 2; Lodini and Baudin 2012, chap. 5.1.3.; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, chap. 4)
3	Choix de la source	(Castex et al. 1981, pt. 1 chap. 2; Cullity 1956, 464 465; Eberl et al. 1997, chap. 4; Guelorget and François 2019; Le Joncour 2019)
4	Erreurs expé. Mauvais réglages ¹²	(Eberl et al. 1997, chap. 7; Manuel François 2019b, nos. 53–61; V. Hauk 1997b; Mareau 2019; Matejíček, Sampath, and Dubsky 1998; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, chap. 6)
5	Coefficients d'absorption massique	(Cullity 1956, 466–68)
6	Calcul des CER	(V. Hauk 1997e; Mareau 2019, pt. 6; Castex et al. 1981, pt. 3 chap. III; Huntz, Lebrun, and Boumaza 1990; Gnäupel-Herold, Creuziger, and Iadicola 2012; Lodini and Baudin 2012, chap. 4.2; Gnäupel-Herold 2012; Ekkehart Kröner 1958b; Reuss 1929; Voigt 1910) ¹³
7	Mesure des CER	(Lodini and Baudin 2012, chap. 4.2; V. Hauk 1997e; Fréour et al. 2005; Gassot et al. 2013; Pina, Dias, and Lebrun 1999)
8	Développement mathématique $\sin^2(\Psi)$	(Castex et al. 1981, pts. 3, 4 et 5; Eberl et al. 1997, chap. 5; Manuel François 2019a; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, chaps. 2, 3 et 5)
9	Traitement des données	(Guelorget and François 2019; Guinebretière 2006, chap. 3 et 4; Lodini and Baudin 2012, chap. 5.1.4 et 5.1.5; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, chap. 5.10)
10	Examen et interprétation des données (types de contraintes, multiphasés, d0)	(Lodini and Baudin 2012, chap. 4.3, 5.1.5 et 5.1.6; V. Hauk 1997a; 1997b; 1997c; 1997d; 1997f; 1997g; 1997h; Genzel 1997)

¹² Matejíček et Mareau sont relativement succincts sur ces aspects dans leurs articles, le chapitre Noyan et Cohen est en revanche extrêmement détaillé, alors que les éléments de cours de l'ENSAM (Castex et al. 1981; Eberl et al. 1997) et de l'UTT (Manuel François 2019b) sont d'un niveau de détails intermédiaires et surtout plus faciles à prendre en main.

¹³ Les trois dernières références étant en allemand, ma compréhension se base sur les références rédigées en anglais.

	Etudes majeures	Références
11	Traitement des effets de texture	(Lodini and Baudin 2012, chap. 4.2 et 6; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, sec. 5.14; V. Hauk 1997h)
12	« Ψ splitting »	(Berveiller et al. 1991; Dölle and Cohen 1980; Furuichi 1986; Gola and Coppa 1988; Gondi et al. 1990; V. M. Hauk, Oudelhoven, and Vaessen 1982; Lodini and Baudin 2012, chap. 5.1.3; I. C. Noyan 1983)
13	Calcul d'incertitudes	(Mareau 2019; Manuel François 2019b; Lodini and Baudin 2012, chap. 5.1.6.; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, chap. 6)
14	Textes normatifs	(E28 Committee 2019a; 2019b; Fitzpatrick et al. 2005; Standards 2009a; 2009b)

Principales limites et questionnements

Les limites de la méthode sont plus ou moins liées à ses caractéristiques intrinsèques ou/et à la nature du matériau étudié (Manuel François 2019a; Lu 1996, sec. 5.3.3).

Tout d'abord, les données collectées par DRX ne caractérisent qu'une partie du volume irradié¹⁴ (voire notamment les concepts de volume diffractant¹⁵ et domaine cohérent de diffraction), pourtant, la méthode est utilisée pour déterminer la moyenne de la contrainte dans la zone étudiée (Manuel François 2019a, no. 29; Lu 1996, 79; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, 122–23). Le calcul de ces contraintes suppose donc que l'on analyse suffisamment de plans différents pour en déduire la contrainte moyenne du matériau. Les références qui discutent de cette problématique sont listées en ligne 1 du Tableau 3.

Par ailleurs, l'échelle à laquelle la DRX prend sa source, c'est-à-dire à l'échelle d'un réseau polycristallin avec des joints de grains et diverses imperfections remet en question les hypothèses de la mécanique des milieux continus (sur la continuité et l'absence de défauts notamment) nécessaires à la résolution des calculs et éloigne notre modèle de la réalité (Castex et al. 1981, 70; Manuel François 2019a). Des éléments de discussion sont apportés en ligne 2 du Tableau 3.

Quantifier la déformation moyenne du réseau cristallin implique d'en connaître l'état non-déformé (d_0), autrement dit la valeur de θ_0 du matériau non-contraint. Plusieurs stratégies existent : elles passent soit i) par la recherche bibliographique, soit ii) par la mesure du matériau *supposé* non contraint (ayant subi un traitement thermique, sous forme de poudre, etc.), soit iii) par des hypothèses sur le calcul. Celles-ci sont discutées en ligne 3 du Tableau 3.

Les conditions relatives à l'état de surface analysé sont sujets à diverses recommandations dont les références se trouvent en ligne 4 du Tableau 3.

¹⁴ Jian Lu estime – pour les métaux usuels dans des conditions standards de diffraction – une surface irradiée comprise entre 1 et 25 mm² et un volume irradié de l'ordre de 2.10⁸ μm³ (Lu 1996, 79)

¹⁵ Dans le même ouvrage que précédemment, et pour les mêmes conditions, il est donné comme représentant 1 à 5% du volume irradié (Lu 1996, 79).

Tableau 3 : Principales problématiques concernant la méthode de Diffraction des Rayons X

	Problématique	Références
1	Représentabilité des données	(Manuel François 2019a; Guinebretière 2006, chap. 5 et 6; Lu 1996, 79; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, sec. 5.8; 5.9 ; et 5.10)
2	Hypothèses de la MMC	(Berveiller and Zaoui 1980; Bornert, Bretheau, and Gilormini 2001a; 2001b; Eshelby and Peierls 1957; D. François, Pineau, and Zaoui 2012; Ekkehart Kröner 1958a; Marigo et al. 1987; Ostoja-Starzewski 2007; Rey 1988; Torquato 2002)
3	Détermination de θ_0	(Manuel François 2019a; Ismail C. Noyan and Cohen 1987, chap. 5 et 7)
4	Rugosité de surface	(Ang and Berndt 2014; Cullity 1956, chap. 17 Stress measurement; Doig and Flewitt 1981; A. Li et al. 1995; Lodini and Baudin 2012, chap. 5.5.5.; Matejíček, Sampath, and Dubsky 1998; Tönshoff and Plöger 2002)

Méthodes apparentées

Comme le mentionnent Ang et Berndt, la diffraction des rayons X de haute énergie par synchrotron (*hard X-rays* ou encore *high energy X-rays*) se prêtent bien aux études des revêtements projetés (Ang and Berndt 2014; Luzin, Valarezo, and Sampath 2008; Weyant, Almer, and Faber 2010) ; il en est de même pour la diffraction des neutrons pour laquelle les études sur revêtements projetés ne manquent pas (Ceretti et al. 1995; Dubský et al. 2002; Fitzpatrick and Lodini 2003; Girardin, Hirschi, and Lodini 1998; Kesler et al. 1998; Matejíček et al. 1999; Mo et al. 2018; Sinclair-Adamson et al. 2020). On peut ici renvoyer vers le récent ouvrage généraliste de Lodini et Baudin : *Rayonnement synchrotron, DRX et neutrons au service des matériaux* ainsi que les introductions des papiers de Bruno et al. qui mentionnent les différentes techniques applicables aux revêtements projetés (G. Bruno et al. 2006; Giovanni Bruno et al. 2006; Lodini and Baudin 2012).

Toutefois, les profondeurs investiguées par ces méthodes ne correspondent plus à l'échelle locale des travaux de cette thèse : la résolution de la diffraction des neutrons atteint au plus haut une résolution spatiale de 200 μm pour 1 mm en profondeur, et la diffraction synchrotron au mieux 1 μm en résolution spatiale et 10 μm en profondeur (Rossini et al. 2012). Si la dernière méthode pourrait peut-être nous convenir, c'est à cause de sa moindre accessibilité qu'elle n'a pas été envisagée ici (Rossini et al. 2012).

Conclusion sur les méthodes de diffractions

Par contraste avec les méthodes dédiées aux évaluations de contraintes, on ne peut que souligner la richesse des aspects théoriques comme pratiques des méthodes de diffraction qui de plus, demeurent non-destructives. En particulier pour la DRX, c'est cette richesse qui la rend sensible à plusieurs phénomènes microstructuraux dont la compréhension devient nécessaire pour l'investigation des contraintes de type II et III sur nos revêtements. Pour ce qui est des contraintes d'ordre I, on peut, comme pour le trou incrémental, déduire le tenseur de contraintes via des modèles de calculs et hypothèses. Cette technique restreinte à une analyse en proche surface, n'est en revanche pas exempte de limites et de problématiques quant à ses hypothèses.

Toutefois, les techniques de diffractions se partagent la catégorie des méthodes d'investigation dont le but initial n'était pas l'étude des contraintes résiduelles avec d'autres.

2. La spectrométrie Raman

Ces autres méthodes sont les spectroscopies, dont Patrick Simon, directeur de recherche CNRS au CEMHTI donne la définition suivante dans la formation qu'il coordonne sur le sujet (Simon et al. 2021) :

Spectroscopie : Dispersion d'un rayonnement (onde, particules) en fonction d'une grandeur liée à l'énergie de ce rayonnement.

Afin d'illustrer cette définition qui demeure large, on se focalisera ici sur une seule technique de spectroscopie : la spectrométrie Raman. C'est également sur cette méthode d'investigation que repose une importante partie des travaux de thèse. Notre technique est relativement standard, nous traitons dans cette partie de processus linéaires de diffusion (*first order Raman scattering*).

Principe général

Aspects théoriques

La spectroscopie Raman repose sur l'effet Raman, c'est-à-dire la *diffusion inélastique* par un quantum - voire parfois plusieurs quanta - d'excitation(s) élémentaire(s). Elle est une spectroscopie dite « vibrationnelle » parce qu'elle permet d'exciter et observer certains modes normaux de vibration dans les solides. La Figure 14¹⁶ illustre un mode de vibration optique du MoTe₂. A chaque matériau correspond une série de mode normal de vibration, sorte de carte d'identité de la matière. On devine alors que toute perturbation de l'état de la matière, en particulier tous les défauts à l'état solide et la présence de contraintes va modifier ces modes et

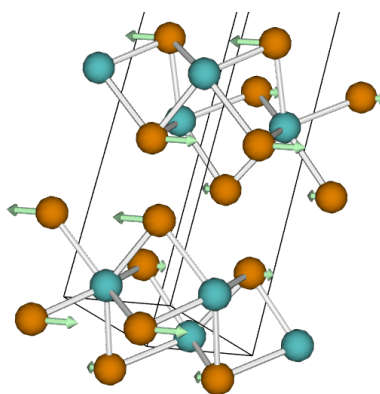


Figure 14 : Un mode de vibration optique pour un massif de MoTe₂ (Miranda, 2018a).

¹⁶ Cette animation provient du site en accès libre d'Henrique Miranda qui permet de visualiser des modes de vibrations des phonons de 2 manières : pour les molécules les plus courantes les données ont été extraites de la littérature et les animations font parties de la base de données à disposition (Miranda 2018b), sinon, on détermine soi-même les courbes de dispersion des phonons et le site permet l'accès à des outils de visualisation libres (Miranda 2018a).

donc la fréquence des phonons mis en jeu ¹⁷. Les modes normaux de vibration sont des mouvements indépendants et synchrones d'atomes - ou de groupe d'atomes - qui peuvent être excités sans entraîner l'excitation d'un autre mode normal (Simon et al. 2021). Les phonons doivent leur existence aux liaisons fortes des solides ¹⁸ : ~10 eV/at pour les liaisons ioniques et covalentes et 5 eV/at. pour une liaison métallique contre ~0.1 eV/mol pour une liaison de Van der Waals (D. François, Pineau, and Zaoui 1995, chap. 2) qui engendrent des phénomènes de déphasage dans la matière. A chaque mode normal de vibration i correspond une fréquence ν_i ou un nombre d'onde $\tilde{\nu}_i$.

D'un point de vue pratique, la question se pose donc de la façon dont on va pouvoir exciter ces modes de vibration et détecter les phonons associés. Dans le cas de la spectroscopie Raman, l'excitation est réalisée via l'irradiation de la matière par un faisceau de photons d'énergie unique, *i.e.* un faisceau laser. Lors de cette irradiation, la majorité des photons n'induisent pas de vibrations dans la matière et sont seulement diffusés sans modification d'énergie, c'est la diffusion dite "de Rayleigh" où la molécule retrouve le même niveau d'énergie vibrationnelle qu'avant l'excitation ($\Delta v = 0$). L'effet Raman concerne en revanche le cas où les photons interagissent avec un phonon soit en le créant, soit en l'annihilant. L'énergie associée au phonon créé est cédée par le photon incident qui est alors réémis à un niveau d'énergie différent, d'où le décalage en nombre d'onde. La molécule se trouve dans un niveau d'énergie vibrationnelle différent de son état initial ($\Delta v = \pm 1$). La Figure 15 illustre les différents cas possibles lors de l'interaction.

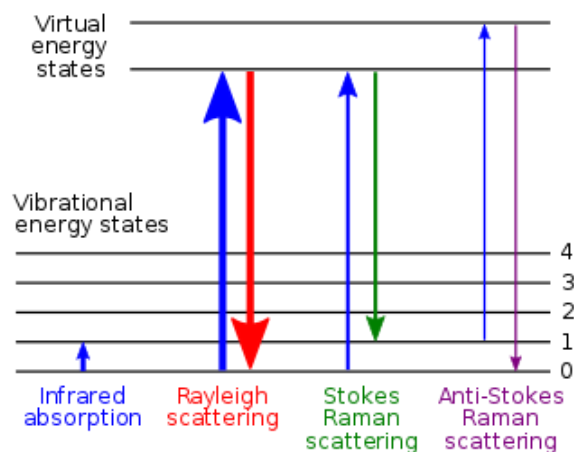


Figure 15 : Diagramme des niveaux d'énergie impliqués dans la spectroscopie infrarouge, la diffusion Rayleigh, et la diffusion Raman. L'épaisseur des lignes indique qualitativement l'intensité des signaux de chaque transition (Creative Commons).

¹⁷ Nous ne détaillerons pas ici les processus de fluorescence (Atkins and Depovere 1998, chap. 11).

¹⁸ Nous excluons ici les cristaux moléculaires que l'on ne risque pas de rencontrer en projection thermique.

On différencie alors :

- Le processus Stokes renvoie à la création d'un phonon : la molécule étudiée gagne de l'énergie ($\Delta\nu = +1$) au détriment du photon diffusé que l'on détecte alors avec pour nombre d'onde $\tilde{\nu}_{ind}(Stokes) = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{vib}$.
- Le processus anti-Stokes renvoie à l'annihilation d'un phonon : la molécule étudiée perd de l'énergie ($\Delta\nu = -1$) en faveur du photon diffusé que l'on détecte avec cette fois pour nombre d'onde $\tilde{\nu}_{ind}(anti - Stokes) = \tilde{\nu}_0 + \tilde{\nu}_{vib}$.

Où $\tilde{\nu}_{ind}$ est le nombre d'onde induit du photon diffusé inélastiquement, $\tilde{\nu}_0$ celui du rayonnement incident, et $\tilde{\nu}_{vib}$ celui du mode de vibration de la molécule. Dans les conditions ambiantes de température et de pression, la plupart des molécules constituant le solide sont dans un état initial non-excité, par conséquent, la plupart des processus inélastiques ayant lieu lors de la collision photon-molécule sont des processus Stokes ; contrairement au processus anti-Stokes qui implique qu'une molécule déjà excitée puisse céder de l'énergie au photon diffusé. La Figure 15 illustre notamment la probabilité relative d'obtenir les processus Stokes, Anti-Stokes et Rayleigh à travers les différences d'épaisseurs des flèches, où on a Rayleigh \gg Stokes $>$ Anti-Stokes. A titre indicatif, la diffusion Rayleigh peut être jusqu'à un million de fois plus intense que la diffusion Raman (Felidj 2016; Neuville et al. 2017, chap. 12; Simon et al. 2021).

Toutefois, toute molécule n'est pas susceptible d'être active en Raman. Qui plus est, le formalisme permettant de connaître les éventuels modes actifs en Raman pour les solides est très complexe, il est décrit dans l'ouvrage de Weber et Merlin (Weber and Merlin 2000).

De plus amples informations sur tous ces éléments théoriques se trouvent dans les ouvrages de références des lignes 1 à 6 du Tableau 4 en fin de section.

Par ailleurs, la spectroscopie Raman permet de discriminer les phases d'un composé, il est donc possible comme en DRX de suivre l'état de contraintes d'une phase particulière.

Nous introduisons en Figure 16 le spectre du Cr_2O_3 dans sa phase trigonale. C'est typiquement sur ce type de spectre que se basent les études Raman de la thèse.

Pour ce qui est de l'analyse d'un spectre Raman comme celui présenté en Figure 16 on a donc :

- En abscisse, le décalage Raman en nombre d'onde (*Raman shift*) en cm^{-1} , qui renvoie à la fréquence de vibration du mode normal du composé étudié. Le Cr_2O_3 trigonal dispose de 5 modes couramment observés : 4 modes E_g (290, 350, 520 et 610 cm^{-1}) et 1 mode A_{1g} (550 cm^{-1}). Ainsi, les paramètres pouvant influencer la position d'une raie d'un mode de vibration sont la stœchiométrie, la contrainte, la température ou encore la pression (Montagnac, Cardon, and Mollex 2018; Simon et al. 2021).
- En ordonnées, l'intensité du signal Raman reçu qui dépend de façon évidente de la quantité de photons du rayonnement incident ; mais aussi du *nombre de molécules diffusantes* (ou encore nombre de vibrateurs) dans le volume irradié, ainsi que du *pouvoir diffusant de la vibration* (Montagnac, Cardon, and Mollex 2018; Simon et al. 2021).

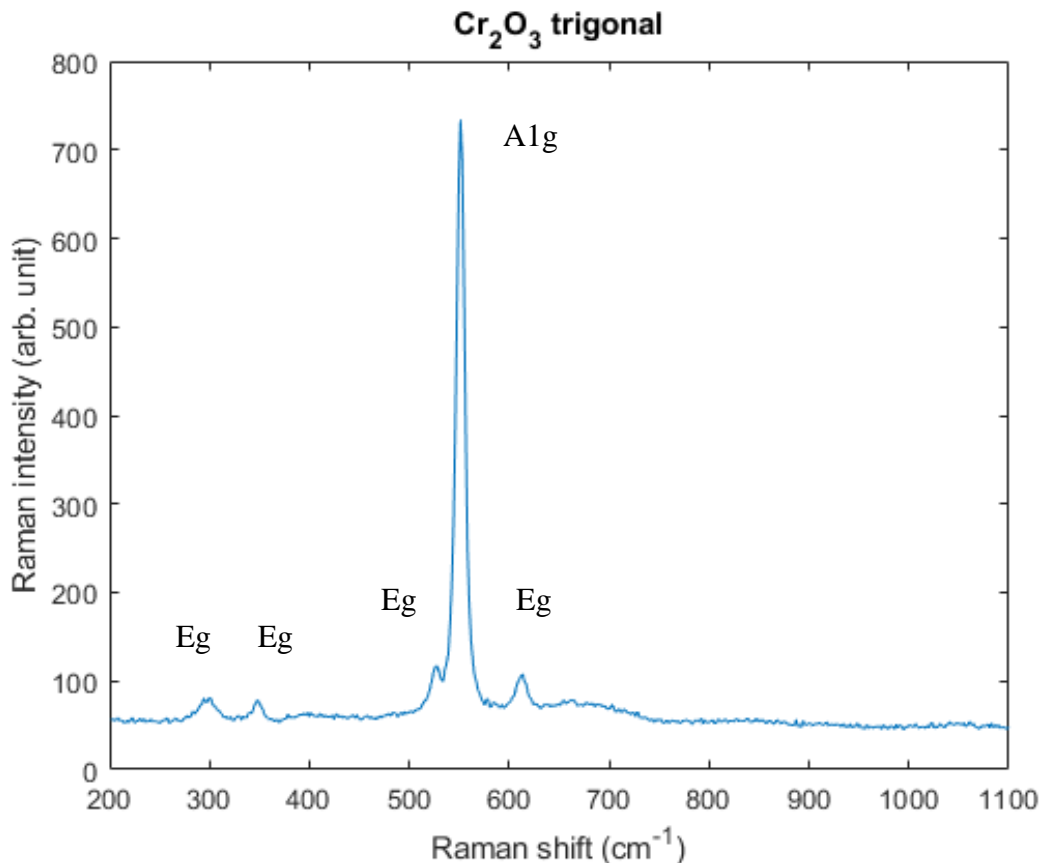


Figure 16: Spectre Raman entre [200 – 1100] cm⁻¹ d'un dépôt projeté de Cr₂O₃ trigonal (thèse F. Decroos).

Le dernier élément met ainsi l'accent sur les caractéristiques de vibrations qui peuvent varier de façon importante de l'une à l'autre. Ces caractéristiques peuvent également dépendre de l'orientation cristalline du matériau.

Bien qu'ils soient nombreux, les éléments théoriques fournis jusqu'ici ne corroborent pas complètement les spectres expérimentaux. En effet, si chaque fréquence de mode de vibration est associée à un nombre d'onde bien précis, nos spectres devraient être constitués de fonctions de Dirac (Loudon 1964; Simon et al. 2021). Comme en DRX, les raies Raman sont des convolutions de Gauss-Lorentz. La contribution à l'élargissement de la raie est de type lorentzienne en ce qui concerne l'interaction avec la matière, tandis que la principale explication à la contribution gaussienne provient majoritairement du laser (Hollas 1998; Montagnac, Cardon, and Mollex 2018; SIMON 2020; Simon et al. 2021).

Instrumentation

Nous verrons le détail d'une instrumentation Raman au chapitre II p.83.

Traitement des données

Nous verrons le détail du traitement de données au chapitre II p. 91.

Protocole(s) et calibration de la mesure de contraintes

On vient donc de voir que les fréquences de vibration de la matière, exprimées généralement en nombre d'ondes associé (cm⁻¹) sont une signature des molécules ou cristaux analysés. Toute perturbation amènera donc une variation des fréquences observées et sans doute également

induira une dispersion de la réponse, qui pourra se traduire par un décalage et/ou élargissement des pics. La difficulté est désormais de pouvoir relier ces modifications du spectre aux phénomènes qui leur ont donné naissance. On s'intéressera ici uniquement à l'effet des contraintes.

Il convient effectivement d'avoir une idée de la **loi de comportement de la raie Raman étudiée en fonction de la contrainte**. Les calculs théoriques étant complexes, on a généralement recours à des mesures expérimentales de piezospectroscopie, c'est-à-dire que l'on enregistre alors différents spectres Raman au fur et à mesure que l'on charge mécaniquement l'échantillon dans une platine de traction-compression ou une cellule hydrostatique. **On suppose alors le décalage de la raie évolue linéairement en fonction de la contrainte imposée**. L'étude de Mougin sur un oxyde de chrome est particulièrement complète de par son protocole d'investigation et ses discussions (J. Mougin, Le Bihan, and Lucazeau 2001). La Figure 17 de gauche met en évidence le comportement des différentes raies d'un Cr₂O₃ trigonal : la bande notée A se déplace vers la gauche quand les bandes B, C, D et E se décalent vers la droite avec la contrainte. Ces comportements sont traduits en traçant les courbes linéaires de décalage du pic en fonction de la pression appliquée tel que cela est montré en Figure 17 de droite. Le coefficient piezospectroscopique correspond alors à la pente de la courbe obtenue. Dans cet article, Mougin vérifie que les bandes A, B, C et E ne permettent pas d'estimer la contrainte et aboutit pour la bande D à une valeur de $3.26 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$, ce qui est comparable à celle $3.57 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ trouvée par Birnie (Birnie et al. 1992). Ce protocole suppose de disposer du matériau dans un état de contraintes connu, généralement l'état non-contraint. Il est également à noter que ces essais ont été réalisés en compression isostatique.

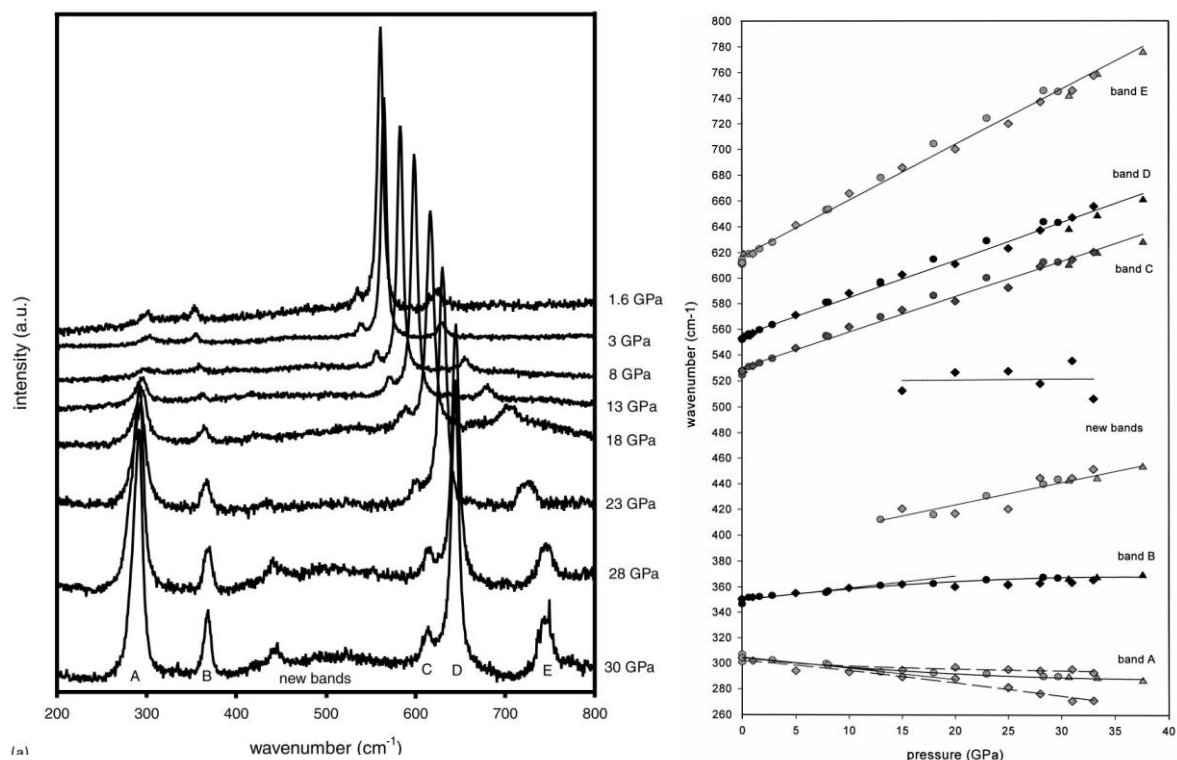


Figure 17 : A gauche : "Raman spectra evolution with pressure - first experiment. The pressure gradient in the cell is negligible. Linear baseline substracted". A droite: "Pressure influence on the wavenumbers of Raman bands: first, second, and third experiment"(Mougin et al., 2001).

Une autre méthode plus chronophage est explicitée par Menendez et de Wolf : il s'agit d'effectuer une simulation numérique et de calculer par les éléments finis la déformation qui résultera de la contrainte. Ces nouvelles positions servent aux calculs des modes de vibrations puis au calcul des positions et intensité des pics, et sont enfin corrélées aux positions obtenues expérimentalement (Weber and Merlin 2000, 84;104-106).

Quel que soit le protocole choisi, la méthode implique des hypothèses.

Hypothèses sous-jacentes

Les différents résultats présentés ci-dessus pour l'estimation des contraintes par spectroscopie Raman reposent sur quelques hypothèses fortes, généralement non explicitées car admises par tous. Il est cependant utile de les rappeler ici. Même si nous ne les remettons pas en question, elles peuvent constituer des limites à la validité des résultats.

Concernant la mesure des positions de pic, et similairement aux méthodes précédentes, les hypothèses concernent en partie l'instrument de mesure pour lequel on suppose connaître les principales incertitudes et que l'on présume parfaitement réglé pour le reste.

Lors de la détermination ou de l'utilisation d'un coefficient piezospectroscopique, on suppose que la position du pic évolue linéairement en fonction de la contrainte appliquée.

Concernant le matériau, on suppose que les modes de vibration ne sont pas affectés par autre chose que la contrainte.

Synthèse sur le principe général

Les références des thématiques abordées dans cette section « principe général » sont recensées dans le Tableau 4 ci-dessous. La ligne 11 fait cependant exception puisqu'elle recense des codes pour le post-traitement des données en allant du plus libre et gratuit à un logiciel propriétaire et payant.

Les éléments nécessaires à la compréhension d'une étude de contrainte par spectrométrie Raman étant maintenant rassemblés, on peut se tourner vers des travaux notables pour concrétiser nos propos et envisager différents protocoles.

État de l'art

Tableau 4 : Synthèse des documents de référence pour la spectroscopie Raman

	Théorie	Références
1	Prérequis généraux	(Atkins and Depovere 1998; Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg 2003, chaps. 1, 2 et 6)
2	Théorie quantique	(Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg 2003, chap. XXIII; Le Bellac 2013)
3	Spectroscopie générale	(Simon et al. 2021; Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg 2003, chap. VII et XVI; Hollas 1998)
4	Spectrométrie Raman	(Barbillat et al. 1999, sec. 1; Montagnac, Cardon, and Mollex 2018, pts. 1; 2 ; 6 et 7; G Placzek 1992; Walker 1976)
5	Approximations et mesure des lois de dispersion des phonons	(Loudon 1964; Ashcroft and Mermin 2002, chap. XXII, XXIII et XXIV)
6	Autres particules élémentaires impliquées dans de l'effet Raman	(Balkanski Minko 1971, n. Sommaire; Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg 2003, chap. XXIV; Kittel and Wiley 2019; Ashcroft and Mermin 2002)
7	Instrumentation générale	(Barbillat et al. 1999, sec. 2; Montagnac, Cardon, and Mollex 2018)
8	Eléments d'optiques et confocalité pour l'imagerie	(Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg 2003, chap. IXX; Montagnac, Cardon, and Mollex 2018, pt. 5; Dieing, Hollricher, and Toporski 2018, chap. II-VI ; XX–XXIII)
9	Traitement des données (ICF)	(T. C. O'Haver 2021; Montagnac, Cardon, and Mollex 2018, pt. 4)
10	Analyse multivariée	(Montagnac, Cardon, and Mollex 2018, pt. 4; François Husson, Jérôme Pagès, and Magalie Houée-Bigot 2021)
11	Codes de post-traitement	(“Quasar” 2021; Le Losq [2014] 2021; T. O'Haver 2018a; 2018b; OriginLab 2022a)
12	Lasers	(Hollas 1998, chap. 9)
13	Etude sur les polymères	(Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg 2003, chap. XXII; Weber and Merlin 2000, chap. IX; Dieing, Hollricher, and Toporski 2018, chap. XX)

Travaux clés

Les travaux clés sont à leur tour indiqués dans le Tableau 5 qui suit. La détermination des contraintes par spectrométrie Raman est une technique non-destructive qui ne nécessite pas de contact avec l'échantillon étant donné les phénomènes physiques sur lesquels elle repose, ceux-ci sont référencés dans les deux premières lignes du Tableau 5.

Avant d'aborder la détermination de contraintes, il convient de connaître au mieux le matériau étudié. Les travaux des lignes 3 et 4 du tableau mettent ainsi l'accent sur un bon nombre d'éléments qui pourraient nous détourner des résultats recherchés, on peut par exemple citer l'influence de l'orientation cristalline, ou encore l'interaction d'un autre quantum avec le mode

de vibration étudié. Ces listes ne sont pas exhaustives, elles sont là pour aider à prendre du recul sur les mesures, et éventuellement guider dans la compréhension des spectres étudiés.

Tableau 5 : Travaux de références pour l'étude de contraintes par spectrométrie Raman

	Etudes majeures	Références
1	Historique sur l'effet Raman	(Rayleigh 1899; Smekal 1923; Raman and Krishnan 1928; Cabannes 1929; G. Placzek 1931; G Placzek 1992) ¹⁹
2	Historique sur l'instrumentation Raman	(Schawlow and Townes 1958; Boyle and Smith 1970)
3	Caractérisation générale par spectroscopie Raman	(Becker et al. 2007; Hart, Aggarwal, and Lax 1971; Maria Chiara Munisso, Wenliang Zhu, and Giuseppe Pezzotti 2009; O. A. Maslova et al. 2019; 2017)
4	Orientation cristalline	(Beattie and Gilson 1970; Maria Chiara Munisso, Wenliang Zhu, and Giuseppe Pezzotti 2009; O. A. Maslova et al. 2017)
5	Imagerie Raman ²⁰	(Dieing, Hollricher, and Toporski 2018; Olga A Maslova 2014)
6	Analyse multivariée	(Jaumot, de Juan, and Tauler 2015; Olga A Maslova 2014, chap. 3; Butler et al. 2016)
7	Etudes de contraintes "standards"	(Becker et al. 2007; Jannotti and Subhash 2016; J. Mougín, Le Bihan, and Lucazeau 2001; Sarau et al. 2009)
8	Contraintes sous variation de température	(Julie Mougín et al. 2001; J. Mougín et al. 2002)
9	Cartographies de contraintes	(Birnie et al. 1992; Jannotti et al. 2017; Sarau et al. 2009)
10	Contraintes et Onde polarisée	(L. Ma et al. 2019; Sarau et al. 2009)
11	Contraintes par fluorescence	(J. Mougín, Le Bihan, and Lucazeau 2001; Q Ma and Clarke 1993; Michaels and Cook 2016; V Sergo et al. 1997)
12	Contraintes en Projection Thermique	(Das, Brodard, and Bandyopadhyay 2019; D. Liu, Flewitt, and Hallam 2012; Portinha et al. 2004; Tanaka et al. 2006; Weng, Zheng, and Li 2020; J. Yang et al. 2017)

A la ligne 5 l'ouvrage généraliste de Dieing constitue l'état de l'art de l'imagerie en Raman et explicite de potentielles applications (Dieing, Hollricher, and Toporski 2018). Le travail de thèse récent, complet et détaillé de Maslova repose sur l'imagerie en Raman et constitue donc une application.

La ligne 6 concerne également les travaux d'imagerie mais n'aborde cette fois que l'aspect traitement de données.

¹⁹ L'ouvrage de Placzek de 1992 est la traduction post-mortem du document qu'il a rédigé en 1934 en allemand (Georg Placzek 1934).

²⁰ L'imagerie est réalisée via l'orientation cristalline et les résultats comparés à ceux obtenus par diffraction des électrons rétrodiffusés EBSD.

Ce n'est donc qu'à partir de la ligne 7 que le tableau aborde les **évaluations de contraintes types par spectrométrie Raman vibrationnelle**. Les lignes 8 à 10 abordent quant à elles des protocoles plus spécifiques de détermination des contraintes (platine chauffante, une polarisation plane de l'onde incidente, cartographie d'un échantillon hétérogène).

La ligne 11 fait quant à elle une place à l'effet Raman induit par les transitions de niveaux électroniques, c'est-à-dire au processus de fluorescence. Ce type d'investigations se rencontre aisément dans la littérature scientifique.

La ligne 12 est dédiée aux études de contraintes résiduelles sur revêtements projetés. Les articles sont :

- Bien moins nombreux comparés aux méthodes précédentes, la spectrométrie Raman n'a été appliquée que vers les années 2000
- Bien moins détaillés sur les protocoles de mesures comme sur les analyses

En revanche, chaque article traite d'une méthodologie propre, non pas à la spectrométrie Raman, mais à l'échelle d'investigation. En effet, sont ici mis en avant la **cartographie pour les investigations de splats individuelles et d'évolution de fissures, et les exploitations de cartographies moyennées pour comparaison aux méthodes moins localisées**. En plus de considérer individuellement chaque article, on notera la **convergence entre les résultats de Liu et al., Weng et al. et Yang et al. sur des revêtements oxydés de Zircon stabilisée à l'Yttrium, appuyant ainsi la fiabilité et la pertinence des études Raman dans le domaine**.

Tout comme nous l'avons fait pour les précédentes méthodes, nous allons évoquer les principales limites et principaux questionnements de la méthode.

Principales limites et questionnements

De façon analogue à la DRX, les limites de la méthode prennent leur source dans les aspects matériaux et la méthode elle-même. Nous disposons ici de bien moins de références, comparé aux cas de la DRX. Nous nous appuyons principalement sur l'ouvrage de Weber et Merlin et un article de Hou dédié aux estimations de contraintes sur les couches d'oxydes (*Thermally Grown Oxide (TGO)*) (Hou et al. 2011; Weber and Merlin 2000).

Limites sur la méthode

Pour ce qui est du protocole s'appuyant sur la simulation numérique, de Wolf mentionne clairement que si les simulations sont nécessaires pour interpréter les spectres Raman, on attend également que les résultats issus de la spectrométrie Raman servent de validation aux modèles numériques à cette échelle (Weber and Merlin 2000, 104–6). Les modèles numériques nécessitent effectivement des données physiques pour pouvoir effectuer les calculs, et donc de calage avec l'expérience.

Concernant la mesure des positions de pic, Hou et al. mentionnent justement les procédures de calibration et de modélisation de pics lors du traitement des données, ainsi que la sensibilité de

l'instrument et de la dérive du réseau²¹ comme des facteurs influençant la position du pic, et donc l'estimation de la contrainte (Hou et al. 2011).

L'anharmonicité est souvent négligée, alors qu'elle peut exercer une influence sur la dépendance à la contrainte (ainsi qu'à la température) des modes de vibrations (Weber and Merlin 2000, 63).

Un coefficient piezospectroscopique déterminé via un modèle de sollicitation (par exemple hydrostatique) est souvent utilisé pour déterminer le niveau de contraintes d'un autre état de contrainte (par exemple biaxial) (Hou et al. 2011). Des recommandations sont suggérées par Birnie et al (Birnie et al. 1992).

Finalement, la détermination du tenseur complet de contraintes est très compliquée. Menendez évoque la possibilité théorique de déterminer le tenseur sur le silicium dont les modes de vibrations contiennent suffisamment d'informations, et finit par mentionner l'impossibilité instrumentale de collecter l'un des vecteurs diffusés (Weber and Merlin 2000, 80–85).

Limites induites par le matériau

Les fréquences de vibrations peuvent également être modifiées par une sous-stœchiométrie du composé, ou la présence d'impuretés (Hou et al. 2011). Des matériaux possèdent également des positions de pics particulièrement altérées à partir d'une certaine taille de structure cristalline (Zuo et al. 1996).

L'évaluation du niveau de contraintes implique de **disposer d'un échantillon de référence dont le niveau de contraintes est connu**. Le problème est alors identique à celui de la DRX : il est difficile d'avoir des certitudes à ce sujet, et nous ne disposons d'aucun étalon de référence pour la spectrométrie Raman (Hou et al. 2011). L'échelle micrométrique ne constitue d'ailleurs pas un avantage puisque l'on risque d'investiguer le milieu d'un grain, sa périphérie, un joint de grain, ou encore d'être à cheval sur plusieurs de ces zones et dans des proportions différentes au cours de la série de mesures réalisée.

Méthodes dérivées

Une autre spectrométrie se rencontre régulièrement dans la littérature pour l'évaluation des contraintes résiduelles sur les revêtements projetés, il s'agit de la PhotoLuminescence PiezoSpectroscopy (PLPS) également appelée Cr^{3+} luminescence spectroscopy. Ang et Berndt la mentionnent également dans leur revue dont il est question depuis le début de ce chapitre (Ang and Berndt 2014, 196). Globalement, le principe est le même, et l'on évalue le niveau de contrainte à travers le décalage de la raie de luminescence du Cr^{3+} (He and Clarke 1997; Lima et al. 2017; D. Liu, Flewitt, and Hallam 2014; Qing Ma et al. 1994; Pogue et al. 2017). Certaines études proposent même de comparer les résultats PLPS aux résultats Raman (D. Liu, Flewitt, and Hallam 2012; J. Yang et al. 2017).

²¹ Il s'agit de l'élément qui permet de distinguer les positions des raies spectrales. Nous précisons et quantifierons cette dérive à partir du chapitre II. Protocoles d'acquisition des données p.86

Conclusion sur les méthodes spectroscopiques

Les méthodes spectroscopiques impliquent elles aussi une très bonne connaissance de leurs aspects théoriques et instrumentaux. Si ceci les rend elles aussi probablement plus longues à mettre en place ou à prendre en main, la richesse des informations que l'on peut en extraire va au-delà de l'évaluation de contraintes, qu'elle peut par ailleurs tout à fait compléter. Ces méthodes non-destructives sont de plus facilement accessibles. L'accès à la micro-spectrométrie constitue d'ailleurs un atout de taille lorsqu'il s'agit d'étudier des zones peu connues comme les joints de grains, le contour d'une particule (in)fondu ou le champ de contraintes aux environs de fissures ou d'indentations. Néanmoins, la diversité des modes de vibrations et le fait qu'il faille particulièrement bien les connaître rend très compliqué la détermination du tenseur de contraintes, surtout sur les matériaux polycristallins, et quand bien même l'on disposerait d'un polariseur. Le résultat obtenu constitue donc une valeur moyenne sur zone irradiée de faible volume.

Nous avons donc maintenant fait le tour des principales méthodes expérimentales utilisées pour la détermination des contraintes résiduelles sur les dépôts projetés, à savoir : la méthode de la Flèche, le trou incrémental, la diffraction (par les rayons X), et la micro-spectrométrie (Raman). Cependant, l'échelle d'investigation bien plus localisée de la dernière méthode représente une modification importante de l'approche des dépôts, approche pour laquelle notre domaine d'application semble présenter un intérêt manifeste.

3. L'évolution vers une échelle plus locale

De manière relativement prévisible, l'investigation des contraintes résiduelles n'échappe pas l'avènement des méthodes d'investigations (sub)micrométriques. Cette évolution est jugée importante dans le cas général par Korsunsky (Korsunsky 2017, 174) :

“In my opinion, it is the combination of these micro- and nanoscale challenges with the advancement of characterization tools toward high-resolution, high accuracy measurements that will constitute the main thrust in residual stress analysis in the coming decade.”

De même, l'évolution est d'autant plus importante dans notre cas que les revêtements projetés possèdent généralement des tailles de grains de l'ordre de quelques dizaines de microns : ainsi, **si une mesure par spectrométrie Raman correspond à une zone plus ou moins (ex)centrée d'un grain, une mesure provenant de l'une des trois autres méthodes rend compte de l'état de contraintes dans un ensemble – plus ou moins vaste - de grains.** L'analyse des données est alors bien différente d'une échelle à une autre.

1. Les méthodes testées sur les revêtements projetés

Si l'on a pu remarquer dans la sous-section précédente que les techniques de micro-spectrométries ont été appliquées aux revêtements projetés au début des années 2000 (cf. Tableau 5), ces méthodes ne possèdent pas pour autant l'apanage des études de contraintes à l'échelle micrométrique. D'autres méthodes ont également été développées avec plus ou moins de succès afin de tenter de répondre au défi de l'estimation de ces contraintes.

La micro/nano-indentation

Vers la fin des années 1990, Suresh et Giannakopoulos proposent un protocole d'estimation des contraintes résiduelles par indentation (Suresh and Giannakopoulos 1998). Outre les détails concernant le principe, les hypothèses et la méthode de calculs, le protocole s'adresse explicitement aux investigations très localisées :

“The proposed method can also be employed at different size scales [...], spanning the macro- to the micro- to the nano-length scales, to the extent that continuum formulations can be applied to interpret indentation response.”

Ainsi, la méthode finit par être appliquée aux revêtements projetés, par exemple via les expériences de nano-indentation (J. Zhu et al. 2012). Elle est également brièvement citée, avec d'autres, par Ang et Berndt (Ang and Berndt 2014). Ce qui retient notre attention ici est bien la tentative d'investigation à des échelles plus localisées, car nous pouvons toutefois noter que, concernant les documents édités à partir de l'an 2000, cette méthode *n'est pas répertoriée* dans :

- les revues de littérature de thèses qui portent sur des sujets connexes (Hadad 2010; Vincent Lasseur 2020; J. Li 2005; Patru 2005; Sarret 2014),
- l'édito du récent Hors-Série dédié aux contraintes résiduelles du Journal of *Thermal Spray Technology* (Luzin et al. 2020),
- les ouvrages généralistes (Kandil et al. 2001; Korsunsky 2017; Rossini et al. 2012).

En effet les différentes études menées, tant expérimentales que numériques, n'ont pas permis de mettre en place une méthode fiable d'estimation des contraintes via la nano-indentation. La dispersion, voire l'incohérence, des valeurs observées en fait une technique très controversée.

Le micro-usinage par faisceau d'ions focalisé avec mesure par corrélation d'images

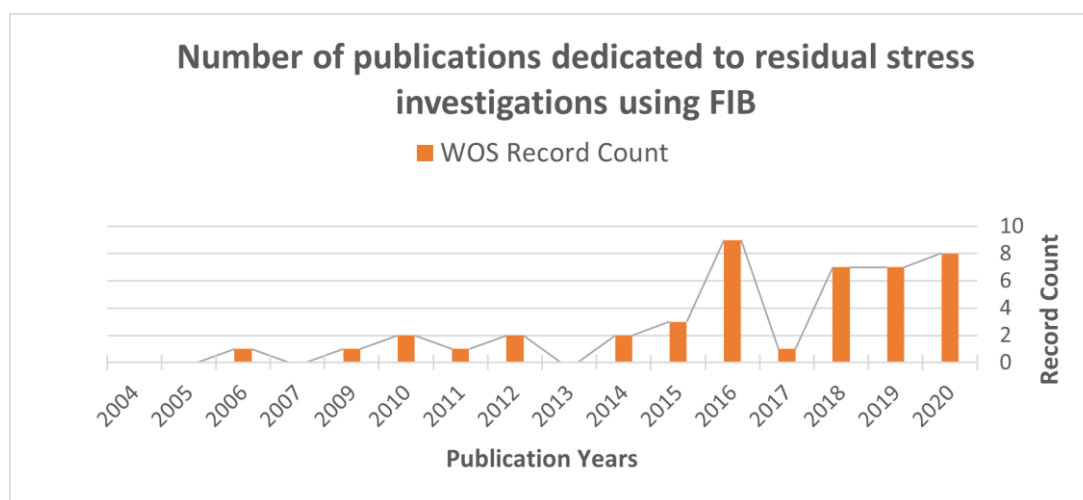


Figure 18 : Nombre de publications traitant d'études de champs de contraintes par FIB sur Web of Science (Decroos, 2021)

Parallèlement à ces deux méthodes, Korsunsky recense les travaux précurseurs à la mise au point du micro-usinage par faisceau d'ion focalisé (*Focus Ion Beam (FIB)*) de la fin des années

80 à la fin des années 90, et en situe la première utilisation à l'année 2003 (Korsunsky 2017, chap. 9.5). La tendance globale de l'utilisation du FIB peut être illustrée par le graphique en Figure 18²² : on passe de deux publications en 2006 à 9 en 2013, puis 8 en 2020. Le principe de la méthode est détaillé dans l'ouvrage cité (Korsunsky 2017, chap. 9.6-9.10). Brièvement, il s'agit d'une méthode de *strain relief* adaptée à l'échelle micrométrique sous un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Les géométries usinées peuvent être un trou ou un anneau (*Focus Ion Beam Milling* ou encore *Micro Hole Drilling*), ou encore une fente (*Ion Layer Removal* ou encore *Micro Slot Cutting*). La haute résolution spatiale provient du couplage avec les techniques de Corrélation d'Image Numérique (*Digital Image Correlation*) (*DIC*) (Salvati, Sui, and Korsunsky 2016).

La méthode est rapidement utilisée sur les dépôts projetés, notamment pour l'étude individuelle des particules fondues, et ce, sur des matériaux cristallins (Marco Sebastiani et al. 2011; J. G. Zhu et al. 2014), comme amorphes (M. Sebastiani et al. 2012).

2. Autres méthodes potentielles pour les revêtements projetés

Compte tenu des perspectives d'évolution relatives dans la littérature, les congrès, mais aussi sur le marché des instruments de mesure, on peut s'attendre à l'application prochaine sur nos dépôts projetés de :

1. La Diffraction des Electrons Rétro-Diffusés à Haute Résolution Angulaire (*High Resolution Electron Back Scattered Diffraction* (*HR-EBSD*))
2. La spectrométrie Raman de champ proche (*Nano-mechanical Raman spectroscopy*, *Tip-enhanced Raman Spectroscopy* (*TERS*), ou encore *Tip-enhanced near-field Raman spectroscopy*)

Si ces deux techniques mettent conjointement l'accent sur le potentiel des **études d'imagerie**, la première tient sa haute résolution ($\sim 10^{-4}$ pour les déformations et ~ 10 nm spatialement) du couplage du MEB avec les techniques de DIC déjà mentionnées (Korsunsky 2017, chap. 9.3; Wilkinson, Meaden, and Dingley 2006; Villert et al. 2009; Wilkinson and Britton 2012; Keller and Geiss 2012; Maurice, Driver, and Fortunier 2012) ; tandis que la seconde permet la localisation du faisceau incident à l'échelle nanométrique via une instrumentation hybride entre un spectromètre et un Microscope à Force Atomique (*Atomic Force Microscopy* (*AFM*)) (Korsunsky 2017, chap. 9.4; S. Gupta et al. 2016; Z. Xu et al. 2018; WITec 2021). Par cette association, l'instrumentation s'ouvre d'ailleurs aux investigations dans le champ proche (*near field*).

3. Conclusion sur la tendance

En définitive, d'autres méthodes de mesures très localisées encore peu présentes dans la littérature sont appliquées aux revêtements projetés. La synthèse de ces évolutions majeures -

²² Là encore, la justesse des résultats n'est pas la priorité. De plus, la méthode de déflexion de micropoutre sous MEB (*micropillar*) qui nécessite elle aussi un FIB n'est pas prise en compte dans ces statistiques.

bien qu'elle demeure non-exhaustive par son caractère récent et évolutif - permet d'achever de représenter le cadre expérimental dans lequel s'incorporent les travaux de thèse.

4. Conclusion sur les méthodes expérimentales

En résumé, nous avons dans un premier temps explicité les caractéristiques de la grandeur physique que constitue la contrainte. Nous avons ensuite passé en revue les méthodes connues et reconnues pour la détermination des contraintes résiduelles sur dépôts projetés. Ceci nous a permis de confirmer les généralités communément énoncées à savoir :

1. La diversité des (types de) méthodes disponibles,
2. La diversité des échelles investiguées,
3. La diversité des phénomènes mesurables afin de déduire un taux de contraintes,
4. L'importance de correctement définir l'environnement et le problème étudiés en amont d'une étude de contraintes,
5. Et donc, par là même, la complémentarité de toutes ces méthodes.

Il semble alors que moins une méthode est circonscrite aux études de contraintes, plus les principes, et donc les hypothèses et les limites sont variées ; de même que plus une méthode est localisée, plus il faut s'ouvrir à la mécanique quantique en plus du problème de mécanique micro/macrosopique posé au départ par le procédé.

Dans un second temps, on a pu se faire une idée de la tendance aux échelles d'investigation de plus en plus localisées et évaluer la pertinence et l'importance que représente ce changement d'approche pour notre objet d'étude.

D'autre part, comme l'indiquait le diagramme de compartimentage en Figure 6, le recours aux méthodes de simulation numérique est également courant concernant notre problématique.

5. Méthodes numériques

Aujourd'hui incontournables dans tous les travaux de recherche et appui précieux pour toutes les études même les plus expérimentales, les méthodes numériques ont déjà été évoquées dans les paragraphes précédents consacrés aux techniques de détermination de contraintes résiduelles. Cependant il apparaît au travers cet état de l'art, que les modélisations numériques des essais en eux même ne sont guère satisfaisants. Par leur complexité et le besoin de données physiques concernant les matériaux ces calculs sont difficiles à exploiter et souvent sujets à beaucoup de simplifications et biais de calculs. On a en particulier vu dans le cas des techniques de diffraction, pourtant sans doute les plus matures, que la valeur du module d'élasticité est essentielle dans le calcul, valeur pourtant bien difficile à estimer sur les revêtements projetés. Quant à la spectroscopie Raman, très rares sont les chercheurs s'étant lancés dans les calculs nécessaires à la prévision des décalages de raies

Si ces méthodes ne sont donc pas encore fiables pour la simulation des essais et l'exploitation des résultats expérimentaux, on peut en revanche les envisager pour une meilleure connaissance des revêtements eux-mêmes et la prévision des contraintes engendrées par le procédé

État de l'art

d'élaboration. La comparaison des résultats de simulation des contraintes générées et des résultats de leur mesure expérimentale pourrait ainsi être riche d'enseignements.

Si nous nous intéressons donc à la modélisation de la formation des dépôts, deux grands types d'approches existent :

- L'approche macroscopique pour laquelle nous nous appuyerons sur les travaux de thèse de Jianfei LI, du laboratoire ICB-PMDM-LERMPS de 2005 et intitulés « **Modélisation de la formation des contraintes résiduelles dans les dépôts élaborés par projection thermique** » (J. Li 2005),
- L'approche microscopique qui constitue la base des travaux de thèse de Frédéric SARRET, de l'Institut de mécanique et d'ingénierie de Bordeaux de 2014 intitulés : « **Simulation numérique de dépôts céramiques plasma** » (Sarret 2014).

La première permet la détermination des champs de températures et de contraintes au sein des dépôts en l'envisageant sous forme d'une ou plusieurs couches de matière régies par les lois de la mécanique des milieux continus. Elle utilise la méthode des éléments finis (*Finite Element Method (FEM)*). Cette méthode permet alors une évaluation globale, macroscopique des contraintes internes présentes en fin de phase de dépôt. Si une telle méthode peut apparaître grossière dans son échelle, elle donne une estimation qui peut servir de point de comparaison avec les résultats des techniques expérimentales présentées ci-dessus comme en particulier la diffraction RX.

La seconde simule en revanche la croissance du dépôt via l'empilement de particules individuelles et utilise la méthode des Volumes Finis (*Volume Of Fluids (VOF)*). Si cette dernière est beaucoup plus fine, elle demeure pour l'instant moins aboutie, le point critique étant la mécanique du contact inter-lamellaire. Comme très souvent lorsqu'une simulation très fine des phénomènes est recherchée, les travaux se heurtent à la difficulté de définir les très nombreux paramètres du modèle. De ce fait, la thèse de Sarret se termine sur les trois particules écrasées comme le montre la Figure 19; Si ce premier résultat est très prometteur, des développements restent encore à faire afin d'obtenir une description réaliste du revêtement et des valeurs pouvant être comparées à celles qui seront issues de notre étude.

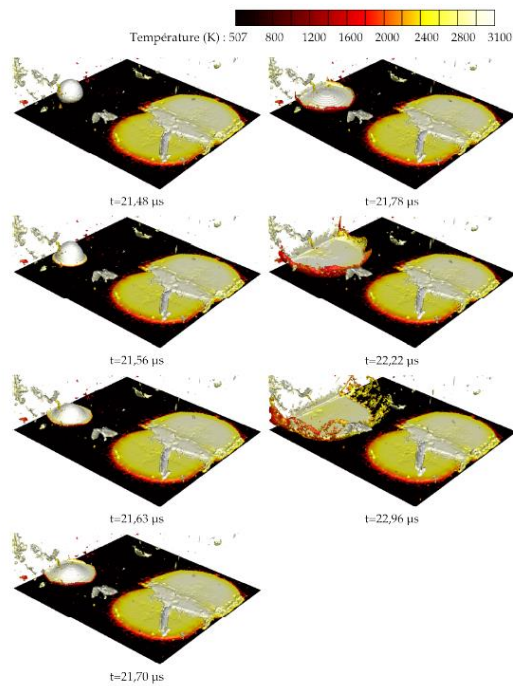


Figure 19 : Vue en perspective de l'impact de la troisième particule colorée par la température à différents instants (Sarret, 2014)

1. Conclusion sur les méthodes numériques

En résumé, l'état des méthodes numériques est à l'image de celui des méthodes expérimentales : beaucoup plus au point à l'échelle macroscopique que microscopique, mais en plein essor concernant cette dernière.

v. Conclusion sur le premier chapitre

L'état de l'art sur les méthodes de référence pour l'estimation des contraintes résiduelles attestent de la disponibilité de méthodes diverses pour les études de dépôts projetés. Ceci permet des approches complémentaires tant sur le plan des échelles de mesures, que sur le plan de l'analyse et de l'interprétation des mesures/modèles qui doivent permettre de déduire un niveau de contraintes.

Cependant cette étude bibliographique a également révélé la complexité tout à la fois de la mise en place expérimentale des techniques, de l'analyse des données obtenues et de l'estimation des contraintes qui devraient en découler et ceci, quelle que soit la méthode utilisée. Le couplage de différentes techniques semble donc indispensable.

Mais surtout, aucune d'entre-elles ne paraît pouvoir répondre à tous les besoins, et certains, comme en particulier une estimation localisée des contraintes résiduelles sur une pièce industrielle revêtue, paraissent encore très mal couverts.

Toutefois, la recherche demeure pleinement active, notamment à travers les mesures et les modèles numériques de plus en plus hautement résolus. Cette évolution est d'autant plus attendue dans la communauté des revêtements projetés qu'elle permettrait non seulement de caractériser l'état de contrainte macroscopique du dépôt mais aussi d'investiguer le comportement individuel de la particule projetée, en plus d'appréhender fissures et autres défauts comme sur n'importe quel échantillon de matière.

C'est donc pour cela que nous avons retenu deux techniques parmi les candidates aux mesures très localisées. La première sera donc la micro spectroscopie Raman dont nous venons de voir le potentiel et qui nous servira donc de méthode de « référence ». La seconde, non présentée jusqu'à présent car n'ayant encore fait l'objet que de très peu de publications sera la microscopie micro-onde en champ proche qui sera détaillée dans le chapitre suivant.

Nous pouvons maintenant nous tourner vers les moyens matériels et méthodes mis en œuvre pour le déroulement de ces travaux de thèse.

Chapitre II

Moyens et méthodes

I. Table des matières

I.	Table des matières.....	66
II.	Introduction.....	70
III.	L'objet d'étude	71
1.	Le choix du matériau	71
2.	Les principales caractéristiques du Cr ₂ O ₃ trigonal	71
1.	Structure cristalline.....	72
2.	Propriétés mécaniques	72
3.	Propriétés électriques	72
3.	Les méthodes de caractérisation générale	72
IV.	Les méthodes de référence pour la détermination des contraintes résiduelles.....	74
1.	Méthode du Trou incrémental	74
1.	Objectifs	74
2.	Principe.....	74
3.	Outil de perçage incrémental.....	74
4.	Acquisition et traitement des données du perçage incrémental.....	75
5.	Incertitudes sur les mesures par trou incrémental	75
6.	Conclusion sur la méthode du trou incrémental	76
2.	Diffraction des Rayons X	76
1.	Objectifs	76
2.	Principe.....	76
3.	Caractéristiques du diffractomètre	77
4.	Protocole de mesure	78
5.	Traitement des données de diffraction pour les macro-contraintes.....	80
6.	Éléments de confiance sur l'estimation sur la mesure.....	81
7.	Conclusion sur la DRX.....	82
8.	Conclusion relative aux méthodes de DRX.....	82
V.	Les méthodes micrométriques.....	83
1.	La micro-spectrométrie Raman	83
1.	Objectifs	83
2.	Principe.....	83
3.	Caractéristiques du micro-spectromètre Raman.....	83
4.	Détermination des paramètres d'acquisition	87
5.	Protocoles d'acquisition des données	87
6.	Evaluation de la répétabilité	89

Moyens et méthodes

7.	Incertitude instrumentale	95
8.	-Protocoles de traitements des données	91
9.	Synthèse sur la spectrométrie Raman	95
2.	Microscopie micro-ondes de champ proche	95
1.	Objectifs	96
2.	Définitions et principe	97
3.	Instrument	106
4.	Traitement des données	111
5.	Protocoles de mesure	112
6.	Conclusion sur la microscopie micro-ondes de champ proche	113
3.	Conclusion sur les méthodes micrométriques	113
VI.	Conclusion du chapitre	115

II. Introduction

Comme nos travaux se situent à l'intersection entre le domaine des contraintes résiduelles et celui de la projection thermique, il s'avère manifeste que l'échelle (sub)micrométrique constitue le domaine sur lequel les investigations doivent se focaliser. A cette fin, **deux méthodes – dites « locales » - de détermination des contraintes ont été envisagées, qui constituent les deux véritables piliers de ce travail de thèse : la micro-spectrométrie Raman et la microscopie micro-ondes**. Afin de confirmer la validité des résultats issus de ces techniques de mesure relativement récentes, deux autres méthodes ont été choisies parmi celles de l'état de l'art : la diffraction des rayons X et le trou incrémental.

Ce chapitre s'organise alors de la manière suivante : dans un premier temps, nous introduirons le matériau choisi, ceci afin de restreindre par la suite les caractéristiques instrumentales et phénomènes physiques abordés, ainsi que les moyens de caractérisations utilisés pendant la thèse. La partie suivante sera dédiée aux méthodes d'estimation de contraintes : dans une première sous-partie et sur la base des informations déjà données dans le chapitre précédent, nous détaillerons les protocoles expérimentaux et d'analyses pour les méthodes de référence, puis la seconde abordera les méthodes locales beaucoup plus récentes : la micro spectrométrie Raman et surtout la microscopie micro-ondes de champ proche.

III. L'objet d'étude

Du fait de la problématique qui fait l'objet de cette thèse, l'objet de l'étude devait être un matériau dont les caractéristiques de projection sont bien connues et maîtrisées. Il ne s'agissait en effet pas de développer ou d'optimiser un nouveau dépôt mais bien de mettre au point une méthode d'investigation pour évaluer les contraintes résiduelles à l'issue du procédé d'élaboration du revêtement.

1. Le choix du matériau

La projection thermique est un procédé pouvant être appliqué à un large éventail de matériaux : métaux, alliages métalliques, céramiques, verres, composites parmi lesquels on trouve les cermets, polymères, etc. L'effet Raman restreint en revanche drastiquement les candidats en excluant les matériaux métalliques. Les verres et polymères ne sont pas les matériaux les mieux connus et les mieux maîtrisés en projection. De plus, la DRX, constituant une méthode de référence pour la détermination des contraintes quasiment incontournable dans notre domaine, il était plus judicieux de se concentrer sur un matériau où on ne risquait pas devoir d'investiguer des phases amorphes. Qui plus est, le taux de cristallinité influençant également les spectres Raman, cela n'aurait fait qu'augmenter nos incertitudes sur les mesures. Le choix du matériau déposé s'est donc naturellement orienté vers une céramique réputée bien cristallisée en fin de cycle de projection.

Parmi les céramiques, c'est plus particulièrement l'oxyde de chrome (III) (Cr_2O_3 ou « chromine ») qui a été choisi, pour les raisons suivantes :

- notre laboratoire dispose de compétences et d'une expérience étoffées sur la projection de ce matériau
- les courbes de piezospectroscopie Raman ont été établies dans la littérature scientifique (J. Mougin, Le Bihan, and Lucazeau 2001)
- les spectres Raman de la chromine sont particulièrement intenses, bien définis et donc plus faciles à traiter

Bibliographie et données expérimentales ont donc conduits au choix du Cr_2O_3 trigonal comme revêtement d'étude. Le système substrat-revêtement devant demeurer simple et bien connu des « thermal sprayers » qui réaliseront les échantillons, nous avons opté pour **un dépôt de Cr_2O_3 sur un substrat d'acier.**

2. Les principales caractéristiques du Cr_2O_3 trigonal

Le Cr_2O_3 dans sa phase trigonale (*chromium sesquioxide*) est également nommé Eskolaite en minéralogie. C'est une céramique dont la couleur tire sur le vert et dont la densité est d'environ 5.22 g.cm^{-3} .

1. Structure cristalline

Son groupe de symétrie $D3_d^6$ et sa structure trigonale le classe parmi le groupe d'espace R-3c, clairement identifiable en DRX et Raman.

2. Propriétés mécaniques

Son module d'Young théorique est estimée à 314 GPa, son coefficient de Poisson à 0.27. C'est un matériau très résistant à l'usure et dont la dureté avoisine les 1600 HV.

3. Propriétés électriques

Il s'agit d'un matériau diélectrique dont la conductivité ne figure malheureusement pas dans les abaques ni la littérature. Son indice de réfraction (n) vaut 2.51.

Outre ces caractéristiques et propriétés très générales, il a été nécessaire, pendant les travaux, de caractériser nos échantillons autrement que par le taux de contraintes résiduelles. Nous proposons alors d'introduire succinctement les diverses techniques employées par échantillons.

3. Les méthodes de caractérisation générale

Un aperçu global des propriétés explorées et des techniques correspondantes est disponible dans le Tableau 6 pour la caractérisation de la poudre de Cr_2O_3 , dans le Tableau 7 pour la caractérisation des échantillons frittés dont nous verrons l'utilité en chapitre V, et dans le Tableau 8 pour celle des échantillons projetés.

Tableau 6 : Synthèse des techniques de caractérisation employées sur les poudres.

Etude	Technique	Instrument
Granulométrie	MEB	Jeol 7800F
Dispersion	MEB	Jeol 7800F
Composition	MEB + EDS DRX Spectromètre Raman	Jeol 7800F D8 Focus XPloraPLUS

Tableau 7 : Synthèse des techniques de caractérisation employées sur les échantillons frittés.

Etude	Technique	Instrument
Taille des grains	MEB + EBSD	Jeol 7600F
Composition	DRX Spectromètre Raman	D8 Focus XPloraPLUS

Moyens et méthodes

Tableau 8 : Synthèse des techniques de caractérisation employées sur les échantillons projetés.

Etude	Technique	Instrument
Céramographie et taux de porosité	MEB	Jeol 7800F
Taille des grains	MEB + EBSD	Jeol 7800F
Composition (phases)	DRX Spectromètre Raman	D8 Focus XPloraPLUS
Taille des cristallites	DRX	D8 Advanced + Topas

Le choix du matériau ayant été explicité, ainsi que ses principales propriétés et les diverses techniques de caractérisation utilisées pendant la thèse, nous allons maintenant aborder les techniques d'estimation de contraintes employées.

IV. Les méthodes de référence pour la détermination des contraintes résiduelles

Nous avons vu dans le chapitre précédent les principales méthodes de détermination des contraintes résiduelles utilisées pour les dépôts projetés. Dans ce travail de thèse, la DRX et le trou incrémental ont été utilisés. Ces méthodes, qui analysent des volumes de taille macrométrique font ici office de méthodes de référence. Nous allons voir l'intérêt et les protocoles du trou incrémental dans un premier temps, puis de la DRX dans un second temps.

1. Méthode du Trou incrémental

1. Objectifs

Les raisons pour lesquelles nous avons jugé pertinent d'utiliser la méthode du trou incrémental pour la détermination des contraintes résiduelles au sein de nos revêtements projetés sont les suivantes :

1. La possibilité de localiser le point de mesure avec une précision millimétrique en surface et avec une précision micrométrique en profondeur
2. La possibilité de faire des mesures de contraintes à différentes profondeurs de l'échantillon

Le premier point est nécessaire pour mettre en évidence une éventuelle corrélation entre les différentes méthodes de détermination de contraintes. La seconde, en revanche, est dédiée à l'étude et à la discussion des valeurs issues du SMM pour les différentes fréquences, qui correspondent à différentes profondeurs d'investigation.

2. Principe

Pour le principe de la méthode, on se référera au chapitre I p. 35 qui en donne le détail et les principaux enjeux.

3. Outil de perçage incrémental

L'appareil de mesure étant sur le site de l'Université de Technologie de Troyes, au sein du laboratoire LASMIS ([Life Assessment of Structures, Materials, mechanics and Integrated Systems](#)), les mesures et le traitement des données ont été réalisés par le personnel responsable de la machine.

L'outil de perçage incrémental utilisé est celui présenté dans les travaux de thèse de Guillaume Montay (Montay 2001): il s'agit d'une colonne de perçage avec une platine mobile sur laquelle on pose l'échantillon à analyser. Cet outil est commandé numériquement et l'incertitude sur l'incrément de perçage ne dépasse pas $\pm 1 \mu\text{m}$. Les mesures de déformations sont collectées par la rosette d'extensométrie qui est collée sur l'échantillon et est également reliée à la commande numérique. Un bridage a par ailleurs été spécialement réalisé pour nos échantillons.

Les caractéristiques principales de la fraise utilisée (une par échantillon) pour le perçage sont listées dans le Tableau 9 suivant.

Tableau 9 : Principales caractéristiques de la fraise utilisée pour le trou incrémental sur revêtements projetés

Fabricant	Référence	Nb dents	Revêtement	Diamètre de perçage (mm)
DORMER	S612-S6122.0	4	Carbure de Tungstène diamanté	2

La jauge d'extensométrie choisie est du type HBM RY61. Cette rosette permet d'enregistrer des mesures dans les trois directions 0°, 45° et 90° comme le montre la Figure 20. Les principales caractéristiques de la rosette ainsi que les facteurs des jauges a b et c identifiées sur la figure sont listés dans le Tableau 10

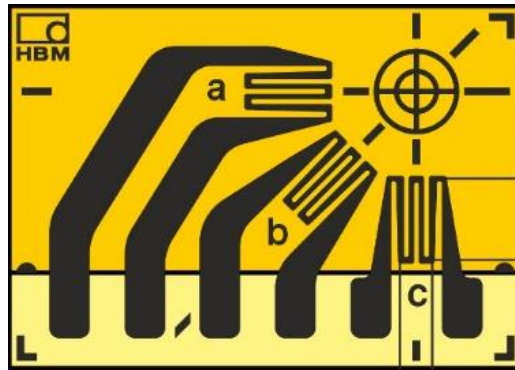


Figure 20 : Schéma d'une rosette d'extensométrie HBM RY61-1.5/120K pour les mesures par trou incrémental (hbm.com).

Tableau 10 : Principales caractéristiques des jauges de déformation utilisée pour le trou incrémental sur revêtements projetés.

Fabricant	Résistance (Ω)	Facteurs k^{23} $\pm 1.5\%$	Coeff. de température de k ($10^{-6}/K$)	Tension max admissible (V)
HBM	120	a : 1.95 b : 1.98 c : 1.98	93 ± 10 sur l'intervalle $[-10 ; 45]^{\circ}C$	2.0

4. Acquisition et traitement des données du perçage incrémental

Nous introduirons ces éléments au moment de présenter les résultats au chapitre IV p. 180.

5. Incertitudes sur les mesures par trou incrémental

Nous avons vu que la précision sur l'incrément de perçage est de 1 μm en profondeur et $1.98 \pm 1.5\%$ sur la mesure des déformations par les rosettes. Le calcul d'incertitude est celui du logiciel Méliad.

²³ La sensibilité à la déformation k d'une jauge de contrainte est le facteur k : facteur de proportionnalité entre la variation relative de la résistance $\Delta R/R_0$ et la déformation ϵ à mesurer: $\Delta R/R_0 = k \epsilon$. La sensibilité de la déformation donne un nombre sans unité et est désignée comme facteur de jauge (HBM 2018).

6. Conclusion sur la méthode du trou incrémental

Les principaux éléments pour reproduire les mesures et les comprendre ont été explicités. Nous pouvons maintenant décrire la seconde méthode de référence pour la détermination des contraintes.

2. Diffraction des Rayons X

1. Objectifs

Parmi les caractéristiques évoquées au chapitre I, celles qui ont retenu notre attention pour ces travaux sont :

1. La possibilité de localiser la mesure sur l'échantillon
2. La faible profondeur d'investigation en surface qui pourra rendre les résultats comparables à ceux issus de la spectroscopie Raman et peut-être SMM)
3. L'estimation des contraintes d'ordre I (σ^I) en Pa
4. La sensibilité aux micro-contraintes (σ^{II} et σ^{III})

La première caractéristique est identique à celle évoquée dans le cas du trou incrémental. Il en va de même pour la deuxième : on souhaite corrélérer les résultats des mesures obtenues par DRX, spectrométrie Raman et éventuellement certains résultats de la microscopie micro-ondes. Enfin, puisque les méthodes micrométriques sont potentiellement sensibles aux trois ordres de contraintes, nous pourrons analyser ces résultats à la lumière des indications que donnera la DRX tant à l'échelle macrométrique (σ^I) qu'à l'échelle micrométrique (σ^{II} et σ^{III}).

2. Principe

Le principe de la méthode a fait l'objet de la section Principe p.76 chapitre I.

Nous ajouterons que l'estimation des macro-contraintes n'a pas suivi le même protocole que celle des micro-contraintes. Ainsi, nous allons d'abord détailler l'instrumentation et le post-traitement des mesures de macro-contraintes (σ^I), puis celles des micro-contraintes (σ^{II} et σ^{III}). Les deux instruments utilisés font partie de la plateforme ARCEN-Carnot (Applications, Recherches et Caractérisations à l'Échelle Nanométrique) de l'ICB et se trouvent dans les locaux de Dijon.

3. Caractéristiques du diffractomètre

La DRX utilisée est un appareil Bruker D8 Discover avec GADDS (General Area Detector Diffraction System) équipé d'un détecteur 2D Vantec 500 avec une source Cobalt ([lien constructeur](#)). Une photographie de l'instrument présentant la source, le porte échantillon et le détecteur est disponible en Figure 21.

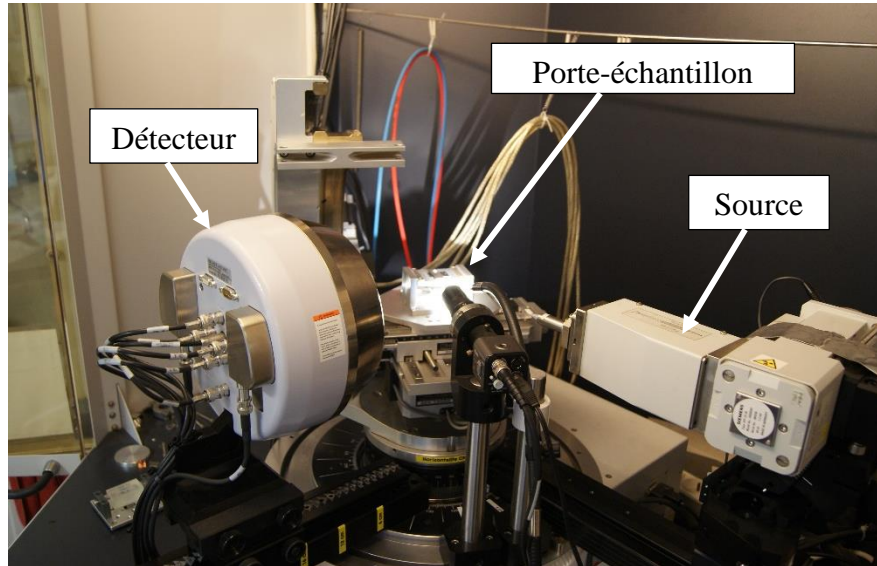


Figure 21 : Goniomètre du D8 Discover GADDS du DTAI de l'ICB (N. Geoffroy ; F. Decroos, 2019).

On peut ensuite utiliser la Figure 22 issue des documents de formation de Léa Le Joncour (Le Joncour 2019) pour introduire la géométrie et les différents paramètres de l'instrument. On y remarque notamment :

1. La schématisation d'une source dont le faisceau incident diffracte sur l'échantillon et génère ainsi un cône de diffraction pour les plans remplissant la condition de Bragg
2. Le repère de l'échantillon (S1, S2, S3), avec l'axe S3 normal à la surface investiguée autour de laquelle on situe la rotation Φ . L'angle de tilt χ se situe autour de S1, et ω autour des axes S2. S1 et S3 se situent dans le plan équatorial dans lequel se situe la source et le détecteur de l'instrument.
3. Le repère du goniomètre (G1, G2, G3), avec l'axe G1 colinéaire et de même sens que la source, et l'axe G2 colinéaire et de même sens que S2. Les axes G1 et G3 sont donc dans le plan équatorial.
4. La représentation de l'angle 2θ dans le plan équatorial par rapport au faisceau diffracté
5. La portion de données collectées du cône par un détecteur 2D

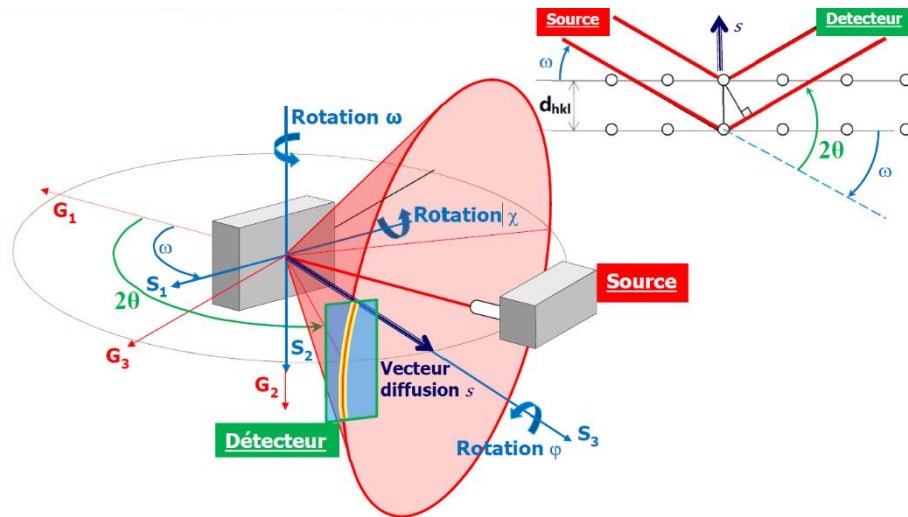


Figure 22 : Schéma d'une mesure par DRX représentant les repères du goniomètre, de l'échantillon et du détecteur, ainsi que les données collectées par ce dernier (Le Joncour, 2019, p. 34).

Dans notre cas, le calibrage du « zéro géométrique » au centre du goniomètre a été réalisé à l'aide d'une lunette optique et d'un comparateur. D'après les connaissances du laboratoire, l'incertitude est d'environ $\pm 20 \mu\text{m}$ lorsque le berceau d'Euler est en mouvement pendant l'enregistrement des mesures.

Nous pouvons donc maintenant expliciter le protocole de mesures et ses paramètres instrumentaux.

4. Protocole de mesure

La configuration instrumentale globale est synthétisée dans le Tableau 11.

Le protocole de mesure centré sur la famille de plans hkl (226) repose alors sur les hypothèses classiques suivantes :

- σ_{33} , normale à la surface investiguée, est nulle
- σ_{11} est différente de σ_{22}

Tableau 11 : Configuration instrumentale pour la détermination de macro-contraintes.

Paramètre	Valeur
Configuration instrumentale	θ - 2θ
Tension (kV)	40
Intensité de courant (mA)	30
Mode de mesure	Mode χ
Rayon goniomètre (mm)	265
Longueur d'onde source $K\alpha 1\text{Co}$ (Å)	1.78897
Diamètre du collimateur (mm)	2
Temps de mesure par pas (s/°)	110
Famille de plans étudiés {hkl}	226
Position du pic étudié ($2\theta^\circ$)	110.802
Intervalle de mesure sur θ ($^\circ 2\theta$)	106.20 - 115.20

Les données ont donc été collectées au centre de l'échantillon en mode χ selon deux directions orthogonales : celles indiquées par les médianes de l'échantillon. On notera que l'angle χ vaut 90° lorsqu'il est pris perpendiculaire à la surface investiguée de l'échantillon.

Quelle que soit la direction Φ (i.e. la médiane) investiguée, le protocole d'acquisition se résume donc par le Tableau 12 suivant :

Tableau 12 : Protocole de mesure des macro-contraintes sur échantillons projetés.

Définition du protocole en mode χ	Valeur (°)
Angle de départ (°)	40
Pas (°)	+ 5
Angle final (°)	140

Puisque tous les échantillons sont constitués du même matériau et puisqu'ils sont tous soumis au même protocole de mesure, on peut maintenant déterminer la profondeur d'investigation commune à tous les échantillons. La profondeur de pénétration des rayons X qui suit la loi de Beer-Lambert est donc fonction des angles de mesure θ et χ . Puisque θ est fixe, la profondeur de pénétration est maximale lorsque l'angle χ vaut 90° . Pour ce couple θ - χ , le graphe de la fraction d'intensité diffractée en fonction de la profondeur sur un échantillon de Cr_2O_3 trigonal est tracé en Figure 23. On y remarque notamment que la courbe indique une valeur de $2 \mu\text{m}$ de profondeur pour 50% d'intensité diffractée, environ $3.2 \mu\text{m}$ à 66% et $6.7 \mu\text{m}$ à 90%, la profondeur maximale investiguée s'élevant à $16 \mu\text{m}$. C'est la valeur de 63% (correspondant à la valeur numérique $(1 - \frac{1}{e})$) qui est communément prise pour référence dans le domaine. Nous retiendrons donc que la profondeur moyenne d'investigation est de $3.1 \mu\text{m}$. Les calculs et

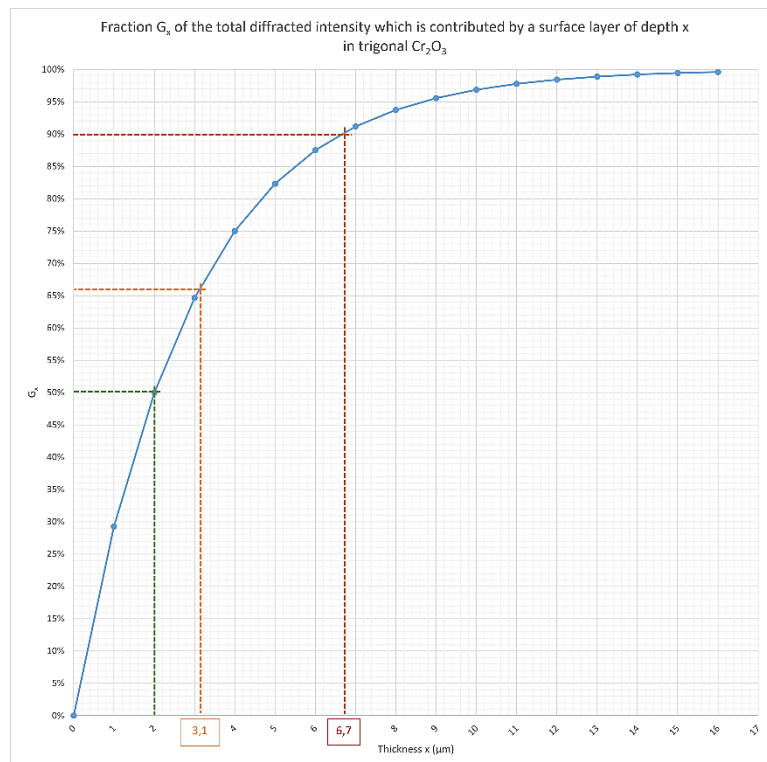


Figure 23 : Fraction d'intensité diffractée en fonction de la profondeur pour un Cr_2O_3 trigonal avec $\mu=1425.2 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta = 110.68^\circ$ et $\chi = 90^\circ$.

coefficients ayant servi à la détermination de cette courbe se trouvent dans l'ouvrage de Cullity édition de 1956 (ch. 9 sect. 5 et annexe 4). La densité du Cr_2O_3 a été prise égale à 5.22.

Maintenant que la collecte des données est explicitée, nous pouvons passer au traitement de ces dernières.

5. Traitement des données de diffraction pour les macro-contraintes

Extraction des caractéristiques de pics

Les positions des pics ont été déterminées par la méthode dite d'ajustement itératif de courbe (*Iterative Curve Fitting (ICF)*) à l'aide de l'outil « Peak Analyzer » d'OriginPro 2019®. Il s'agit d'un modèle de régression linéaire par la méthode des moindres carrées basé sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt (OriginLab 2022b).

Deux fonctions du type Pseudo-Voigt ont été utilisées pour modéliser les pics correspondant à la raie $K\alpha_1$ et à la raie $K\alpha_2$. La détermination du centre du pic est déduite du calcul du barycentre correspondant aux deux raies. Du point de vue mathématiques, la qualité de l'ajustement (« fit ») a été estimée principalement via les résidus, mais également via le R^2 ajusté. Du point de vue de la physique, on a tâché d'obtenir des modélisations dont la distance et le ratio entre la $K\alpha_1$ et la $K\alpha_2$ sont constants et cohérents avec les formules de Rachinger. Toutefois, les contraintes n'ont pas été implémentées directement dans le logiciel de calcul.

Choix des constantes radiocristallographiques

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre I, cette méthode de détermination des contraintes résiduelles nécessite de connaître les constantes radiocristallographiques S_1 et $\frac{1}{2}S_2$. Dans le cas du modèle biaxial appliqué ici, nous n'avons besoin que de la constante $\frac{1}{2}S_2$.

Dans le cas de la structure cristalline trigonale, l'anisotropie du cristal - et donc de ses propriétés élastiques - a notamment été investiguée par Brinksmeier et Siemer (Brinksmeier and Siemer 1989) sur l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Puisque leurs travaux montrent qu'une erreur importante peut être générée en utilisant les constantes élastiques macroscopiques, nous utiliserons les Constantes Élastiques Radiocristallographiques (CER) pour nos travaux.

Il n'est d'autre part pas question de déterminer cette constante expérimentalement pendant cette thèse, d'autant plus qu'à en juger par certains travaux, la détermination expérimentale des CER ne convient pas aux revêtements projetés (Pina, Dias, and Lebrun 1999). La valeur de la constante choisie sera donc issue d'un calcul.

Parmi tous les modèles existants (*cf.* chapitre I p. 44), le modèle de Kröner est le plus recommandé pour nos revêtements. Ce modèle basé sur le concept de l'inclusion d'Eshelby ((Eshelby and Peierls 1957) (et historiquement appelé modèle de Kröner-Eshelby) permet d'approximer le comportement d'une cristallite au sein d'un matériau homogène (Behnken and Hauk 1989; Lodini and Baudin 2012, 76). Ce modèle est également appelé modèle autocohérent (*self-consistent*). Il possède notamment l'avantage de prendre en compte l'interaction entre les domaines de diffraction. Nous utiliserons donc pour ces travaux la valeur $\frac{1}{2}S_2^{\{226\}} =$

$4.6 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ issue des travaux de Pina, Dias et Lebrun (Pina, Dias, and Lebrun 1999) qui ont utilisé les constantes élastiques microstructurales déterminées par Alberts et Boeyens (Alberts and Boeyens 1976).

Calcul de contrainte à partir des positions de pics

La détermination des taux de contraintes résiduelles a ensuite été effectuée en recourant à une version adaptée à nos travaux de la feuille de calcul Excel fournie lors de la formation sur les contraintes résiduelles à l'UTT. Ainsi, **avec l'hypothèse d'un champ de contraintes strictement biaxial** et pour une direction orthogonale donnée pour laquelle on prend l'angle d'azimut Φ égal à 0° , la formule des $\sin^2\Psi$ se simplifie comme suit :

$$\varepsilon_{\Phi\psi}^{hkl} = S_1(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \frac{1}{2}S_2\sigma_{11}\sin^2\psi$$

Après régression linéaire sur l'ensemble des données, on obtiendra donc une estimation du taux de contraintes dans la direction 1 considérée.

6. Éléments de confiance sur l'estimation sur la mesure

L'instrument n'étant pas facilement accessible, nous avons ici opté pour une estimation purement mathématique de l'incertitude. Il s'agit d'une des méthodes décrites par le cours de Manuel François (Manuel François 2019b, 33) qui se base sur les écarts entre les déformations mesurées et les déformations recalculées après la régression, autrement dit, entre les déformations mesurées et les déformations estimées. L'illustration issue de son cours en Figure 24 schématise ce principe à partir du graphique des microdéformations en fonction des valeurs de $\sin^2\Psi$. Elle montre notamment l'écart δ_i entre la valeur mesurée - représentée par les points - et la régression sur laquelle le logiciel base la détermination de la valeur de contrainte - représentée par la courbe elliptique. Nous remarquons ici que la régression est une ellipse. La pente décrite par l'ellipse correspond à l'estimation de la contrainte axiale dans la direction dans laquelle ont été prises les mesures, σ_{xx} par exemple. Dans ce cas, l'ouverture de l'ellipse

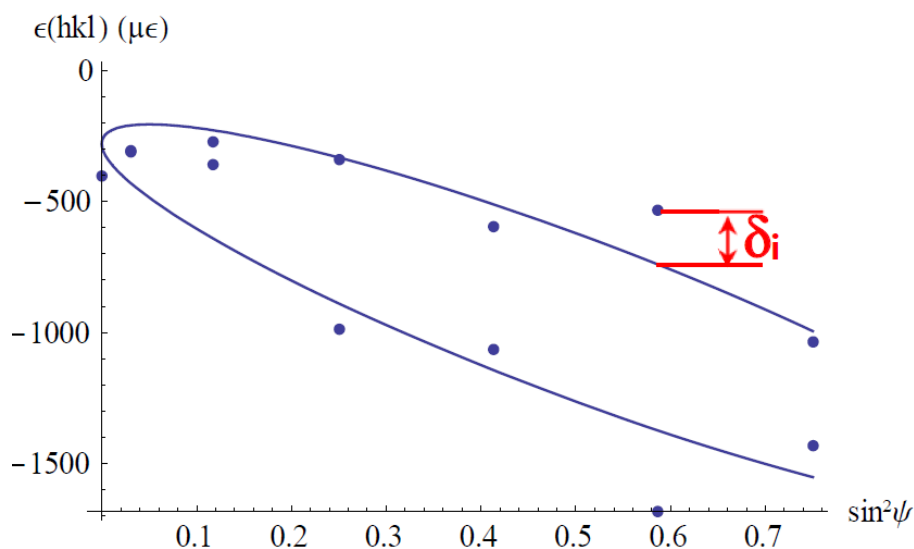


Figure 24 : Estimation de l'incertitude sur les mesures de macro-contraintes à partir des écarts entre les déformations mesurées et recalculées après régression. Cas d'un matériau soumis à une contrainte normale et une contrainte de cisaillement (François, 2019b, p. 33).

correspond à la contrainte de cisaillement, σ_{xy} dans le cas où z est la direction normale à la surface.

L'incertitude type sur le niveau de contraintes est prise égale à l'écart-type issu des résidus de la régression des $\sin^2 \Psi$ totale ($u(2\theta)$) telle que :

$$u(2\theta) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \delta_i^2}{N-p}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (2\theta_i^{mes} - 2\theta_i^{reg})^2}{N-p}}$$

Avec $2\theta_i^{mes}$ et $2\theta_i^{reg}$ respectivement les positions de pics mesurées et les celles estimées à partir de la régression, N le nombre de couples $\Phi\Psi$, *i.e.* le nombre de points de mesures sur une direction (*cf.* chap I) utilisés, et p le nombre de composantes de contraintes estimées.

L'incertitude type est ensuite propagée sur les contraintes selon l'équation proposée dans l'ouvrage de Lodini et Baudin (Lodini and Baudin 2012, chap. 5) :

$$u(\sigma_\phi) \approx \frac{1.033 u(2\theta)}{N^{0.376} \cdot \sin^2 \Psi_{max} \cdot \tan \theta_0 \frac{1}{2} S_2^{\{hkl\}}}$$

Néanmoins, les erreurs peuvent avoir une origine différente que celle de la statistique de comptage. Dans l'étude que nous proposons sur les revêtements projetés, d'autres erreurs peuvent faire diverger nos mesures du modèle, telles que : la présence d'une éventuelle texture, la présence d'un éventuel gradient de contrainte en fonction de la profondeur, un éventuel effet de taille des cristallites, ou encore les défauts d'alignement du diffractomètre. Erreurs aléatoires et écarts au modèle sont donc inclus dans cette estimation sans que l'on puisse les différencier.

7. Conclusion sur la DRX

La technique des $\sin^2(\Psi)$ a donc été mise en œuvre dans nos travaux d'après un protocole relativement standard. L'estimation de la contrainte sera basée sur l'utilisation des constantes radiocristallographiques théoriques déterminées d'après le calcul de Kröner. Nous avons également explicité les principaux éléments pouvant contribuer à augmenter l'incertitude sur nos mesures et avons tâché d'apporter, quand cela était possible, des quantifications de l'erreur induite. L'incertitude sera quantifiée d'après l'écart des données par rapport à la courbe de régression.

8. Conclusion relative aux méthodes de DRX

Nous avons vu au chapitre I que les analyses par DRX impliquaient un certain nombre d'hypothèses et permettent plus ou moins difficilement des quantifications absolues des contraintes aux différents ordres, mais aussi des caractéristiques microstructurales. Nous avons donc ici explicité le choix de nos protocoles que nous avons élaborés pour qu'ils conviennent au mieux à nos attentes.

v. Les méthodes micrométriques

Nous commencerons par nous intéresser à la micro-spectrométrie Raman, dont le principe a été abordé en fin de chapitre précédent et pour laquelle l'instrument et les protocoles ont eu le temps de se répandre dans la communauté scientifique, ce qui n'est pas le cas de la microscopie micro-ondes de champ proche que nous verrons par la suite.

1. La micro-spectrométrie Raman

1. Objectifs

L'intérêt de la spectrométrie Raman réside dans son échelle de mesure micrométrique, ainsi que dans son emploi de plus en plus fréquent pour l'investigation des champs de contraintes. Dès lors, les objectifs des essais qui seront réalisés dans la suite de notre étude sont les suivants :

1. Caractériser l'état de contraintes en surface des revêtements projetés, en déduire l'effet de divers paramètres de projection
2. Permettre la calibration des mesures de microscopie micro-ondes

2. Principe

Le principe de la mesure de contraintes par Raman ainsi que ses principaux enjeux sont disponibles dans le chapitre I p. 49.

3. Caractéristiques du micro-spectromètre Raman

C'est le modèle XploRA PLUS (Horiba) acheté par l'équipe ICB-PMDDM-LERMPS (Sevenans) en 2016 en Figure 25 qui a été utilisé pour les travaux de thèse. Nous en détaillerons ici les caractéristiques importantes pour notre étude.

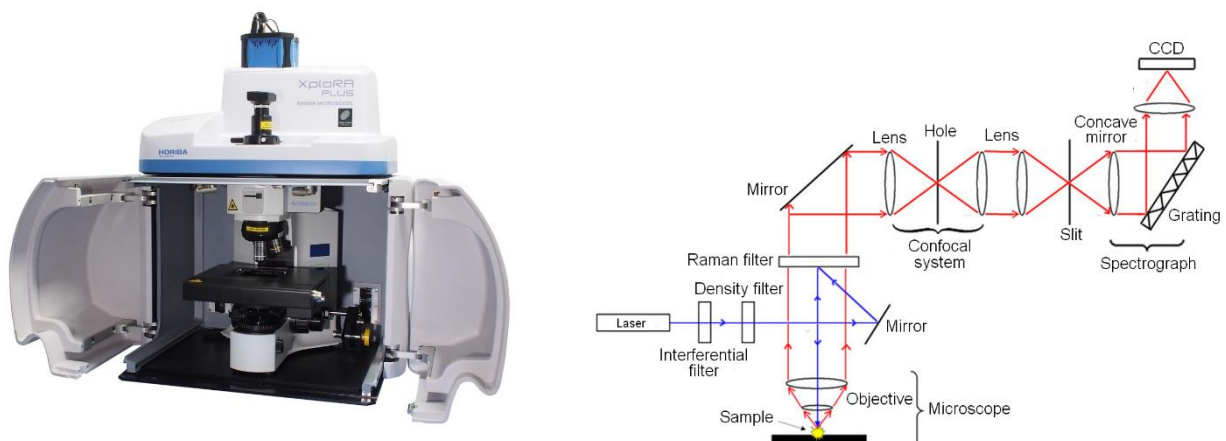


Figure 25 : Micro-spectromètre Raman XploRA PLUS du constructeur Horiba. Photo de l'instrument (à gauche), et schéma optique (à droite) (horiba.com).

Source laser

La source de rayonnement électromagnétique provient de lasers émettant généralement dans le visible. Dans le cas de notre installation, nous disposons de deux sources : à savoir un laser de longueur d'onde 532 nm et un autre de longueur d'onde 780 nm. Pour ces travaux, c'est le laser

vert de longueur d'onde 532nm et de puissance nominale 25 mW qui a été employé. Celui-ci dispose d'une puissance suffisante mais modulable au travers de filtres de puissance pour obtenir des spectres de bonne qualité que l'on présentera ultérieurement. On peut noter que les longueurs d'onde vertes sont les plus utilisées et plus citées dans la littérature. De plus, cette longueur d'onde est la plus aisément visible sur nos échantillons. Cet avantage a permis un gain de temps considérable lors de la programmation des cartographies que nous détaillerons par la suite. Les valeurs de puissance que peut recevoir l'échantillon en fonction du filtre de densité appliqué sont recensées dans le Tableau 13 ci-dessous.

Tableau 13 : Puissance du laser 532nm du XploRA PLUS ICB-PMDM-LERMPS (F. Decroos).

Objectif	Filtre densité laser (%)	Puissance (mW)	Densité laser réelle (%)	Erreur relative (%)	Moyen de mesure	Date
x10	100	11.5	100	-	Puissancemètre Horiba	02/2019
x10	50	6.26	54.43	8.87		02/2019
x10	25	3.15	27.39	9.57		02/2019
x10	10	1.33	11.57	15.65		02/2019
x10	0.1	Intensité trop faible pour être mesurée				02/2019

Eléments du microscope

Le microscope est équipé d'un **système confocal discret**, c'est-à-dire que nous pouvons choisir entre trois diamètres de trou confocal : 100µm, 300µm et 500µm. Un jeu de 3 fentes participe également à la confocalité du dispositif : 50µm, 100µm et 200µm. Ces dernières influencent notamment la résolution spectrale que nous aborderons par la suite. Au cours de cette thèse, ce sont le trou et la fente intermédiaires (respectivement 300 µm et 100 µm) qui ont été utilisés. Après avoir testé toutes les configurations possibles, ce choix s'est avéré être le meilleur compromis entre la quantité de signal collecté et la forme des spectres.

Le microscope est également équipé de 3 objectifs (x10, x50 et x100).

Objectif et trou confocal sont les principaux éléments du chemin optique qui influent sur les résolutions de mesure du spectromètre.

On parle alors de **résolution latérale** (LR), résolution qui dépend fortement de la taille minimale du spot laser (en supposant la qualité des optiques et leurs alignements parfaits) et de sa géométrie. Elle se calcule via le critère de Rayleigh (Neuville et al. 2017, chap. 12; Tuschel 2016) :

$$D_{\text{Airy}} = \frac{1.22\lambda}{NA}$$

Tableau 14 : Caractéristiques du faisceau incident en fonction de l'objectif utilisé sur le XploRA PLUS

Confocal hole (µm)	Magnification	Numerical Aperture (NA)	Working distance (mm)	Ref ²⁴	D _{Airy} (µm)
300	10	0.3	11	Olympus	2.163
	50	0.5	10.6	Olympus	1.298
	100	0.9	1	Olympus	0.721

La résolution spatiale, de même que la résolution axiale, est liée à la longueur d'onde du laser utilisé ainsi qu'au volume de pénétration du faisceau laser dans le matériau. Ce dernier paramètre dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon et est spécifique à chaque matériau. Les caractéristiques optiques correspondant au laser de longueur d'onde 532 nm (vert) et la configuration du trou confocal utilisée dans la thèse sont recensées dans le Tableau 14.

Comme dernière caractéristique, nous pouvons rajouter que la platine du microscope est motorisée en XYZ, ce qui constituera un atout pour l'obtention de cartographies.

Eléments optiques pour la spectrométrie

Il est nécessaire pour séparer le signal Raman du signal Rayleigh d'utiliser un filtre de réjection comme le montre la Figure 25 de droite. Dans notre cas nous disposons d'un filtre « edge ».

Le spectrographe est constitué d'un seul monochromateur de type Czerny-Turner. Quatre réseaux de dispersion sont disponibles sur la tourelle dont les caractéristiques sont recensées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques des réseaux de diffraction du XploRA PLUS. L'unité est le nombre de traits par millimètre (t/mm), en anglais gr/mm (grooves) ou encore l/mm (lines).

Paramètres	600 t/mm	1200 t/mm	1800 t/mm	2400 t/mm
λ du blaze (nm)	750	750	450-850	400
Distance focale (mm)	202.07	201.82	201.59	202.09
Taille des réseaux (mm)	32	32	32	32

Notons ici que Maslova estime la résolution spectrale inversement proportionnelle à la focale du monochromateur (F) et au nombre de traits du réseau (N) :

$$RS \propto \frac{1}{FN}$$

Lors de ces travaux, tous les spectres sur échantillons massifs ont été enregistrés à l'aide du réseau 1800t/mm (traits par millimètre). Ce réseau, qui compte parmi nos plus hautes résolutions spectrales disponibles, est surtout celui dont l'écart-type autour de la mesure s'est révélé le plus réduit (*i.e.* le plus répétable) sur l'ensemble de nos échantillons.

Une série de mesures sera présentée plus en détails dans la sous-section dédiée aux incertitudes pour estimer la justesse et la fidélité des différents réseaux.

²⁴ Il s'agit dans cette colonne de liens cliquables qui renvoient vers les données du constructeur.

Enfin, le détecteur est un détecteur multicanal (ou CCD) comme évoqué au chapitre I.

Eléments informatiques

L'instrument est livré avec son logiciel d'acquisition et de traitement de données LabSpec6 (LS6). Compte tenu des protocoles de mesure, nous allons développer trois caractéristiques importantes pour nos travaux :

1. Les « **templates** » permettent de sauvegarder tous les paramètres d'une mesure et ainsi de pouvoir les réutiliser rapidement et de façon fiable d'une étude à l'autre. Les paramètres de la spectroscopie Raman sont effectivement nombreux. A titre indicatif, on peut aisément citer : longueur d'onde incidente, densité laser, intervalle d'enregistrement du spectre (en cm^{-1}), trou et fente du dispositif confocal, temps d'enregistrement, nombre d'accumulations, choix du réseau de diffraction, *binning*²⁵, l'(in)activation de 5 filtres de correction, l'(in)activation de certains traitements de données, ...
2. Associé à la fonctionnalité « template », l'onglet « **Méthode** » du logiciel a été d'une très grande utilité pour la réalisation des cartographies dans les conditions optimales. Il s'agit d'enregistrer un protocole de mesure dans lequel on peut faire varier tous les paramètres disponibles sur le spectromètre, y compris la position de la platine. La seule exception concerne le changement d'objectif qu'il n'est pas possible de faire électroniquement. L'avantage d'enregistrer le protocole réside dans la possibilité de lancer des acquisitions de cartographies conséquentes et successives pendant des nuits et des weekends sur des échantillons rugueux.
3. Dans les réglages d'acquisition de spectre, nous avons activé le « **Spike filter** » basé sur un algorithme de comparaison entre les accumulations multiples de spectres. Ce filtre retire les pics dus aux raies cosmiques qui peuvent parfois apparaître lors de l'enregistrement d'un spectre Raman. Ce choix s'explique par les étapes du traitement des données que l'on verra plus tard. Le filtre anti-spike est le seul traitement des données utilisé lors de l'acquisition.

Une fois le spectre enregistré, la résolution spectrale que nous avons déjà indiquée comme inversement proportionnelle à la focale et au nombre de traits du réseau, s'estime souvent par la mesure de la largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum (FWHM)*) du plus étroit des pics.

Le traitement des lignes de base des spectres a impliqué plusieurs codes Matlab, conjointement à l'utilisation de LabSpec6 ou d'OriginPro pour les cas les plus difficiles. La modélisation des pics a quant à elle été faite sur LabSpec6. Les protocoles de post-traitement seront explicités à la suite des protocoles d'enregistrement des mesures.

²⁵ Plus ce paramètre est grand, plus le logiciel combine de nombreux points de mesure en un seul, ce qui résulte en une forme de lissage et diminue la résolution spectrale. La valeur minimum est de 1 : tous les points collectés sur l'intervalle des nombres d'onde observé participent à la définition du spectre. C'est ce réglage que nous avons choisi.

4. Détermination des paramètres d'acquisition

Le but est ici d'optimiser le spectre du Cr_2O_3 trigonal présenté en Figure 16 p. 52 chapitre I afin de suivre le déplacement du mode A_{1g} tout en s'assurant que seule la contrainte influence ce décalage.

Avant d'estimer les contraintes résiduelles, il convient de s'assurer que la puissance laser n'induit pas de décalage des modes de vibration Raman par effet thermique puisque la position des raies Raman est influencée par ces deux phénomènes. A cette fin :

1. La première cartographie réalisée a été mesurée 6 fois afin d'appréhender statistiquement les potentiels effets thermiques sur un échantillon : le premier point a successivement été investigué à 0.1%, 1%, 10%, 25%, 50%, puis de nouveau à 10% de densité laser. Ensuite, le deuxième point a été investigué de la même manière, puis le troisième, etcetera, jusqu'au cent-vingt-et-unième
2. Une étude préliminaire basée sur l'enregistrement d'une même série de mesures a été réalisée plusieurs fois avec des puissances laser différentes. Le filtre de densité laser 10% est apparu alors comme le meilleur compromis pour obtenir un rapport signal/bruit acceptable et compatible avec un traitement ultérieur des données sans provoquer d'élévation de température détectable par le léger décalage des raies induit. Ces tests ont bien entendu été réalisés sur un des échantillons finaux, dans une zone non-investigées par la suite

Les conditions d'acquisition pour chaque puissance laser ont été enregistrées une première fois via les « templates » du logiciel pour pouvoir être rapidement retrouvées lors des mesures ultérieures. Ceci garantit notamment la constance des paramètres appliqués d'un échantillon à l'autre. Les paramètres de mesures sont recensés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Principaux paramètres d'acquisition Raman pour l'étude de contraintes sur revêtement projeté thèse F. Decroos.

Paramètre	Réglage
Objectif	*50
Longueur d'onde laser (nm)	532
Intervalle d'acquisition (cm^{-1})	200 – 1100
Réseau de diffraction (traits/mm)	1800
Trou confocal (ou diaphragme) (μm)	300
Fente (μm)	100
Temps d'acquisition par accumulation (s)	15
Nombre d'accumulations moyennées pour un spectre	15
Binning	1

5. Protocoles d'acquisition des données

Forme des cartographies

Nous proposons d'aborder ces éléments justes avant d'aborder les résultats de contraintes, c'est-à-dire en début de chapitre IV p. 154.

Néanmoins, nous détaillons ci-dessous la façon dont a été évaluée la répétabilité pour les mesures de spectrométries Raman et abordons quelques caractéristiques propres à notre instrument et à nos acquisitions de données.

Contrôle de la dérive du spectromètre en cours d'acquisition

La réalisation des cartographies pouvant être particulièrement longue, nous avons tenu à pouvoir vérifier la calibration du spectromètre régulièrement pendant les acquisitions. A cette fin, un morceau **de wafer de silicium monocristallin** était placé sur un coin de l'échantillon étudié afin de ne pas gêner les mesures, mais de permettre l'acquisition régulière et rapide d'un spectre de référence. Ceci est représenté en Figure 26.

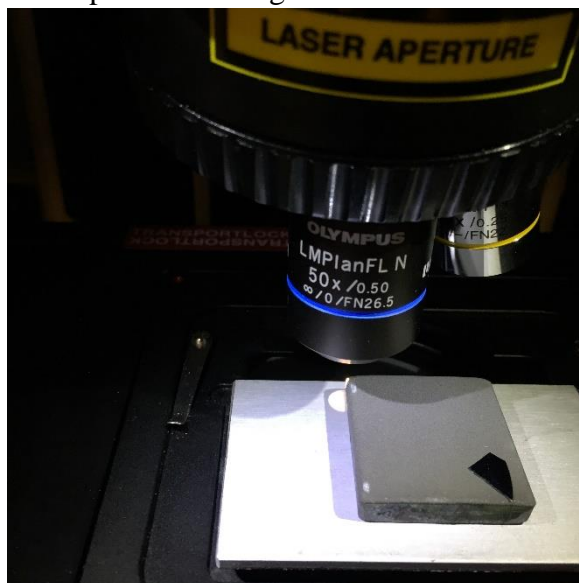


Figure 26 : Wafer de Si monocristallin et échantillon étudié sous le microscope du Raman (F. Decroos).

Afin de se prémunir contre toute vibration ou aléa extérieur pouvant induire un écart de positionnement, les essais de cartographie ont été réalisés préférentiellement de nuit ou en fin de semaine, lorsque toutes les sources extérieures de perturbations potentielles avaient disparu. Cette mesure concerne tout spécialement les cartographies 2D : puisque les échantillons sont rugueux, la focalisation du faisceau n'est pas toujours évidente. Il a donc fallu « programmer les cartographies » à l'aide des outils « templates » et « méthodes » déjà mentionnés. Les étapes de programmation d'une cartographie sont les suivantes. Dans un premier temps, il faut définir un point où une bonne focalisation du laser est possible, lancer une analyse, vérifier que celui-ci sera exploitable et prendre notes des coordonnées ainsi déterminées (ou chercher un autre point de mesure). Ceci est à faire pour chacun des points qui constituera la cartographie, donc cent-vingt-et-une fois.

Dans un deuxième temps, il s'agit de revenir au premier point de mesure, ouvrir le template de paramètres pour la puissance choisie, et commencer l'enregistrement de la méthode :

- Lancer l'acquisition du spectre
- Changer les coordonnées pour aller au point suivant
- Lancer à nouveau l'acquisition du spectre
- Changer à nouveau les coordonnées pour aller au point suivant

- ...
- Fermer l'enregistrement de la méthode.

Dans un troisième temps, il suffit de lancer la méthode au moment voulu.

Dans un quatrième temps, il faut passer tous les spectres en revue (et les sauvegarder). Si certains spectres ne sont pas exploitables, il faut refaire les acquisitions des points manquants.

Dans ce protocole, on peut également inclure quelques détours réguliers par le wafer de Si, afin de pouvoir évaluer l'éventuel décalage du réseau au cours des mesures et dans le temps.

6. Evaluation de la répétabilité

Nous avons ici suivi la dérive du spectromètre en réalisant des acquisitions du spectre du silicium placé dans le coin de notre échantillon. Ces mesures ont été réparties sur une petite quarantaine d'heures. Les résultats de positions de la raie investiguée par une formule de type convolution de « Gauss-Lorentz » sont présentés dans le Tableau 17. La première mesure constitue la mesure de référence, le décalage du réseau dans le temps est estimé en prenant la valeur absolue de la différence entre la valeur prise à l'instant t et la valeur de référence ($\Delta\epsilon$).

Tableau 17 : Valeurs prises en compte pour l'évaluation de la répétabilité des mesures de contraintes par Raman.

Mesures	Raman shift (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon$ (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon/\epsilon$ (%)
Ref	517.031	-	-
1	516.890	0.141	0.03%
2	516.954	0.077	0.01%
3	517.037	0.006	0.00%
4	517.159	0.128	0.02%
5	517.110	0.079	0.02%
Moyenne	517.010	0.088	0.02%

On notera que les résultats se situent aux alentours de 517 cm⁻¹, ce qui est surprenant pour du silicium. A l'endroit même où ces mesures ont été effectuées, l'autocalibration pour ce réseau affichait une valeur de 520.67 cm⁻¹. En relançant manuellement la mesure dans des conditions identiques, la nouvelle mesure donnée par le spectromètre est diminuée de 2.5 cm⁻¹. Nous n'avons jamais pu expliquer ce phénomène qui intervient systématiquement sur notre instrument. Nous pallions ce phénomène en calculant le décalage entre la valeur de calibration affichée et la (moyenne des) valeur(s) mesurée(s). Cette différence est ensuite appliquée aux spectres au moment de traiter les données. Par exemple, si le décalage est de 520.67- 517.010 = 3.66 cm⁻¹, les spectres seront donc décalés de 3.66 cm⁻¹ vers les plus hauts nombres d'ondes avant d'être modélisés. Tous les logiciels de traitement de données Raman incluent cette fonctionnalité.

En complément de la dérive du spectromètre, nous proposons une estimation de l'incertitude instrumentale.

7. Incertitude instrumentale

Nous considérons 3 sources d'erreurs :

1. la précision du spectrographe
2. la variabilité lors de la procédure de modélisation des pics
3. l'incertitude indiquée avec le coefficient piezospectroscopique ($-0.307 \text{ GPa/cm}^{-1}$ pour ces travaux)

Le calcul permettant de remonter à la contrainte en MPa d'après la variation de la position des pic est :

$$-307 \cdot (v - v_0)$$

Avec :

- v : le nombre d'onde mesuré
- v_0 : le nombre d'onde correspondant à l'état non-contraint du matériau

Précision du spectrographe

L'idée est d'effectuer une série de mesures sur un matériau dont la forme du pic est tellement bien définie que la procédure de modélisation ne varie pas au centième de cm^{-1} près. C'est le cas de notre échantillon de calibration : un silicium monocristallin. Les conditions d'acquisition sont celles utilisées pour l'estimation de contraintes lors de ces travaux. Une première mesure est effectuée qui sert de référence, puis on en réalise sept autres au même endroit ; on obtient les positions par modélisation du pic. Le décalage entre les sept mesures et celle prise pour référence est indiqué dans le Tableau 18 avec la moyenne des décalages. On estime l'incertitude correspondante u_1 en faisant le carré de la moyenne.

Tableau 18 : Précision du spectrographe sur silicium monocristallin avec réseau 1800 t/mm (thèse F. Decroos).

Mesure n°	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne	u_1
Décalage mesuré (cm^{-1})	0.03	0.00	0.11	0.16	0.31	0.01	0.32	0.13	0.02

Variabilité induite par la procédure de modélisation

Cette fois nous travaillons sur un échantillon de la thèse : un revêtement projeté de Cr_2O_3 trigonal. Le mode A_{1g} est épaulé par un mode E_g à 520 cm^{-1} , ceci peut notamment rendre plus difficile la modélisation. On choisit un spectre « moyen » parmi ceux réalisés pendant la thèse et on le modélise les pics neuf fois de suite. Le premier résultat sert de référence, la différence entre la position du mode A_{1g} pour le spectre de référence et chacun des huit autres spectres est indiquée dans le Tableau 19. On estime l'incertitude correspondante u_2 en faisant l'incertitude sur la moyenne.

Tableau 19 : Variabilité sur la modélisation d'un spectre de Cr_2O_3 trigonal projeté (thèse F. Decroos).

Modélisation n°	1	2	3	4	5	6	7	8	Moyenne	u_2
Position estimée (cm^{-1})	0.01	0.01	0.01	0.73	0.02	0.01	0.53	0.01	0.17	0.03

Incertitude sur le coefficient de piezospectroscopie

D'après la littérature une incertitude de $u_3 = 5$ MPa sur le coefficient piezospectroscopique (c) que nous avons utilisé au cours de ces travaux est proposée (Julie Mougin et al. 2001). La manière dont il a été estimé n'est en revanche pas précisée dans la publication.

Propagation des incertitudes

On suppose les incertitudes non-corrélées.

On cherche à calculer l'incertitude $u(\nu)$ lorsqu'on détermine la position du pic du Cr_2O_3 $\nu = 552.6 \text{ cm}^{-1}$. On ajoute alors les incertitudes du spectrographe u_1 et celle de la modélisation u_2 d'après la formule :

$$u(\nu) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$$

On obtient $u(\nu) = 0.21 \text{ cm}^{-1}$

On estime ensuite l'incertitude résultante $u(\sigma)$ sur la contrainte :

$$u(\sigma) = \sqrt{\left(\frac{u(\nu)}{\nu}\right)^2 + \left(\frac{u_3}{c}\right)^2} \cdot \sigma$$

Avec c le coefficient piezospectroscopique, on obtient $u(\sigma) = 0.16 \sigma$ MPa, soit pour une contrainte estimée à 500 MPa une confiance sur la mesure de 9 MPa.

Cette incertitude est purement instrumentale. Nous discuterons de l'incertitude globale dans le chapitre IV p. 161 de résultats.

8. Protocoles de traitements des données

Avant toute chose, le traitement des données a été orienté par les ressources mises à disposition en ligne par le professeur émérite Thomas O'Haver. Parmi ses domaines de recherche, il cite, entre autres, les méthodes de spectroscopies analytiques incluant le développement d'instruments de mesure, le traitement de signal, et la mise au point d'outils pédagogiques pour la science (Thomas O'Haver 2015). Son document 'Peak Finding and Measurement' (T. C. O'Haver 2021) a d'ailleurs déjà été cité parmi les références pour le traitement de données Raman au chapitre I. Il en est de même pour deux des codes Matlab qu'il a développé (Thomas O'Haver 2021a).

Fondements du traitement de spectre Raman.

Nous l'avons évoqué au chapitre précédent, l'extraction des caractéristiques des raies Raman se fait usuellement via de la **modélisation de pic par itération**, l'ICF (Iterative Curve Fitting). La méthode de fit utilisée pendant ces travaux repose sur un algorithme non-linéaire Levenberg-Marquardt, c'est un algorithme couramment rencontré pour le fit de pics Raman. La qualité de la modélisation des pics effectués – et donc la justesse des caractéristiques extraites des pics modélisés – repose quant à elle sur la surveillance de trois paramètres :

- 1- Un faible écart-type
- 2- Une valeur de χ^2 réduit ou R^2 réduit proche de 1
- 3- L'allure de la courbe des résidus ou de la courbe de somme des pics modélisés

Néanmoins, avant d'être en capacité de modéliser les pics, le spectre requiert généralement un (pré)traitement qui **a minima consiste à soustraire la ligne de base**. Par ailleurs, de nombreuses fonctions sont proposées pour les spectres Raman, certaines étant d'ailleurs particulièrement complexes (voir par exemple les fonctions Huber et quadratique tronquée, ainsi que leur formes asymétriques dans la thèse de Mazet (Mazet 2005)).

Tableau 20 : Programmes testés pour la soustraction de la ligne de base pendant la thèse.

	Programme	Langage	Développeur	Travaux de référence	Traitements du spectre	Batch Processing
1	LabSpec6	<i>Logiciel commercial</i>	Horiba	-	Pré-traitement + ICF	Possible pour le pré-traitement
2	OriginPro	<i>Logiciel commercial</i>	OriginLab Corporation	-	Pré-traitement + ICF	Inclus
3	ipf	Matlab/Octave	T. O'Haver	(Thomas O'Haver 2021b)	Pré-traitement + ICF	Complicé à mettre en place
4	Peakfit	Matlab/Octave	T. O'Haver	(Thomas O'Haver 2021b)	Pré-traitement + ICF	
5	BackCor ²⁶	Matlab/Octave	V. Mazet	(Mazet 2005)	Ligne de base	Facile à mettre en place
6	Raman Baseline Removal	Matlab/Octave	A. Al-Rumaithi	(Schulze et al. 2012)	Ligne de base	

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la détermination des contraintes par spectrométrie Raman nécessite un traitement minutieux des données. Dans ce cadre, les cartographies impliquent un très grand nombre de données à traiter. **Ainsi, une grande attention a été portée à l'efficacité du traitement des données**. Pour cela, différents programmes ont été testés au

²⁶ BackCor vient de la contraction de Background Correction. Le développement de ce programme est – entre autres - l'objet de la thèse de Vincent Mazet.

cours de la thèse et sont recensés dans le Tableau 20 ci-dessous. Par la suite, une méthodologie a été définie.

Il est important de remarquer que les programmes des lignes 1 à 4 ne sont pas uniquement dédiés à la soustraction de la ligne de base, mais permettent le traitement entier d'un spectre. Ceci présente manifestement un côté pratique puisque tout se fait sur le même logiciel. Néanmoins ça n'est pas la solution la plus efficace.

Définition de la méthodologie du traitement des données

Etant donné que ces travaux reposent principalement sur la statistique de mesure, le traitement des données a été automatisé autant que possible. Le traitement par lot (*batch processing*) de la modélisation de nos spectres (*ICF*) n'étant pas possible ni sur notre logiciel commercial, ni sur OriginPro²⁷ ou via un quelconque autre code Matlab, chaque spectre a donc été modélisé un par un sur le logiciel LabSpec6 d'Horiba. En revanche, nous avons pu automatiser par lot la correction de la ligne de base.

L'idée a donc été d'implémenter un traitement par lots de tous les spectres en faisant appel à la fonction « Raman baseline removal » en ligne 6 du Tableau 20. On récupère ensuite les données et on les compare au spectre initial.

Toutefois, le traitement automatique n'est pas infaillible et il arrive que certains spectres ne soient pas correctement traités, d'où l'utilité d'intégrer la comparaison entre le spectre original et le spectre corrigé dans l'algorithme de traitement des données. A titre indicatif, sur les 29 spectres acquis le long d'une médiane, notre algorithme Matlab en traite 25 parfaitement en quelques minutes. On voit par exemple sur la Figure 27 le spectre initial (à gauche) avec une ligne de base qui tangente aux extrémités basses de tous les pics. Le spectre après soustraction de la baseline demeure alors parfaitement cohérent avec le spectre original. A l'inverse, la Figure 27 (à droite) illustre une ligne de base qui monte beaucoup trop haut dans les raies Raman présentant un spectre final traité avec de nombreuses déformations par rapport à l'original : les pics aux faibles nombres d'ondes ($< 500 \text{ cm}^{-1}$) ont disparu et les trois raies les plus importantes (550 cm^{-1} , 650 cm^{-1} et 860 cm^{-1}) sont grandement déformées puisqu'en partie soustraites par la ligne de base. Ceci conduit à des pertes manifestes de données sur l'intensité et la forme des pics. Dans ce cas particulièrement difficile, le traitement de la ligne de base a été repris avec OriginPro.

²⁷ Si les options de traitement par lots existent, les logiciels ne parviennent pas à modéliser les spectres de façon satisfaisante.

Il est à noter que le traitement du spectre de la Figure 27 de droite est le cas le plus critique rencontré dans nos traitements de ligne de base au cours de toute la thèse. En effet, la ligne de base est très mal approximée, et ce, sur toute l'étendue du spectre. Dans d'autres cas, il arrive que la ligne de base soit mal approximée uniquement sur une partie du spectre, partie qui ne sera pas utilisée pour l'étude des contraintes comme illustrée par la Figure 28 sur l'intervalle compris entre 800 et 1100 cm^{-1} . Au final sur les 29 spectres traités par lot, 25 ont été parfaitement traités, 2 ne sont pas parfaits mais ne nous poseront pas de soucis, et seulement 2 nécessiteront d'être repris sur Origin Pro. Ainsi, le traitement par lot réduit le temps de traitement de la ligne de base d'une trentaine de spectres à moins d'une quinzaine de minutes, et plus la cartographie est importante, plus le gain de temps est attractif. Les images qui ont servi à la vérification des spectres sont disponibles [ici](#)²⁸.

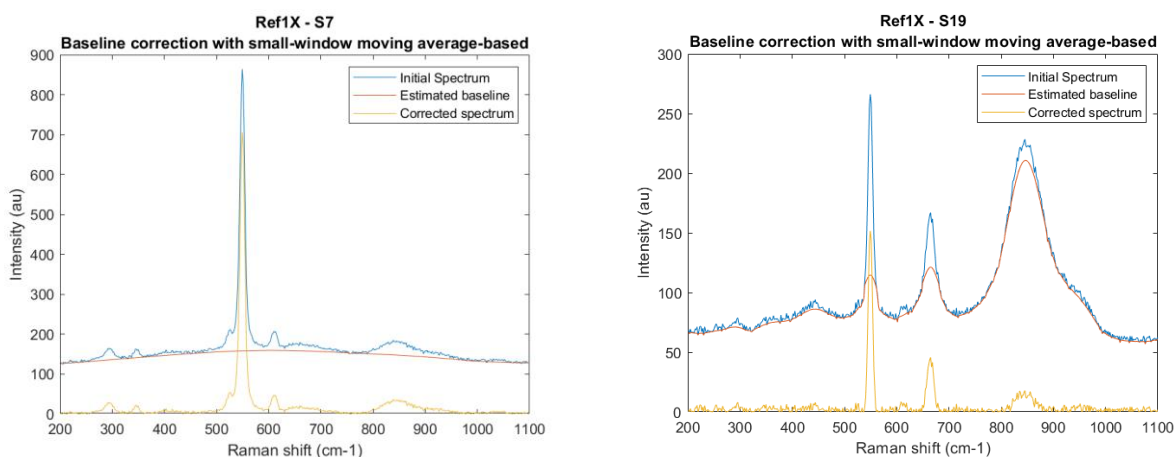


Figure 27 : Exemples de traitement via Raman Baseline Removal dont le résultat est satisfaisant (à gauche), insatisfaisant (à droite) (thèse F. Decroos).

Par ailleurs, c'est pour le bon fonctionnement de cet algorithme de batch processing qu'a été utilisée la fonction « spike filter » lors de l'acquisition des données. En effet, laisser les raies cosmiques sur le spectre perturbent les programmes lors du traitement de la ligne de base. Il faut donc les retirer. Mais si on les retire après l'acquisition, cela revient à supprimer le point enregistré par le spectromètre, autrement dit, à supprimer une ligne du fichier texte. Ceci change donc la taille des matrices Matlab des fichiers concernés et empêche la suite du traitement. Il faut donc que cela soit fait lors de l'acquisition des spectres.

Synthèse du traitement des données

En résumé, nous avons défini la méthodologie la plus adaptée pour servir au mieux les investigations de la thèse ; ses caractéristiques sont recensées dans le Tableau 21 ci-dessous.

²⁸ Il est possible qu'il manque certains spectres pour des problématiques de téléchargements via la plateforme osf, mais la grande majorité sont présents. Par ailleurs, les spectres corrigés « manuellement » ne sont pas disponibles.

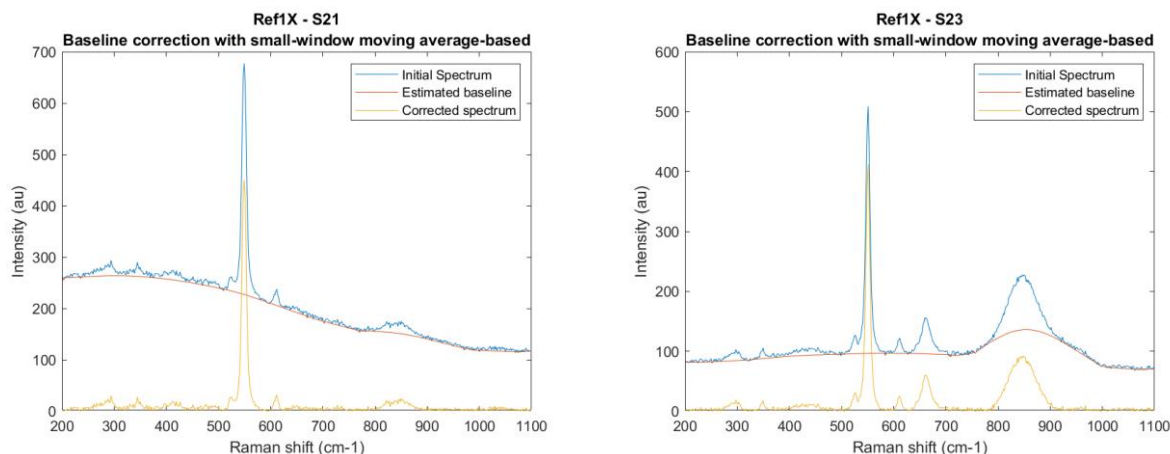


Figure 28 : Illustration d'une mauvaise approximation de baseline par le programme Raman Baseline Removal (thèse F. Decroos).

Tableau 21 : Synthèse sur la méthodologie du traitement des données

Etape	Type de traitement	Programme utilisé	Algorithme	Remarques
Pré-traitement	Spike filter	LabSpec6	Accumulation multiple	Pendant l'acquisition
	Soustraction de la ligne de base	Raman Baseline Removal	Savitsky-Golay + critère d'arrêt	Batch Processing
Traitement	ICF	LabSpec6	Levenberg-Marquardt	-

9. Synthèse sur la spectrométrie Raman

En conclusion, c'est un micro-spectromètre relativement standard qui a été utilisé. Cependant comme nos travaux de thèse reposent sur la comparaison entre diverses méthodes de mesures dont les phénomènes sont parfois très différents, nous avons porté un soin tout particulier :

- Au choix des paramètres d'investigation
- A la réduction maximale des incertitudes de mesures ou à leurs estimations
- A la qualité du traitement des spectres

Après avoir défini l'instrumentation, l'acquisition des données et le traitement des données à mettre en œuvre pour la spectrométrie Raman qui est une méthode micrométrique relativement bien connue en science des matériaux, nous proposons maintenant d'en faire de même pour la seconde méthode microscopique utilisée dans ces travaux.

2. Microscopie micro-ondes de champ proche

L'instrument présenté ici est un **microscope micro-ondes à balayage de champ proche** (*Scanning Microwave Microscope (SMM)*, *Scanning Near field Microwave Microscopy (SNMM)*), qui a été acquis par l'équipe Nanosciences du laboratoire ICB de Dijon en 2013 et dont l'utilisation a été développée en interne pour des applications de contrôle non-destructif de structures.

Son architecture générale comprend donc un microscope de type AFM qui va permettre d'enregistrer des données relatives à la topographies (friction et déflexion) de l'échantillon en mode balayage. A ce dispositif désormais bien connu, on ajoute donc un couplage avec des micro-ondes, que nous décrirons plus en détail plus loin. Pour cela, un dispositif, VNA, va générer le signal micro-ondes qui est ensuite amené par un câble coaxial jusqu'à la pointe de l'AFM comme le représente le schéma en Figure 29.

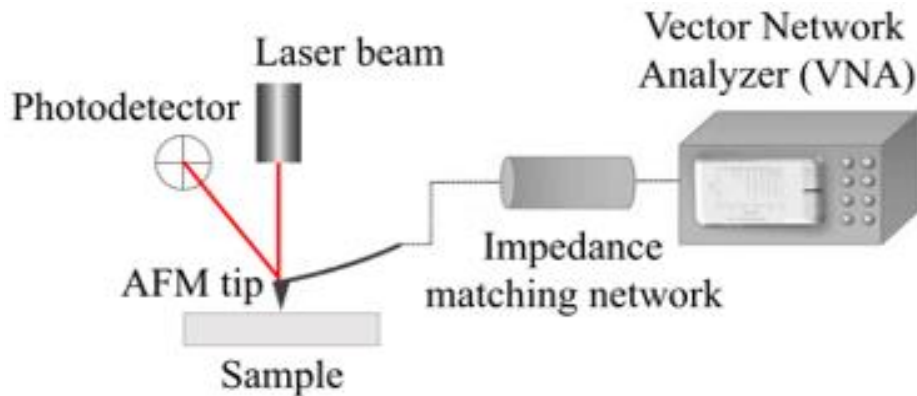


Figure 29 Schéma de principe du microscope micro-ondes de champ proche à balayage utilisé pendant les travaux de thèse (E. Bourillot).

Après interaction avec le matériau, le signal repartira par le chemin inverse pour analyse. Ce dispositif combine des caractéristiques propres aux technologies micro-ondes et à celle des microscopies de champ proche par l'utilisation d'une pointe AFM.

Grâce à leur résolution spatiale particulièrement élevée - de l'ordre du micromètre jusqu'à quelques dixièmes de nanomètres - les microscopies de champ proche constituent depuis les années 1980 le domaine de l'ultramicroscopie (*ultramicroscopy*) (de Fornel 1999, 197; 263; Kirkland 2022) dont l'objectif initial résidait pour l'essentiel dans la détection de micro/nano défauts. Au sein de cette vaste famille, notre microscope micro-ondes, qui permet d'explorer l'échelle nanométrique, figure parmi les microscopies dites à sondes locales (*Scanning Probe Microscopy (SPM)*).

Le plan de présentation, qui permettra de détailler à la fois les différents composants techniques et phénomènes physiques mis en jeu, sera similaire à celui des méthodes précédentes : objectif, principe, instrumentation, traitement des données et protocoles de mesures.

1. Objectifs

L'utilisation de la microscopie micro-ondes de champ proche vise à compléter l'éventail de technique disponible pour l'évaluation des contraintes résiduelles en particulier sur nos revêtements projetés par lesquels les techniques existantes montrent des limites fortes. Parmi les avantages perçus au début de cette étude et qui seront bien sur rediscutés par la suite, la possibilité d'obtenir des informations de façon très localisée en surface et en profondeur avait été déterminante dans le choix de cette technique très innovante. Après une première phase de calibration par comparaison avec les techniques existantes, en particulier la spectroscopie Raman que l'on vient de détailler, une seconde partie de l'étude devait pouvoir exploiter cette méthode pour approfondir notre connaissance des revêtements projetés. Ceci se déclinait donc en deux objectifs distincts :

1. Confronter les résultats de cette technique en développement à ceux de la micro-spectrométrie Raman qui est utilisée depuis plus longtemps
2. Déterminer des champs de contraintes de manière particulièrement localisée et conclure sur les effets de différents paramètres de projection

2. Définitions et principe

En tant que technique de microscopie, la microscopie micro-ondes de champ proche est une technique de *caractérisation générale*, *i.e.* non spécifiquement dédiée à l'étude des contraintes. Elle est également **non-destructive** puisque les puissances en jeu lors des interactions entre l'onde micro-onde et notre matériau ne dépassent pas les quelques milliwatts (Zoughi 2000, 3). De fait, elle se situe dans la même catégorie que les méthodes de diffraction ou la spectrométrie Raman dont les principes ont été explicités au chapitre I p. 38.

Au cours de cette section, nous définirons dans un premier temps le domaine électromagnétique sur lequel repose notre technique ; dans un second temps nous aborderons la microscopie micro-ondes de champ lointain pour le contrôle non destructif des matériaux, puis nous expliciterons dans un troisième temps, le principe et les caractéristiques de notre technique de mesure lorsqu'elle est utilisée dans le champ proche.

Domaine concerné du spectre électromagnétique

Les bornes du spectre électromagnétique ne faisant pas aussi largement consensus que celui des longueurs d'ondes visibles, nous allons ici commencer par clarifier le vocabulaire employé ainsi que les longueurs d'ondes utilisées. Tout d'abord, comme l'indique Combes, nous emploierons ici le terme spécifiquement français d'**hyperfréquences** de façon équivalent à celui de **micro-ondes** (Combes 1996b, vol. 1, chap. 1.2). Pour situer la microscopie micro-ondes, nous pouvons nous référer aux définitions suivantes : celles de Combes et Pozar qui situent les micro-ondes entre 300 MHz et 300 GHz (Combes 1996b, vol. 1, chap. 1; Pozar 2011, chap. 1), cette bande de fréquences faisant elle-même partie du gigantesque domaine des radiofréquences (RF) comprenant les fréquences allant de 300 GHz au Hz, voire même en dessous d'après l'Union Internationale des Télécommunications (International Telecommunication Union 2022).

Concernant plus spécifiquement la technique de microscopie micro-ondes employée lors de ces travaux, les fréquences utilisées sont comprises entre 1 GHz et 20 GHz et les dimensions des longueurs d'ondes associées sont alors :

- **Décimétriques entre 1 GHz ($\lambda_0 = 3$ dm) et 3 GHz ($\lambda_0 = 1$ dm)**
- **Centimétriques entre 3GHz ($\lambda_0 = 10$ cm) et 20 GHz ($\lambda_0 = 1.5$ cm)**

Microscopie micro-ondes pour le contrôle non destructif des matériaux

La microscopie micro-ondes n'étant pas une technique très répandue, nous présenterons dans un premier temps son emploi dans le champ lointain. Son développement et son intérêt pour la caractérisation peuvent notamment être appréhendés à travers son récent développement pour le Contrôle Non Destructif des matériaux (CND), ou encore Examen/Essais Non Destructif(s) (END) (*Non Destructive Testing & Evaluation (NDT&E)*).

Historique

D'abord essentiellement restreinte aux applications aérospatiales et au contrôle de missiles entre 1948 et les années 70-80, la caractérisation micro-ondes visait principalement la détection de défauts dans les métaux (Botsco and McMaster 1986; Wang 2010, chap. I). Zoughi situe l'essor de ces techniques aux années 90 dont il attribue les principales raisons à l'accessibilité à la fois technique et financière des composants micro-ondes, ainsi qu'au déploiement de l'informatique qui a permis l'avènement de techniques de modélisation et de commande numériques pour le contrôle des mesures (Zoughi 2000, xi). Dès lors, bon nombre d'applications de contrôle ont vu le jour (mesure de permittivité, d'épaisseur ; détection de délamination, de corrosion (sous peinture), variations de contraintes ; détermination de phase ou d'orientation de fibres ; etc.) sur des matériaux bien plus diversifiés (céramiques, verres, polymères, textiles, composites, matériaux cimentaires, etc.) (Brinker et al. 2020; Wang 2010; Zoughi 2000, sec. I.2.2). C'est également dans cette décennie que l'on situe deux développements notoires du domaine :

- La naissance des techniques d'imagerie (Wang 2010, sec. I.1.2)
- L'implémentation de modèles numériques, notamment pour contribuer à la détermination de toute grandeur ou phénomène qui n'est pas une grandeur électrique (par exemple délamination, épaisseur, rouille, corrosion, porosité) (Bakhtiari et al. 1994; Bois, Benally, and Zoughi 1998; Gray et al. 1995; Qaddoumi, Shroyer, and Zoughi 1997; Qaddoumi, Zoughi, and Carriveau 1996)

Concernant les modèles numériques, la description théorique du phénomène d'une onde électromagnétique (o.e.m.) avec la matière se fait à l'aide des équations de Maxwell qui représentent le postulat de base de l'électromagnétisme.

Interaction onde-matière

A défaut d'établir un modèle, nous introduisons ici les principales équations décrivant le comportement d'une onde électromagnétique (o.e.m.) dans un milieu diélectrique avec pertes pour un matériau supposé linéaire, homogène, isotrope et non ferromagnétique^{29,30}. On note les vecteurs en gras.

On rappelle que dans le régime des micro-ondes la conductivité σ ne comporte pas de partie imaginaire puisque nous travaillons à des fréquences supérieures à 10^5 GHz.

A l'aide des équations de Maxwell en régime alternatif on cherche à résoudre l'équation de champ électrique dont la solution est de la forme

$$\mathbf{E}(\mathbf{z}, t) = \mathbf{E}_0 \exp\{j(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})\}$$

Avec

²⁹ Pour le développement mathématique on peut s'aider des références (Université du Maine 2022; Combes 1996a, vol. 2, chap. 5 et 6; Dressel and Grüner 2002, chap. 1 et 2) ; la dernière est très détaillée mais ne traite pas spécifiquement des diélectriques à pertes.

³⁰ Nous reviendrons sur ce dernier point plus tard.

Moyens et méthodes

- \mathbf{z} et t respectivement la position et le temps pour lesquels la réponse du solide est recherchée
- \mathbf{E}_0 le champ électrique incident
- \mathbf{k} le vecteur d'onde
- ω la pulsation ou fréquence angulaire (*angular frequency*) $\omega=2\pi f$ avec f la fréquence en Hertz

L'équation de champ est alors :

$$\Delta \mathbf{E} + \varepsilon \mu_0 \omega^2 \left(1 - \frac{j\sigma}{\varepsilon \omega}\right) \mathbf{E} = \mathbf{0}$$

Dans notre cas, on a

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_e$$

Avec

- $\varepsilon_0 = \frac{1}{36\pi \cdot 10^9} \text{ F.m}^{-1}$
- ε_e la permittivité équivalente³¹ permettant de prendre en compte les faibles pertes conductrices :

$$\varepsilon_e = \varepsilon_r - j \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$$

Il devient alors possible d'établir la relation de dispersion entre \mathbf{k} et ω (*dispersion relation*) :

$$\mathbf{k} = \frac{\omega}{c} [\varepsilon_e]^{1/2} = k_1 + jk_2$$

Avec

- c la vitesse de la lumière dans le vide ($c=2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Après déduction des composantes du vecteur d'onde, on obtient

$$k_1 = \frac{\omega \sqrt{\varepsilon_e} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\varepsilon^2 \omega^2}}}}{c\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{\omega \sqrt{\varepsilon_e} \sqrt{-1 + \sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\varepsilon^2 \omega^2}}}}{c\sqrt{2}}$$

Il devient alors possible de déterminer l'épaisseur de peau (δ) représentant la distance à laquelle l'onde s'atténue de e avec $e=2.718$:

$$\delta = \frac{1}{k_2}$$

On retiendra que plus la fréquence est basse, plus elle pénètre dans le matériau. Dans les métaux, la pénétration de l'onde est typiquement de l'ordre de la dizaine de microns. Nous

³¹ On trouve également dans la littérature $\varepsilon_{equi} = \varepsilon_r \varepsilon_0 - j \frac{\sigma}{\omega}$ de sorte qu'ici $\varepsilon_e = \frac{\varepsilon_{equi}}{\varepsilon_0}$

espérons, avec cette thèse sur une céramique, sonder le matériau un peu plus en profondeur : de l'ordre de la centaine de microns.

De plus, si on suppose que la direction de propagation se limite à la direction z , l'équation du champ électrique devient

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-k_2 z) \exp\{j(\omega t - k_1 z)\}$$

Le premier terme de cette expression décrit la forme de l'enveloppe qui rend compte de l'atténuation (*damping*) de l'onde avec la profondeur, alors que le second terme renvoie à la propagation d'une onde sinusoïdale non atténuée. La forme décrite par l'amplitude de ces deux ondes en fonction de la distance de propagation est représentée sur la Figure 30 ainsi que la fonction globale $\mathbf{E}(z, t)$ qui décrit bien une sinusoïde dont l'amplitude décroît avec la distance.

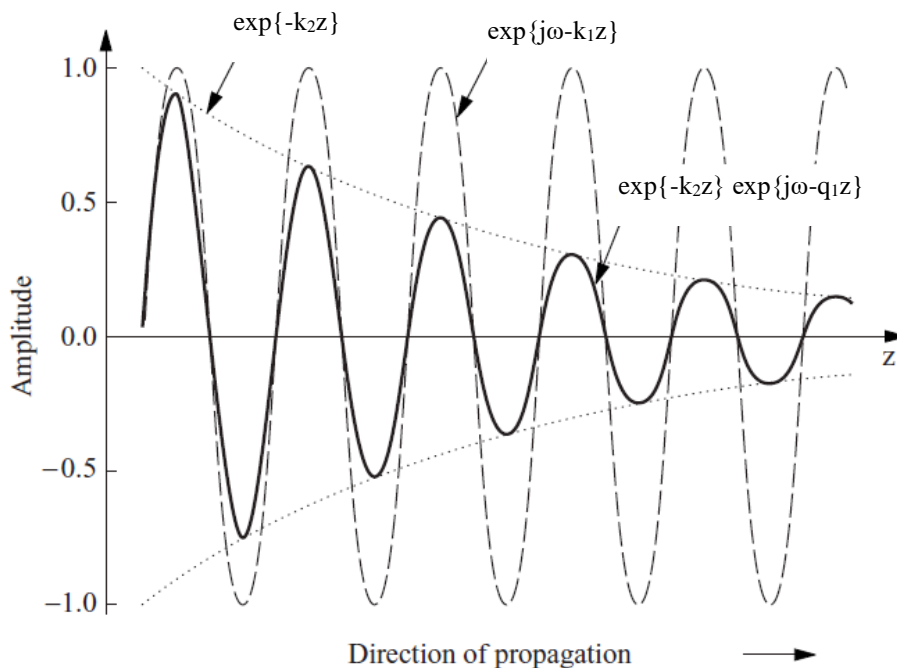


Figure 30 : Dépendance spatiale de l'amplitude d'une onde atténuée (trait plein), l'enveloppe est représentée en pointillées, et les tirets représentent l'onde non atténuée. Modifié et traduit par (F. Decroos) d'après (Dressel and Grüner, 2002, p. 25).

On vient donc de décrire le comportement du champ électrique dans un milieu à fort courant de déplacement avec pertes conductrices mais dont les pertes diélectriques sont négligées. Nous pouvons maintenant évoquer l'influence d'une contrainte mécanique au sein du matériau investigué sur la propagation de cette onde.

Lien entre la propagation du champ électrique et la contrainte

La règle de Matthiessen donne la formule de la résistivité totale (ρ_T) d'un matériau telle que (Kittel and Wiley 2019, sec. 6.5) :

$$\rho_T = \rho_{th} + \rho_{cristal}$$

Avec :

- ρ_{th} la résistivité induite par la température
- $\rho_{cristal}$ la résistivité induite par la périodicité du réseau et les défauts qu'elle contient

Or, dans notre cas, la température n'évolue pas lors des mesures et n'influence donc pas nos résultats. Ce terme sera donc considéré comme constant et ne sera donc pas pris en compte.

Le second terme peut en revanche être influencé par des défauts de nature chimique comme la présence d'impuretés (éléments chimiques étrangers présent en phase ou en défauts de substitution ou interstitiels), ou des défauts de nature physique comme des déformations de la structure cristalline (déformation élastique et dislocation notamment). Au cours de cette étude nous considérerons que nos matériaux sont homogènes et de même composition, ce qui nous permettra également de considérer le terme lié aux défauts de nature chimique comme également constant.

Il reste donc de la règle de Matthiessen le terme lié aux défauts de nature physique et en particulier celui liés aux déformations. Dans notre cas, les contraintes résiduelles, du fait des déformations associées, vont donc engendrer des variations de la résistivité du matériau.

La résistivité n'étant autre que l'inverse de la conductivité, les contraintes (résiduelles) vont donc bien influencer chacun des termes de la propagation du champ électrique évoqué dans la section précédente.

Il nous reste maintenant à comprendre quelles sont les grandeurs du champ électrique mesurées par un microscope micro-ondes.

Modélisation du microscope

Le premier élément fondamental pour le fonctionnement du dispositif est de disposer d'un signal micro-ondes bien connu et stable qu'il pourra être possible ensuite d'acheminer sans altération à proximité de l'échantillon. Le transport du train d'ondes (*wave train*) - ou paquet d'ondes (*wave packet*) - est ensuite généralement assuré par des guides d'ondes (*waveguides*) ou des câbles coaxiaux (*coaxial line*) en vue d'établir une ligne de transmission (*transmission line*) - ou circuit passif (*passive circuit*) (Combes 1996b, vol. 1, chap. 1.3; Dressel and Grüner 2002, chap. 9). L'enjeu principal réside alors dans le transport de ce train d'ondes qui ne doit pas subir de pertes par absorption ou réflexion à l'approche d'une nouvelle surface, ou encore être parasité.

Afin d'appréhender la propagation du signal sans avoir à résoudre pour chaque interface les équations de Maxwell, les microscopistes ont recours à un concept directement issu de l'ingénierie électrique : les équations des télégraphistes (*telegraphist equation* ou encore *telegrapher's equation(s)*) (Dressel and Grüner 2002, chap. 9). Cette approche est applicable pour toute structure assurant le rôle de guide d'onde, y compris en espace libre (*free space*). Le problème est alors rendu stationnaire et modélisé par un circuit électrique RLC où chaque interface peut être caractérisée par une impédance complexe (Z) qui rend compte du comportement d'une onde de fréquence donnée à l'endroit considéré du circuit électrique équivalent³².

³² Le chapitre 9 de Dressel et Grüner est dédié à la propagation et la diffusion d'une onde électromagnétique. A titre d'illustration, des exemples simples tels que la propagation d'ondes de basses fréquences dans un câble coaxial, ou la réflexion de longueur d'ondes visibles sur un miroir sont développés dans la référence précédente.

Dans le but d'introduire les grandeurs usuelles qui servent à appréhender les variations d'impédance mesurées par un microscope (micro-ondes ou visible), Dressel et Grüner se basent sur le circuit réduit³³ représenté en Figure 31 : la ligne de transmission comprend une résistance d'impédance Z_0 décrivant le comportement électrique de l'instrument, tandis que l'échantillon (*Device Under Test (DUT)* ; *Material Under Test (MUT)*) en bout de ligne est représenté par une impédance de charge Z_L . Nous considérons donc uniquement l'interface instrument-matériau. Les grandeurs usuelles pouvant être mesurées par le microscope sont alors, selon le montage :

- Le coefficient de réflexion complexe (Γ) décrivant le ratio entre le champ électrique réfléchi et le champ électrique incident :

$$\Gamma = |\Gamma|e^{i\phi_r} = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0}$$

- Le coefficient de transmission complexe (T) décrivant le ratio entre le champ électrique transmis et le champ électrique incident :

$$T = |T|e^{i\phi_t} = \frac{2Z_L}{Z_L + Z_0}$$

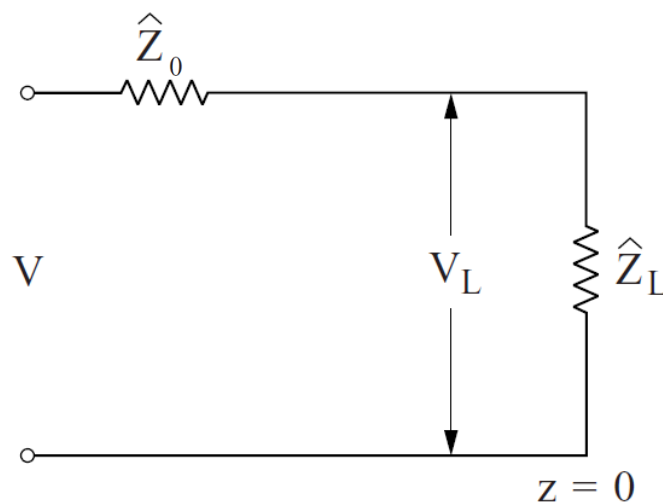


Figure 31: Représentation du circuit d'une ligne de transmission d'impédance caractéristique Z_0 terminée à la position $z = 0$ par une impédance de charge Z_L . V_L correspond à la différence de potentielle de l'impédance de charge. Traduit de (Dressel and Grüner, 2002, p. 231)

Comme c'est le cas en microscopie visible, les montages les plus courants sont en réflexion, mais il est tout à fait possible d'étudier un échantillon en transmission s'il est transparent pour la gamme de longueurs d'onde utilisées.

De plus, l'approche des télégraphistes met également en évidence le principe de microscopie puisqu'il s'agit d'analyser le signal réfléchi (ou transmis) par rapport au signal incident, de la même façon que dans le visible notre œil perçoit des variations de contraste entre les couleurs

³³ Le développement prend en effet plus de 15 pages à Dressel et Grüner, nous ne considérons ici que les résultats issus du circuit réduit (Dressel and Grüner 2002, 218–33).

en fonction des longueurs d'ondes réfléchies qui nous parviennent et celles absorbées par l'objet.

Par ailleurs, l'écriture des coefficients sous forme complexe nous permet de conclure que ces derniers représentent la mesure de l'amplitude du signal, amplitude qui, comme nous l'avons vu plus haut sera atténuée en fonction des variations de l'état du réseau cristallin.

Résolution spatiale

Lorsque l'on considère simplement l'interaction de l'onde micro-onde avec la surface d'un échantillon, sans autre dispositif spécifique, la résolution spatiale est de l'ordre de la longueur d'onde du signal utilisé. Ceci nous indique que cette technique seule ne peut pas nous permettre d'atteindre les objectifs de localisation visés en début de projet et justifie donc l'utilisation d'une pointe AFM pour passer en mode de champ proche (Shull 2002, sec. 9.5.4).

Si nous avons explicité le principe de fonctionnement de la microscopie micro-ondes, il n'en reste pas moins que cette thèse repose sur des mesures locales, *i.e.* de l'ordre du micromètre tout au plus. Toutefois, en opérant dans le champ lointain (*far field*), la résolution spatiale demeure de l'ordre de la longueur d'onde

Microscopie micro-ondes en champ proche

En effet, par la concentration des champs électrique et magnétique dans la sonde, la zone de champ proche (*near field*) permet une nette amélioration de la résolution et de la sensibilité de mesure. Les techniques opérant dans cette zone sont par ailleurs récentes : instrumentalement de Fornel situe l'essor du développement de ces techniques aux années 1980 (de Fornel 1999) ; tandis que théoriquement le champ proche pour les études micro-ondes demeure peu documenté (Rosner and Weide 2002; Kalinin and Gruverman 2007, chap. I.7).

Historique

Historiquement, les premiers résultats de mesures dans le champ proche utilisant des radiofréquences ont lieu à la toute fin des années 50 avec Frait (Frait 1959) et Soohoo (Soohoo 1962). La première démonstration du gain en résolution spatiale pour ce domaine a été faite par Ash et Nicholls dans les années 1970 pour un pouvoir de résolution atteignant $\lambda/60$ via le critère d'Abbe ; plusieurs décennies plus tard Tabib-Azar fait la démonstration d'une résolution atteignant $\lambda/750\ 000$ en utilisant le même critère (Ernst Abbe 1884; E. Abbe 1873; Ash and Nicholls 1972; Tabib-Azar, Su, et al. 1999). Aujourd'hui, ces résolutions ont encore été dépassées, et on atteint relativement facilement $\lambda/1\ 000\ 000$. Pour comparaison, le critère d'Abbe donne une résolution dans le champ lointain pour les micro-ondes d'environ $\lambda/2$.

Ces dernières décennies, l'engouement pour des mesures plus locales, ainsi que l'essor des nano-objets et des MEMS (MicroElectroMechanical Systems) ont donc ouvert un marché pour la caractérisation micro-ondes via le champ proche (Wang 2010, chap. 1).

On notera qu'il n'existe aucun ouvrage de référence pour le champ proche en micro-ondes.

En conclusion, la microscopie micro-ondes de champ proche est un domaine de recherche récent dont la quasi-totalité des avancées portent sur l'instrumentation.

Outre les jalons historiques, nous allons maintenant tâcher de rendre compte des principes physiques caractéristiques du champ proche.

Principe

Le champ proche se définit nécessairement par rapport à la source qui émet l'o.e.m.

Pour être dans la zone de champ proche, il faut que le rayon de sortie de la pointe ($D/2$) soit beaucoup plus petit que la longueur d'onde dans le vide (λ_0) du signal qu'il doit émettre et que le vecteur d'onde doit remplir la condition $|k_s|D \ll 1$ afin de permettre la diffraction de l'o.e.m. La diffraction donne naissance à un type d'ondes très particulier à proximité de l'antenne : les **ondes évanescentes**.

Ces ondes évanescentes restent néanmoins confinées aux alentours de leur source. La théorie des antennes définit le champ proche comme englobant les 3 zones de :

1. Champ réactif – ou zone de proximité - (*reactive near field*) depuis la source jusqu'à la distance $\lambda/2\pi$
2. Rayleigh allant de $\lambda/2\pi$ à $D^2/2\lambda$
3. Fresnel allant de $D^2/2\lambda$ à $2D^2/\lambda$ (Jackson 1998)

Le champ lointain - ou zone de Fraunhofer - se trouvant quant à lui au-delà de la distance $2D^2/\lambda$. Ces zones sont représentées sur la Figure 32. Ainsi, afin de pouvoir tirer profit du champ proche, la distance source-échantillon (d) doit être inférieure à $2D^2/\lambda_{\max}$ avec λ_{\max} la plus grande longueur d'onde du train d'ondes. De plus, **le diamètre de notre dipôle est si petit devant la longueur d'onde que nous n'émettons et ne captions que des ondes évanescentes**. On ajoutera également que la possibilité pour un dipôle d'absorber les ondes évanescentes qu'il génère, a été prouvée par Carniglia en 1972 (Carniglia, Mandel, and Drexhage 1972).

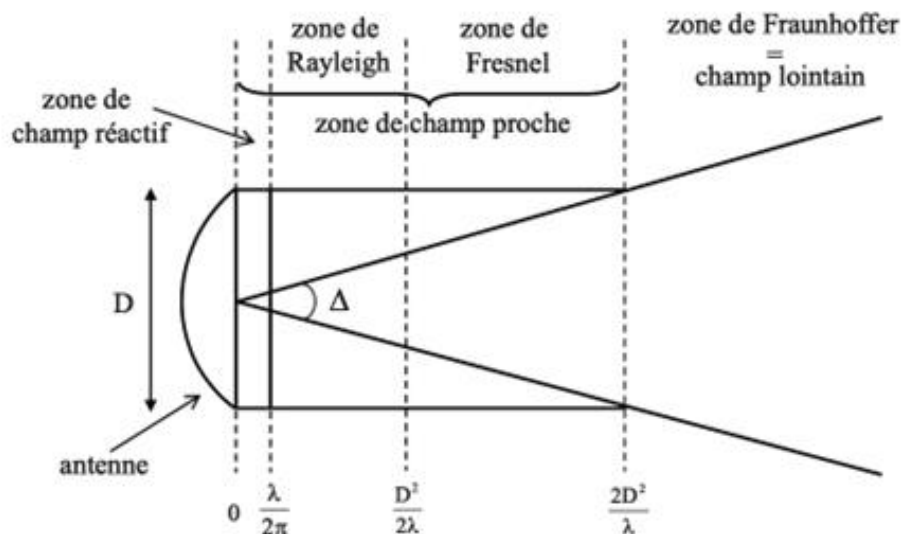


Figure 32 : Zone de rayonnement autour d'une antenne émettrice (Wang, 2010, p. 22).

Nous avons synthétisé les principales caractéristiques des zones de champs dans le Tableau 22. La description considère un angle d'incidence inchangé et le milieu, où baigne le dipôle, semi-infini.

Physiquement, les ondes évanescentes sont confinées aux alentours de la pointe où elles stockent l'énergie réactive (électrique comme magnétique). La présence de l'échantillon dans cette zone va induire une modification de ces champs électromagnétiques : **il se forme alors un nuage (*cloud*) électronique (ou magnétique) autour de la sonde, celui-ci est du même ordre de grandeur que le diamètre de cette dernière et pénètre dans l'échantillon analysé.**

C'est ce phénomène déterminé par la forme et la dimension de la pointe plutôt que par la fréquence de travail qui confère aux microscopies à sondes locales leur très haute résolution spatiale. Cette dernière est également tributaire des propriétés électromagnétiques du matériau (Steven Anlage, Talanov, and Schwartz 2006; Jackson 1998; Zoughi 2000, 239).

Tableau 22 : Caractéristiques des trois zones de champ d'une source baignant dans un milieu semi-infini pour un angle d'incidence constant (de Fornel 1999, 55; Shull 2002, chap. 9; Wang 2010, chap. 1).

		Champ réactif	Zones de Rayleigh et Fresnel	Champ lointain
1	Entendue depuis la source	$\lambda/2\pi$	$2D^2/\lambda$	Infini ³⁴
2	Expression de l'intensité	Constante	Décroissance exponentielle	Décroissance en $1/\lambda$
3	Types d'ondes caractéristiques	Evanescentes		Propagatives
5	Dépendance de la résolution spatiale	Diamètre du dipôle		Fréquence de travail

Outre la résolution spatiale, **le confinement du nuage électromagnétique sur une zone très réduite d'investigation confère en plus une haute sensibilité de mesure à l'instrument.**

Nous passons maintenant en revue l'état actuel de la théorie et des instruments reposant sur le champ proche.

Situation actuelle

Comme précédemment, nous proposons de mettre en relief les documents de référence dans le Tableau 23 selon les principales thématiques du domaine : les éléments d'ingénierie théoriques et instrumentaux relatifs au transport des micro-ondes, les revues de littérature dédiées à la microscopie micro-ondes de champ proche, la théorie actuellement disponible, les considérations instrumentales et les domaines d'application.

³⁴ En réalité aucun rayonnement ne se propage à l'infini, voir à cet effet les notions de cohérences spatiale et temporelle.

Tableau 23 : Synthèse des références par thématiques pour la microscopie micro-ondes de champ proche. Les ouvrages sont renseignés en gras.

	Thématiques	Références
1	Ingénierie micro-ondes, propagation des ondes	(Combes 1996a, vol. 2, chaps. 1; 2; Orfanidis 2016; Pozar 2011)
2	Revue de littérature	(S. Anlage et al. 2001; Rosner and Weide 2002; Shull 2002, chap. 9; Chu, Zheng, and Lai 2020; Zhong et al. 2020; Brinker et al. 2020)
3	Instrumentation	(S. Anlage et al. 2001; Rosner and Weide 2002; Kalinin and Gruverman 2007, chap. I.7; I.10)
4	Panorama des applications	(Tabib-Azar, Pathak, et al. 1999; Zoughi 2000; Kalinin and Gruverman 2007, chap. I.7 sect. 5 et 6)

Contrairement aux autres tableaux de référence établis dans ce manuscrit, celui-ci se veut particulièrement exhaustif, attestant du caractère nouveau de ces techniques d'analyse.

La perspective sur la littérature ainsi que les aspects techniques des microscopies micro-ondes de champ proche actuelles nous permettent maintenant d'aborder plus en détails la physique du champ proche. Nous retiendrons notamment de cette section que le champ proche se définit par rapport à une sonde locale dont l'extrémité, lors de l'interaction avec le matériau, est assimilé à un dipôle. **Dans notre cas nous utilisons une pointe AFM dont le diamètre est de l'ordre de 25 nm. Ceci nous impose une distance source- échantillon très faible, notre pointe sera donc mise en contact avec les surfaces lors des analyses SMM.**

Le principe de la microscopie micro-ondes puis la physique du champ proche ont ainsi conduit ainsi à converger vers une technique utilisant :

- Une gamme de longueurs d'onde comprises dans le vide entre 0.3 m et 1.5 cm
- Une sonde locale *apertureless* de type pointe AFM
- Le champ électrique de l'interaction avec le matériau

Afin de poursuivre cette dynamique, nous allons maintenant présenter notre instrument de mesure.

3. Instrument

Notre technique de mesure repose donc sur le couplage d'un microscope à force atomique (AFM) avec un analyseur de réseau vectoriel (VNA). L'AFM assure l'effet de sonde locale avec son levier-pointe et assure le contrôle pointe-échantillon. Sur le montage expérimental utilisé il s'agit du : modèle 5600LS AFM. C'est donc un instrument permettant d'enregistrer des données relatives à la topographies (friction et déflexion) de l'échantillon en mode balayage. S'ajoute à notre AFM, le couplage des micro-ondes, que nous avons décrites jusqu'ici, qui permet donc l'acquisition de données complémentaires. Le signal micro-ondes est amené par un câble coaxial jusqu'à la pointe de l'AFM comme le représente le schéma en Figure 29 en début de sous-partie Figure 20 avec des éléments relatifs au signal micro-ondes tels que le VNA et l'adaptateur d'impédance, et d'autres à l'instrumentation AFM tels que la pointe, et le système laser avec photodétecteur.

Signal micro-ondes

Analyseur de réseau vectoriel

L'analyseur de réseau vectoriel (*Vector Network Analyzer (VNA)*) joue deux rôles au sein du circuit (Pozar 2011, chap. 4) :

- La génération du signal micro-ondes alternatif sur **une gamme de fréquences**,
- La mesure de la phase et de l'amplitude du signal réfléchi ou transmis via le paramètre de diffusion S_{11} ou S_{21} (les indices caractérisent le passage de l'onde d'un milieu à un autre) qui est lié au coefficient de réflexion transmission complexe évoqué plus haut par la relation (Orfanidis 2016, chap. 14) :

$$|\Gamma| = 10^{S_{11}/20}$$

$$|T| = 10^{S_{21}/20}$$

Pour être tout à fait exact, le VNA mesure une désadaptation d'impédance complexe de l'échantillon par rapport au circuit du microscope. Les VNA ont en effet pour particularité de mesurer à la fois l'amplitude (dB) et la phase (degrés) du signal ; on rappelle que

$$\Gamma = |\Gamma|e^{i\phi_r} \text{ avec } Re\{\Gamma\} = |\Gamma| \cos\left(\phi \frac{\pi}{180}\right) \text{ et } Im\{\Gamma\} = |\Gamma| \sin\left(\phi \frac{\pi}{180}\right)$$

Dans ces travaux, nous avons utilisé deux VNA dont les caractéristiques sont listées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Synthèse des caractéristiques des VNA utilisés pendant la thèse.

Fournisseur	Agilent	Anritsu
Dénomination	PNA-L N5230A	Shockline MS46122B
Gamme de fréquences	300 kHz – 13.5 GHz	800 MHz - 20 GHz
Balayage fréquentiel (points)	30 000	30 000
Puissance max délivrable	mW	mW

Seul le VNA Agilent était disponible en début de thèse, par conséquent, la plupart des mesures ont été effectuées avec ce dernier.

Le signal est ensuite transporté du VNA vers l'adaptateur d'impédance situé juste avant la tête AFM par un câble coaxial relié à un premier port - les câbles coaxiaux permettant la propagation d'une gamme relativement large de micro-ondes (Pozar 2011, chap. 3).

Adaptateur d'impédance

L'adaptateur d'impédance a pour rôle d'éviter les réflexions aux changements d'interface sur la ligne, ce qui conduirait à perdre ou à moduler le signal. Il s'agit ici d'un câble (*shunt*) de 50 Ω . L'interface majoritairement concernée est bien entendu celle avec le matériau. (Orfanidis 2016, chap. 13; Pozar 2011, chap. 5).

Résonateur

Par la suite, l'o.e.m. arrive au niveau du résonateur à cavité micro-ondes collé sur la tête AFM qui est un système multirésonnant dont l'objectif est d'induire une série de résonances (Pozar

2011, chap. 6). Les résonnances augmentent la sensibilité de la mesure. Le signal passe ensuite dans la tête de l'AFM.

AFM

La partie AFM de l'instrument est représentée en Figure 33 via quelques éléments de base :

- La platine motorisée sur les axes XY (*XY Stage*)
- La tête de l'AFM (*scanner assembly*) motorisée sur l'axe vertical Z (*scanner Z stage*)
- La caméra qui sert à se positionner sur l'échantillon
- Le socle et l'arche en granite reliant tous ces composants et conférant une stabilité notable à l'instrument

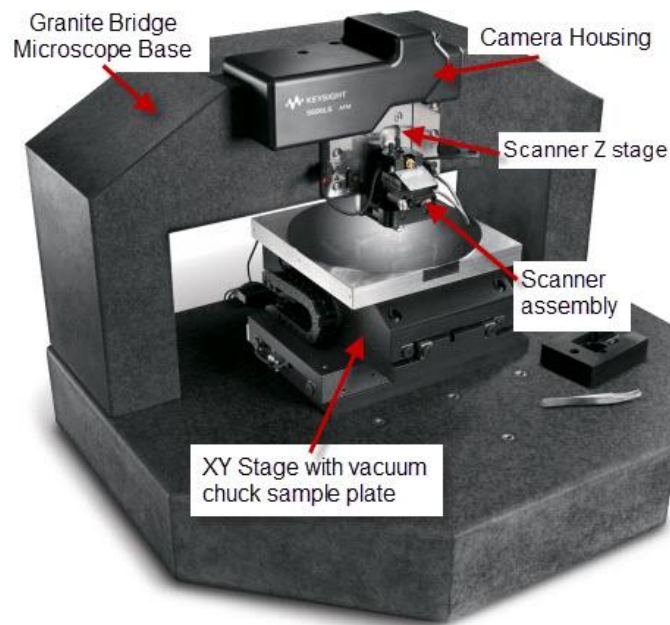


Figure 33 : Composants du Keysight 5600LS SPM traduit d'après (Keysight Technologies, 2014, pp. 2–2)

Si l'imagerie par balayage de la pointe sur une surface de $(80 \times 80) \mu\text{m}^2$ est tout à fait possible avec cet instrument, **nos mesures ont toujours été acquises en « point par point » à partir du déplacement de la platine motorisée** et ce, dans le but de s'intéresser à des surfaces plus grandes ou/et de s'affranchir d'état de surface dont la rugosité est à peu près équivalent au débattement du tube piézoélectrique supportant le levier ($7 \mu\text{m}$). Dans cette configuration, notre instrumentation permet, entre autres, un pas de mesure minimal de $5 \mu\text{m}$ entre chaque point.

Pointe AFM

La pointe AFM est un élément central de l'instrument puisqu'elle joue à la fois le rôle d'antenne et de récepteur, elle opère dans le champ proche (Orfanidis 2016, chap. 16–25).

Dans nos travaux nous avons principalement utilisé une pointe SCM-PIC-V2 commercialisée par Bruker dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Caractéristiques des pointes SCM-PIT-V2 utilisées pendant la thèse.

Caractéristique	Valeur
Matériau	Silicium dopé à l'antimoine

Revêtement du levier	Platine Iridium
Diamètre (nm)	25
Géométrie	Rectangulaire
Longueur nominale (μm)	225 ± 10
Largeur nominale (μm)	35 ± 2

Le choix de la pointe repose sur les travaux de thèse de Pauline Vitry dont l'un des aboutissements est l'estimation de niveaux de contraintes résiduelles sur des métaux (Vitry 2016, chap. 4.3). Nos travaux en prennent la suite.

Nous avons également utilisé un autre type de pointe : la Rocky Mountain Nanotechnology (RMN-25PT400B), également commercialisée par Bruker et dont les caractéristiques sont listées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Caractéristiques des pointes SCM-PIT-V2 utilisées pendant la thèse.

Caractéristique	Valeur
Matériau	Platine
Diamètre (nm)	20
Géométrie	Rectangulaire
Longueur nominale (μm)	400 ± 50
Largeur nominale (μm)	100 ± 10

Porte-échantillon

Pour les mesures effectuées en réflexion, l'échantillon est simplement posé sur la platine de déplacement métallique visible en Figure 33 plus haut. Le signal mesuré est alors noté S_{11} , partant du port 1 pour revenir au port 1.

Pour les mesures en transmission le dispositif utilisé est celui de la Figure 34 : l'échantillon se place entre deux connecteurs, un premier connecteur fixe (à gauche) relié au câble coaxial issu du premier port (par exemple port 1) et un second connecteur mobile (à droite) vient se serrer contre l'échantillon. Le second connecteur est relié au second port (par exemple port 2) du VNA



Figure 34 : Porte échantillon pour les mesures en transmission. La flèche indique l'emplacement de l'échantillon (F. Decroos).

et le signal mesuré est alors S_{12} . Ce montage ne comporte donc pas de pointe AFM et les mesures se font en champ lointain.

Procédure de calibration

Afin d'assurer que le signal résonant soit stable, reproductible et exempt d'artefacts, chaque série de mesures est précédée d'une procédure de calibration qui vise notamment à corriger la dérive des composants du VNA (Anritsu 2012). Celle-ci est réalisée juste avant la pointe avec une clé de calibration permettant l'étalonnage sur des normes connues parfaites.

Après calibration l'amplitude du signal présente donc une série de 13 résonances pour le VNA Agilent, ou 18 pour le VNA Anritsu aux environs des fréquences 0.9 ; 1.8 ; 2.7 ; 3.6 ; 4.5 ; 5.5 ; 6.5 ; 7.4 ; 8.4 ; 9.3 ; 10.4 ; 11.6 ; 12.5 ; 13.6 ; 14.4 ; 15.2 ; 16.1 GHz comme l'illustre la Figure 35.

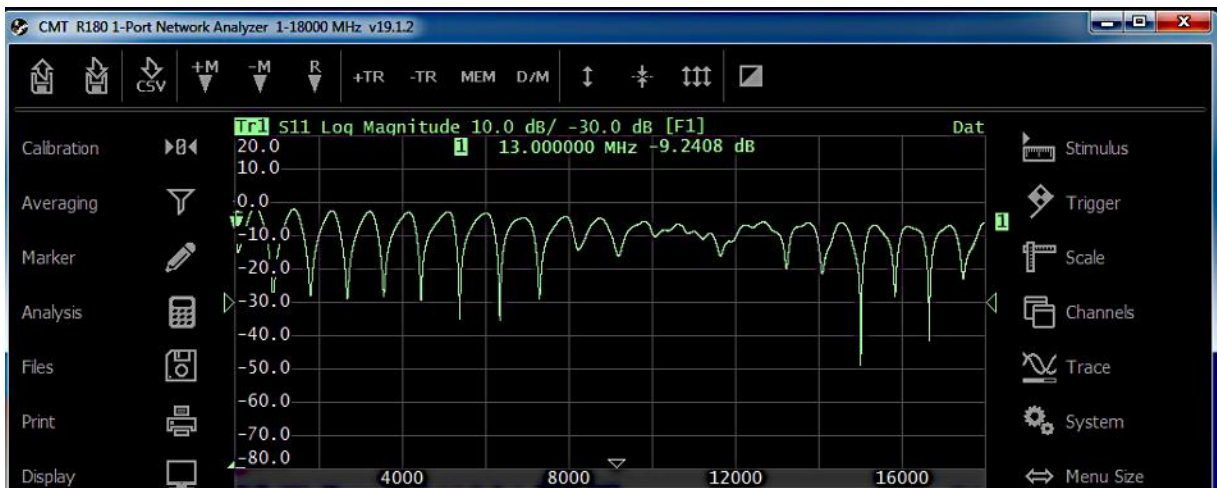


Figure 35 : Courbe de balayage typique où l'on peut voir une série de résonances nettes issue du résonateur (E. Bourillot).

Par la suite, l'analyse micro-ondes en un point de l'échantillon se base sur la comparaison entre le signal généré par la pointe au contact de l'échantillon et le signal obtenu en l'absence de l'échantillon, c'est-à-dire dans l'air. Ainsi, toute modification de l'impédance de l'échantillon déplace les résonances, la forme du pic ou/et son amplitude tel que le représente la Figure 36.

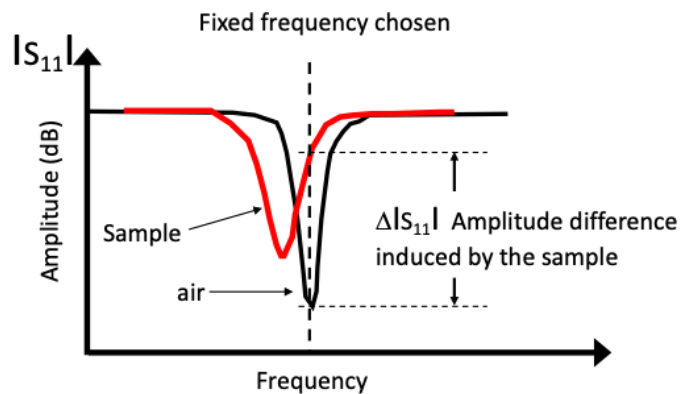


Figure 36 : Schématisation de la variation induite sur une fréquence de résonance (E. Bourillot).

Dans le cadre de nos études qui s'intéresse aux champs de contraintes résiduelles, nous exploiterons comme lors des travaux de thèse précédents les variations en amplitude du signal (Vitry 2016, chap. 4.3).

Eléments informatiques

Les logiciels utilisés en fonction du VNA utilisé sont listés dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Logiciel(s) utilisé(s) en fonction de la configuration AFM + VNA.

	Contrôle AFM	Acquisition des données
VNA Agilent	Picoview	
VNA Anritsu	Picoview	CMT

Les logiciels d'acquisition des données ne fournissent que les courbes de balayage telles que celle représentée en Figure 35. Il a donc été nécessaire de mettre au point des programmes de **traitement des données plus élaborés**.

4. Traitement des données

Avant toute chose, nous souhaitons préciser que le changement de VNA pendant la thèse a impliqué une réécriture du premier code du fait :

- Du changement dans le format de fichier des données
- De l'absence des coordonnées de mesures avec le VNA Anritsu (le plus récent a plus large bande)
- Du changement de format des données ainsi que dans l'organisation du fichier

Les codes ont été réalisés avec Matlab 2018a et Matlab 2020a.

Signal de référence

Dans un premier temps il s'agit de traiter le signal pris dans l'air. Pour chaque pic de fréquence nous avons donc extrait :

1. L'amplitude minimale (position en ordonnées)
2. La fréquence correspondante à cette amplitude minimale (position en abscisse)

La **détermination de la position des extremums sur la courbe se fait via la fonction de prominence** (cf. MathWorks 2022). Un contrôle graphique des valeurs extraites a été implémenté : l'exécutable affiche le signal du s_0 avec des marqueurs particuliers aux points identifiés par la fonction de prominence tel que l'illustre la Figure 37. Afin de permettre l'ajustement du paramètre de prominence en cours d'utilisation du programme, le contrôle graphique, le changement du paramètre et le recalcul de la fonction ont été implémentés dans une boucle.

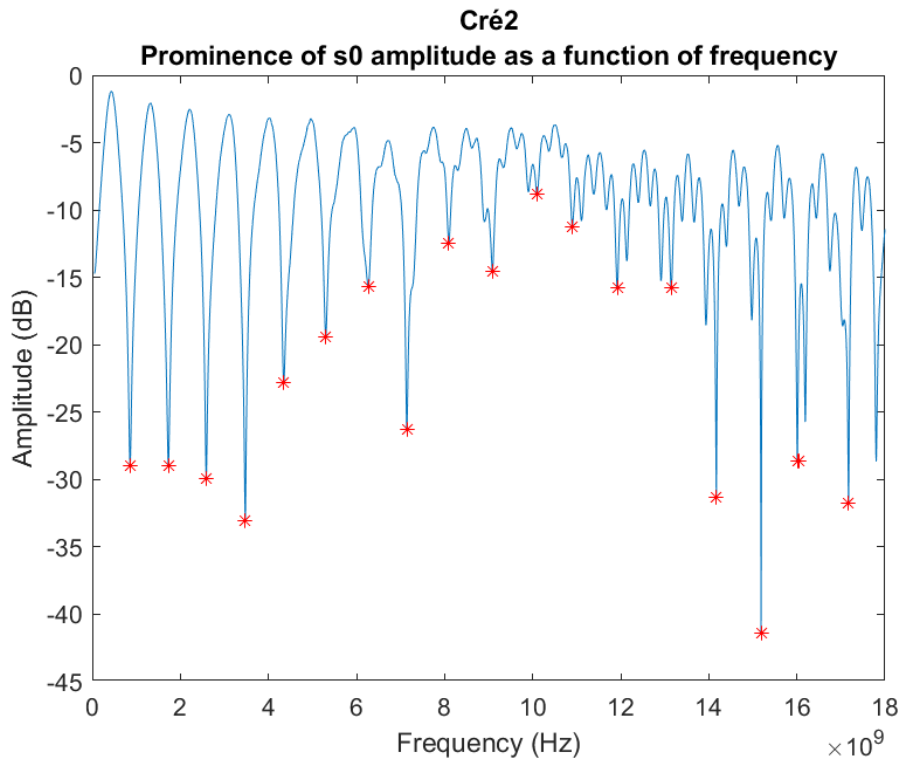


Figure 37: Exemple de graphique de contrôle de la prominence (F. Decroos, 2020).

La première valeur extraite représente l'amplitude du signal de l'instrument, alors que la seconde constitue un repère en fréquence et en profondeur sondée dans l'échantillon.

Extraction des données matériaux

Comme illustré sur la Figure 36 plus haut, on isole la valeur d'une fréquence de résonance pour soustraire son amplitude à celle du signal du matériau. On effectue cette opération sur toutes les fréquences de résonance.

5. Protocoles de mesure

Les protocoles étant très différents d'un chapitre de résultats à l'autre, ceux-ci seront présentés ultérieurement. Nous ne mentionnerons donc ici que les paramètres d'acquisition du signal micro-ondes qui ont été communs à toutes les mesures.

Paramètres du signal micro-ondes

Les réglages pour chaque VNA sont synthétisés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Synthèses des paramètres d'acquisition du signal micro-ondes pour la microscopie micro-ondes.

Paramètre	PNA-L Agilent	Anritsu
Gamme de fréquences (GHz)	0.500 -12.999	0.001 – 18.000
Balayage fréquentiel (nb points)	30 000	30 000

Etant donné la profondeur de pénétration plus aisée des hyperfréquences dans les céramiques, l'idée est de profiter de cette caractéristique pour **sonder le revêtement projeté sur la plus grande partie de son épaisseur**. La valeur du balayage en fréquence a toujours été fixée au maximum.

Stratégie d'acquisition des données

Nous détaillerons ces éléments lors de l'exploitation des résultats aux chapitres IV p. 171 et V p. 209.)

6. Conclusion sur la microscopie micro-ondes de champ proche

La microscopie micro-ondes de champ proche rassemble une famille de techniques de caractérisation non-destructive très récentes, qui sont, de ce fait, peu connues. Si l'instrumentation connaît actuellement un essor considérable, comme en témoignent les différentes études recensées dans les revues de littérature de ces vingt dernières années, la compréhension du champ proche se limite toujours aux seuls travaux qui se réfèrent au domaine visible.

Par ailleurs, l'instrument utilisé pour cette thèse possède des caractéristiques qui s'apparentent à la fois :

- A l'instrumentation AFM qui permet une haute résolution spatiale grâce à la pointe AFM qui opère dans le champ proche
- Aux micro-ondes pour lesquelles on dispose de résonances sur une large bande

Tout au long de notre étude nous allons donc suivre les variations en amplitude du signal micro-ondes aux différentes fréquences de résonance afin de pouvoir remonter à la contrainte résiduelle. Il faut cependant noter que chaque fréquence de résonance sélectionnée correspond à une profondeur d'investigation différente d'après les lois de propagation évoquées juste avant.

3. Conclusion sur les méthodes micrométriques

Les travaux qui sont l'objet de cette thèse reposent sur la comparaison entre des champs de contraintes obtenues par spectrométrie Raman et par microscopie micro-ondes de champ proche.

Tandis que la section consacrée à la première méthode a permis de mettre l'accent sur le soin à porter aux protocoles de mesure et de traitement des données, celle dédiée à la seconde méthode

Moyens et méthodes

a eu pour but principal d'expliquer les principes de cette technique qui est encore largement en cours en développement. Dans le cadre de la présente thèse, cette disparité dans l'état d'avancement des deux méthodes se trouve accentué par le fait que l'instrument de microscopie micro-ondes n'a encore jamais été utilisé sur des matériaux céramiques.

VI. Conclusion du chapitre

Après avoir brièvement présenté le matériau d'étude, nous avons passé en revue les différentes techniques qui seront utilisées pour l'estimation de contraintes résiduelles dans nos échantillons : d'abord les méthodes qui investiguent des volumes d'ordre macrométrique telles que la méthode du trou incrémental et la méthode des $\sin^2(\Psi)$ par diffraction des rayons X. Ces deux méthodes quantitatives et bien connues nous serviront d'ailleurs de méthodes de références. Ces méthodes, dont les principes avaient déjà été détaillés dans le chapitre I, ont ici été explicitées en termes de protocoles, de traitement de données et d'incertitude afin de pouvoir critiquer au mieux les résultats et estimer la contribution de nos travaux par rapport à la problématique de recherche. Ces éléments sont également valables pour les techniques de mesures qui ont été détaillées par la suite : la micro-spectrométrie Raman et la microscopie micro-ondes de champ proche. Cette dernière technique étant encore en développement au sein du laboratoire ICB, les principes physiques de l'interaction des micro-ondes avec la matière, ainsi que celui du champ proche ont été expliqués, tout comme le lien que nous faisons entre la mesure et la contrainte.

La suite et cœur des travaux se propose donc d'estimer les contraintes résiduelles au sein d'un revêtement de Cr_2O_3 élaboré par projection thermique. En effet nous venons de voir que le Cr_2O_3 trigonal possède un spectre Raman facile à exploiter et qui est relativement bien connu de la littérature : on dispose notamment du coefficient de piezospectroscopie du mode A_{1g} . Concernant le SMM, du fait des propriétés de la céramique nous espérons sonder la matière à différentes profondeurs dans un dépôt projeté afin d'avoir accès au gradient de contraintes. Si les échelles de résolution spatiale diffèrent entre les deux techniques d'analyse, nous envisageons de réaliser le changement d'échelle via la statistique d'acquisition des données.

Chapitre III

Les revêtements projetés de céramiques

I. Table des matières

I.	Table des matières	115
II.	Introduction.....	119
III.	Généralités sur la projection thermique.....	120
IV.	Procédé de projection utilisé : l'APS.....	122
1.	Bref état de l'art.....	122
2.	Spécificités du procédé APS	123
1.	Génération du plasma	123
2.	Introduction à la thermodynamique du plasma	124
3.	Spécificités des dépôts APS	125
1.	Echelle des temps caractéristiques de la construction d'un dépôt.....	125
2.	Etapas de formation d'un dépôt.....	126
3.	Principaux enjeux techniques	127
4.	Structure des dépôts.....	128
4.	Génération des contraintes en APS	128
1.	Contraintes de trempe.....	129
2.	Contrainte thermique différentielle	131
3.	Contraintes dues à un gradient thermique	133
4.	Autres contraintes.....	134
5.	Phénomènes de relaxation des contraintes	134
5.	Conclusion sur le procédé de projection.....	136
V.	Échantillons projetés réalisés.....	137
1.	Spécificités de la chromine mise en forme par APS	137
2.	Projection plasma du Cr ₂ O ₃ trigonal	137
3.	Description du lot d'échantillon	138
4.	Paramètres principaux	139
1.	Gaz plasmagène.....	139
2.	Distance de projection	139
3.	Matériau d'apport	139
5.	Choix et réglages des paramètres influant sur le champ de contraintes résiduelles	141
1.	Température du substrat	142
2.	Cinématique de projection.....	142
6.	Caractérisation générale des dépôts.....	143
7.	Etat de surface des revêtements.....	143
8.	Céramographie MEB.....	145

Les revêtements projetés de céramiques

9.	Quantification du réseau de vide	146
10.	Caractérisation microstructurale par Diffraction des rayons X	147
1.	Analyse Rietveld	147
2.	Paramètres de maille	148
3.	Méthode de Williamson-Hall-Langford	148
4.	Conclusion sur la caractérisation par DRX	149
VI.	Conclusion du chapitre	150

II. Introduction

Comme explicité précédemment, l'objectif de ce travail est de pouvoir disposer de méthodes locales, non destructives pour l'évaluation des contraintes résiduelles dans des revêtements obtenus par projection thermique, activité principale et historique de l'équipe de recherche ICB-PMDM-LERMPS. La combinaison des deux techniques retenues, à savoir la spectroscopie Raman et la microscopie SMM, vise à permettre une estimation en surface mais également en profondeur de ces contraintes. Mais avant de réaliser ces mesures, il est nécessaire de mieux connaître les revêtements qui seront donc l'objet de cette étude. Les informations regroupées dans ce chapitre pourront ainsi éclairer les résultats obtenus par la suite.

Dans un premier temps, nous présenterons donc la projection thermique en général, ce qui nous permettra de justifier le choix du procédé choisi. Dans un deuxième temps, nous partirons d'un bref état de l'art sur la projection plasma des matériaux céramiques pour évoquer les spécificités instrumentales du procédé ainsi que les principaux enjeux techniques, mais aussi et surtout l'état microstructural des dépôts réalisés. Nous aborderons ensuite spécifiquement la problématique du champ de contraintes au sein des systèmes bimatériaux substrat-revêtement : l'amplitude, les gradients, les mécanismes de génération et de relaxation. Après avoir évoqué les spécificités de projection de l'oxyde de chrome (III) trigonal, la dernière partie explicitera les paramètres de projection choisis pour la réalisation des échantillons ainsi que la caractérisation générale des dépôts.

III. Généralités sur la projection thermique

Les procédés de projection thermique constituent un ensemble de procédés de revêtement assignés aux « traitements de surface par voie sèche » comme le montre la Figure 38.

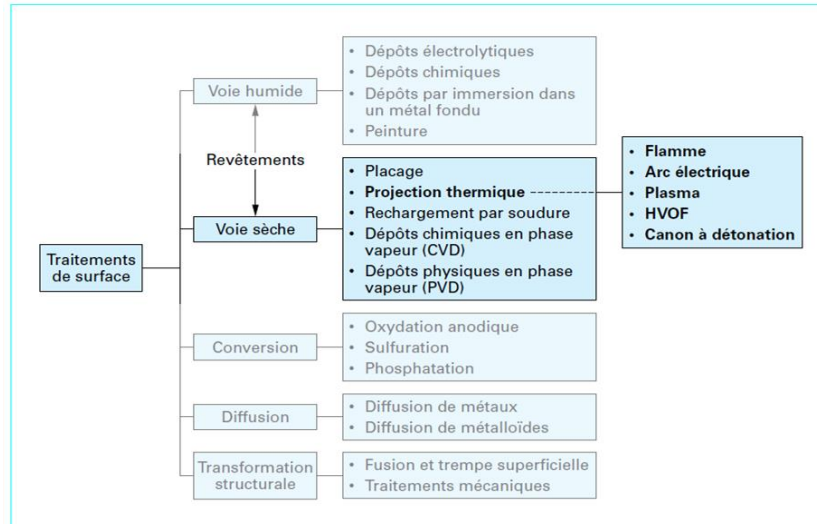


Figure 38 : Place de la projection thermique dans les traitements de surface (Proner, 1999).

Concernant ces travaux de thèse, nous pouvons partir de la définition globale et concise de cette famille de procédés issue de Techniques de l'Ingénieur (Proner 1999) :

« La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés grâce auxquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie.

La surface de base ne subit ainsi aucune fusion.

L'adhérence du dépôt est mécanique. »

Concernant l'adhérence du dépôt, l'accroche principalement mécanique du revêtement sur le substrat est amélioré par **sablage** : la rugosité ainsi augmentée favorise alors l'ancrage des particules projetées dans les irrégularités de la surface. Puisque les particules projetées ne réagissent généralement pas avec le substrat, l'adhésion du dépôt est principalement mécanique ; la surface à recouvrir doit donc être propre, dégraissée et présenter une rugosité de l'ordre de la dizaine de microns.

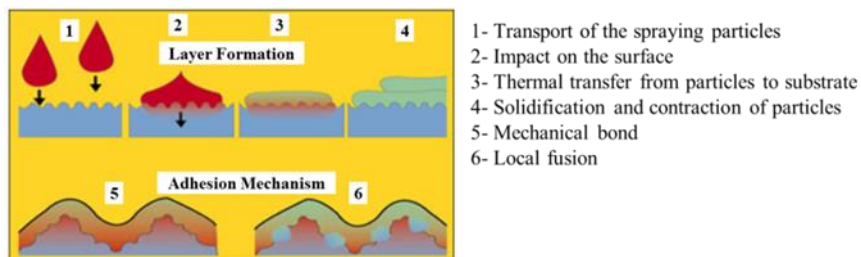


Figure 39 : Principe de formation d'un revêtement projeté (Advanced Coating, 2017).

Dans un deuxième temps, la définition met également l'accent sur les phénomènes thermiques et cinétiques tels que : « *source de chaleur* » et « *projeté sur la surface à revêtir* »,

Ces phénomènes de montée en température et d'accélération se produisant pendant la projection confèrent quant à eux des propriétés inédites aux particules (Ang et al. 2013) , telles que les possibilités pour celles-ci de :

- Se déformer plastiquement, ou se refroidir rapidement, au moment de l'impact
- Adhérer à la surface
- Se recouvrir entre elles et se lier les unes aux autres afin d'améliorer la cohésion du dépôt final

Ces mécanismes de la formation du revêtement et de l'interaction entre les particules et leur substrat sont illustrés sur la Figure 39 qui représente les 6 étapes successives i) du transport de la particule vers le substrat, ii) de son impact sur la surface du substrat, iii) des échanges thermiques particule-substrat, iv) de la solidification lors du refroidissement, v) de l'accroche mécanique du revêtement global, vi) de potentiel phénomènes de fusion très localisés entre le revêtement et le substrat.

Un revêtement projeté résulte donc d'un mécanisme complexe impliquant à la fois les **caractéristiques de la particule** elle-même (telles que sa vitesse, sa composition chimique, sa température, ou encore son degré de fusion) **et celles propres à son substrat** (telles que nature, rugosité, ou température) (Proner 1999).

La torche réalise généralement plusieurs passages, appelés « passes », afin d'obtenir les propriétés et l'épaisseur finales du dépôt désiré. Celui-ci consiste alors en un **empilement successif de gouttelettes du matériau fondu - ou dans un état plastique - d'une épaisseur comprise entre la centaine de micromètres et quelques millimètres**. C'est pourquoi, le revêtement se caractérise par sa structure dite « lamellaire », une « lamelle » étant constituée de plusieurs « splats » ou « éclaboussures » en français. Ainsi, sont impliqués dans la réalisation du dépôt les phénomènes d'écrasement et de solidification rapide des particules, eux-mêmes couplés avec le balayage de la surface à traiter. Toutefois, d'autres phénomènes comme celui de la réaction chimique entre les particules et les gaz environnants, ou encore les transferts de chaleurs entre les particules projetés et la couche de matière qui les accueille (substrat ou matière précédemment déposée), vont quant à eux jouer un rôle sur les propriétés finales du revêtement.

Parmi la famille de procédés que constitue la projection thermique, **le choix pour ces travaux s'est porté sur la Projection Plasma Atmosphérique (*Atmospheric Plasma Spray (APS)*)** mise au point dans les années 50 qui figure parmi les procédés impliquant l'utilisation d'un plasma initié par décharge électrique.

IV. Procédé de projection utilisé : l'APS

1. Bref état de l'art

La projection plasma atmosphérique est le procédé le plus utilisé parmi tous ceux impliquant l'utilisation d'un plasma : c'est un procédé standard réputé très économique pour les matériaux à haut point de fusion (Kiilakoski 2020, 34). Ce procédé sur lequel on a aujourd'hui beaucoup de recul est donc particulièrement approprié pour l'élaboration de revêtements céramiques. L'état de l'art des thèses européennes soutenues depuis la fin des années 1990 synthétisé dans le Tableau 29 relate bien de l'évolution des connaissances sur la projection plasma :

- La ligne 1 met en évidence les améliorations technologiques plus ou moins explorées et/ou disponibles du procédé originel
- Les lignes 2 à 4 font ressortir l'étendue des connaissances autour des dépôts en général. Si la catégorie adressant la caractérisation et la performance des dépôts possède de loin le nombre de thèses le plus conséquent de tout le tableau, les lignes 2 et 4 rendent compte de situations très spécifiques auxquelles l'APS a été appliquée
- Les lignes 5 et 6 mettent en avant les connaissances accumulées sur l'environnement de projection, ainsi que d'éventuels systèmes d'optimisation développés autour du procédé lui-même
- Enfin, les références suivies d'un astérisque marquent les thèses encadrées par l'équipe ICB-PMDM-LERMPS.

Les revêtements projetés de céramiques

Tableau 29 : Etat de l'art des thèses européennes abordant la projection plasma de matériaux céramiques. La ligne 3bis permet d'extraire les références se focalisant particulièrement sur les contraintes résiduelles de la ligne 3 plus généraliste. Les thèses soutenues au sein de l'équipe ICB-PMDM-LERMPS sont marquées d'un astérisque. Les données sont issues du portail DART-Europe et de références personnelles (36 documents).

	Problématique traitée	Références
1	Nouvelles technologies de projection plasma (LPPS, VLPPS, R-VLPPS, SPS, etc.)	(N. Zhang 2010*; L. Zhu 2011*; Aubignat 2014*; Vautherin 2014*; Mavier 2017; Song 2018*; Zhao 2018*)
2	Conception spécifique	(Demnati 2011; Vert 2011)
3	Caractérisation et performance des dépôts	(Baradel 1999; Patru 2005; Debout 2007; Fataoui 2007; Noguès-Delbos 2007; Vert 2011; Qiao 2012*; Sarafoglou, Charicleia 2012; Bidron 2014; Espinosa 2016; Sokolowski 2016; Zhao 2018*; Clavijo Mejía 2019; Fan 2019*; Kiilakoski 2020; Vincent Lasseur 2020)
3 bis	Contraintes résiduelles	(Baradel 1999; Patru 2005; Fataoui 2007; Hadad 2010; Vincent Lasseur 2020)
4	Fonctionnalisation des dépôts	(Gardon Ramos 2013; Robotti 2016; Yi 2016*; Clavijo Mejía 2019)
5	Etudes des phénomènes intra-projection	(Monerie-Moulin 1993; Dussoubs 1998; Patru 2005; Noguès-Delbos 2007; Ettouil 2008; Goutier 2010; Sarret 2014; Y. Xu 2018; Vincent Lasseur 2020; Zhukovskii 2020)
6	Optimisation et robotisation des procédés	(Fang 2010*; Cai 2014*; Kromer 2016*)

Ainsi, le référencement de ces travaux atteste bien de l'état très avancé des connaissances et des nouvelles technologies développées pour la réalisation de dépôts céramiques par projection plasma atmosphérique.

Pour ces travaux, c'est donc le procédé de projection plasma par décharge électrique (APS) dans sa version originelle qui a été utilisé. Il convient donc maintenant d'aborder les caractéristiques techniques principales du procédé, notamment le rôle tenu par le plasma.

2. Spécificités du procédé APS

1. Génération du plasma

Le plasma, considéré comme le quatrième état de la matière, est obtenu à une température nécessairement supérieure à 3000°C lorsqu'il est à la pression atmosphérique. C'est un gaz ionisé constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons, l'ensemble étant électriquement neutre. Un plasma Ar/H₂ sera ainsi constitué des espèces : Ar, H, H⁺, Ar⁺, e⁻ (Proner, 1999). Pour une explication simple - néanmoins complète - des différents rôles du plasma et des possibles gaz plasmagènes dans le domaine de la projection thermique ainsi que des comparaisons des propriétés physiques, thermiques et chimiques de ces derniers, nous pouvons

citer le chapitre « Fundamentals of Combustion and Thermal Plasma » de Fauchais, Heberlein et Boulos (Pierre Fauchais, Heberlein, and Boulos 2013, chap. 3).

Alimentée par un courant continu (DC), ou encore une source radiofréquence (RF) la torche plasma amorce une décharge entre la cathode en forme de pointe, et l'anode – dont la forme annulaire lui permet de jouer le rôle de tuyère. La torche génère ainsi un arc électrique comme illustré sur la Figure 40. Celui-ci permet alors (P. Fauchais, Vardelle, and Dussoubs 2001; Proner 1999) :

- D'ioniser le mélange de gaz plasmagènes via le transfert partiel de l'énergie des électrons par des chocs élastiques et inélastiques aux molécules de gaz,
- De chauffer ce même mélange de gaz par effet Joule dans un intervalle de températures allant de de 3 000°K à 20 000°K (Davis 2004; Haussonne et al. 2005).

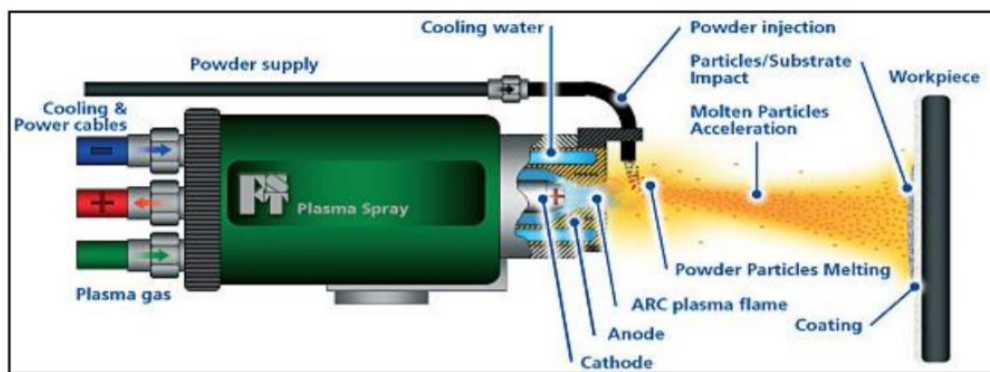


Figure 40 : Schéma de principe d'une torche plasma (Panchal and Amin, 2016).

Par la suite, le flux gazeux ainsi porté à très haute température se dilate avant d'être étranglé dans la tuyère-anode ; ceci engendre l'accélération et la formation du jet de plasma qui s'échappe de la buse à une vitesse de l'ordre de 2000 m.s^{-1} (Boch 2001, vol. Ili, sec. 5.8.2; P. Fauchais, Vardelle, and Dussoubs 2001; Proner 1999).

2. Introduction à la thermodynamique du plasma

Une torche plasma en fonctionnement se distingue par l'instabilité de son jet plasma, cette dernière elle-même causée par les fluctuations de l'arc électrique. Dans un premier temps, la présence de divers phénomènes thermiques, ainsi que celle de forces électromagnétiques et hydrodynamiques dans la chambre d'arc, engendrent inévitablement le déplacement ainsi que des variations de longueurs de l'arc électrique. Il en résulte une première instabilité du plasma, ce dernier variant alors en tension, en enthalpie et en vitesse. Dans un second temps, les variations d'enthalpies provoquant un gradient de température dans la torche, elles y génèrent alors une plus ou moins grande dissipation d'énergie à laquelle l'arc électrique tâchera de répondre en faisant varier son pied d'accroche sur l'anode. S'ensuit alors une variation de voltage selon le principe du minimum de Steenbeck (Pierre Fauchais, Heberlein, and Boulos 2013) : l'arc électrique ajuste sa position afin de minimiser les variations de voltage. La connaissance autour de l'arc électrique, à la fois de l'existence, mais aussi de l'interdépendance de tous ces divers phénomènes prend toute son importance dans le fait qu'elle **explique en partie le traitement thermique inhomogène des particules projetées et donc, in fine, de**

l'inhomogénéité des particules solidifiées et refroidies qui constituent un dépôt projeté. A cette instabilité de l'arc, on peut ajouter la **dynamique des gaz injectés** qui accentue aussi l'instabilité reconnue du plasma, notamment parce que les gaz sont injectés à une température nettement inférieure à celle du plasma qu'ils constitueront par la suite (Dussoubs 1998; A. Vardelle, Moreau, and Fauchais 2000).

Pour approfondir le sujet du plasma en projection thermique, nous pouvons citer les travaux d'Armelle VARDELLE et de Pierre-Léon FAUCHAIS (notamment les thèses en ligne 5 du Tableau 29), les ouvrages *Thermal Plasmas* (Boulos, Fauchais, and Pfender 1994) et *Thermal Spray Fundamentals* (Pierre Fauchais, Heberlein, and Boulos 2013) que ce dernier a co-écrits avec Maher Ian BOULOS, Joachim HEBERLEIN et Emil PFENDER.

Comme nous l'avons dit, en projection thermique, nombreuses sont les possibilités de matériaux, de technologies, de paramètres procédés et de phénomènes multi-physiques impliqués avant, pendant, mais également après l'impact des particules. D'ailleurs, ces phénomènes particulièrement complexes – notamment parce qu'ils influent potentiellement les uns sur les autres – rendent n'importe lequel des procédés de projection thermique difficiles à maîtriser (Boch 2001, vol. Ili, sec. 5.8.2). Parmi eux, **la projection plasma atmosphérique par décharge électrique** représente le procédé le mieux maîtrisé tout en étant particulièrement indiqué pour les céramiques ; pour toutes ces raisons, elle a été le procédé retenu dans le cadre de ces travaux sur les champs de contraintes résiduelles des dépôts projetés.

3. Spécificités des dépôts APS

1. Echelle des temps caractéristiques de la construction d'un dépôt

Devant la multitude de phénomènes qui interviennent – et se répètent - entre l'impact de la première particule et la fin de la réalisation du dépôt, il peut être plus clair d'avoir à l'esprit ce que l'on nomme **échelle des temps caractéristiques de la formation d'un dépôt** (*characteristic time constants of coating formation*) mise en évidence par Vardelle et al pour une torche plasma DC (A. Vardelle, Moreau, and Fauchais 2000). L'étude couple à la fois des résultats expérimentaux et des résultats obtenus par simulation numérique.

L'écrasement de la particule au moment de l'impact dure entre quelques microsecondes à quelques dizaines de microsecondes (respectivement pour des vitesses d'impact inférieures à 50 m/s puis supérieures à 400 m/s)³⁵, et sa solidification se termine au bout de 0.8-10 μ s après l'impact. De l'arrivée d'une seconde particule au-dessus de la première jusqu'à la fin du cycle de solidification de cette seconde particule il se passe ensuite un intervalle de 10-100 μ s. Au final, une couche complète de splats se forme en quelques millisecondes et l'épaisseur finale obtenue – pour un ensemble de paramètres relativement large – se situe entre 5 et 40 μ m (P.

³⁵ L'étude de l'étalement des particules incluant l'historique des découvertes, le calcul des nombres adimensionnels, et les polémiques actuelles, est particulièrement bien documentée dans la thèse de Lasseur (Vincent Lasseur 2020, sec. I.3.2).

Fauchais 2004). Les passes se succèdent ensuite jusqu'à obtenir l'épaisseur finale de revêtement désirée. Cette échelle des temps est représentée en Figure 41.

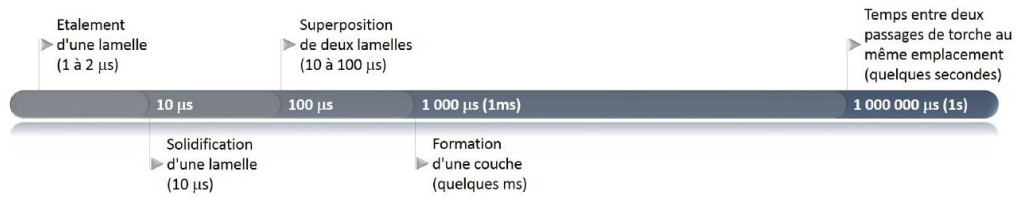


Figure 41 : Echelle des temps caractéristiques de la formation d'un dépôt éditée par (Lasseur, 2020, p. 46) d'après (Patru, 2005; Vardelle et al., 2000).

2. Etapes de formation d'un dépôt

Si nous n'étudions pas particulièrement l'étalement de particules dans ces travaux, nous pouvons tout de même mentionner qu'après cette étape, l'ordre de grandeur de **l'épaisseur d'une splat est de quelques micromètres**.

Lors de la solidification, la particule et le substrat se trouvent à des températures bien différentes, et le refroidissement du système global se fait alors par conduction. Toutefois, la qualité du contact particule-substrat n'étant jamais totale (environ 60% à 70% dans les meilleurs cas (P. Fauchais et al. 2004)) et généralement de moins bonne qualité au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre, un gradient de température va apparaître dans la splat, ce qui amènera alors une hétérogénéité de contraintes au sein de celle-ci. Dans les meilleurs cas où le contact particule-substrat atteint les 60%-70% de la surface totale de la splat, la vitesse de refroidissement est de l'ordre de 10^6 à 10^8 K.s⁻¹ après impact (Davis 2004; Haussonne et al. 2005, 16:350).

De plus, au fur et à mesure que le dépôt est réalisé - et donc que son épaisseur augmente - le flux thermique se rééquilibrant par conduction devient de plus en plus important et conduit à la présence d'un gradient thermique (Matejcek et al. 1999). La présence de tels gradients thermiques peut engendrer des cas extrêmes de délamination.

Concernant la formation d'une couche, nous pouvons (ré)introduire le vocabulaire spécifique de la cinématique en projection thermique :

- **Cordon** : ligne de dépôt réalisée lors d'un passage d'une extrémité à l'autre du substrat. Son épaisseur suit une distribution gaussienne fonction de la trajectoire des particules, et de l'élargissement et expansion du jet plasma.
- **Pas** : Distance entre deux cordons. Celui-ci détermine le taux de recouvrement entre chaque cordon.
- **Passé** : Réalisation d'une couche de dépôt sur l'ensemble de la surface du substrat. Une passe correspond donc à une succession de cordons qui se superposent partiellement.
- **Dépôt/Revêtement** : Réalisation d'une succession de passes sur le substrat jusqu'à atteindre l'épaisseur finale du dépôt.

L'ensemble de ces éléments est représenté sur la Figure 42.

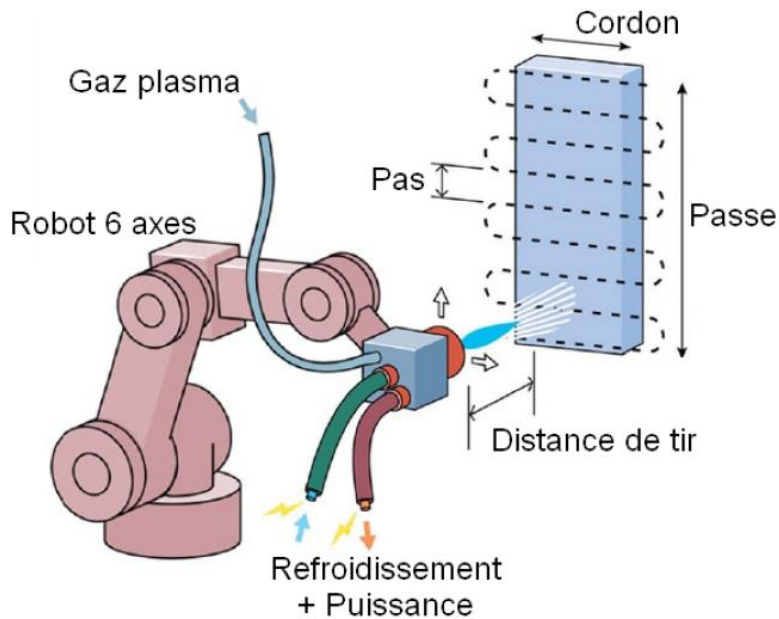


Figure 42 : Schéma descriptif de la cinématique d'une torche de (Lasseur, 2020, p. 53) d'après (Richards et al., 2015).

Outre les considérations géométriques, la réalisation d'un dépôt se définit également par une vitesse de déplacement relative entre la torche et le substrat. Ce paramètre influe notamment sur la hauteur de cordon déposé ainsi que l'échauffement du substrat.

3. Principaux enjeux techniques

Ce que l'on nomme histoire thermique (*thermal history*) des particules - c'est-à-dire toutes les étapes que la particule subit de sa fusion à sa re-solidification en passant par sa place dans l'empilement des diverses splats sur le substrat - joue un rôle déterminant dans les propriétés finales du revêtement, ces propriétés devenant difficilement modifiables par la suite (Lech Pawlowski 2008; Vuoristo 2014). L'histoire thermique constitue avec la trajectoire des particules dans le jet plasma et la température de surface du dépôt des paramètres primordiaux à contrôler (Boch 2001, lli:214; Haussonne et al. 2005, 16:349).

Parmi les propriétés des dépôts et caractéristiques de projection que les *thermal sprayers* jugent généralement préjudiciables on retrouve principalement : l'oxydation, la porosité, la faible adhésion des particules sur leur couche d'arrivée (topographie), les particules oxydées en vol infondues dans le revêtement, et la difficulté à porter le matériau d'apport à l'état de fusion (Pierre Fauchais, Heberlein, and Boulos 2013, chap. 2). D'autres problématiques peuvent toutefois être rencontrées tels que des défauts résiduels après sablage (surface contaminée ou écaillée), la délamination du revêtement, ou encore sa fissuration pendant le refroidissement (Ang and Berndt 2014; Vuoristo 2014).

Afin d'obtenir un revêtement projeté aux caractéristiques attendues il est nécessaire de contrôler au mieux l'histoire thermique des particules. Ceci passe par l'ajustement des nombreux paramètres procédés (qui peuvent concerner le plasma, le matériau précurseur (ici la poudre) ou le substrat (Gerdeman and Hecht 2012)). Dans notre étude, poudre et substrat demeureront inchangés entre les échantillons et nous ne nous intéresserons donc ici uniquement à ceux

permis par le procédé de projection lui-même. Nous nous intéresserons particulièrement aux paramètres liés à la température du substrat (temps de préchauffage et utilisation des refroidisseurs), ainsi que ceux liés au porte-échantillon.

4. Structure des dépôts

In fine, le fonctionnement du procédé par empilements successifs de splats soumises à de nombreux phénomènes thermocinétiques conduit les revêtements projetés à présenter une **microstructure caractéristique dite lamellaire empreinte de défauts** tels que : les défauts d'adhérence à l'interface, les porosités (ouvertes/fermées potentiellement jointives), des microfissures inter- ou intra-lamellaires, des microfissures parallèles ou perpendiculaires à la surface, ou encore des particules infondues. Une telle microstructure est schématisée en Figure 43. **Ainsi, la structure lamellaire est également caractérisée d'anisotrope (surtout lorsqu'on considère la direction de projection par rapport à celle du plan de la surface revêtue) et hétérogène.**

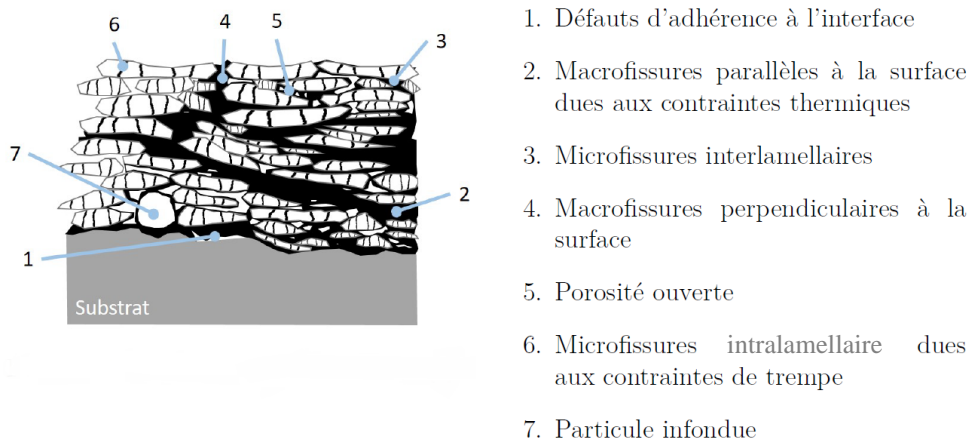


Figure 43 : Schéma de la microstructure d'un dépôt plasma (Proner, 1999) d'après (Kuroda, 1998).

Les revêtements de céramiques peuvent être très denses et avoisiner les quelques pourcents de porosité lorsque les paramètres sont optimisés. Un contact splat-substrat médiocre, ou encore un mauvais chevauchement entre les splats ou des phénomènes de fusion et d'étalement de particules non-optimisés (notamment via la température des particules et leur vitesse à l'impact) sont à l'origine de la présence de pores dans le dépôt (L. Pawlowski and Fauchais 1992). Porosités et fissures sont inévitables avec ce procédé et constituent un réseau de vides (*void network*).

Les principales particularités des dépôts projetés par plasma étant décrites, nous pouvons considérer les divers phénomènes de génération des contraintes résiduelles.

4. Génération des contraintes en APS

Les contraintes résiduelles dans les revêtements projetés sont principalement d'origine thermique avec les contraintes de trempe (*quenching*), et celles dues à l'écart entre les coefficients de dilatation du substrat (ou de la sous-couche) et du matériau projeté (*mismatch between Coefficients of Thermal Expansion (CTE) ; differential thermal contraction*). Nous

verrons que quelques autres phénomènes minoritaires peuvent avoir lieu également. Les différents types de contraintes seront abordés plus ou moins en détails en fonction de leur pertinence estimée par rapport aux résultats de nos travaux.

1. Contraintes de trempe

Les contraintes de trempes proviennent **du refroidissement non-uniforme et de la solidification rapide** de la splat au moment où celle-ci vient d'être déposée (*cf.* Echelle des temps caractéristiques de la construction d'un dépôt). Outre le transfert par conduction du flux de chaleur que nous avons déjà évoqué, lors de la solidification la splat va se contracter, alors que le matériau (substrat ou couche de dépôt précédente) va s'opposer à cet effort de contraction. De cette façon, la splat se retrouve soumise à un état de contraintes en traction. La génération des contraintes de trempe est schématisée en Figure 44 en 4 étapes : d'abord l'arrivée d'une particule sphérique sur le substrat, puis à l'impact la particule s'écrase et s'étale sur le substrat initiant alors un flux de chaleur vers ce dernier. La troisième étape représente le début du refroidissement et donc de la solidification avec la dissipation de la chaleur vers le substrat et la splat qui continue de s'écraser, la quatrième étape image le processus de solidification plus avancé où les bords de la splats se décollent et se rétractent vers l'intérieur tandis que l'énergie thermique continue de se dissiper dans le substrat.

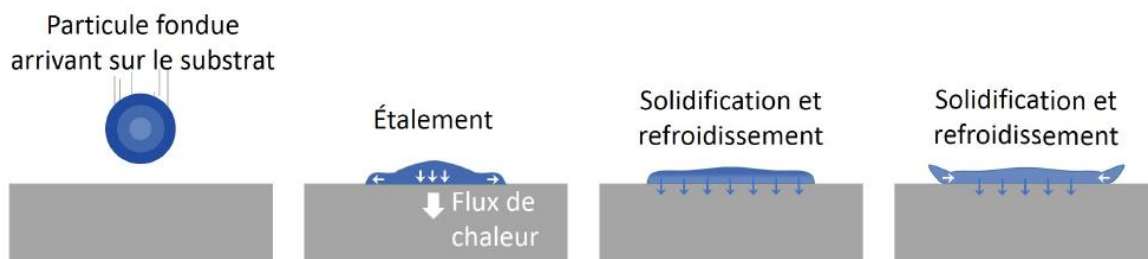


Figure 44 : Schématisation de la génération de contraintes de trempe modifiée par (Lasseur, 2020) d'après (Kuroda, 1998)

Par ailleurs, il est admis que la nature du substrat exerce une influence négligeable sur la contrainte de trempe du dépôt une fois que l'épaisseur de ce dernier dépasse les 10 μm . Au contraire, l'amplitude de ce type de contraintes dépend (S. Kuroda, Dendo, and Kitahara 1995) :

- De la température du substrat
- Du matériau projeté (comportement thermomécanique)
- De la cohésion globale du revêtement

Entre les causes que liste ainsi Kuroda et l'état final de contrainte des splats, il s'agit en fait lors des dépôts d'ajuster au mieux la vitesse de trempe, les forces de liaison interfaciales, la surface de contact et la géométrie des splats.

Puisque une splat ne dépasse généralement pas les quelques micromètres d'épaisseur (Hadad 2010, 38; Vincent Lasseur 2020, 46; Patru 2005, 36), on considère usuellement que c'est elle qui accommode les contraintes et non pas le substrat de dimensions bien plus importantes sur lequel elle est déposée. Il vient alors le calcul de la contrainte de trempe (σ_q) :

$$\sigma_q = \alpha_d \cdot \Delta T \cdot E_d$$

Avec :

- α_d : le coefficient de dilatation du matériau déposé [K^{-1}]
- ΔT : la différence entre la température de projection et la température ambiante
- E_d : Le module d'Young du matériau à l'état massif utilisé pour le dépôt

Si ce calcul théorique nous laisse envisager un taux de contraintes pouvant atteindre l'ordre du GPa, l'intervalle des contraintes de trempe estimées va généralement de quelques MPa à quelques centaines de MPa tout au plus. En effet certains **mécanismes de relaxation s'opèrent lors de la solidification d'une splat tels que les glissements interfaciaux ou la fissuration dans les céramiques** (Clyne and Gill 1996, sec. 3.1; Mutter et al. 2016; 2015). On en recense communément 5 que l'on peut décrire comme suit :

1. **Les effets de bords** : la contrainte de trempe diminue lorsqu'on est proche des extrémités de la splat, mais reste égale à la contrainte de trempe initiale dans tout le reste de la splat. La contrainte de trempe moyenne de la splat est donc légèrement diminuée par rapport à l'état de la splat n'ayant pas subi de phénomène de relaxation.
2. **Le fléchissement** : En plus du champ de contraintes similaires à celui des effets de bords, la contrainte est aussi diminuée dans le milieu de la splat. La contrainte moyenne est alors encore à peine diminuée par rapport à la contrainte des effets de bords. Ce phénomène concerne plutôt les dépôts métalliques.
3. **Le glissement interfacial** : L'amplitude de la contrainte se concentre dans le centre de la splat, elle diminue fortement au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. La contrainte moyenne est donc bien inférieure à la contrainte de trempe initiale.
4. **La microfissuration** : Plusieurs fissures verticales séparent la splat en un ensemble de splats plus petites dont chacune présente le profil type de contrainte avec des effets de bords. La contrainte moyenne dans la splat initiale est donc très fortement réduite par rapport à la contrainte de trempe sans phénomène de relaxation.
5. **Le fluage** : La forme du profil de contrainte est similaire à celui des effets de bords sauf que le taux de contrainte n'atteint jamais la valeur de la contrainte de trempe maximale sans phénomène de relaxation. La contrainte moyenne de la splat se trouve ainsi fortement diminuée. Ce phénomène concerne plutôt les dépôts métalliques.

L'ensemble de ces phénomènes est illustré en Figure 45. **Les phénomènes de microfissurations sont de plus très fréquents dans les revêtements céramiques, conduisant alors à être dans les estimations plutôt basses dans l'intervalle de contraintes précédemment évoqué.** Par voie de conséquence, la présence de splats microfissurées est reconnue comme facilitant l'accommodation des contraintes des particules suivantes (Mutter et al. 2015).

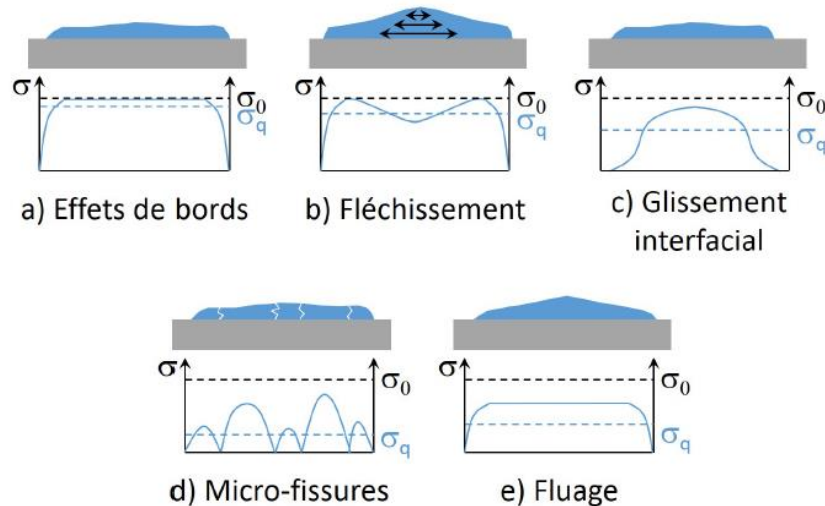


Figure 45 : Représentation schématique des contraintes dans une lamelle et des différents phénomènes de relaxations d'après (Kuroda et al., 1992 ; Lasseur, 2020, p. 56)

On notera également que Shaw a proposé une autre formule en se basant sur la prépondérance du phénomène de dilatation thermique pour estimer la contrainte théorique maximale (σ_{Qmax}). Shaw ne considère qu'une seule particule, et n'utilisera pas l'écart entre la température ambiante et la température du substrat, mais celui entre la température de la particule et celle du substrat au moment de l'impact. Ses hypothèses considèrent alors l'étalement de la particule comme parfait (qui ne connaît pas de processus de relaxation de contraintes), et le fait que les contraintes restent dans le domaine élastique. On a alors

$$\sigma_{Qmax} = \alpha_d \cdot \frac{E_d}{1 - \nu_d} \cdot (T_p - T_s)$$

Avec :

- α_d : coefficient de dilatation du matériau déposé [K^{-1}]
- T_p et T_s : respectivement les températures de la particule et du substrat au moment de l'impact
- E_d et ν_d : respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau à l'état massif projeté

Après avoir considéré les étapes d'étalement et de solidification des particules, nous pouvons maintenant envisager la contrainte thermique ayant lieu à l'échelle du dépôt.

2. Contraintes thermiques différentielles

Ce type de contraintes ne s'appréhende donc plus à l'échelle de la splat, mais du système entier dépôt-substrat. Elles trouvent leur origine dans le comportement thermique propre à chacun des matériaux. En effet, plus l'écart entre le coefficient de dilatation des matériaux est important, plus la contrainte attendue au sein du dépôt est importante. En supposant que le comportement du système reste dans le domaine élastique et le revêtement comme un solide continu, on dispose alors de la formule suivante :

$$\sigma_{th} = \frac{E_d}{1 - \nu_d} \cdot (\alpha_d(T_{amb}) - \alpha_s(T_{amb})) \cdot \Delta T$$

Avec :

- E_d, ν_d : le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau déposé
- α_s, α_d : respectivement les coefficients de dilatation du substrat et du dépôt [K^{-1}]

Lorsque l'épaisseur du substrat est du même ordre de grandeur que celui du dépôt, une version plus fine de la précédente équation peut être utilisée, telle que (Vincent Lasseur 2020; Teixeira 2001) :

$$\sigma_{Th} = \frac{E_d(\alpha_s - \alpha_d)(T_s - T_{amb})}{(1 - \nu_d) + \frac{2e_d E_d}{e_s E_s} (1 - \nu_s)}$$

Avec :

- E_d, E_s, ν_d, ν_s : les modules d'Young et coefficients de Poisson du dépôt et du substrat
- α_d, α_s : les coefficients de dilatation thermique du dépôt et du substrat
- T_s et T_{amb} : la température du substrat et la température finale après refroidissement (ambiante)

Ainsi, la valeur de la contrainte due à l'écart entre les coefficients thermiques peut aussi bien se trouver en tension ($\sigma_{th} > 0$ MPa), qu'en compression ($\sigma_{th} < 0$ MPa) suivant le choix des matériaux constituant le substrat et le revêtement. Dans le cas de revêtements céramiques déposés sur substrats métalliques comme c'est le cas dans nos travaux, le coefficient de dilatation thermique du premier étant forcément plus faible que le second, la contrainte moyenne estimée dans le revêtement renvoie alors à un état de compression.

Néanmoins, Clyne et Gill rappellent que les coefficients de dilatation ne devraient rigoureusement pas être pris comme constants puisqu'ils varient en fonction de la température, conduisant alors à une erreur plus ou moins importante sur la contrainte (Clyne and Gill 1996, sec. 3.2). Pour donner une estimation de ces contraintes, les mêmes auteurs mentionnent que pour une variation de température modérée de l'ordre de 100K, le taux de contraintes peut varier de façon « importante »³⁶ : ~ 100 MPa. D'autres indications, graphiques à l'appui, sont apportées par les auteurs telles que l'augmentation de la contraintes avec la diminution de l'épaisseur du dépôt, l'augmentation du module d'Young du matériau projetée (tous autres paramètres maintenus inchangés par ailleurs) (Clyne and Gill 1996, sec. 3.2). Ces conclusions rappellent inévitablement celles évoquées avec la méthode de la flèche au chapitre I puisque c'est précisément cette méthode expérimentale d'estimation des contraintes qui a permis de séparer et d'investiguer plus en détails la contribution des deux types de contraintes d'origine thermique que nous venons de voir.

Si les analyses de spectroscopie Raman ne concerneront que les tous premiers micromètres en surface nous ne savons pas exactement quelles profondeurs vont être sondées par le signal micro-ondes, nous devons donc nous intéresser à des phénomènes de génération de contraintes et d'hétérogénéités supplémentaires.

³⁶ Cette valeur de contrainte est considérée importante dans le référentiel de la projection thermique.

3. Contraintes dues à un gradient thermique

D'amplitude moindre par rapport aux deux types de contraintes précédemment mentionnées, la présence de gradients thermiques dans le système dépôt-substrat peut également être une source de contraintes de traction pour le dépôt. Ces gradients thermiques proviennent du passage de la torche et du plasma qu'elle génère.

Le flux thermique est principalement fonction de la distance torche-substrat, mais il peut également être contrôlé par la vitesse de déplacement torche-substrat, ou encore les systèmes de refroidissement (air jets) du procédé. A titre indicatif, le flux thermique suit une décroissance exponentielle pour une distance comprise entre 40 mm et 110 mm, passant de 16 MW/m² à 1.75 MW/m². La distance de tir usuelle est de 100 mm. Cette variation du flux thermique en fonction de la distance de projection est représentée en Figure 46.

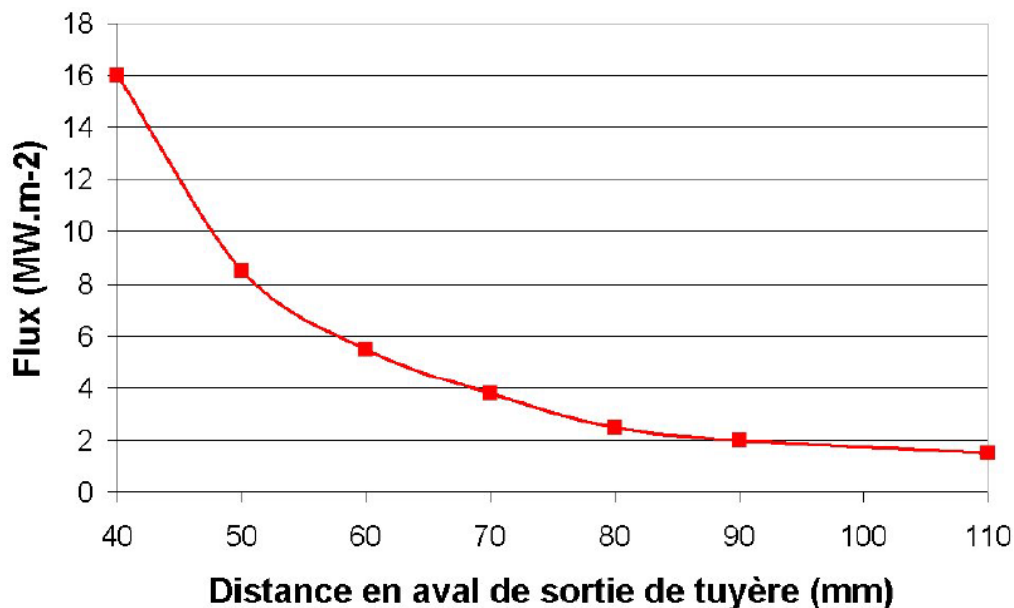


Figure 46 : Flux imposé au substrat en fonction de la distance de projection pour une torche PTF4 de diamètre interne de tuyère 7 mm et de puissance 27 kW, avec un mélange Ar-H₂ (25% vol) (Monerie-Moulin, 1993)

4. Autres contraintes

D'autres phénomènes - d'importance moindre - peuvent influencer l'état de contraintes en projection plasma atmosphérique (Clyne 2001; Clyne and Gill 1996; Withers and Bhadeshia 2001b), notamment :

1. Les transformations de phases qui induisent une modification des distances interatomiques
2. La présence d'une couche d'oxyde (*Thermally Grown Oxide (TGO)*) en surface du substrat

Dans le cas de ces travaux, nous pouvons noter en réponse à ces phénomènes :

1. La présence d'une phase unique de Cr_2O_3 détectée par DRX pour tous nos revêtements
2. Chaque série de substrats a été sablée juste avant d'être soumise au procédé de projection afin de réduire au maximum la présence de ce type de contraintes. Si ce phénomène est inévitable dans l'absolu, tous les substrats ont été affectés de façon similaire.

Si nous avons maintenant fait le tour des contraintes résiduelles générées par le procédé APS, il faut néanmoins mentionner que celles-ci se superposent aux champs de contraintes déjà présent dans le substrat. Lors de sa préparation, celui-ci a en effet subi un perçage et un sablage.

En résumé, dans notre étude les contraintes résiduelles proviennent principalement d'une combinaison entre les phénomènes thermiques et se superposent au champ de contraintes déjà présents dans le substrat.

5. Phénomènes de relaxation des contraintes

Les excédents de contraintes dus aux divers phénomènes que nous venons de voir peuvent conduire à des phénomènes de fissuration dans le dépôt, ou encore à l'interface dépôt-substrat (B.D. Choules, K. Kokini, and T.A. Taylor 2001; Padture, Gell, and Jordan 2002). De plus, nous avons déjà mentionné que les revêtements céramiques réalisés par APS sont particulièrement sujets à la fissuration. Nous nous proposons donc ici d'aller un peu plus loin dans ces phénomènes de relaxation de contraintes qui complexifient l'estimation des contraintes résiduelles de notre sujet d'étude.

Avant d'expliquer divers phénomènes, nous pouvons considérer les effets de la fissuration. Ce type de défauts est par exemple connu pour mener au phénomène de délamination des revêtements, c'est dans ce cas un effet néfaste. Au contraire, pour certaines applications où des dépôts particuliers à structure colonnaire sont recherchés, la fissuration est perçue comme bénéfique. Ce qu'il est donc important de retenir, c'est que la performance – et donc généralement la bonne cohésion - d'un dépôt projeté ne se résume pas à atteindre le taux le plus bas possible de microfissures. En conséquence, l'étude des contraintes résiduelles de divers dépôts projetés doit dans l'idéal prendre en compte au mieux le nombre et la taille de ces fissures.

Pour aller plus en détails dans les phénomènes de relaxation de contraintes, nous pouvons mentionner les travaux de Choules et al sur l'influence de l'épaisseur et de la température des systèmes dépôt-substrat sur la fissuration des dépôts (B.D. Choules, K. Kokini, and T.A. Taylor 2001). En résumé :

- Une augmentation de l'épaisseur des dépôts limite le nombre de fissures observées, mais augmente leur longueur
- Pour les dépôts de faible épaisseur (jusqu'à 0.57 mm) : l'augmentation de la température accroît le nombre de fissures et leur longueur
- Pour les dépôts d'épaisseur supérieure : l'augmentation de température peut provoquer des effets de fissuration parallèles à la surface.

Ces conclusions sont schématisées sur la Figure 47.

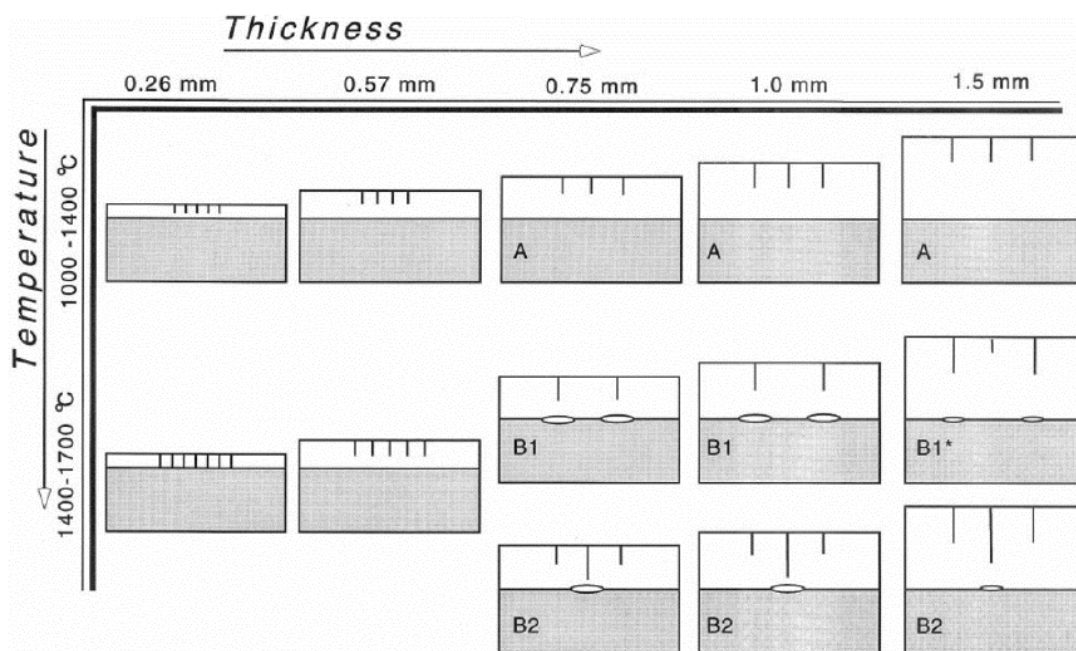


Figure 47 : Effets de l'épaisseur du dépôt et de la température sur le nombre et la longueur de fissures formées d'après (B.D. Choules et al., 2001)

De son côté, Padture dans l'article précédemment cité propose un classement des mécanismes de fissuration en fonction de leur origine. Son étude **se focalise sur l'interface avec le substrat avec présence de TGO** (Thermally Grown Oxides) de revêtements réalisés par APS. Il explicite 4 mécanismes de formation des défauts (Padture, Gell, and Jordan 2002) :

- I. **Contraintes dues à la géométrie de surface** : La rugosité induite par le sablage génère une hétérogénéité de contraintes en traction au niveau des « sommets », et en compression au niveau des « creux ». La présence d'une couche de TGO à faible coefficient de dilatation peut alors amener des phénomènes de fissurations à proximité des sommets.
- II. **Contraintes thermiques (1)** : Les contraintes de trempe ainsi que les différences entre les coefficients de dilatation à l'interface TGO/dépôt peuvent mener à une forte contrainte de cisaillement, et donc à un phénomène de délamination. Ces effets sont

généralement réduits par la présence de porosités, fissuration, ou encore d'une sous-couche d'oxyde.

- III. **Contraintes thermiques (2)** : La fragilité inhérente des céramiques peut conduire le phénomène décrit en II à avoir lieu proche des sommets de l'interface.
- IV. **Contraintes dues à la croissance des TGO** : A partir d'une certaine épaisseur de TGO (dépendante du système considéré), et du fait que cette couche possède son propre coefficient de dilatation thermique, l'accommodation des contraintes peut devenir plus difficile pour le système et des fissures peuvent apparaître dans le dépôt.

L'ensemble de ces phénomènes sont représentés sur la Figure 48.

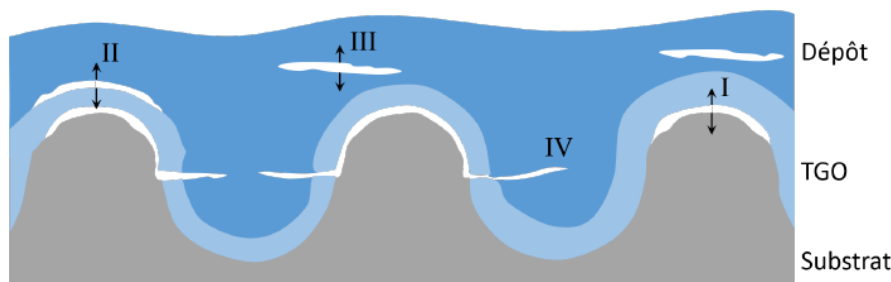


Figure 48 : Mécanismes de formation des fissures dans les dépôts réalisés par projection thermique (Padture et al., 2002)

En résumé, à l'image du procédé lui-même et de la structure des revêtements, le champ de contraintes résiduelles est lui aussi très complexe, et donc, difficile à appréhender : que ce soit par le nombre de phénomènes impliqués, leur ampleur, ou encore les potentiels phénomènes de relaxation qui peuvent survenir. Ces derniers nous permettent d'ailleurs de mieux comprendre l'influence des contraintes résiduelles sur le comportement final et la performance du dépôt. Nous retiendrons ici que les contraintes dans les dépôts projetés sont majoritairement d'origines thermiques : trempe et écart entre les coefficients de dilatations, et ont lieu à différentes échelles : celle de la splat et celle du dépôt entier.

5. Conclusion sur le procédé de projection

Depuis le constat de l'état des travaux de recherche sur les matériaux céramiques projetés par plasma, nous avons pu dérouler l'état des connaissances actuelles sur le procédé dans sa version standard : les caractéristiques du plasma, celle des dépôts, et finalement nous avons détaillé tous les phénomènes plus ou moins importants qui prennent part à la génération du champ de contraintes final des revêtements.

Maintenant que la description théorique du procédé et des caractéristiques attendus des dépôts est faite, nous pouvons envisager la réalisation des échantillons de la thèse.

v. Échantillons projetés réalisés

Nous rappelons que pour ces travaux nous nous intéressons uniquement aux paramètres directement liés au procédé de projection. Les paramètres restant nombreux, nous ne n'évoquons et ne justifions que les plus importants. Le but est ici de permettre la discussion des résultats du chapitre suivant, et également de permettre la reproduction de l'étude. Avant d'entrer directement dans le détail des paramètres techniques, nous proposons de faire un rapide point sur la situation des revêtements qui ont été nos objets d'étude, d'abord concernant les propriétés (mécanique, structurelle, chimique, etc.) du matériau lorsqu'il est mis en forme via ce procédé, puis sur ce que l'on connaît du comportement du matériau lors de la projection.

1. Spécificités de la chromine mise en forme par APS

Comme nous avons déjà pu l'évoquer dans ce manuscrit, le choix du matériau étudié s'est orienté vers un revêtement monphasé d'oxyde de chrome trigonal. Les dépôts d'oxydes de chrome (III), ou chromine, dans leur phase trigonale figurent parmi les matériaux céramiques les plus utilisés, et donc les mieux connus en projection thermique. C'est un matériau particulièrement étudié au sein de l'équipe ICB-PMDM-LERMPS. L'attractivité de ces revêtements provient de leur :

- Haute densité : supérieure à 99.5% par traitement d'image optique
- dureté très élevée : jusqu'à 1900-2000 HV_{5N} (Pierre Fauchais, Heberlein, and Boulos 2013)
- résistance à l'usure élevée (Bolelli et al. 2006)
- stabilité chimique en présence d'éléments acides, alcalins, et d'alcools qui en font des revêtements particulièrement résistants à la corrosion (Fantozzi et al. 2018; Pierre Fauchais, Heberlein, and Boulos 2013; Heimann 1996; Schütz et al. 1991)

2. Projection plasma du Cr₂O₃ trigonal

Nous ajouterons ici deux éléments particulièrement importants concernant d'éventuelles réactions chimiques du Cr₂O₃.

S'il est décrit de couleur verte, la poudre de Cr₂O₃ utilisée pour la projection, ainsi que les revêtements eux-mêmes sont plutôt de couleur noire. La raison en est une **sous-stœchiométrie du composé Cr₂O_{3-x} avec x ~ 0.01**. Lors de la projection, les particules de chromine ont également certaines chances d'être réduites, ce qui conduit les dépôts à contenir un faible taux de chrome pur (de l'ordre de quelques pourcents) (Eschnauer 1980; L. Pawlowski 1996).

Outre les phénomènes de réduction, la chromine peut aussi **se sublimer** pendant la projection et former des composés tels que du CrO₃ ou du CrO₂ (Caplan and Cohen 1961; Holcomb 2008; Jacobson et al. 2005).

En dépit de ces réactions, la chromine est en fait un composé particulièrement stable en projection (Kiilakoski 2020, chap. 2.3).

Nous noterons également que le dépôt résultant est un matériau polycristallin.

3. Description du lot d'échantillon

Pour la réalisation de ce lot d'échantillons, nous avons considéré les conditions et paramètres de projection ayant déjà fait l'objet d'une étude industrielle au sein du laboratoire ; ceci dans le but de nous assurer d'un minimum de connaissances sur la pièce résultante de ce traitement de surface, ainsi qu'une certaine maîtrise des propriétés du revêtement. Quatre échantillons ont été réalisés, à savoir :

1. Un échantillon de **référence** (Ref), basé sur les paramètres optimaux de l'étude industrielle
2. Un échantillon réalisé à **haute température** (HT) : la température de substrat était plus de deux fois élevée que dans le cas de l'échantillon de référence
3. Un échantillon réalisé en **créneau** (Cré) : la cinématique de projection est différente (cf. section ultérieure Protocoles d'acquisition des données p. 87)

L'ensemble des principaux paramètres pour les différents échantillons réalisés est disponible dans Tableau 30.

Tableau 30 : Synthèse des paramètres de projection par échantillon.

Paramètre\Type d'échantillon	Référence	Haute température	Créneaux	Sablé
Température de travail (°C)	200	450	200	NA
e_{initiale} (mm)³⁷	5.45	5.46	5.45	5.45
e_{finale} (mm)	5.64	5.86	5.95	5.45
e_{revêtement} (mm)	0.19	0.40	0.50	0.00
Ratio e par rapport Ref1	1.00	2.11	2.63	
Nb passes préchauf.	6	6	6	
Nb passes revêtement	30	40	20	
Matière déposée/passe (µm)	6.33	10	25	
Intensité de courant (A)	650	650	650	
Ratio Ar/H2	40/13	40/13	40/13	
Type de Gaz Porteur	Ar	Ar	Ar	
Débit gaz porteur (L/min)	GP3	GP3	GP3	
V plateau (%)	25	25	25	
Agitation poudre (%)	60	60	60	
d_{torche/substrat} (mm)	100	110	110	
Cinématique de projection	Rotation	Rotation	Créneau	
V_{translation} (mm/s)	10	10	400	
V_{rotation support} (tr/min)	101	101	0	
Pas	6	6	6	
V_{projection} (m/s)	1	1	400	
Pression sous Ar (mbar)	Atm	Atm	Atm	

³⁷ Les mesures avant et après projection ont été prises au micromètre.

Par ailleurs, tous les échantillons ont subi la même « trempe » au moment du refroidissement, c'est-à-dire qu'on les a laissés refroidir à température ambiante par convection naturelle.

4. Paramètres principaux

Il s'agit dans un premier temps de décrire et justifier les paramètres qui conditionnent le plus la réalisation et la cohésion d'un revêtement projeté, ces paramètres sont communs à tous les échantillons.

1. Gaz plasmagène

Le mélange de gaz plasmagènes (*plasma-forming gases*) le plus utilisé en APS est celui de l'Argon-Dihydrogène (Ar/H₂), le dihydrogène représentant généralement 5% à 25% du mélange total (P. Fauchais, Vardelle, and Dussoubs 2001). Dans un premier temps, l'argon, en tant que gaz inerte et facilement ionisable permet à la fois **l'initiation et le maintien du plasma**. Dans un second temps, il sert **d'accélérateur des particules projetées** en favorisant le flux et en piégeant les particules (Vert 2011). L'hydrogène, grâce à sa conductivité thermique élevée, est quant à lui responsable de **l'augmentation de l'enthalpie du système** et du **transfert thermique entre le plasma et les particules**, phénomènes thermo-physiques favorables à la projection de matériaux à haut point de fusion comme les céramiques.

Pour ces diverses raisons, c'est donc ce mélange de gaz (Ar/H₂) qui a été utilisé durant nos travaux.

2. Distance de projection

La distance de projection a été choisie entre 100 et 110 mm. Comme nous avons déjà pu le voir, ce sont des valeurs standards en APS pour lesquelles le flux thermique est quasiment constant (*cf.* Contraintes dues à un gradient thermique).

3. Matériau d'apport

De manière générale, la mise en forme de matériaux pulvérulents ne permet pas d'obtenir une poudre caractérisée par une taille unique de particules. A tout le moins, celle-ci est caractérisée par une taille de particule moyenne, et plus souvent encore par une distribution supposée Gaussienne indiquant les diamètres à 10%, 50% ou encore 90% (Lech Pawlowski 2008). En conséquence, les paramètres de projection sont nécessairement optimisés pour une taille moyenne de particules (de distribution plus ou moins importantes), conduisant les plus petites particules à être surchauffées, et les plus larges à ne pas l'être suffisamment. Ainsi, **la distribution en taille du matériau d'apport contribue à l'hétérogénéité des défauts de différentes échelles rencontrés dans les dépôts (tels que les différentes phases, les particules semi/infondues, etc.), en plus de l'instabilité du plasma** que nous avons déjà évoquée (M. Vardelle et al. 1996).

Les poudres de céramiques projetées sont généralement obtenues par fusion-broyage et leur dispersion est caractérisée par un diamètre D_{50%} généralement compris entre 22 µm et 45 µm (Boch 2001, vol. Ili, sec. 5.8.2). Des d'informations beaucoup plus complètes et exhaustives

sur les poudres céramiques sont disponibles dans les premiers chapitres du 16^e Traité des Matériaux Céramiques et Verres (Haussonne et al. 2005, 16:7.2).

La poudre d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) utilisée pour ces travaux possède les caractéristiques relativement standard recensées dans le Tableau 31. Les informations concernant la taille et la forme des particules sont confirmées par Microscopie Electronique à Balayage sur la Figure 49, et la présence majoritaire de la phase trigonale de la chromine sur le diffractogramme en Figure 50. La moindre corrélation des raies de diffraction avec le motif théorique du Cr_2O_3 trigonal suggère certaines orientations préférentielles des domaines de diffraction.

Les revêtements projetés de céramiques

Tableau 31 : Caractéristique du matériau d'apport pour la projection plasma atmosphérique.

Caractéristiques	Valeurs
Fournisseur	St Gobain
Dénomination produit	#2525
Procédé(s) d'obtention	Fusion-Broyage
D _{50%}	45 µm
D _{10%}	10 µm
Forme	Angulaire / Nodulaire
Teneur en Cr ₂ O ₃	99.6%
Structure cristalline	Cr ₂ O ₃ trigonal (R-3c) (Eskolaïte)

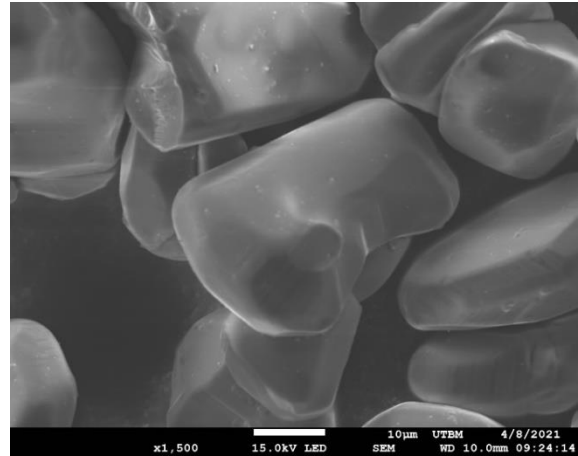
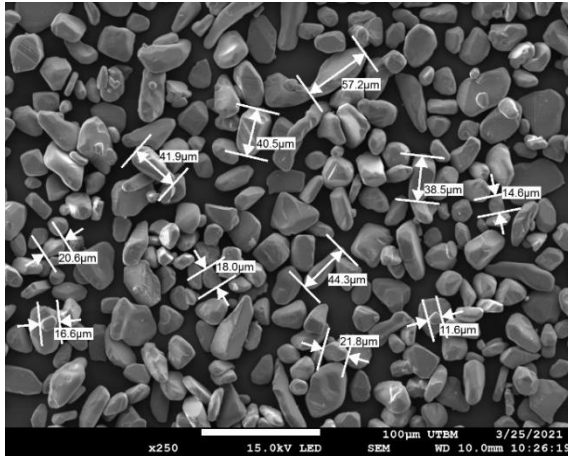


Figure 49 : Poudre de Cr₂O₃ au Microscope Electronique à Balayage (E. Arcens ; F. Decroos, 2021) a) Taille et dispersion au grossissement x250 b) Forme au grossissement x1500 (thèse F. Decroos).

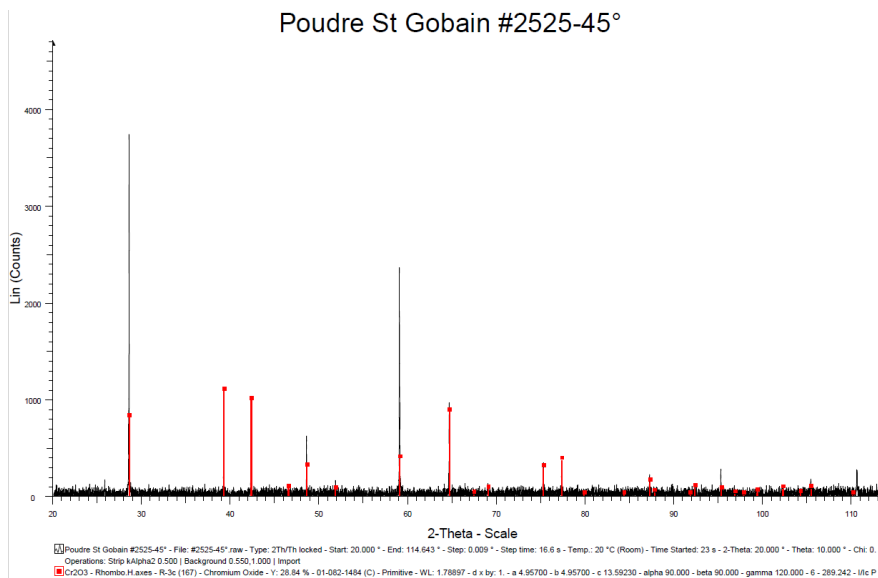


Figure 50 : Diffractogramme 2θ 20°-120° pour l'identification de la poudre St Gobain #2525 projetée (thèse F. Decroos).

5. Choix et réglages des paramètres influant sur le champ de contraintes résiduelles

Nous envisageons ici de faire varier la température du substrat et la cinématique de projection.

1. Température du substrat

Nous avons pu voir tout au long de la section dédiée au procédé de projection que les effets thermiques sont les principaux acteurs du champ de contraintes résiduelles générées dans les revêtements, il nous a donc semblé naturel de jouer sur la température du substrat afin de modifier le champ de contraintes au sein des échantillons à étudier.

Si la température du substrat a été maintenue faible pour l'échantillon de référence, elle a atteint les 450 °C en cours de déposition en éteignant le système de refroidissement (*air jets*) pour l'échantillon « haute température », mais la température des particules en vol n'a pas été modifiée.

2. Cinématique de projection

Lorsque nous avons introduit le vocabulaire de la projection thermique en page 126, nous avons en fait considéré la cinématique de projection en créneau (dite aussi XY). Dans ce cas, une passe de la torche consiste à réaliser un trajet en « S » de façon à recouvrir toute la surface du substrat comme représentée en Figure 51a). Cette cinématique ne correspond donc qu'à un seul de nos échantillons, référencé « Créneau » par la suite, tous les autres ayant été réalisés en rotation, c'est-à-dire que la torche réalise uniquement des mouvements verticaux tandis que le porte-échantillon est en rotation sur lui-même. Le rendement est moindre puisque le substrat ne « voit » pas tout le temps la torche : on remarque dans le Tableau 30 que la matière déposée par passe est quatre fois supérieure à celle de l'échantillon de référence.

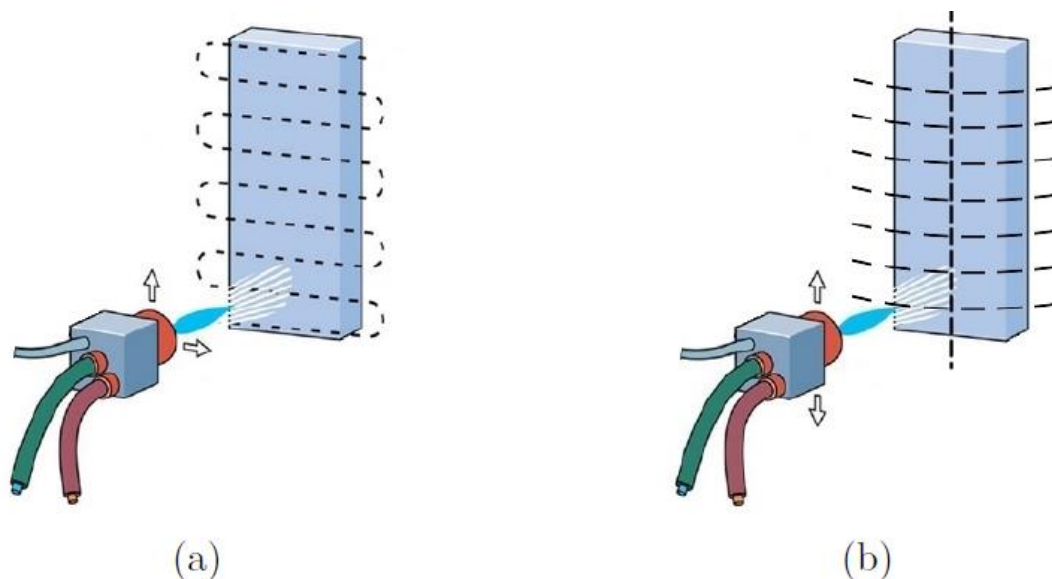


Figure 51 : Cinématique de projection d'après (Lasseur, 2020 : a) en créneau, b) en rotation.

6. Caractérisation générale des dépôts

La caractérisation se base principalement sur des analyses de microscopies électroniques (tel qu'évoquée au chapitre II, section caractérisation générale p. 71), ainsi qu'un affinement Rietveld réalisé sur les diffractogrammes obtenus par rayons X ; nous indiquons également des résultats relatifs à l'état de surface.

7. Etat de surface des revêtements

Les mesures de rugosité en surface de nos principaux échantillons une fois refroidis sont recensées en Tableau 32 (échantillon de référence (Réf)), en Tableau 33 (échantillon haute température (HT)), et en Tableau 34 (échantillon créneau (Cré)).

Les revêtements projetés de céramiques

Tableau 32 : Rugosité de surface moyenne – Ref

	Direction	N°	Ra	Rq	Rz
	-	-	µm	µm	µm
Ref1	Aléatoire	1	4.038	4.962	29.430
		2	2.239	2.918	15.774
		3	4.188	5.349	30.755
		4	3.090	3.920	21.766
		5	4.044	5.086	30.632
	Total	Moyenne	3.520	4.447	25.671
E.T.		0.839	1.013	6.667	

Tableau 33 : Rugosité de surface moyenne - HT

	Direction	N°	Ra	Rq	Rz
	-	-	µm	µm	µm
HT2	Aléatoire	1	3.557	4.516	25.972
		2	4.199	5.304	30.284
		3	2.787	3.578	21.720
		4	4.830	5.888	32.045
		5	3.868	4.874	27.529
	Total	Moyenne	3.848	4.832	27.510
ET		0.758	0.868	4.005	

Tableau 34 : Rugosité de surface moyenne - Cré

	Direction	N°	Ra	Rq	Rz
	-	-	µm	µm	µm
Cré2	Aléatoire	1	3.061	4.003	27.023
		2	4.210	5.440	31.781
		3	3.514	4.322	24.619
		4	3.984	4.895	30.848
		5	3.715	4.785	27.064
	Total	Moyenne	3.697	4.689	28.267
ET		0.443	0.552	2.971	

8. Céramographie MEB

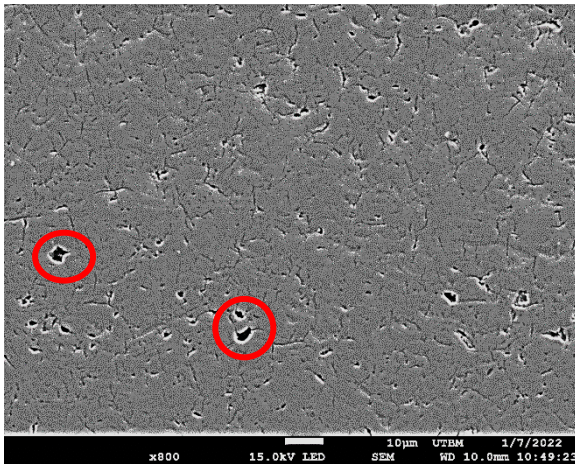


Figure 55 : HT2-1

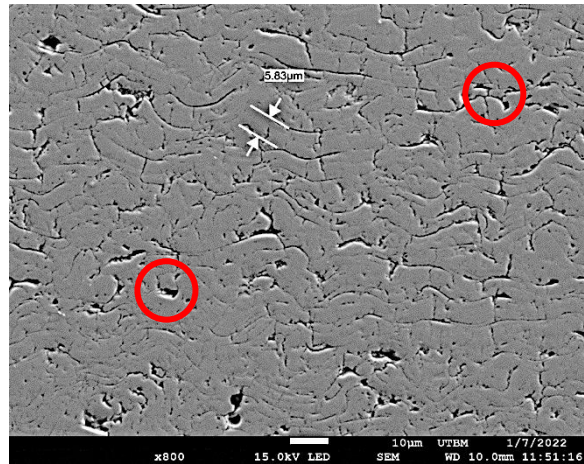


Figure 55 : Ref2-1

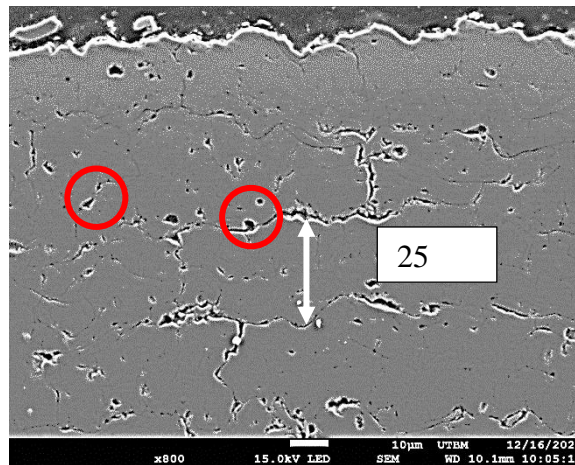


Figure 55 : Cré 1-6

Figure 55 : Imagerie MEB (x800) des revêtements APS en coupe : à gauche l'échantillon HT, à droite l'échantillon Ref, en bas, l'échantillon créneau (thèse F. Decroos).

Les images MEB de céramographies ont été réalisées après découpe de l'échantillon au milieu dans les deux directions constituant le plan du revêtement. Toutefois, dans la troisième direction qui correspond à l'épaisseur du revêtement, l'image de Cré est proche de la surface, alors que les deux autres ont été prises dans le milieu de l'épaisseur du dépôt. Toutes les images de la Figure 55 ont été réalisées au même grossissement.

L'échantillon haute température possède moins de fissures, et ces dernières sont plus petites que sur les deux autres échantillons. Quant aux porosités dont quelques-unes sont entourées par un cercle rouge sur chaque échantillon, leur taille et quantité semblent comparables d'un échantillon à l'autre.

Concernant l'échantillon créneau Figure 55 : Cré 1-6, les fissures sont remarquablement parallèles à la surface et sont espacées d'une distance approximativement égale à 25 µm, ce qui correspond à l'épaisseur de matière déposée par passe. De façon à compléter cette observation, la Figure 56 : Cré 1-15 où le grossissement a été réduit met en évidence l'organisation du réseau de vides - surtout les porosités disposées en lignes dont quelques-unes sont indiquées par les pointillés orange - de façon laminaire sur toute la profondeur du dépôt : on peut ainsi compter

20 passes, ce qui correspond au nombre de passes réalisées par la torche. Si nous revenons à la Figure 55 : Cré 1-6, celle-ci met plus particulièrement en évidence :

- L'apparition de fissures verticales entre les passes (forme de « S » au milieu de la figure).
- La connexion entre porosités et fissures : les premières profitant à la propagation des secondes.

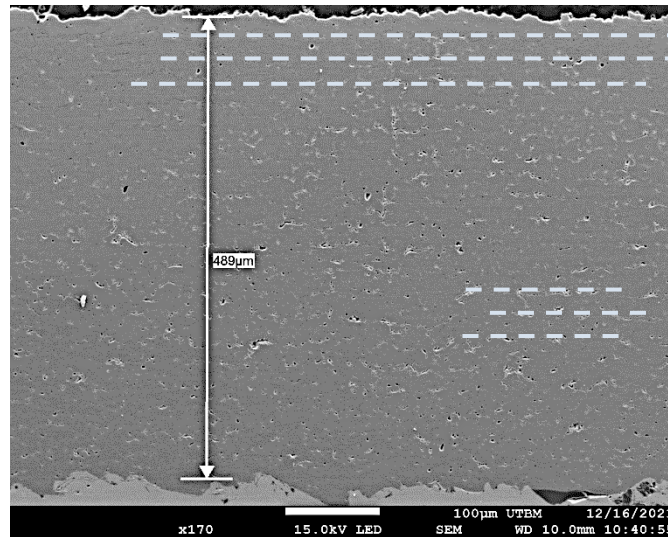


Figure 56 : Cré 1-15. Les pointillées suivent quelques alignements de porosité qui marquent l'organisation laminaire du réseau de vide.

Cet échantillon nous permet d'appréhender un peu plus sereinement la micrographie de l'échantillon de référence Figure 55 : Réf 2-1. L'arrangement des couches de matière dans celui-ci est clairement influencé par la cinématique de projection qui prennent plutôt une forme de « vague ». L'organisation du réseau de vide n'est plus perceptible sur l'ensemble de la figure, seules certaines zones – comme celle indiquée par le curseur -montrent des vagues parallèles entre elles. A titre d'exemple, l'écart indiqué sur la figure est de 5.8 µm, ce qui correspond approximativement à la quantité de matière déposée par passe sur cet échantillon : 6.33 µm. On remarque aisément que certaines passes sont plus comprimées que d'autres : la distance entre les fissures parallèles entre elles étant manifestement variable.

9. Quantification du réseau de vide

L'estimation du réseau de vide par le traitement d'images MEB a été réalisée sur 5 images au grossissement x800 au milieu de chaque échantillon. La quantification contient les fissures en plus des porosités. Les résultats sont listés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Estimation du réseau de vide au centre des dépôts APS.

	Ref	HT	Cré
Moyenne (%)	7.31	1.27	2.58
Ecart-type (%)	0.53	0.48	0.40

Concernant les résultats présentés, par ordre décroissant de vide on obtient donc le classement suivant : Ref>Cré>HT. Comme le faisait pressentir les analyses d'images, le dépôt Haute Température (HT) est le plus dense.

10. Caractérisation microstructurale par Diffraction des rayons X

Le principe, les paramètres d'acquisition et le traitement de données sont explicités en annexe 5.

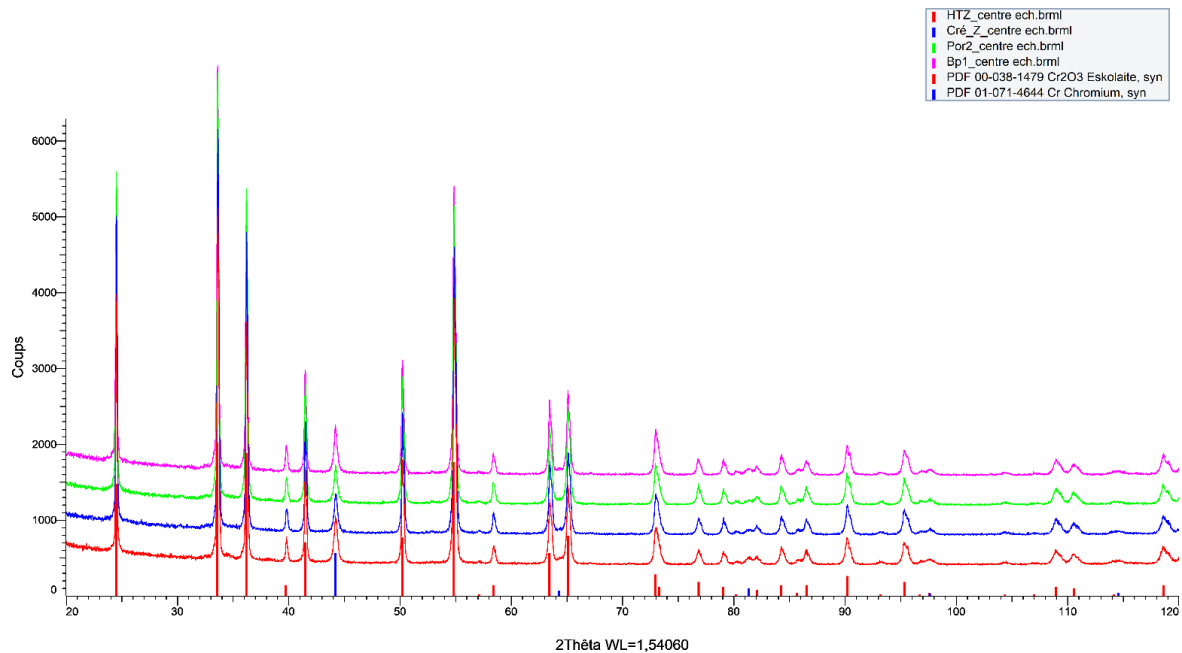


Figure 57 : Diffractogrammes des différents revêtements APS pour l'affinement Rietveld et l'application de la méthode Williamson-Hall-Langford. L'échantillon nommé BP n'a finalement pas été utilisé pendant ces travaux (thèse F. Decroos).

La quantification des phases présentes a été réalisée par affinement Rietveld sur les mêmes diffractogrammes qui ont servi à l'ajustement des paramètres de maille et à l'estimation de la taille des cristallites et du taux de distorsion par la méthode de Williamson-Hall-Langford. Les diffractogrammes sont disponibles en Figure 57 où l'on peut remarquer la présence des deux mêmes phases, à savoir celles de la chromine (dont les positions correspondent aux traits rouges sur l'axe des abscisses) et du chrome pur (traits bleus).

1. Analyse Rietveld

L'analyse Rietveld a révélé la présence de chrome pur de teneur comprise entre 3.97% (HT) et 2.87% (Cré). Les résultats par échantillon sont recensés dans le Tableau 36. Ces résultats sont conformes à la composition attendue d'un dépôt de chromine projeté par plasma.

Tableau 36 : Analyse Rietveld sur les échantillons projetés

	Ref	HT	Cré
Cr₂O₃ trigonal (%)	96.49	96.03	97.13
Cr pur (%)	3.51	3.97	2.87

2. Paramètres de maille

Pour chacune des phases présentes, les paramètres de maille indiqués dans le Tableau 37 ont été estimés.

Tableau 37 : Paramètres de maille pour les phases présentes dans les revêtements projetés.

Phase	Paramètre	Réf	HT	Cré
Cr₂O₃	a (Å)	4.9606	4.96116	4.9606
	c (Å)	13.586	13.587	13.588
Cr	a (Å)	2.897	2.90	2.896

A titre indicatif, les valeurs théoriques (Alberts and Boeyens 1976; Catti et al. 1996) pour le Cr₂O₃ trigonal sont :

- a = 5.048 Å
- c = 13.735 Å

Le volume moyen occupé par la maille de chromine est donc légèrement inférieur à la valeur théorique attendue, et ce, quel que soit l'échantillon considéré.

Par ailleurs, les variations des paramètres de maille sont au maximum de l'ordre du millième pour la chromine. Sur 5 angström, le millième correspond à 200 µdef, soit environ 70 MPa, ce qui laisse présager de de niveau de contraintes relativement faibles caractéristiques des revêtements projetés de céramiques.

3. Méthode de Williamson-Hall-Langford

Lors de l'application de la méthode de Williamson-Hall-Langford l'hypothèse que l'information sur **la taille des cristallites était contenue dans la contribution Lorentzienne du pic** (et donc la distorsion dans la partie Gaussienne) a été faite. Les résultats pour chaque échantillon après soustraction de l'élargissement instrumental sont listés dans le Tableau 38. On a donc, par ordre croissant de :

- Taille de cristallite : HT < Cré < Ref
- Taux de distorsion : Ref < Cré < HT

Tableau 38 : Résultats de la méthode Williamson-Hall-Langford sur les revêtements projetés. L'incertitude indiquée par le logiciel Topas est respectée dans l'affichage des valeurs.

	Réf	HT	Cré
Taille cristallite (nm)	161	135	143
Distorsion	0.264	0.286	0.276

Les microstructures sont relativement similaires et il n'y a pas de différence notable ni sur la taille des cristallites, ni sur le taux de distorsion (ou micro-contraintes).

4. Conclusion sur la caractérisation par DRX

En résumé, la présence nettement majoritaire du Cr_2O_3 dans sa forme trigonale a été confirmée et sa microstructure caractérisée via les méthodes usuelles. Si les paramètres de maille sont quasiment identiques d'un échantillon à l'autre, l'estimation du taux de distorsion classe les échantillons de la façon suivante : Ref < Cré < HT.

VI. Conclusion du chapitre

Pour conclure ce chapitre, nous avons commencé par introduire la projection thermique en général, puis, plus en détails, le procédé plasma atmosphérique, notamment à travers le détail des potentiels phénomènes de génération de contraintes résiduelles. Il en ressort que le procédé plasma est un des mieux maîtrisés du domaine. Par la suite, nous avons spécifiquement adressé les conditions de projection de la chromine, le choix des paramètres de projection, et la caractérisation microstructurales des revêtements ainsi réalisés. Il s'avère que c'est un matériau bien connu du laboratoire et considéré relativement stable malgré les différents phénomènes thermocinétiques rencontrés en cours de projection et de solidification. Ces phénomènes sont en effet à même d'influencer les propriétés physico-chimiques de la matière solide, et donc le champ de contraintes résiduelles que l'on cherche à investiguer.

Nous allons aborder la caractérisation de champ de contraintes par spectrométrie Raman et microscopie micro-ondes de champ proche sur un revêtement de Cr_2O_3 trigonal en étudiant les effets de la température du substrat et de la cinématique de projection.

Chapitre IV

Résultats sur les revêtements projetés

I. Table des matières

I.	Table des matières.....	149
II.	Introduction.....	153
III.	Etat de contraintes en surface.....	154
1.	Spectrométrie Raman cartographie 2D	154
1.	Protocole.....	154
2.	Résultats cartographies par spectrométrie Raman.....	155
3.	Discussion sur les cartographies par spectrométrie Raman.....	162
4.	Synthèse et perspectives sur la spectrométrie Raman	165
2.	Spectrométrie Raman vs Diffraction des Rayons X.....	167
1.	Protocoles	167
2.	Résultats	167
3.	Discussion	168
4.	Conclusion et perspective sur les résultats en surface	170
IV.	Etats de contraintes en profondeur.....	171
3.	Microscopie Micro-Ondes de champ proche.....	171
1.	Protocole de mesure SMM	171
4.	SMM vs Perçage Incrémental	180
1.	Protocoles de mesure SMM vs IHD	180
2.	Résultats (Ref ; HT).....	181
3.	Discussion (Réf ; HT).....	184
4.	Résultats (Cré).....	186
5.	Synthèse sur les mesures en profondeur.....	187
V.	Résultats des méthodes locales	188
6.	Cartographies 2D.....	188
1.	Protocole.....	188
2.	Résultats	188
7.	Cartographies 1D : Médianes	190
1.	Protocole pour les médianes	190
VI.	Conclusion et perspectives.....	191

II. Introduction

Nous abordons ici l'estimation de champs de contraintes résiduelles sur des dépôts de Cr_2O_3 trigonal. Ceux-ci ont été réalisés par projection plasma atmosphérique dont on a fait varier les paramètres de température du substrat et cinématique de projection. Nous précisons que quelle que soit la technique utilisée, l'état de surface des échantillons est laissé brut de déposition : la rugosité (R_a) est comprise entre **(3.5<math>R_a<math>3.9) \mu\text{m}**. Les revêtements sont également laissés **solidaires de leur substrat**. L'objectif est alors de caractériser les champs de contraintes générés à la fois en profondeur et en surface et d'en déduire l'effet des paramètres de projection le cas échéant. L'intérêt de nos travaux repose sur les échelles micrométriques du spectromètre Raman et nanométrique du microscope micro-ondes de champ proche. Dans le but de croiser ces résultats, deux cartographies de dimensions et de pas différents ont été réalisées en surface : l'une unidimensionnelle qui traverse l'échantillon, la seconde bidimensionnelle localisée au centre. Cette dernière étant de dimensions comparables aux surfaces investiguées par Diffraction des Rayons X (DRX) et trou incrémental, les résultats seront corrélés à ces méthodes de référence.

Nous commencerons ce chapitre par l'étude du champ de contraintes en surface, et nous détaillerons en tout premier lieu les résultats obtenus à l'aide d'un protocole de cartographie 2D par spectrométrie Raman. Nous corrélerons ensuite la contrainte moyenne sur cette surface aux résultats de DRX. De façon analogue, la deuxième partie détaillera les résultats issus de la cartographie 2D par microscopie micro-ondes avant de comparer les tendances moyennes en profondeur aux profils obtenus par perçage incrémental. Enfin, une dernière partie corrélera les résultats issus des deux méthodes locales : ceux de la cartographie 2D, puis ceux obtenus par cartographie 1D d'une dimension bien différente.

III. Etat de contraintes en surface

Nous traitons ici de mesures de surface effectuées au centre des échantillons projetés. On a estimé au chapitre II p. 83 p. 78 respectivement la profondeur investiguée par spectrométrie Raman à $0.6 \mu\text{m}$ et celle de la DRX à $6 \mu\text{m}$.

La Figure 58 représente le référentiel géométrique associé à la projection : quelle que soit la cinématique, l'axe X constitue l'axe horizontal parallèle au sol, et l'axe Y l'axe vertical. En cinématique de rotation, l'axe de révolution est donc l'axe Y.

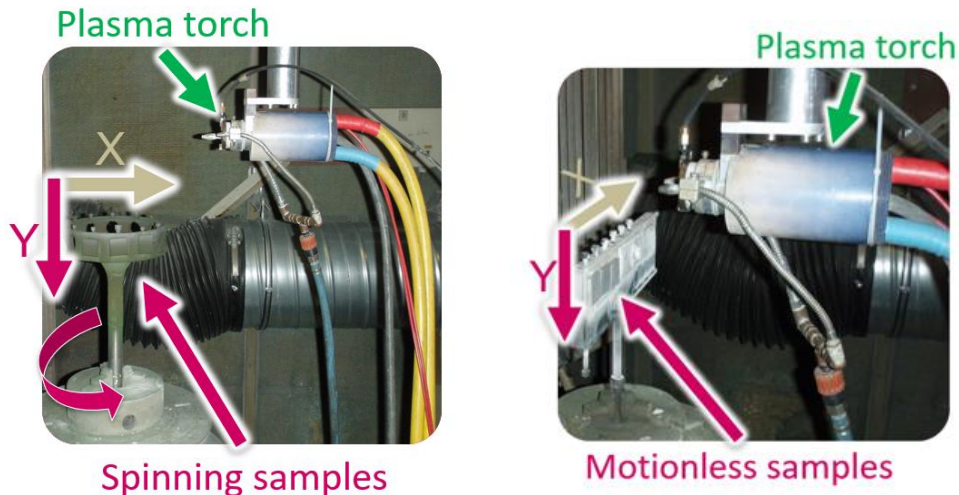


Figure 58 : Représentation du référentiel pendant la projection en cinématique de rotation à gauche, et créneau à droite (thèse F. Decroos).

1. Spectrométrie Raman cartographie 2D

Nous commençons par présenter les résultats de la méthode la plus localisée.

1. Protocole

Tableau 39 : Synthèses des protocoles de mesure pour les cartographies 2D de champ de contraintes par spectrométrie Raman (thèse F. Decroos).

	Raman cartographie 2D
Stratégie acquisition	11*11 sur 2*2 mm ² pas = 200 μm
Informations importantes	L'estimation de la contrainte se fait sur le mode normal de vibration A_{1g} à $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$
Echantillons	Réf ; HT ; Cré
Ouverture des données	lien osf Raman 2D

Les éléments clés du protocole de mesure se trouvent dans le Tableau 39 : au centre de l'échantillon ont été réalisées 11*11 mesures avec un pas de $200 \mu\text{m}$ dans les deux directions et couvrant une surface d'environ 2 mm de côté. Les échantillons investigués sont l'échantillon de référence et l'échantillon Haute Température. L'échantillon Créneau n'a pas pu être

investigué par suite d'une défaillance de la micro-vis du microscope qui ne permet plus la focalisation en chaque point sur les échantillons rugueux dans un temps raisonnable.

2. Résultats cartographies par spectrométrie Raman

Dès les premières analyses sur les échantillons projetés, certains spectres enregistrés ont révélé des pics supplémentaires ou déformés. Afin de pouvoir procéder à une détermination correcte des contraintes résiduelles, il nous a donc fallu étudier ces nouveaux pics et tenter d'expliquer leur provenance.

Etape d'identification préalable

Il s'agit ici de se faire une idée quant aux phénomènes pouvant avoir lieu dans nos revêtements et de vérifier que ceux-ci n'influencent pas le mode de vibration A_{1g} sur lequel repose notre estimation de contraintes. A cette fin, nous avons acquis des spectres

- qui couvrent l'intervalle large de $[200 - 1100] \text{ cm}^{-1}$ permettant de discriminer différents composés à base de chrome
- complémentaires avec des densités laser variable jusqu'à 50% pour étudier l'effet de la puissance sur ces nouveaux phénomènes.

Pics supplémentaires :

La Figure 59 présente les spectres enregistrés avec les filtres de densité laser 1% ; 10% ; 25% et 50% sur le même point d'analyse. Aucun signal n'est traité ni aucune normalisation n'est effectuée. On observe que les raies situées aux faibles nombres d'onde sur l'intervalle $[200 - 650] \text{ cm}^{-1}$ sont conformes à ce qui est prévu pour un revêtement à base de Cr_2O_3 trigonal (*cf.* Figure 16 p.52 au chapitre I). En revanche nous avons fait face à un problème d'identification des pics, pouvant être particulièrement larges et intenses, plutôt localisés en fin de spectre (au-delà de 650 cm^{-1}). On peut alors noter :

- un pic nettement asymétrique, avec un maximum d'intensité centré sur 860 cm^{-1} et très étalé puisque compris entre 750 et 1000 cm^{-1} est observé sur le spectre dès 1% de densité laser
- à 10%, une légère bosse apparaît entre 400 et 500 cm^{-1} et le large pic centré sur 860 cm^{-1} gagne plus d'un facteur 3 en intensité avec une asymétrie encore plus prononcée
- à 25%, les « pics » précédents sont confirmés. Il n'y a pas tellement de changement de forme des raies diffusées précédentes mais un pic supplémentaire très large commence à apparaître vers les 660 cm^{-1} .
- à 50%, les phénomènes s'intensifient et le large pic à 660 cm^{-1} se convolue avec le très large centré sur 860 cm^{-1} . L'asymétrie dessine même une forme de marche qui s'étale de 950 à 1050 cm^{-1} .

Résultats sur les revêtements projetés

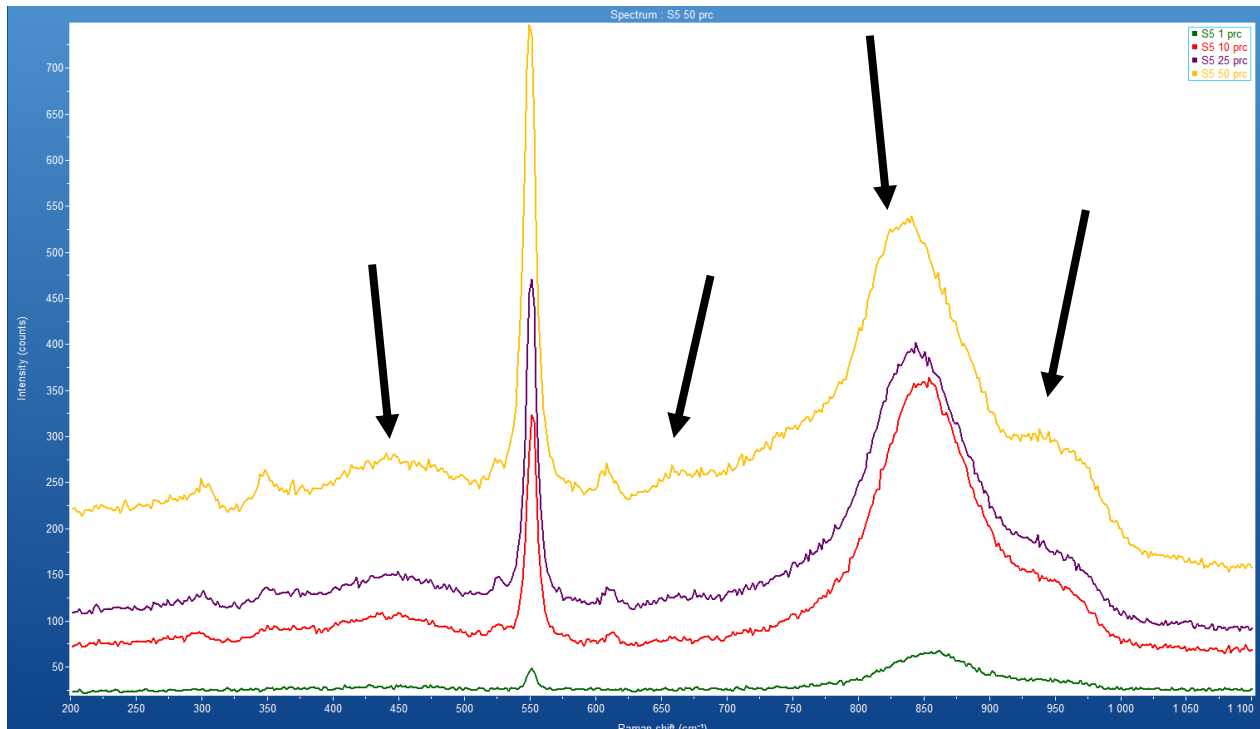


Figure 59 : Spectres au point S5 obtenus sur l'échantillon Ref1 représentatifs de la problématique d'identification rencontrée (thèse F. Decroos).

Puisqu'elles sont présentes sur la quasi-totalité de nos spectres quel que soit l'échantillon investigué, ces raies ne peuvent pas seulement être un artefact ce qui justifie qu'on leur porte attention. On trouve dans la littérature plusieurs explications potentielles à la présence de ces raies et les auteurs les ont ainsi justifiées par la présence d'une liaison Cr^{VI} , la réponse de joints de grains, la présence de nitrure de chrome, ou encore la réponse d'une ou plusieurs ondes de spin (ou magnon(s) pour la désignation corpusculaire). Ces hypothèses sont listées dans le Tableau 40, une ligne a été rajoutée pour la présence potentielle d'autres oxydes que nous avons bien entendu envisagée.

Résultats sur les revêtements projetés

Tableau 40 : Hypothèses considérées pour l'assignation des pics aux nombres d'ondes entre 650 et 1100 cm^{-1} (thèse F. Decroos).

Hypothèse considérée	Argument favorable	Argument défavorable
Autres oxydes : CrO_2 ; Cr_8O_{21}	- Gamme de fréquences concernée	- Non détectés à la DRX alors que les diffractogrammes sont connus et les raies sont présentes sur la majorité des spectres - Absence des pics caractéristiques aux plus bas nombres d'ondes- Les raies même des structures mal cristallisées ne sont jamais aussi larges
Cr^{VI}-bridging	- Gamme de fréquences concernée	- A priori faible présence d'ions Cr^{VI}
Joint de grains	- La surface irradiée est supérieure à la taille des grains	- La forme des profils n'est à notre connaissance généralement pas aussi large
CrN	- La position d'un pic	- La forme globale du spectre
Magnons	- Largeur des raies - Asymétrie de la raie (" <i>magnon tail</i> ") - Comportement à l'augmentation en température - Etats-multiplets de l'ion Cr^{III} - Identification d'état à plusieurs ondes de spin en spectrométrie Raman ([400-900] cm^{-1}) - Etat à plusieurs ondes de spin non-quantifié pour les Antiferromagnétiques (raie potentiellement très étalée)	- Absence d'un pic "lorentzien" à 397 cm^{-1} (400 cm^{-1}) - Présence d'un "pic" à 680 cm^{-1} (et non à 660 cm^{-1}) - Nos pics s'étalent au-delà des 900 cm^{-1}

Il semble donc qu'on puisse assigner ces pics à très larges bandes à des états d'onde de spin, notamment ceux à deux magnons, d'après la description faite par Cardona au chapitre 5 de l'ouvrage Raman Scattering in Materials Science (Weber and Merlin 2000, chap. 5) :

- “Scattering by one-magnon is not easy to observe.”, ce qui expliquerait que nous n'observons pas de raie étroite à 397 cm^{-1} comme Hart Aggarwal et Lax qui de plus ont étudié un échantillon monocristallin de haute qualité (Hart, Aggarwal, and Lax 1971)
- La forme de raie(s) de très large bande (plusieurs centaines de cm^{-1}) et mal définie (« *rather unstructured features that appear in the Raman spectra of magnons, [...]* » ; « *unusually large width*” (Weber and Merlin 2000, 204))
- La forme asymétrique avec un pied particulièrement long vers les plus hautes fréquences « [...] *asymmetric lineshape with a long tail toward higher frequencies, [...]* ». Cette forme serait typique de la diffusion des états à au moins deux ondes de spin : un état à deux ondes de spin est justement possible dans le Cr_2O_3 trigonal (Hart, Aggarwal, and Lax 1971; Larbi et al. 2017)
- L'augmentation de la température provoque un élargissement important des raies issues des états à deux ondes de spin (« [...] *the two-magnon spectra broaden considerably with increasing temperature* » (Weber and Merlin 2000, 214).

Ce dernier point est particulièrement en cohérence avec l'évolution des spectres observée en Figure 59³⁸. En effet une augmentation de la puissance laser incidente induit une augmentation locale de la température du matériau analysé, ce qui pourrait alors conduire à l'élargissement des raies.

La présence d'ondes de spin dans notre Cr_2O_3 trigonal est également cohérente avec les états multiplets des ions chrome, cela a notamment été étudié dans divers travaux (Hart, Aggarwal, and Lax 1971; Catti et al. 1996; Catti, Wright, and Catlow 1998; Larbi et al. 2017). Le Cr_2O_3 trigonal est en effet caractérisé par un ordre antiferromagnétique (Catti et al. 1996)

Compte tenu de ces différents éléments nous nous proposons donc de faire l'hypothèse que le large pic s'étalant de 660 à plus de 1100 cm^{-1} présent sur de nombreux spectres est lié à la présence de Magnons dans notre matériau.

Il est également important de noter que la littérature que nous avons consultée, ainsi que l'ouvrage édité par Weber et Merlin, ne font pas état de magnons qui influenceraient les phonons, ce sont d'ailleurs plutôt les phonons qui influencent les magnons (Weber and Merlin 2000, 214). Ceci veut donc dire que la présence de ces magnons, révélée par le pic très large entre 800 et 1100 cm^{-1} , ne modifie pas la réponse Raman de notre mode A_{1g} et que nous pouvons donc faire abstraction de ce pic dans nos analyses.

Mode A_{1g}

Dans certains cas, le pic A_{1g} présente un dédoublement (*split*) comme présenté sur la Figure 60. Ce doublement, quoique peu présent, ne semble pas être un artéfact. Ce phénomène n'a pour l'instant jamais été signalé pour cette raie du Cr_2O_3 , et n'a donc jamais été expliqué (Weber and Merlin 2000, chap. 3.2.3). Un tel phénomène n'est pas rare dans les études Raman sous contraintes. Nous avons également rencontré des pics particulièrement larges, il se peut qu'il s'agisse du même phénomène, ou pas. L'impossibilité de pouvoir différencier ces deux phénomènes qui peuvent avoir une origine différente est justement évoqué comme une limite importante à l'estimation de contraintes par spectrométrie Raman par Cardona (Weber and Merlin 2000, chap. 3.2.3).

³⁸ Les paramètres d'acquisition n'étaient pas tout à fait identiques d'un spectre à l'autre : 20s d'acquisition et 20 accumulations à 1% ; 15s et 15 acc. à 10% ; puis 10s et 15 acc. à 25% et 50%.

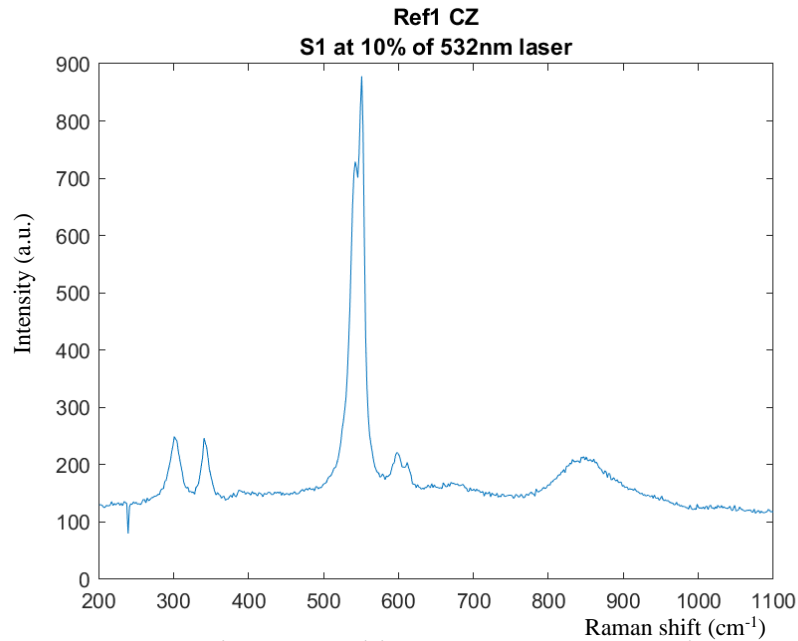


Figure 60 : Spectre s1 de l'échantillon de référence. On distingue les modes E_g à 290, 340, 610 et A_{1g} à 550 cm^{-1} . Le pic A_{1g} à 550 et le E_g à 610 cm^{-1} qui ont l'air de se dédoubler. Un autre pic est présent à gauche du mode A_{1g} et ne permet plus de distinguer le mode E_g à 520 cm^{-1} (thèse F. Decroos).

Pour les deux phénomènes confondus nous avons recensé 5 spectres sur les 121 pour l'échantillon Référence, et 8 spectres sur 121 pour l'échantillon HT. Devant leur faible nombre, nous avons continué de traiter les spectres comme prévu lorsque la modélisation était satisfaisante. Lorsqu'elle ne l'était pas, nous avons pris la valeur du pic adjacent.

Synthèse sur l'identification et les phénomènes

Nous recensons par ailleurs les problématiques d'identification considérées ainsi que la littérature consultée dans le Tableau 41. D'après cette bibliographie et nos connaissances, aucune influence n'est a priori à attendre des pics additionnels sur celui du mode A_{1g} sauf éventuellement les quelques rares de dédoublement de pics non expliqués.

Résultats sur les revêtements projetés

Tableau 41 : Bibliographie utilisée pour l'identification de pics et leur comportement pour le Cr₂O₃ trigonal, d'autres oxydes de chrome, et quelques autres oxydes possédant la structure du corindon.

	Problématique	Références
1	Cr ₂ O ₃ Phonons	(Beattie and Gilson 1970; Hart, Aggarwal, and Lax 1971; Hou et al. 2011)
2	Cr ₂ O ₃ influence de la température	(Hart, Aggarwal, and Lax 1971; Birnie et al. 1992; Q Ma and Clarke 1993; Qing Ma and Clarke 1994; J. Mougins, Le Bihan, and Lucazeau 2001; J. Mougins et al. 2002; Maslar, Hurst, Bowers, et al. 2001; Yu et al. 2003; Hou et al. 2011)
3	Cr ₂ O ₃ influence de la microstructure Taille de grains, composition, ...	(Julie Mougins et al. 2001; Hou et al. 2011)
4	Cr ₂ O ₃ influence de la contrainte	(V Sergo et al. 1997; Birnie et al. 1992; Julie Mougins et al. 2001; J. Mougins et al. 2002; J. Mougins, Le Bihan, and Lucazeau 2001; Maria Chiara Munisso, Wenliang Zhu, and Giuseppe Pezzotti 2009; Kemdehoundja, Grosseau-Poussard, and Dinhut 2010; M. Guérain et al. 2017; Mathieu Guérain et al. 2017; Qiu et al. 2016)
5	Cr ₂ O ₃ Magnons	(Hart, Aggarwal, and Lax 1971; Iliev et al. 1999; Larbi et al. 2017; Weber and Merlin 2000, chap. 5.6)
6	A _{1g} split	(Eyert, Schwingenschlögl, and Eckern 2005; Kandemir and Akay 2017; Kang et al. 2021; Chen et al. 2022)
7	Autres oxydes de chrome CrO ₂ , CrO ₃ , Cr ₂ O ₅ , Cr ₃ O ₈ , Cr ₈ O ₂₁ , spécificités des ions Cr ^{III} et Cr ^{VI}	(Maslar, Hurst, Vanderah, et al. 2001; Maslar, Hurst, Bowers, et al. 2001; Monnereau et al. 2010; Frost 2004)

Les spectres Raman typiques obtenus ayant été présentés ainsi que les éventuelles difficultés d'ajustement, nous poursuivons alors nos estimations de contraintes par la mesure du décalage du mode A_{1g}.

Cartographie du champ de contraintes

Les cartographies obtenues sur chaque échantillon sont représentées en Figure 61 : à gauche pour l'échantillon Référence, à droite pour l'échantillon Haute Température. Ces résultats ont été obtenus :

- en considérant un coefficient piezospectroscopique de $-0.307 \text{ GPa.cm}^{-1}$, déterminé par Mougin (Julie Mougin et al. 2001)
- en prenant 552 cm^{-1} comme position du pic non contraint selon les travaux renseignés en ligne 4 du tableau 3, notamment ceux de Birnie sur des films, films cloqués, films flambés, etc.

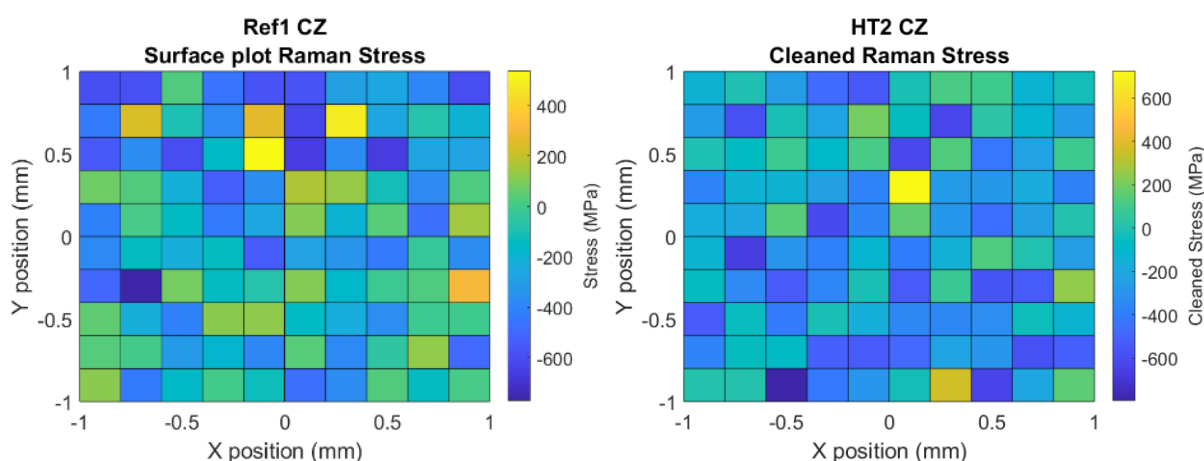


Figure 61 : Cartographie du champ de contraintes des échantillons de Référence et Haute Température d'après la position du pic A_{1g} du Cr_2O_3 trigonal (thèse F. Decroos).

La cartographie de l'échantillon HT est notée « *cleaned* » car certaines valeurs de positions de pics ont été difficiles à estimer à cause des problématiques précédemment évoquées. Ces quelques valeurs ont été remplacées par la valeur d'une mesure adjacente afin d'éviter de biaiser les résultats et interprétations.

Les cartographies ne montrent a priori aucune tendance ni aucun gradient particulier de contraintes. Les valeurs sont comprises entre -771 et $+537$ MPa pour l'échantillon de Référence, la moyenne sur toute cette zone est alors de -183 MPa comme indiqué dans le Tableau 42. Les valeurs de l'échantillon Haute Température vont de -798 à 725 MPa et la moyenne est de -213 MPa.

Tableau 42 : Moyennes correspondant aux résultats d'estimation de contraintes des cartographies 2D des échantillons Référence et Haute Température (thèse F. Decroos).

Echantillon	Référence	Haute Température
Min (MPa)	-771 ± 15	-798 ± 16
Max (MPa)	537 ± 11	725 ± 15
Moyenne sur la cartographie 2D (MPa)	-183 ± 4	-213 ± 4
Ecart-type sur la cartographie 2D (MPa)	267 ± 5.3	262 ± 5
Incertitude d'origine instrumentale (MPa)	0.02σ	0.02σ

Nous avons proposé un calcul d'incertitude adapté à notre étude au chapitre II. C'est cette valeur que nous avons appliquée aux résultats du Tableau 42. On omet donc ici toute source d'erreur

qui proviendrait du matériau, la raison en est qu'aucuns travaux ne traitent de cet aspect dans la littérature. On pourra remarquer plus tard dans le Tableau 43 p.164 lorsque nous comparerons nos résultats à ceux de la littérature qu'aucun des travaux cités ne mentionnent d'incertitude. Ainsi, même si notre valeur d'incertitude paraît faible, nous ne disposons d'aucun élément supplémentaire pour la modifier.

3. Discussion sur les cartographies par spectrométrie Raman

Il est à noter que sur nos cartographies : **chaque carré ne représente pas une aire de mesure Raman puisque la taille du spot laser est de 1.3 μm et que notre pas est de 200 μm entre chaque point de mesure.**

Compte tenu du diamètre du faisceau laser utilisé lors des analyses Raman et du fait que la taille d'un grain est en moyenne de 930 nm pour l'échantillon Référence et 700 nm pour l'échantillon HT, le volume irradié est constitué tout au plus d'un ou plusieurs grains et joints de grains.

Interprétation des résultats

Globalement, au regard des valeurs moyennes, l'échantillon HT apparaît donc un peu plus contraint en compression en surface (-213 MPa) que l'échantillon de Référence (-183 MPa) avec un écart de 30 MPa. La contrainte étant principalement d'origine thermique en projection, on aurait pu s'attendre à ce que l'écart soit beaucoup plus marqué entre les deux échantillons. Le faible écart entre ces résultats ne se traduit pas tellement sur la valeur de contrainte minimale (respectivement -771 et -798 MPa), mais surtout sur la valeur de contrainte maximale de chaque cartographie (il y a presque 200 MPa entre les 537 MPa de Référence et les 725 de HT). Les écarts-types (ET) autour de ces moyennes sont quant à eux très similaires : 267 MPa pour l'échantillon de Référence, et 262 MPa pour HT. Peut-être que cela reflète la similitude entre les processus de fin de refroidissement des deux échantillons, *i.e.* le refroidissement à température ambiante. Il serait également intéressant de croiser ces résultats avec d'autres cartographies obtenues sur les mêmes échantillons mais de dimension et de pas variables afin de déterminer l'influence des paramètres d'acquisition (dimensions et pas) sur la statistique des résultats, et ce, afin de questionner **la représentativité des paramètres d'acquisition pour un échantillon de géométrie plane, caractérisé en son centre.**

Ainsi, pour ce qui est des perspectives il est primordial de déterminer les paramètres d'acquisition d'une cartographie qui soit représentative de la surface investiguée. Ensuite, on pourrait envisager de représenter les résultats de la cartographie sous forme d'histogramme afin d'étudier la dispersion par échantillon. Par la suite, on pourrait alors investiguer les effets des paramètres comme la température du substrat ou l'influence des phénomènes de refroidissement.

Des éléments complémentaires sur la représentativité de nos résultats peuvent également être envisagés via la comparaison avec la littérature.

Comparaison à la littérature

Afin de situer nos résultats de contraintes par rapport à ceux trouvés dans la littérature, nous les comparerons aux estimations de contraintes résiduelles obtenues en surface de revêtements de

Résultats sur les revêtements projetés

céramiques projetées tout d'abord par spectrométrie Raman, puis par rapport à d'autres méthodes micrométriques.

Le Tableau 43 présente une vue synthétique des résultats et principaux paramètres de la littérature concernant l'estimation de contraintes par micro-spectrométrie Raman. On peut ensuite remarquer que seulement 7 études sont recensées, ce qui est relativement faible.

Concernant les valeurs de contrainte, la tendance générale (colonne 4) tend vers une légère compression, nos résultats en constituant l'extremum. A noter que les résultats de Das et al. (ligne 2) diffèrent et font état d'une contrainte de traction très élevée dépassant le GPa. On peut mettre en perspective les valeurs de contrainte obtenues dans ces études à travers ces trois éléments :

- certaines mesures ont été réalisées sur des échantillons polis (lignes 3, 6 et 7)
- l'origine de la position du pic à l'état libre de contrainte - pas toujours renseignée - peut être prise sur des matériaux mis en forme très différemment
- l'application de coefficients piezospectroscopiques dont les ordres de grandeurs sont au minimum de plusieurs centaines de MPa combinée avec le point précédent peut alors conduire à d'importants écarts

Nous faisons également remarquer que nous n'avons pas trouvé de résultats concernant le Cr_2O_3 trigonal, ce qui ne permet pas de questionner notre position en tant qu'extremum parmi tous ces travaux.

Au-delà de l'aspect matériau, les colonnes dédiées à l'échelle d'investigation ainsi qu'aux commentaires additionnels permettent surtout de faire ressortir les différentes problématiques scientifiques : les articles sur l'hydroxyapatite constituent des études comparatives entre 2 revêtements (lignes 4 à 7) - ces travaux sont indépendants - tandis que Das et al. caractérisent l'état de contrainte moyen de quelques splats déposées sur un substrat. On comprend alors les différences sur :

- les échelles d'investigation
- les protocoles d'acquisition
- l'estimation de l'état de contrainte (par une moyenne ou non)

Ainsi, nos valeurs moyennes d'estimation de contrainte sur des céramiques projetées ne sont a priori pas aberrantes mais il est difficile d'en déduire plus via la comparaison à d'autres résultats de la littérature. Brièvement, nous proposons également de nous situer par rapport à d'autres méthodes d'investigation micrométriques, ceci permet une perspective sur la technique d'analyse.

Résultats sur les revêtements projetés

Tableau 43 : Résultats de contraintes résiduelles par spectrométrie Raman sur des revêtements projetés par APS.

	Material	Investigation Scale	Stress (MPa)	Piezo coeff. ($\text{cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$)	Additional comments	Ref.
1	Tetragonal ZrO_2	8 pts /Splat * 8 splats (average)	[1000 ; 2000]	0.22	Only few splats upon substrate Ground powder as reference	(Das, Brodard, and Bandyopadhyay 2019)
2	Tetragonal YSZ	100 pts over $125*145 \mu\text{m}^2$ (average)	-50	2.01	/	(L. Yang et al. 2014)
3	Tetragonal YSZ	Spot diam. $4 \mu\text{m}$	-12	25	Polished samples	(Tanaka et al. 2006)
4	HAP	/	100	2.47	Powder as stress free reference Unknown process	(Valter Sergio, Sbaizero, and Clarke 1997)
5	HAP ³⁹ (VPS ⁴⁰)	/	-60			
6	HAP	~ $1\mu\text{m}$	-137	3.89	Polished samples	(Rakngarm Nimkerdphol, Otsuka, and Mutoh 2014)
7	HAP/Ti		-75	7.11		
8	Trigonal Cr_2O_3	@ Center	-183	0.307	This work	
9		11*11 Step: $200 \mu\text{m}$	-213	0.307		

³⁹ HAP : Hydroxy APatite

⁴⁰ VPS : Vacuum Plasma Spray, il s'agit d'un procédé de projection plasma sous vide.

Résultats sur les revêtements projetés

On recense dans le Tableau 44 des estimations de contraintes par d'autres techniques d'analyse. Celles-ci font état de niveau de contraintes en compression pour des revêtements céramiques, qu'elles investiguent spécifiquement une splat ou non.

Tableau 44 : Synthèse de quelques résultats de contraintes obtenus par des méthodes micrométriques en surface de revêtements projetés de céramique par APS.

	Technique	Material	Scale	Stress (MPa)	Uncertainty (MPa)	Reference
1	FIB-DIC	Al ₂ O ₃ trigonal	Splat	-105.3	55.4	Sebastiani, 2012
2	Micro-laser DIC	YSZ	/	-94	8	Zhang, 2019
3	micro-XRD	YSZ	/	-180	110	Li, 2017

Ainsi, d'après les informations extraites de la bibliographie, il semble que la tendance pour des revêtements de céramiques projetées par plasma soit à la légère compression, ce qui est a priori en accord avec nos valeurs. Toutefois, la comparaison est difficile car les études varient selon les problématiques, les protocoles, les matériaux étudiés, ou encore les méthodes de mesure. Par ailleurs, le nombre d'investigation par micro spectrométrie Raman sur ce type de matériau demeure faible.

4. Synthèse et perspectives sur la spectrométrie Raman

Vis-à-vis des comparaisons avec la littérature nos résultats ne montrent a priori pas d'incohérence. En revanche la dispersion des valeurs obtenues sur les différents points de mesure et la difficulté d'avoir une position de référence pour un état du matériau sans contrainte, permettent difficilement de proposer une valeur absolue précise de contraintes résiduelles dans nos revêtements, d'autant plus que nous n'avons pas pu confronter ces résultats à ceux d'autres protocoles d'imagerie.

Ainsi, nous en venons à notre première perspective qui est de continuer à effectuer des protocoles d'imagerie, le but étant de **déterminer des paramètres de cartographie qui rende compte d'une partie de la surface du revêtement projeté**. Néanmoins, il peut être envisagé de changer de matériau d'étude à cause des phénomènes affectant le mode A_{1g}.

Les phénomènes de dédoublement de pic sont souvent associés à de fortes déformations de la maille en Raman (Weber and Merlin 2000, chap. 3.2.3), Mougins en observe d'ailleurs un sur le mode E_g à 290 cm⁻¹ du Cr₂O₃ trigonal (J. Mougins, Le Bihan, and Lucazeau 2001). Dans ce cas, il se peut que l'information soit tout à fait pertinente pour la problématique actuelle de délamination précoce par exemple. Ainsi, on peut **envisager d'étudier des matériaux pour lesquels ce phénomène est connu et expliqué par la théorie**.

Si nous ne recommandons pas ce type d'étude sur le Cr₂O₃ trigonal c'est d'une part parce que le phénomène n'a pas été recensé ni expliqué, d'autre part parce les seuls dédoublements de mode A_{1g} rencontrés dans la littérature concernent des problématiques très particulières - potentiellement lié à l'ordre magnétique (Kang et al. 2021). Ainsi, rien n'indique que ce pic supplémentaire soit

uniquement lié à la contrainte ou/et à la déformation et nous n'avons aucune idée de ce qu'il se passe dans le matériau.

Concernant l'ordre magnétique du Cr_2O_3 trigonal il faut noter que la littérature fait très souvent état d'un pic très étroit à 397 cm^{-1} , et plus rarement des énormes pics/bandes au centrés sur 860 et 950 cm^{-1} (J. Mougin, Le Bihan, and Lucazeau 2001; J. Mougin et al. 2002; J. Mougin, Le Bihan, and Lucazeau 2001; Hart, Aggarwal, and Lax 1971). Dans notre cas, nous apercevons quasiment toujours des soulèvements plus ou moins intenses aux hauts nombres d'ondes et rarement le pic à 397 cm^{-1} . A partir de ce constat, **on peut se demander si le procédé de projection thermique n'induirait pas des effets particuliers sur l'ordre magnétique du matériau et envisager des caractérisations potentiellement complémentaires à celle de l'état de contrainte**. Concernant le lien entre les magnons et la contrainte, les « new bands » entre $[400 - 500]\text{ cm}^{-1}$ apparaissant au cours de l'étude de Mougin et visibles sur la figure 17 du chapitre I proviennent des magnons. Par ailleurs, de rares cas de la littérature font état d'une organisation ferromagnétique du Cr_2O_3 lorsque la structure est soumise à des déformations ayant pour origine des lacunes en oxygène (Punugupati, Narayan, and Hunte 2014; 2015). On peut par conséquent envisager de caractériser les propriétés magnétiques des dépôts pour remonter à des champs de déformations. En effet, l'ordre magnétique est directement lié aux effets de la température, qui est elle-même un paramètre clé de la projection thermique. Ainsi, la caractérisation des états d'ondes de spin recèlerait potentiellement des informations sur la façon dont la structure s'est refroidie. On pourrait a priori aller encore beaucoup plus loin concernant spécifiquement les larges bandes centrées sur 860 et 950 cm^{-1} assignés à un état à deux ondes de spin – autrement dit à l'interaction entre deux magnons. Les magnons caractérisant les antiferromagnétiques possèdent en effet des caractéristiques particulières de règles de sélection en fonction de la polarisation et sont a priori détectables au-delà de la température critique sous laquelle le solide passe de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique – il est parfois fait mention d'une technique d'investigation Raman particulière nommée *scattering by Antiferromagnetic fluctuations*. (Tomeno et al. 1991; Weber and Merlin 2000, chap. 5.6; Sulewski et al. 1991). **Dans un futur un peu plus lointain, le monitoring des raies Raman juste après déposition représente peut-être un moyen de suivre l'évolution structurale du matériau lors de sa phase de refroidissement et de solidification**. Les travaux théoriques et le domaine de la *magnonics* étant en plein essor depuis ces dernières décennies, on pourrait envisager la comparaison des résultats expérimentaux aux résultats de simulation numérique, de la même façon que Cardona et de Wolf déduisent des informations liées à la contrainte pour les études de décalage de pic. Les éléments Cr, Mn, Fe, Co, Ni et la plupart des éléments de 58 à 71 de la ligne 6 du tableau périodique possèdent un ordre magnétique (Ashcroft and Mermin 2002, 866). Les 5 premiers sont parmi les plus utilisés du laboratoire. Il apparaît donc tout à fait pertinent **d'envisager dès aujourd'hui diverses études de bibliographie et expérimentales afin de déterminer ce qui peut ou pourrait être appris des états d'ondes de spin vis-à-vis des matériaux déposés en projection thermique**.

Nous proposons maintenant de corrélérer nos résultats Raman à ceux obtenus par DRX.

2. Spectrométrie Raman vs Diffraction des Rayons X

Nous allons comparer la moyenne des cartographies obtenues par spectrométrie Raman à la valeur obtenue par DRX.

1. Protocoles

Tableau 45 : Synthèse des protocoles de mesure pour les estimations de contraintes par Diffraction des Rayons X et spectrométrie Raman (thèse F. Decroos).

	Raman vs DRX	
	DRX	Raman
Stratégie acquisition	$\Phi = 2$ mm Au centre de l'échantillon	11*11 sur 2*2 mm ² pas = 200 μ m
Echantillons	Ref ; HT ; Cré	Ref ; HT ; Cré
Ouverture des données	Lien osf DRX	lien osf Raman 2D

Les grandes lignes des protocoles ayant permis l'obtention des résultats discutés dans cette section sont indiquées dans le Tableau 45. Afin de circonscrire au mieux la zone analysée à celles de cartographies Raman et SMM, un collimateur de 2 mm de diamètre a été utilisé pour la DRX. L'échantillon Créneau a ici pu être analysé en plus de Référence et Haute Température.

2. Résultats

Nous synthétisons les résultats par méthode d'analyse et par échantillon dans le Tableau 46. La spectrométrie Raman ne permettant pas de prendre en compte la directionnalité des contraintes, nous proposons une ligne supplémentaire avec la trace du tenseur de contraintes obtenu par DRX comme cela est proposée dans la littérature (Weber and Merlin 2000, chap. 3.2; Rakngarm Nimkerdphol, Otsuka, and Mutoh 2014; Valter Sergio, Sbaizero, and Clarke 1997). L'incertitude correspond à la racine sur la somme des composantes d'incertitude au carré.

Tableau 46 : Comparaison entre les résultats obtenus par DRX et par spectrométrie Raman (thèse F. Decroos).

Echantillon	Diffraction des Rayons X					Spectrométrie Raman		
	Profondeur	σ_x	σ_y	$\sigma_x + \sigma_y$	Incertitude	Profondeur	σ	Incertitude
Réf	3 μ m	165	60	225	57	0.6 μ m	-183	5
HT	3 μ m	-20	104	84	74	0.6 μ m	-213	5
Cré	3 μ m	2	140	142	74	-	-	-

La DRX donne principalement des résultats en traction, sauf pour l'échantillon HT dans la direction X qui prend la valeur -20 MPa et l'échantillon créneau qui prend la valeur 2 MPa. Ces valeurs ne sont pas en accord avec celles obtenues par spectrométrie Raman : si l'ordre de grandeur est similaire pour l'échantillon de Référence, le signe est opposé ; ce constat n'est pas tellement différent pour l'échantillon HT qui affiche 84 MPa en DRX (traction) et -213 MPa (compression) en spectrométrie Raman.

Résultats sur les revêtements projetés

Nous synthétisons quelques résultats de la littérature obtenus avec des méthodes de diffraction dans le Tableau 47. La tendance est majoritairement à la très légère compression ; les résultats de Pina et al. rendent toutefois compte d'un fort état de traction (pour ce type de dépôt) de 400 MPa. Nos résultats compris entre un état de contrainte quasi nul et une légère traction sont donc plausibles.

Tableau 47 : Synthèse des résultats de la littérature pour des estimations de contraintes sur revêtements APS de céramiques.

	Méthode	Matériau	Contrainte (MPa)	Référence
1	DRX	Al ₂ O ₃	-50	Baradel
2	DRX	ZrO ₂	-92	Portinha 2004
3	DRX	Al ₂ O ₃	410	Pina 2003
4	DRX	YSZ	15	Matejicek S et D 1998
5	Diffraction neutrons	ZrO ₂	-50	Matejicek Sampath Kesler
6	Diffraction neutrons	Al ₂ O ₃	-100	Matejicek Sampath Kesler

3. Discussion

Etant donné le volume d'investigation du spectromètre Raman, on aurait pu s'attendre à ce qu'il rende davantage compte de la contrainte en traction due au phénomène de trempe. D'après le Tableau 46, ce n'est pas le cas, les amplitudes sont similaires mais les signes opposés, et c'est la DRX qui rend compte d'un état de traction. Nous nous tournons donc une nouvelle fois vers la littérature.

Tableau 48 : Synthèse des résultats de contraintes résiduelles obtenus sur des revêtements PVD de YSZ par spectrométrie Raman et DRX (Teixeira et al. 1999).

Méthode	Matériau	Procédé	Echantillon	Contraintes (MPa)	Référence
Spectrométrie Raman	YSZ	PVD	A	-300	(Teixeira et al. 1999)
DRX	YSZ			-250	
Spectrométrie Raman	YSZ		B	-750	
DRX	YSZ			-800	

L'étude de Das et al. déjà citée confronte 11 résultats obtenus pour chacune des méthodes que sont la DRX et la micro-spectrométrie Raman sur la coupe d'un dépôt. Les protocoles sont réalisés sur deux échantillons, le niveau de contrainte est toujours à l'état de traction. Les résultats de spectrométrie Raman sont toujours de l'ordre de 20 à 60 MPa plus élevé que ceux de la DRX (Das, Brodard, and Bandyopadhyay 2019). Une autre étude de Teixeira et al. estiment un taux de contrainte en surface de deux revêtements réalisés par déposition en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition (PVD)*) de YSZ, les résultats se trouvent dans le Tableau 48 (Teixeira et al. 1999). Là encore, les résultats sont beaucoup plus cohérents et ne s'écartent pas à plus de 50 MPa. Il semble donc qu'il soit possible d'obtenir une meilleure convergence entre les résultats DRX et Raman que ce que nous avons présenté.

On peut alors remettre en question le choix de la valeur 552 cm⁻¹ comme position de pic pour l'état libre de contrainte. En l'absence de matériau de référence garanti dépourvu de toute contrainte, cette valeur a été choisie d'après la littérature. Pourtant, au cm⁻¹ près, le coefficient

Résultats sur les revêtements projetés

piezospectroscopique induit un décalage de plus de 307 MPa. L'erreur réalisée dans la prise de référence, même faible, a donc des conséquences importantes sur les valeurs obtenues.

On peut également remettre en question notre statistique : peut-être que trop peu de points ont été acquis sur la surface de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ pour pouvoir rendre compte du champ de contrainte.

D'un autre côté, nous souhaitons également signaler d'importantes difficultés à modéliser les pics de la quasi-totalité de nos diffractogrammes par ICF : le nombre d'itérations était de l'ordre de quelques dizaines pour 6 des 122 diffractogrammes, et de plusieurs centaines, voire milliers pour les autres. Les formes de pics de l'échantillon de référence correspondent particulièrement aux formes irrégulières mentionnées dans l'ouvrage de Lodini et Baudin qui peuvent rendre la détermination de contraintes difficiles (Lodini and Baudin 2012, chap. 5.6). Par exemple, le cas d'un pic aplati sur 5 points consécutifs est présenté en Figure 62. Ces formes irrégulières peuvent être dues à la fluorescence du tube de Cobalt avec les ions chrome, ainsi qu'à la statistique de comptage que nous n'avons pas corrigé, ou encore à une éventuelle saturation du détecteur. A part le fer, n'importe quelle source de rayons X réduira le phénomène de fluorescence avec ce matériau. L'acquisition de diffractogrammes d'intensité bien plus élevée et de meilleure résolution angulaire pourrait améliorer la forme des pics, et par là même devrait réduire les degrés de liberté lors de la modélisation des pics. En pratique, il s'agit d'augmenter le temps d'acquisition par pas ainsi que l'incrément angulaire, le temps d'acquisition total sera alors considérablement augmenté pour les mêmes conditions de mesure.

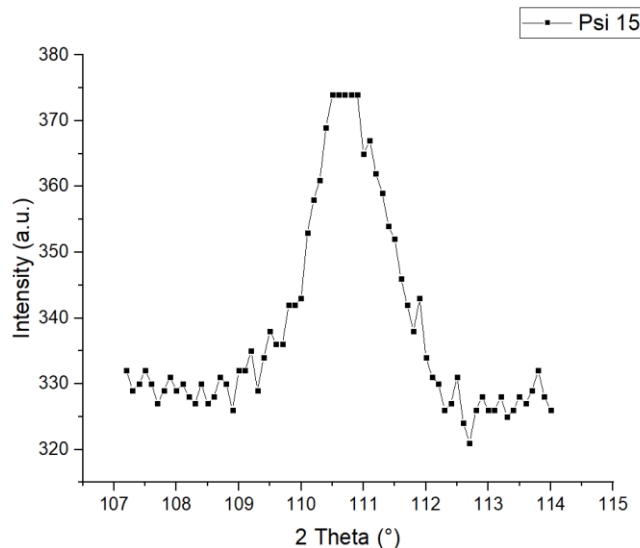


Figure 62 : Diffractogramme Réf1 pour $\psi = 20^\circ$ dans la direction Y. Le pic présente un aplatissement sur 5 points consécutifs (thèse F. Decroos).

4. Conclusion et perspective sur les résultats en surface

En résumé, nous n'avons pas d'incohérences sur les résultats de spectrométrie Raman et de DRX pris séparément, mais nous en avons un lorsqu'il s'agit de les confronter. Nous n'expliquons pas cette divergence, et faisons alors les recommandations suivantes pour les études de contraintes :

- pour la spectrométrie Raman
 - envisager un nouveau matériau d'étude, notamment sans ordre magnétique et en évitant les phénomènes inexpliqués de pic asymétrique ou qui se dédouble,
 - continuer à questionner la représentativité de la surface caractérisée en faisant varier les paramètres de cartographie
- pour la DRX
 - revoir les protocoles d'acquisition afin d'avoir une meilleure confiance dans les résultats
- pour l'étude des revêtements projetés
 - après avoir réglé la problématique de la confiance sur les mesures DRX, reprendre la confrontation entre les résultats de deux méthodes, et ceci afin de pouvoir discuter la statistique de points mesurés vis-à-vis de la représentativité de la surface.

A la suite des caractérisations de surface, nous étudions les profils de contraintes en profondeur avec les méthodes de la spectrométrie micro-ondes de champ proche et celle du perçage incrémental.

IV. Etats de contraintes en profondeur

De manière analogue aux études de surface, nous commencerons par détailler les résultats de cartographie issus de la microscopie micro-ondes (SMM) avant d'en comparer la moyenne aux résultats de perçage incrémental (IHD).

3. Microscopie Micro-Ondes de champ proche

1. Protocole de mesure SMM

Tableau 49 : Synthèse des protocoles de mesure pour les estimations de contraintes en profondeur avec le SMM (thèse F. Decroos).

	SMM
Configuration instrumentale	VNA Agilent Pointe PIC V2
Stratégie acquisition	Cartographie 2D 11*11 points pas = 200 μ m
Echantillons	Ref ; HT ; Sab

Nous synthétisons les protocoles de mesure dans le Tableau 49 : le VNA Agilent possédant 13 fréquences de résonance ainsi que la pointe PIC V2 ont été utilisés pour réaliser les mêmes protocoles de cartographies qu'en spectrométrie Raman. L'échantillon créneau n'a pas pu être investigué, mais celui de Référence et de Haute Température l'ont été, ainsi que le substrat sablé non-revêtu.

On rappelle que pour chaque point de mesure nous étudions 13 fréquences de résonance ; plus une fréquence est élevée, plus la profondeur sondée est proche de la surface.

Pour chaque fréquence de résonance on établit une cartographie à partir des variations d'amplitude micro-ondes en dB par rapport au signal de référence pris dans l'air. Nous proposons dans un premier temps de nous familiariser avec l'interprétation des variations en amplitude du signal en détaillant les résultats échantillon par échantillon. Puis, nous les comparerons tous ensemble.

Echantillon sablé (Sab1)

Résultats

Nous rappelons que la pénétration des micro-ondes dans le métal est de l'ordre de la dizaine de microns.

Le substrat sablé est attendu dans un léger état précontraint en extrême surface. Les cartographies de l'échantillon se trouvent en Figure 63.

Résultats sur les revêtements projetés

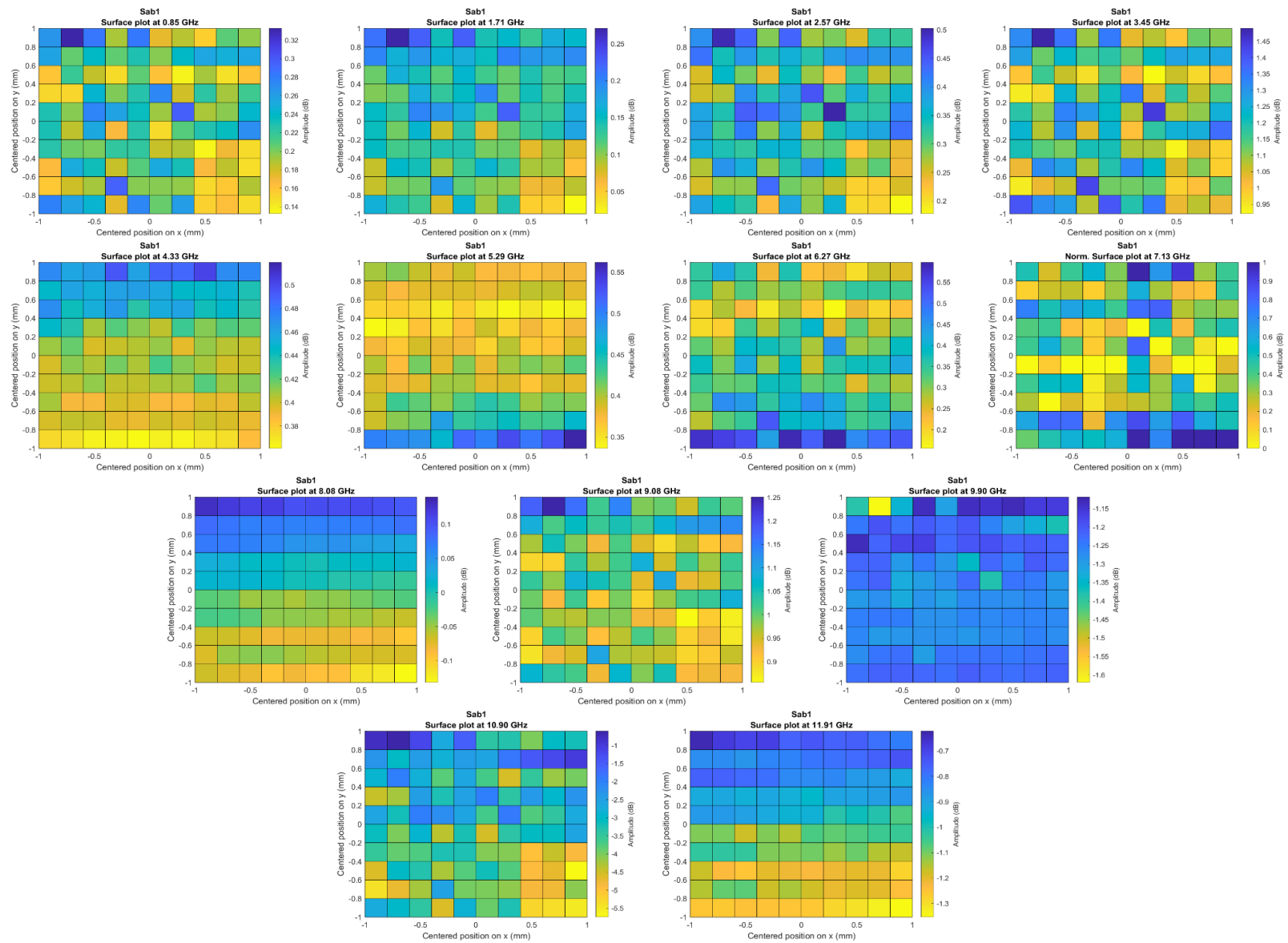


Figure 63 : Résultats bruts obtenus avec le SMM pour les cartographies 2D sur l'échantillon Sablé. Chaque cartographie correspond à une des 13 fréquences de résonance du VNA Agilent. La pointe AFM est une PIC V2 (thèse F. Decroos).

Résultats sur les revêtements projetés

Les cartographies à 4.33 ; 5.29 ; 8.09 ; 11.98 GHz font état d'un gradient sur l'axe vertical Y, tandis que les autres reflètent un état relativement homogène sur toute la surface.

La cartographie à 9.90 GHz sort du lot puisqu'elle possède un point extrême tellement important que le contraste est très faible sur tout le reste de la surface.

Pour aller plus loin dans l'exploitation des résultats il faut coupler l'étude des cartographies à celles de valeurs d'amplitude relatives à chacune, nous indiquons dans le Tableau 50 les valeurs de moyenne, écart-type (ET), minimum, maximum et l'intervalle couvert par la cartographie.

Tableau 50 : Intervalles en dB pour chaque fréquence correspondant aux cartographies 2D au centre de l'échantillon Sab. Les valeurs sont arrondies au centième (thèse F. Decroos).

Fréquence (GHz)	0.84	1.7	2.56	3.45	4.33	5.29	6.25	7.13	8.08	9.08	9.9	10.9	11.91
Moyenne (dB)	0.21	0.14	0.32	1.15	0.43	0.4	0.33	0.71	0.01	0.99	-1.25	-3.3	-0.98
ET (dB)	0.04	0.04	0.07	0.13	0.04	0.04	0.1	0.04	0.08	0.08	0.07	1.13	0.2
Max (dB)	0.33	0.27	0.5	1.49	0.52	0.56	0.6	0.83	0.14	1.25	-1.12	-0.61	-0.62
Min (dB)	0.13	0.02	0.18	0.92	0.36	0.34	0.16	0.63	-0.13	0.86	-1.62	-5.75	-1.35
Intervalle (dB)	0.2	0.25	0.32	0.57	0.16	0.23	0.44	0.2	0.27	0.4	0.5	5.14	0.73

On remarque que les valeurs moyennes sont en général de l'ordre de quelques dixièmes de dB sauf aux fréquences 3.45 ; 9.08 ; 9.9 et 10.9 GHz, avec un facteur dix pour cette dernière fréquence. Par ailleurs, les valeurs minimums des dernières fréquences sont négatives et de valeurs plus importantes qu'aux autres fréquences. Les intervalles couverts sont également de l'ordre de quelques dixièmes de dB à l'exception de la fréquence 10.90 GHz qui couvre un intervalle à peu près dix fois supérieur aux autres. Globalement, il n'y a donc pas de très fortes variations d'amplitude.

Interprétation

Compte tenu du léger état de contrainte induit par le sablage, il est a priori cohérent d'observer majoritairement de faibles variations d'amplitude sur cet échantillon, d'autant plus que les profondeurs sondées ne sont que de l'ordre de la dizaine de microns dans le métal. Le fait que ce soit les fréquences les plus hautes qui présentent les plus fortes variations d'amplitude à la fois sur la moyenne et sur l'intervalle corrobore également cette hypothèse. Par ailleurs, les valeurs négatives renvoient à un état davantage en compression.

Nous ajoutons que depuis que ces données ont été acquises, nous avons appris que la fréquence à 11.91 GHz est particulièrement sensible au taux d'humidité dans l'air qui n'était donc pas contrôlé lorsque nous avons réalisé ces mesures. Il est donc possible que cette fréquence ne soit pas (complètement) représentative de l'état du matériau.

La cartographie à 9.90 GHz présente à la fois une forte variation de la moyenne de l'amplitude ainsi qu'un point extrême. D'après les connaissances du laboratoire, le point extrême est à relier avec la présence d'un défaut (Optasanu et al. 2014). On remarque d'ailleurs que ce défaut constitue également un extrême sur les cartographies 9.08 et 10.90 GHz qui sont justement les autres fréquences présentant une forte variation d'amplitude. On parvient donc à suivre un défaut

Résultats sur les revêtements projetés dans la profondeur du matériau, et on le localise au plus proche de la fréquence subissant la variation d'amplitude la plus importante : à 9.9 GHz.

Nous étudions de la même manière les revêtements Référence puis HT.

Echantillon de Référence (Ref1)

Le revêtement possède une épaisseur de 200 µm. Les cartographies obtenues pour l'échantillon de référence sont disponibles en Figure 64.

Résultats

Les cartographies à 4.33 ; 5.29 ; 6.25 ; 7.13 ; 10.90 ; 11.90 GHz font état d'un gradient sur l'axe vertical plus ou moins marqué, tandis que les autres reflètent un état plus homogène à l'exception de la fréquence 9.08 GHz qui montre surtout un extremum. On remarque également la présence d'extrema :

- une ligne horizontale au milieu de la cartographie aux fréquences 1.7 ; 5.29 ; 10.90 et 11.90 GHz.
- un point en haut à droite correspondant à l'extremum de la fréquence à 9.08 GHz également présent aux fréquences 0.84 ; 1.7 ; 2.56 ; 3.45 ; 7.13 ; 8.08 ; 9.08 et 10.90 GHz.

Les valeurs correspondantes aux cartographies se trouvent dans le Tableau 51.

Tableau 51 : Intervalles en dB pour chaque fréquence correspondant aux cartographies 2D au centre de l'échantillon Ref1. Les valeurs sont arrondies au centième (thèse F. Decroos).

Fréquence (GHz)	0.84	1.7	2.56	3.45	4.33	5.29	6.25	7.13	8.08	9.08	9.9	10.9	11.91
Moyenne (dB)	0.28	0.11	0.31	0.79	0.21	0.11	1.51	1.43	1.24	4.08	-6.86	-0.12	0.60
ET (dB)	0.02	0.02	0.04	0.05	0.03	0.05	0.07	0.05	0.07	0.12	0.50	0.04	0.07
Max (dB)	0.33	0.16	0.43	0.91	0.26	0.2	1.63	1.56	1.51	4.21	-5.37	0.01	0.78
Min (dB)	0.24	0.05	0.2	0.68	0.09	0.02	1.37	1.32	1.06	3.43	-8.27	-0.19	0.51
Intervalle (dB)	0.09	0.11	0.22	0.23	0.16	0.18	0.26	0.24	0.45	0.78	2.9	0.2	0.28

Les valeurs moyennes sont de l'ordre de quelques dixièmes de dB de 0.84 GHz jusqu'à 5.29 GHz. Elles augmentent ensuite significativement pour les fréquences 6.25 ; 7.13 et 8.08 dB puisqu'elles dépassent le dB. Pour ces deux gammes de fréquences les intervalles sont de l'ordre de quelques dixièmes de dB. Les fréquences 8.08 ; 9.9 et 10.9 GHz montrent une très forte augmentation de la moyenne, ainsi que des intervalles.

Interprétation

Les faibles variations d'amplitude sur la première gamme de fréquences étant de l'ordre de celles observées sur l'échantillon sablé, on fait l'hypothèse que la réponse sondée soit celle du substrat.

Résultats sur les revêtements projetés

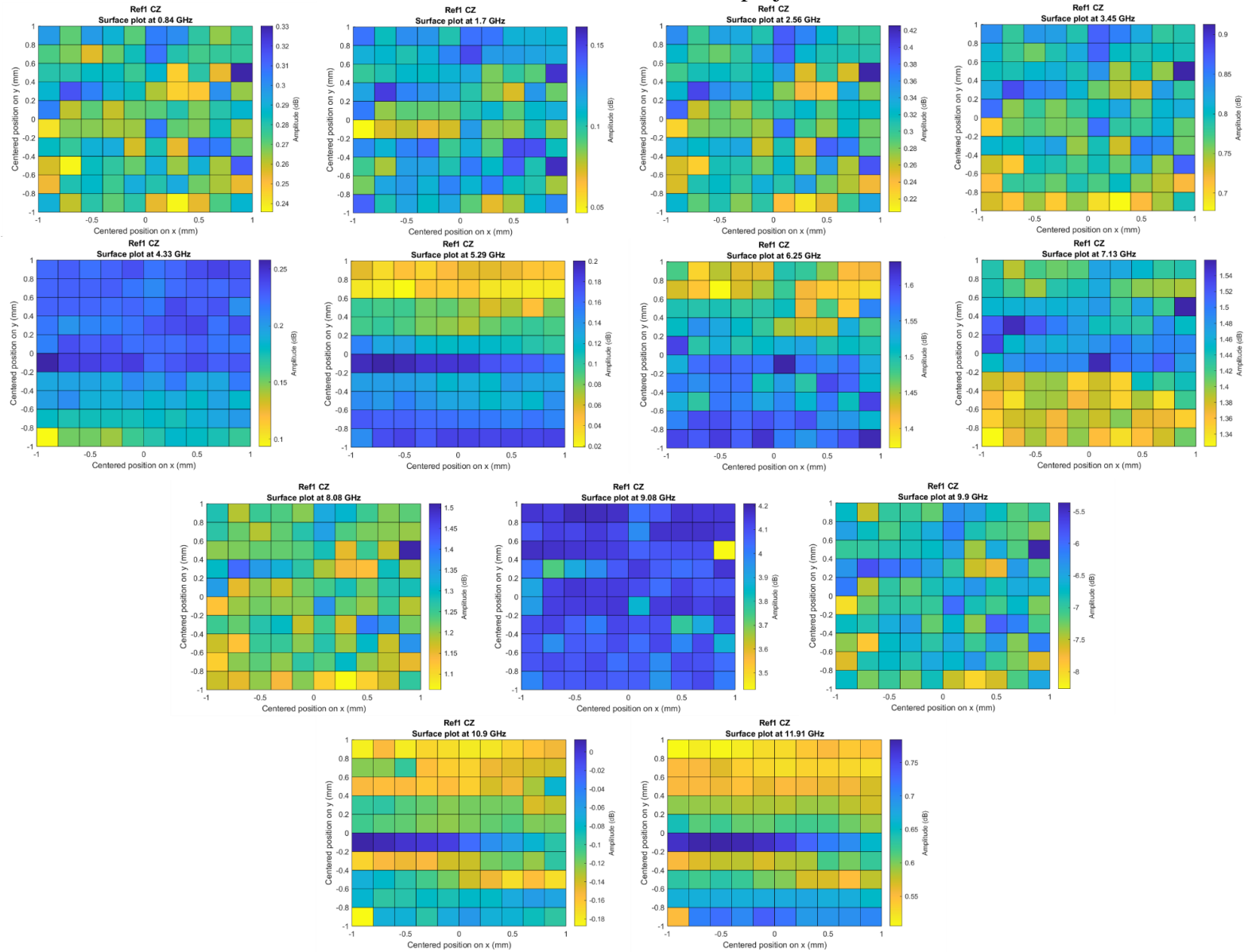


Figure 64 : Résultats bruts obtenus avec le SMM pour les cartographies 2D sur l'échantillon de Référence. Chaque cartographie correspond à une des 13 fréquences de résonance du VNA Agilent. La pointe AFM est une PIC V2 (thèse F. Decroos).

Résultats sur les revêtements projetés

Si l'on poursuit ce raisonnement, il se pourrait que les fréquences supérieures entre 8.08 et 9.09 GHz qui présentent à la fois une forte variation de la moyenne ainsi que de l'intervalle d'amplitude correspondent à l'état légèrement contraint du sablage. Seules les deux plus hautes fréquences correspondraient alors au signal du revêtement⁴¹.

Néanmoins, il est possible que l'étape de préchauffage du substrat ainsi que la projection en elle-même aient modifié l'état de contrainte du substrat, et que la réponse du revêtement soit perceptible à des fréquences supplémentaires.

Par ailleurs, on est également capable sur ces cartographies de suivre des défauts du type du point ou de la ligne décrites plus haut des plus basses fréquences aux plus hautes de notre gamme.

Echantillon Haute Température (HT2)

Le revêtement de l'échantillon HT possède une épaisseur de 400 µm. Les résultats sont regroupés en Figure 65.

⁴¹ Et donc du taux d'humidité de la pièce pour la toute dernière.

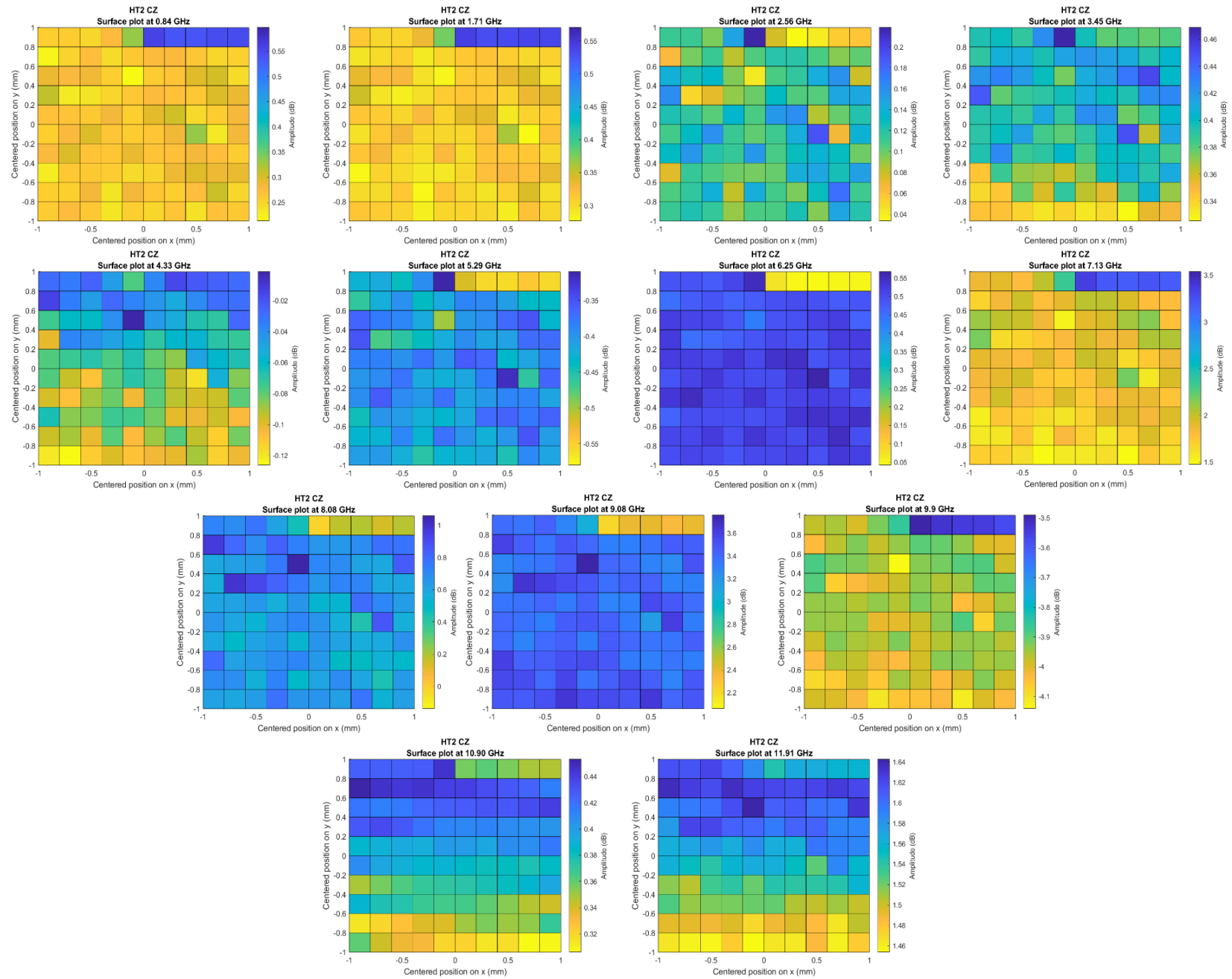


Figure 65 : Résultats bruts obtenus avec le SMM pour les cartographies 2D sur l'échantillon Haute Température. Chaque cartographie correspond à une des 13 fréquences de résonance du VNA Agilent. La pointe AFM est une PIC V2 (thèse F. Decroos).

Résultats sur les revêtements projetés

Résultats

Toutes les cartographies mettent en évidence une ligne en haut à droite de la cartographie qui constitue un extremum sauf les fréquences 3.45 et 4.33 GHz. Sur les fréquences 0.84 ; 1.71 ; 5.29 ; 6.25 ; 7.13 ; 8.08 ; 9.08 ; 9.9 GHz de ces cartographies l'extremum est tel qu'il n'y a quasiment plus de contraste sur le reste de la cartographie. On peut également suivre la présence d'un point sur le haut de la cartographie des fréquences 0.84 GHz à 9.9 GHz.

Les valeurs extremums en décibels ainsi que les intervalles couverts pour chaque fréquence sont listés dans le Tableau 52.

L'évolution des valeurs est similaire au revêtement précédent avec cette fois les fréquences de grandes variations sur la moyenne et l'intervalle qui sont 7.13 ; 8.08 ; 9.08 GHz (contrairement à 8.08 ; 9.08 ; 9.9 GHz sur Ref).

Tableau 52 : Intervalles en dB pour chaque fréquence correspondant aux cartographies 2D au centre de l'échantillon HT2. Les valeurs sont arrondies au centième (thèse F. Decroos).

Fréquence (GHz)	0.84	1.7	2.56	3.45	4.33	5.29	6.25	7.13	8.08	9.08	9.9	10.9	11.91
Moyenne (dB)	0.31	0.34	0.111	0.39	-0.07	-0.42	0.44	2.03	0.58	3.26	-3.91	0.38	1.56
ET (dB)	0.10	0.08	0.03	0.02	0.03	0.06	0.16	0.53	0.23	0.41	0.16	0.038	0.05
Max (dB)	0,60	0,57	0,22	0,47	0,00	-0,31	0,57	3,54	1,06	3,76	-3,49	0,45	1,64
Min (dB)	0,21	0,28	0,03	0,33	-0,13	-0,58	0,04	1,47	-0,14	2,06	-4,14	0,31	1,45
Intervalle (dB)	0,38	0,29	0,18	0,14	0,12	0,27	0,53	2,06	1,20	1,70	0,65	0,15	0,19

Interprétation

On trace potentiellement la présence de défauts sur les cinq points en haut à droite de la cartographie. Pour la plupart des fréquences, ces points marquent une forte variation d'amplitude par rapport aux autres et empêchent parfois le contraste sur le reste de l'image.

Les fréquences qui pourraient correspondre à la réponse du substrat – ou à celles du revêtement dans le cas de la seconde hypothèse – sont celles de 7.13 GHz à 9.08 ou 9.9 GHz, c'est-à-dire qu'on est décalé d'une fréquence plus basse par rapport au revêtement précédent lui-même décalé par rapport au substrat sablé. Ceci ainsi que le fait que l'on obtienne potentiellement une fréquence de plus pour caractériser le revêtement serait cohérent avec le fait que cet échantillon soit plus épais que le précédent.

Nous proposons maintenant de confronter les variations sur la moyenne de l'amplitude entre les échantillons.

Ainsi, les similitudes entre les tendances décrites par les valeurs d'amplitudes, et éventuellement les gradients visibles sur l'axe vertical entre certaines cartographies des revêtements et celles du substrat indiquent une forte probabilité que notre signal traverse entièrement les couches de revêtement. Nous tentons alors de localiser l'interface en comparant les échantillons entre eux.

Confrontation des échantillons

Nous représentons en Figure 66 les variations d'amplitude moyenne de chaque cartographie en fonction de la fréquence et pour chaque échantillon.

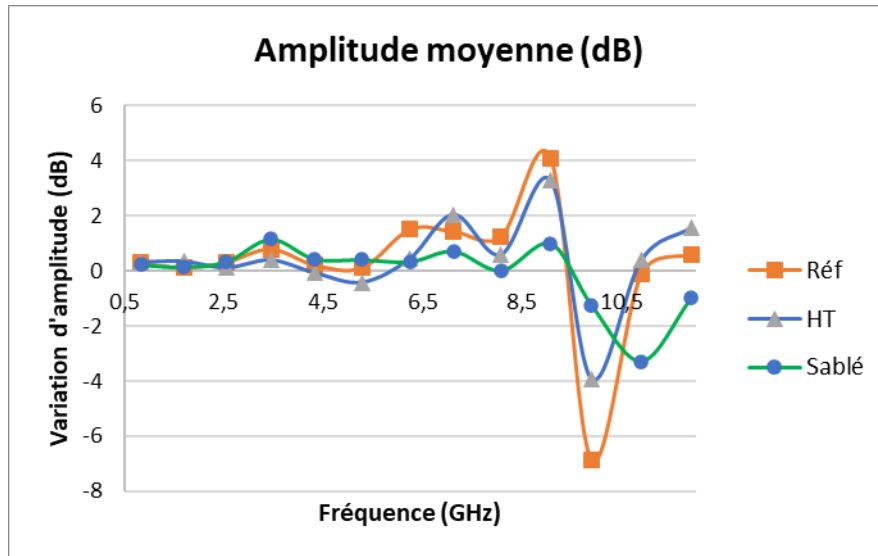


Figure 66 : Variation d'amplitude moyenne sur les cartographies 2D par SMM des échantillons Sablé, Référence et Haute Température (thèse F. Decroos).

Les trois courbes semblent à peu près se superposer sur la gamme de fréquences [0.84 – 4.5] GHz pour laquelle nous supposons obtenir la réponse du substrat. Sur le reste de la gamme, les pertes sont toujours moindres pour l'échantillon sablé, et beaucoup plus importantes dans les revêtements. Ceci montre donc que la présence du dépôt influence l'allure du profil SMM.

On remarque également que le signal de l'échantillon de référence couvre de plus larges intervalles en amplitude que l'échantillon HT. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce phénomène. Si on considère les épaisseurs différentes des 2 revêtements, on pourrait attribuer ce résultat à l'atténuation du signal avec la profondeur. Cependant comme il semble que le signal traverse facilement tout le revêtement, cette hypothèse semble peu probable. On pourrait également être tenté de lier ce phénomène à la température de projection puisque c'est ce qui différencie ces deux échantillons avec une différence de température d'au moins un facteur 2 entre les deux procédés (cf. chapitre III p. 142), ce qui nous conduirait à envisager un phénomène de relaxation pour l'échantillon HT.

La forme des courbes décrites par les revêtements présente d'ailleurs beaucoup de similitudes, si bien que nous ne distinguons pas nettement l'interface. Il est donc difficile de caractériser le matériau. D'autant que comme nous l'avons vu au chapitre III p. 134, différents phénomènes ont lieu à l'interface et pourraient influencer le signal SMM (TGO, champs de contraintes lié à l'état de surface du substrat, ...).

Synthèse sur les cartographies 2D micro-ondes

L'étude de la cartographie réalisée sur l'acier sablé nous a permis de nous familiariser avec l'analyse des données issues de la microscopie micro-ondes, notamment en interprétant l'évolution

des valeurs moyennes dans le plan de la surface. Nous avons pu en tirer des conclusions cohérentes, à savoir que l'état de surface du revêtement est relativement homogène sur la surface investiguée et à différentes profondeurs. De plus, le matériau est a priori légèrement contraint en surface, ce qui est cohérent avec le procédé de sablage.

Sur cet échantillon comme sur les revêtements, quelques fréquences font parfois état d'importantes variations de la moyenne de l'amplitude ainsi que de l'intervalle couvert. Ceci permet notamment de localiser la présence de défauts. Par ailleurs, ces défauts peuvent être identifiés à plusieurs fréquences, ce qui signifie que l'on peut les suivre en profondeur. Néanmoins et contrairement à ce qui était imaginé au début de l'étude, la distinction entre la réponse du substrat et celle du revêtement n'est pas évidente.

Si l'étude du substrat métallique est en cohérence avec l'expérience du laboratoire, l'étude de la céramique nous surprend sur deux points :

- il est fort probable que le signal micro-ondes traverse les 400 μm de Cr_2O_3
- nous ne distinguons pas aussi nettement que nous l'espérons le changement d'interface

Puisque la problématique de la profondeur sondée est cruciale pour l'interprétation de nos résultats, nous allons comparer nos profils de valeurs moyennes aux résultats obtenus par perçage incrémental (*Incremental Hole Drilling (IHD)*).

4. SMM vs Perçage Incrémental

1. Protocoles de mesure SMM vs IHD

Trou incrémental

Les mesures ont été réalisées vers le centre des échantillons APS comme le montre la Figure 67.

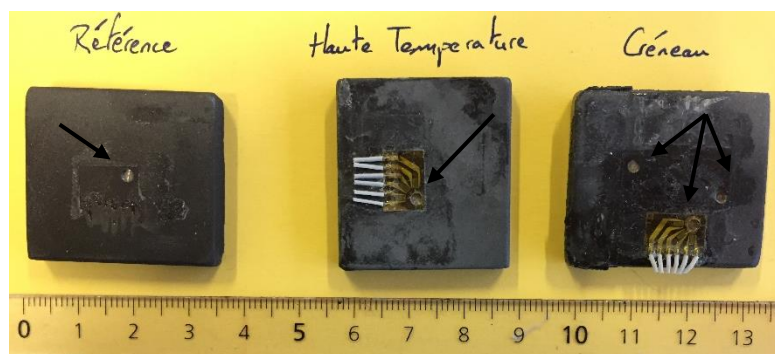


Figure 67 : Echantillons de Cr_2O_3 /acier après perçage incrémental (thèse F. Decroos).

Pour ce qui est de l'incrément en profondeur, celui-ci était de 0.050 mm en profondeur « loin » de part et d'autre de l'interface pour les revêtements les plus épais, et de 0.030 mm pour le revêtement de référence. Proche de l'interface, l'incrément choisi est de 0.020 mm pour tous les échantillons. Ce choix a été fait car l'interface constitue une zone de fortes variations de contrainte, zone qui

pourrait éventuellement aider à repérer les profondeurs d'investigation du SMM. Les échantillons étant d'épaisseurs différentes, le Tableau 53 recense les valeurs des incréments de perçage selon la profondeur de perçage pour chacun d'entre eux et rappelle, en dernière colonne la profondeur à laquelle se trouve l'interface substrat-revêtement. De plus, la vitesse de rotation a été fixée à 5000 tours/min et la vitesse de pénétration à $2\mu\text{m/s}$. La détermination des contraintes se fait alors entre chaque incrément de perçage.

Tableau 53 : Position de l'interface et incréments de mesure des déformations (en mm) lors du trou incrémental sur revêtements APS

	Incrément de perçage (mm)	Jusqu'à (mm)	Incrément de perçage (mm)	Jusqu'à (mm)	Incrément de perçage (mm)	Jusqu'à (mm)	Localisation Interface
Ref	0.030	0.090	0.020	0.290	0.050	0.540	0.190
HT	0.050	0.300	0.020	0.500	0.050	0.750	0.400
Cré	0.050	0.400	0.020	0.600	0.050	0.800	0.500

Les calculs de contraintes ont été réalisés via le logiciel Mirastar de la société Méliad employant la méthode intégrale et un calcul aux éléments finis. Dans notre cas, le modèle inclut :

- Une option de calcul pour les matériaux multicouches.
- Un lissage par partie par un polynôme d'ordre 3 dans le but d'atténuer les variations parasites dues à l'extrême sensibilité de la jauge d'extensométrie.

Malheureusement, l'échantillon réalisé en créneau était trop dur pour le perçage et nous ne disposons d'aucun résultat.

2. Résultats (Ref ; HT)

Avant de comparer les résultats des deux méthodes entre eux, nous présentons ceux obtenus par perçage incrémental et les discutons par rapport à la littérature.

Discussion sur les résultats obtenus par IHD

Les résultats de contraintes normales et de cisaillement sont représentés en Figure 68 pour l'échantillon de Référence, et en Figure 69 pour l'échantillon Haute Température.

Résultats sur les revêtements projetés

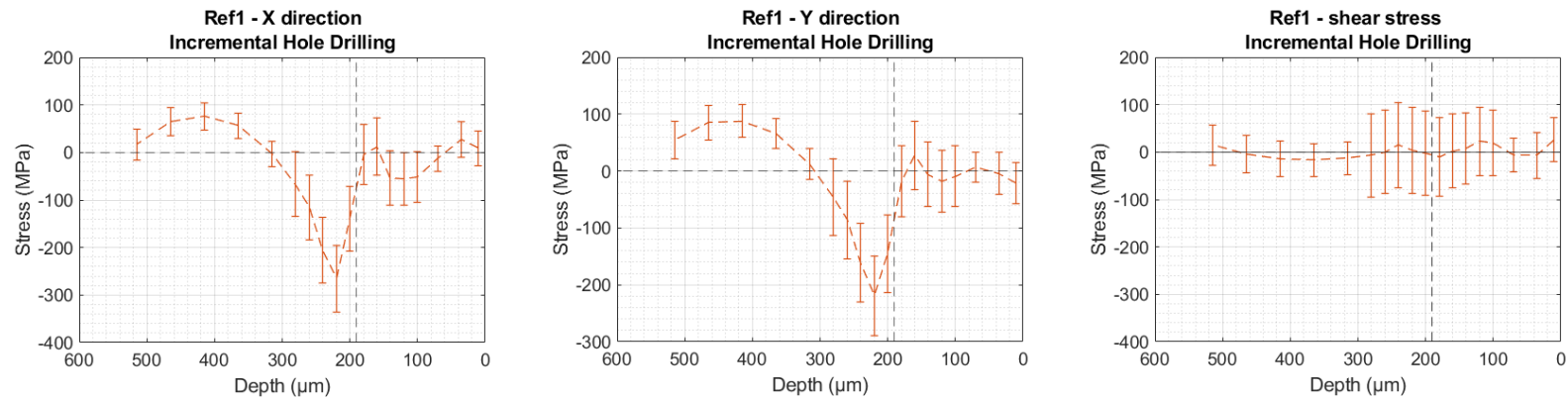


Figure 68 : Résultats de l'échantillon de Référence par perçage incrémental. L'échelle en abscisse correspond à la profondeur d'investigation, le 0 se situe à la surface du substrat ; les pointillés verticaux marquent l'interface substrat-revêtement. De gauche à droite on a les résultats de contraintes dans la direction X, dans la direction Y, puis la contrainte de cisaillement. Les barres d'erreurs constituent l'incertitude sur la mesure calculée par le logiciel Mirastar (T. Vallon ; G. Montay) (thèse F. Decroos).

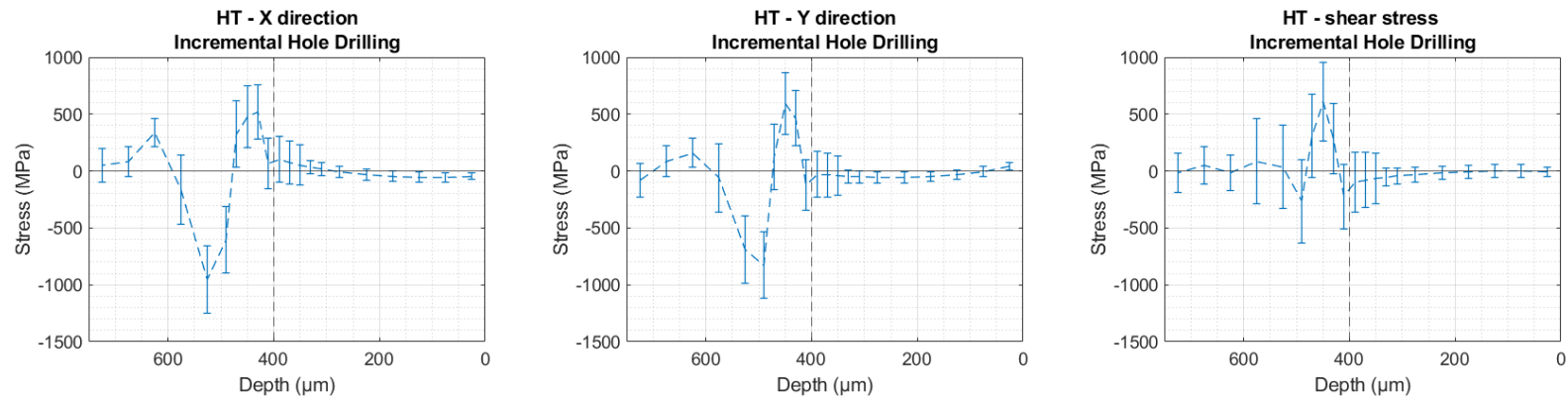


Figure 69 : Résultats de l'échantillon Haute Température par perçage incrémental. L'échelle en abscisse correspond à la profondeur d'investigation, le 0 se situe à la surface du substrat ; les pointillés verticaux marquent l'interface substrat-revêtement. De gauche à droite on a les résultats de contraintes dans la direction X, dans la direction Y, puis la contrainte de cisaillement. Les barres d'erreurs constituent l'incertitude sur la mesure calculée par le logiciel Mirastar (T. Vallon ; G. Montay) (thèse F. Decroos).

Résultats sur les revêtements projetés

Sur nos figures, la surface du substrat se trouve donc tout à droite en $x = 0$. Concernant les résultats des deux échantillons, on peut faire les remarques suivantes :

- Les niveaux de contraintes selon les directions X et Y dans le substrat sont bien supérieurs à ceux du revêtement : de -200 à 100 MPa pour le substrat de référence contre -20 à 20 MPa dans le dépôt ; de -900 à 600 MPa pour le substrat de HT2 contre -50 à 50 MPa pour le revêtement.
- Le cisaillement est a priori nul sauf à l'interface pour l'échantillon HT où il varie entre -200 et 500 MPa sur les cent premiers microns du substrat.

Nous comparons nos résultats à ceux obtenus pour des revêtements d'oxydes de zirconium réalisés par projection plasma atmosphérique. Les résultats issus de la thèse de Lasseur en (Vincent Lasseur 2020, chap. IV) présentent deux courbes : l'une pour un échantillon réalisé en cinématique créneau (XY), et l'autre réalisé en rotation. Pour cette configuration, Lasseur obtient également de faibles niveaux de contraintes dont la moyenne est d'environ -70 MPa. Les résultats issus de la thèse de Patru sont également présentés en Figure 70 de droite : les dépôts sont plus épais, mais le profil de contraintes varie légèrement autour de -50 MPa pour la céramique sur substrat d'acier. Ces très faibles valeurs de contraintes en légère compression⁴² présentent des tendances similaires à celles de nos résultats. Il n'est toutefois pas possible de conclure sur l'état en compression ou en traction du revêtement référence à cause des barres d'erreurs importantes qui se croisent.

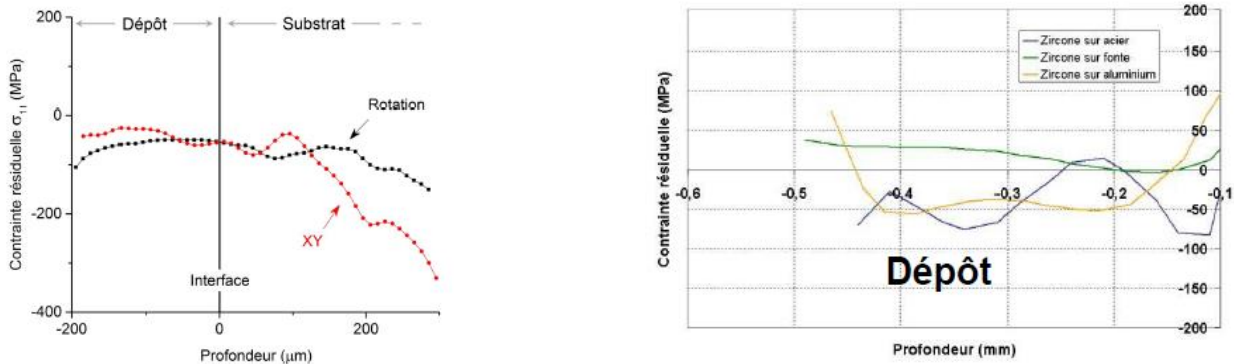


Figure 70 : Estimations de taux contraintes résiduelles de dépôts plasma projetés de céramique par méthode du trou incrémental. A gauche par la méthode du trou incrémental orbital : Profils de contraintes S11 obtenus par trou incrémental pour des dépôts de 200 μm de Zirconium Yttrié ($\text{ZrO}_2 - 8\% \text{ mass. Y}_2\text{O}_3$) sur substrat Almen. Mesures effectuées par trou incrémental ($E=113 \text{ GPa}$). (Lasseur 2020, 152). A droite : Profil de contraintes résiduelles (trou incrémental) au sein d'un dépôt de zirconium yttrié et pour trois natures de substrats - substrats sablés détendus, $v_e = 1.76 \text{ ms}^{-1}$, dans le dépôt (Patru 2005, 169).

Nous mentionnons que 3 tentatives de perçage ont été faites sur l'échantillon de référence, ce qui peut avoir relaxé le taux de contraintes en surface.

Les résultats obtenus par perçage incrémental semblent donc cohérents avec ceux de la littérature.

⁴² Le profil de contraintes du dépôt de l'échantillon de référence ne permet pas de déterminer si celui-ci passe de la traction à la compression à la vue des barres d'incertitude.

Nous rappelons les protocoles dans le Tableau 54. Le diamètre de perçage mesure un peu moins de 2 mm, ceci afin d'étudier une surface similaire à celle investiguée par SMM.

Il a été possible en toute fin de thèse de réaliser des mesures avec le VNA Anritsu, ce qui permet 5 fréquences de résonance supplémentaires. Cette configuration a été utilisée sur l'échantillon créneau (Cré), mais nous n'avons pas eu le temps d'acquérir davantage de données avec ce VNA.

Tableau 54 : Synthèse des protocoles de mesure pour les estimations de contraintes avec le SMM et la méthode du trou incrémental (thèse F. Decroos).

	SMM vs IHD		
	SMM		IHD
Instrumentation	Agilent - PICI	Anritsu - PIC	IHD
Stratégie acquisition	Cartographie 2D 11*11 points pas = 200 μm	20 points au centre	1 point au centre, etc.
Echantillons	Réf ; HT	Cré	Ref ; HT ; Cré

3. Discussion (Réf ; HT)

Les profils obtenus par perçage incrémental indiquent que le substrat est beaucoup plus contraint pour l'échantillon HT (~400 MPa sur les deux premiers incréments) que pour l'échantillon de référence (~200 MPa sur les deux premiers incréments), ceci est en contradiction avec l'hypothèse que nous avons émise lors de l'exploitation des résultats SMM.

Nous représentons les résultats issus du perçage incrémental uniquement jusqu'à la première mesure obtenue dans le substrat, soit 20 μm au-delà de l'interface (210 μm sur l'échantillon de Référence et 420 μm sur le Haute Température) en Figure 71. Nous traçons également la courbe représentant la somme des contraintes normales dans le plan en Figure 72, le SMM n'étant pas sensible à la directionnalité des contraintes. Les résultats obtenus par SMM sont présentés de la même manière en Figure 73.

Il est très difficile d'estimer la corrélation entre les différentes courbes, notamment du fait que nous ne situons pas précisément l'interface. Au final, la seule conclusion qui apparaît évidente est que les résultats SMM sont bien plus similaires entre eux que ne le sont ceux du trou incrémental.

Résultats sur les revêtements projetés

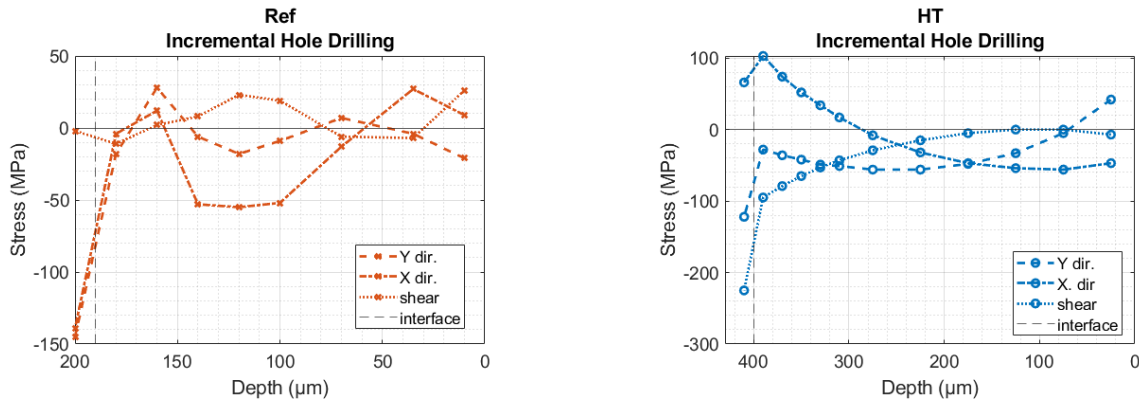


Figure 71 : Profils des contraintes normales et de la contrainte de cisaillement obtenus par perçage incrémental sur les revêtements : de référence à gauche ; haute température à droite (thèse F. Decroos).

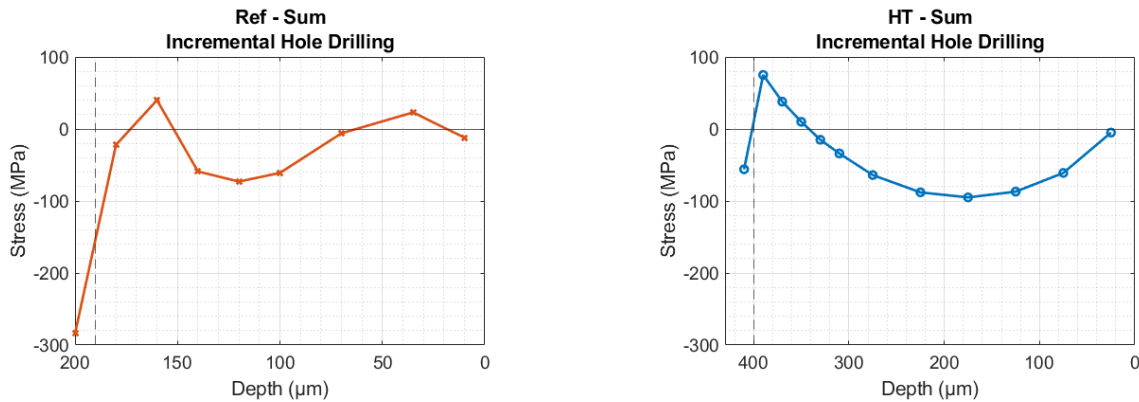


Figure 72 : Profil de la somme des contraintes normales obtenues par perçage incrémental sur les revêtements : de référence à gauche ; haute température à droite (thèse F. Decroos).

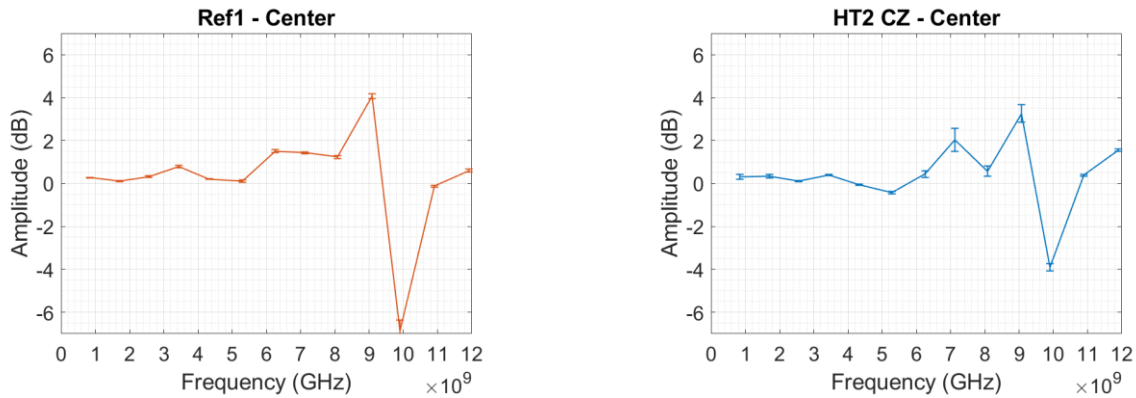


Figure 73 : Variations d'amplitude en fonction de la fréquence obtenues par microscopie micro-ondes de champ proche : à gauche les résultats de l'échantillon de référence, à droite ceux de l'échantillon Haute Température (thèse F. Decroos).

Les profils de variations d'amplitude ne nous permettent pas de faire corrélérer les résultats SMM à ceux du trou incrémental, il est probable que la difficulté vienne des profondeurs sondées qui caractérisent davantage le substrat que le revêtement dans le cas du SMM alors que les analyses en trou incrémental se sont au contraire concentrées sur le revêtement.

Plus tard, nous avons eu accès au VNA Anritsu qui permet 5 fréquences de résonance supplémentaires aux hautes fréquences. Ceci nous a alors permis d'obtenir davantage d'informations sur le revêtement, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant

4. Résultats (Cré)

L'échantillon Cré a pu bénéficier d'une analyse réalisée avec le nouveau dispositif. Le profil obtenu par SMM est représenté en Figure 74.

Les fréquences supplémentaires montrent une très forte variation de l'amplitude à 14 et 15 GHz qui atteint les 6 et 10 dB, c'est une variation très importante comparé au reste de la courbe. Le reste de la courbe présente des similitudes avec les autres échantillons puisque l'on retrouve entre 3 et 4.5 GHz une variation d'amplitude très proche de 0 et des profils qui oscillent entre -4 et 4 dB de 5.5 à 12.5 GHz.

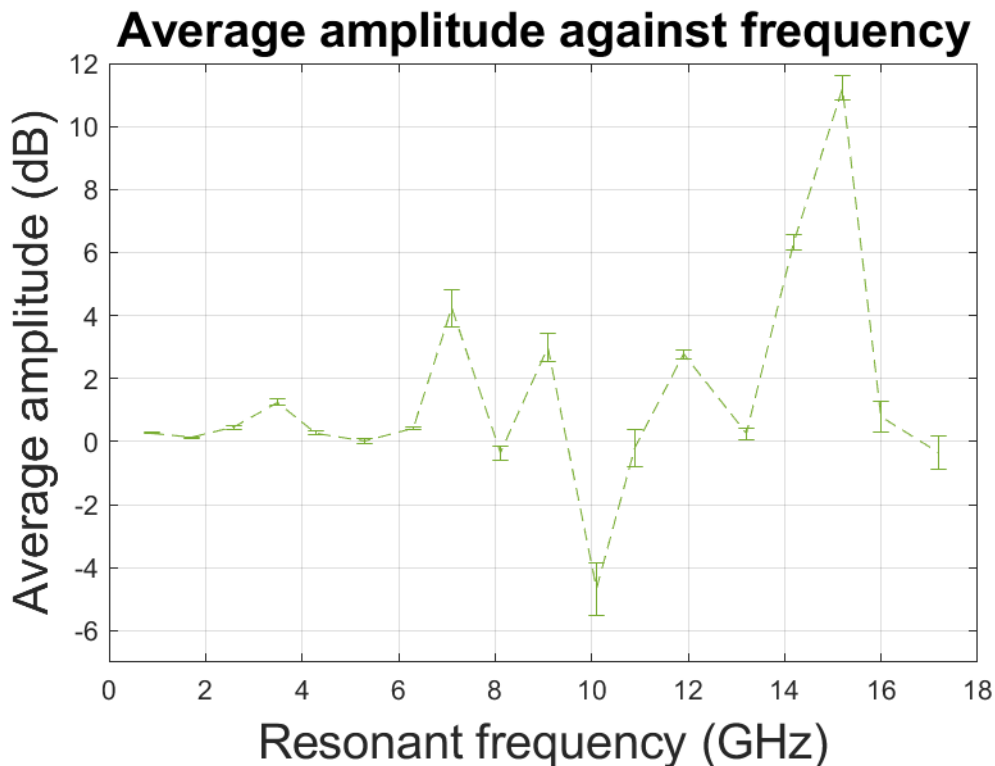


Figure 74 : Variations d'amplitude en fonction de la fréquence obtenues par microscopie micro-ondes de champ proche sur l'échantillon créneau (thèse F. Decroos).

Ceci confirmerait encore une fois que les basses fréquences sondent le substrat, et l'interface se situerait entre 7 et 16 GHz qui pourrait correspondre au passage de l'interface et au rééquilibrage des contraintes de part et d'autre.

Les informations accessibles avec ces fréquences supplémentaires pourraient nous permettre de nous positionner en profondeur si nous avions des mesures de référence. Malheureusement, cet échantillon est le seul qui n'a pas pu être investigué par trou incrémental : **Nous n'avons donc toujours aucun moyen de nous repérer quant aux profondeurs investiguées.**

5. Synthèse sur les mesures en profondeur

En résumé, les cartographies SMM des revêtements présentent d'importantes similitudes avec l'échantillon de substrat sablé, ce qui remet complètement en question notre hypothèse de départ sur la possibilité de sonder les gradients de contraintes dans la céramique puisque nous faisons maintenant l'hypothèse que le signal traverse complètement le revêtement. Par ailleurs, non seulement notre signal traverse, mais il se pourrait que seulement les deux dernières fréquences du VNA Agilent renvoient à la réponse de la céramique. Ceci nous amène également à conclure que la caractérisation d'une céramique se fait à des fréquences a priori plus élevées que celles habituellement utilisées dans le métal. L'utilisation du VNA Agilent paraît en effet prometteuse.

Nous adressons tout de même la comparaison des résultats issus des méthodes locales comme cela été prévu au démarrage des travaux.

v. Résultats des méthodes locales

Nous comparons ici exclusivement les résultats des méthodes locales entre elles, d'abord concernant les cartographies 2D déjà évoquées, puis concernant un protocole 1D.

6. Cartographies 2D

1. Protocole

Tableau 55 : Synthèse du protocole de cartographie 2D pour la comparaison des résultats entre la spectrométrie Raman et le SMM (thèse F. Decroos).

		SMM vs Raman	
		SMM	Raman
1	Instrumentation	Ag-PIC + chap II	/
2	Stratégie acquisition	11*11 sur 2*2 m ² pas = 200 μm	
3	Echantillons	Ref ; HT	Ref ; HT

Nous avons vu jusqu'ici qu'un soin particulier avait été prêté à la définition des protocoles d'acquisition, notamment en termes de dimension, pour pouvoir corréler chaque méthode locale à une méthode de référence. Le pas a également été défini dans le but d'obtenir une statistique suffisamment importante qui augmenterait les chances de corrélation entre les méthodes micrométriques. Nous rappelons que l'un des objectifs de début de thèse était de calibrer les variations d'amplitude du SMM sur les décalages de raies Raman pour lesquels on dispose d'un coefficient piezospectroscopique permettant de remonter à la contrainte.

On rappelle que toutes les cartographies ont été réalisées dans le référentiel de départ de projection avec X l'axe horizontal et Y l'axe vertical (cf. Etat de contraintes en surface. p. 154)

2. Résultats

La comparaison entre la cartographie issue de spectromètre Raman et celle issue de la plus haute fréquence du VNA Agilent se fait sur la Figure 75 pour l'échantillon Référence, et sur la Figure 76 pour l'échantillon HT.

Résultats sur les revêtements projetés

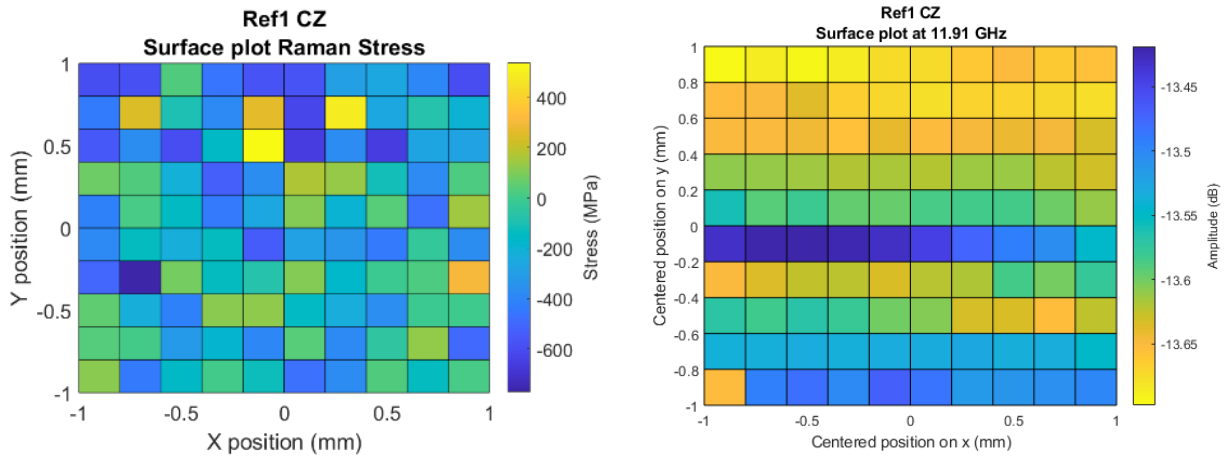


Figure 75 : Comparaison des cartographies obtenues par spectrométrie Raman et par microscopie micro-ondes à la fréquence de 11.91 GHz pour l'échantillon Référence (thèse F. Decroos).

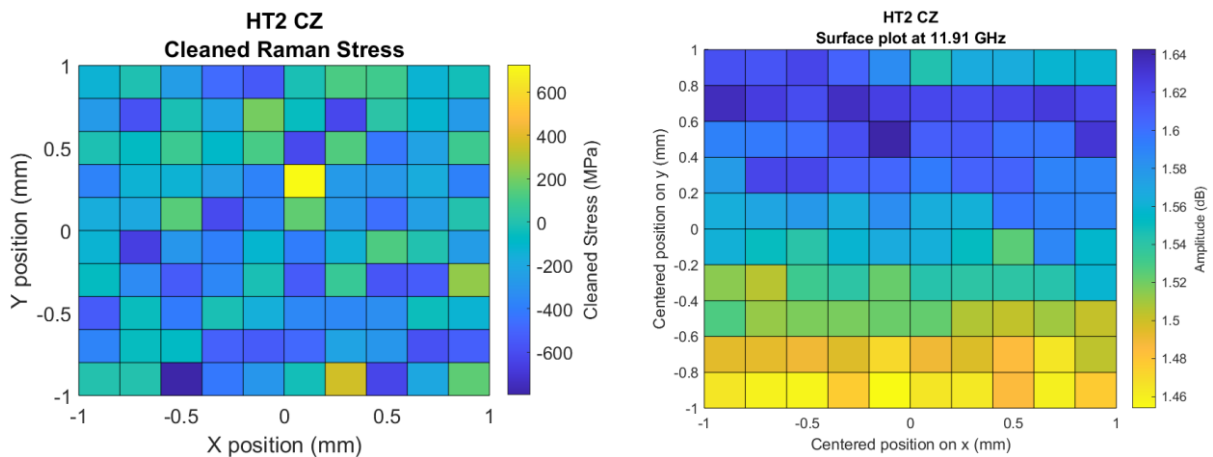


Figure 76 : Comparaison des cartographies obtenues par spectrométrie Raman et par microscopie micro-ondes à la fréquence de 11.91 GHz pour l'échantillon Haute Température. Les axes x et y correspondent aux axes de projection, respectivement parallèle et perpendiculaire au sol (thèse F. Decroos).

Là où le SMM ressort à chaque fois des gradients sur l'axe vertical Y, la spectrométrie Raman ne fait ressortir aucune tendance particulière. Puisque cette fréquence du SMM est particulièrement sensible au taux d'humidité de la pièce, on pourrait envisager la comparaison à la fréquence 10.90 GHz, mais toutes deux font état d'un gradient en amplitude pour les deux échantillons.

On peut également remarquer que les variations d'amplitude demeurent faibles sur la cartographie SMM malgré le gradient de couleur, c'est-à-dire que la statistique d'acquisition n'est peut-être pas satisfaisante pour rendre compte de la surface de $2*2 \text{ mm}^2$, et ne serait donc pas comparable à la cartographie obtenue en spectrométrie Raman.

Il est également probable que ceci soit dû à la profondeur d'investigation puisque nous pénétrons a priori davantage que prévu. En effet, la profondeur sondée par le Raman est inférieure à $1 \mu\text{m}$, il est alors vraisemblable que nous n'ayons pas du tout caractérisé la même zone. Si l'incertitude sur les positions des échantillons sur les platines peut également être évoquée, c'est celle de la profondeur de pénétration qui nous paraît la plus importante.

Au final, il n'est pas possible de calibrer les résultats de microscopie micro-ondes sur ceux de la spectrométrie Raman à partir de ces données.

En termes de perspectives, on recommande effectivement d'envisager des caractérisations de matériaux céramiques en utilisant le VNA qui permet 18 fréquences de résonance et donnerait donc un meilleur accès à des informations en surface des matériaux céramiques.

7. Cartographies 1D : Médiannes

Le protocole restant consiste en une cartographie unidimensionnelle.

1. Protocole pour les médianes

Nous avons également mis au point un protocole supplémentaire pour corréler les résultats entre les méthodes locales. L'idée était de sonder d'éventuels phénomènes plus macroscopiques en parcourant les médianes des échantillons d'un bout à l'autre. Il s'agissait donc d'une cartographie unidimensionnelle dont le pas était de 1 mm, ce qui fait 30 points de mesure par échantillon. L'idée était de croiser les résultats entre les deux protocoles afin de les améliorer concernant le pas ou/et les dimensions. Nous pensions également que certains phénomènes induits par le procédé de projection pourraient ainsi être caractérisés.

Etant donné le nombre d'hypothèses qui ont été remises en question depuis et qui obèrent toutes les conclusions que nous pourrions proposer, nous ne souhaitons pas intégrer ses résultats au manuscrit mais les joignons en annexe 6.

VI. Conclusion et perspectives

En conclusion, nous avons présenté les résultats de nos diverses techniques d'analyse d'abord en fonction de la surface, puis de la profondeur. Nous avons comparé les résultats de chacune des méthodes locales à une méthode de référence. Si les résultats de la DRX et de la spectrométrie Raman sont en accord avec la littérature, ils divergent entre eux. Nous avons à ce sujet fait un certain nombre de propositions pour améliorer la corrélation entre les résultats. Les résultats du perçage incrémental sont a priori également cohérents avec la littérature. Toutefois, les résultats obtenus par microscopie micro-ondes ne sont pas en accord avec ceux du perçage incrémental. Concernant les divergences entre les méthodes de référence et les méthodes locales, nous avons notamment soulevé la problématique de la représentativité de la surface de nos protocoles qui doit encore être vérifiée.

Le signal Raman est a priori relativement bien exploité puisque l'on parvient à caractériser les échantillons les uns par rapport aux autres et que ceci nous amène à de nouveaux questionnements : l'information sur la contrainte contenue dans le décalage d'un mode de vibration est-elle suffisante pour répondre aux problématiques actuelles de la projection thermique ? Si non, quels autres phénomènes pourrait-il être pertinent de détecter ou mesurer ? Enfin, peut-on envisager que la caractérisation d'autres grandeurs telles que les propriétés magnétiques puisse apporter des informations pertinentes à ces problématiques ?

Quant aux études SMM, la calibration sur les résultats Raman n'a pas été possible et conduisent à remettre en question nos deux principales hypothèses de départ :

- le changement de matériau à l'interface substrat-revêtement ne se traduit pas par une variation nette du signal d'amplitude
- les profondeurs investiguées correspondraient davantage à la réponse du substrat qu'à celle du dépôt.

Afin de résoudre la problématique de la profondeur de pénétration du signal micro-ondes dans les céramiques qui est un élément nécessaire à la caractérisation de contraintes des revêtements, nous envisageons donc une étude uniquement dédiée à la microscopie micro-ondes sur des massifs de céramiques. Cette étude fait donc l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V

Etude de la chromine pour le signal micro-ondes

I. Table des matières

I.	Table des matières	190
II.	Introduction.....	195
III.	Procédé de mise en forme - frittage FAST (ou SPS).....	196
1.	Intérêt du procédé.....	196
2.	Principe.....	196
3.	Caractéristiques des échantillons SPS	198
1.	<i>Paramètres clés</i>	199
2.	<i>Considérations sur le matériau précurseur</i>	199
3.	<i>Considérations techniques</i>	200
4.	<i>Spécificité de notre étude</i>	200
4.	Réalisation des échantillons	200
1.	Optimisation du procédé pour le Cr ₂ O ₃	200
2.	Caractéristiques des poudres	201
3.	<i>Les caractéristiques du cycle SPS</i>	202
4.	<i>Répétabilité des échantillons finaux</i>	202
5.	<i>Caractéristiques des échantillons finaux</i>	203
5.	Conclusion sur le procédé de mise en forme.....	205
IV.	Signal transmis	206
1.	Résultats	206
1.	Etape de calibration	206
2.	Mesure sur les échantillons	207
2.	Interprétation	208
V.	Mesure en réflexion.....	209
1.	Protocoles de mesure.....	209
2.	Caractérisation instrumentale	209
1.	Signal d'amplitude	210
2.	Signal de phase.....	211
3.	Conclusion sur la caractérisation instrumentale	213
3.	Détermination d'une loi en profondeur	213
1.	Amplitude.....	213
4.	Conclusion sur les mesures en réflexion	215
VI.	Caractérisation micrométrique de la chromine	216
1.	Protocoles	216
2.	Mesures	216

Etude de la chromine pour le signal micro-ondes

3.	Interprétation	218
4.	Conclusion.....	218
VII.	Conclusion et perspectives	220

II. Introduction

Devant les difficultés d'interprétation de la réponse micro-ondes sur les échantillons projetés et le fait que nous ne disposons d'aucune autre étude sur un matériau céramique, nous envisageons une étude exclusive sur le couplage matériau – instrument. Nous simplifions l'objet d'étude en étudiant des échantillons massifs de Cr_2O_3 trigonal réalisés par frittage FAST. Afin d'appréhender l'effet de l'épaisseur du substrat ainsi que la profondeur d'investigation nous avons fait varier l'épaisseur des échantillons. Il n'est donc plus spécifiquement question ici d'études de contraintes. Au contraire, d'autres études en interne à l'équipe reposent sur l'étude du signal de phase pour suivre les variations de nature du matériau (Optasanu et al. 2014). Nous incluons cette donnée dans le but d'en apprendre davantage sur la réponse matériau.

Par ailleurs, nous avons eu la possibilité vers la fin de la thèse d'utiliser une autre pointe AFM qui permettrait d'après la littérature l'acquisition de données moins parasitées. Nous aborderons donc brièvement l'influence de la configuration instrumentale sur nos mesures.

Nous allons donc dans une première partie présenter le procédé utilisé pour réaliser ces nouveaux objets d'étude, expliciter les paramètres retenus pour les échantillons finaux et caractériser ces derniers.

Dans une deuxième partie nous étudierons la réponse diélectrique de nos échantillons en SMM dans une configuration en transmission. Ceci nous permettra de vérifier si tout ou partie de notre signal traverse nos échantillons et d'observer ses éventuelles modifications en fonction des épaisseurs traversées. La troisième partie aura pour objet des essais en réflexion, configuration similaire à celle utilisée jusqu'à présent pour compléter notre compréhension des phénomènes. Nous profiterons de ces essais pour comparer les différentes configurations désormais disponibles au laboratoire pour mieux évaluer leur répétabilité. L'objectif de ces séries d'essais est idéalement d'établir une loi de propagation en fonction de l'épaisseur qui pourra être utilisée pour mieux analyser les résultats déjà obtenus sur les revêtements projetés. Cette série d'essais nous conduira à une étude de caractérisation supplémentaire des échantillons qui sera traitée en cinquième partie.

II. Procédé de mise en forme - frittage FAST (ou SPS)

Les procédés de frittage sont issus de la métallurgie des poudres. En partant d'un matériau dans un état non-cohésif, ils permettent la consolidation de ce dernier en même temps qu'ils en organisent la microstructure (nature et taux de porosité, taille et forme de grains) (Boch 2001). Dans le tome 16 du traité des matériaux dédié aux céramiques et verres, Haussonne et al. donnent comme définition « générale et simplifiée » du frittage : (Haussonne et al. 2005)

Traitement thermique conduisant à la formation de liaisons solides entre les grains d'un comprimé sans fusion totale de celui-ci, ces « soudures » entre grains pouvant ou non s'accompagner d'une densification et de l'élimination de la porosité.

4. Intérêt du procédé

Le recours à un procédé de frittage offre la possibilité de réaliser un échantillon qui soit un massif de céramique et de microstructure plus homogène car il n'est pas formé de splats, ceci simplifie l'objet d'étude. Le lot d'échantillons servira effectivement à l'étude préliminaire des propriétés électriques du matériau en fonction de la profondeur d'investigation. Pour cela, 3 échantillons d'épaisseurs différentes ont été réalisés dont les principales caractéristiques attendues et obtenues sont :

1. Une très haute densité de l'échantillon (supérieure à 95%)
2. Une répétabilité du procédé
3. Une similarité des microstructures entre échantillons

L'importance de la densité de l'échantillon vient directement du sujet d'étude puisque les caractéristiques électriques varient grandement entre celles du matériau solide et celles de l'air contenu dans les porosités. Le taux limite a été choisi, à la fois par rapport à la densité de l'échantillon projeté qui servira de cas d'application (98% cf. sous-section précédente), et par rapport aux expertises des équipes de projection thermique et de frittage travaillant avec les matériaux pulvérulents du laboratoire ICB-PMDM (Plateforme CALHIPSO).

La répétabilité est quant à elle nécessaire pour assurer la comparaison entre les résultats provenant des différents échantillons du lot.

La similarité des microstructures est en grande partie garantie par l'utilisation du même matériau précurseur et la répétabilité du procédé. Il s'agit surtout de s'assurer de l'absence de microstructures spécifiques, ou encore de défauts sur certains des échantillons seulement.

5. Principe

C'est le procédé de frittage FAST (pour *Field Assisted SinTering*) (également appelé *Spark Plasma Sintering (SPS)*) qui a été retenu pour cette étude. Celui-ci constitue un procédé de frittage en phase solide, sous charge, et assisté par un courant électrique. Dans notre cas, une

pression uniaxiale est appliquée à l'aide d'un piston lors du cycle de frittage, en plus d'un courant électrique pulsé. Ce dispositif est schématisé en Figure 77.

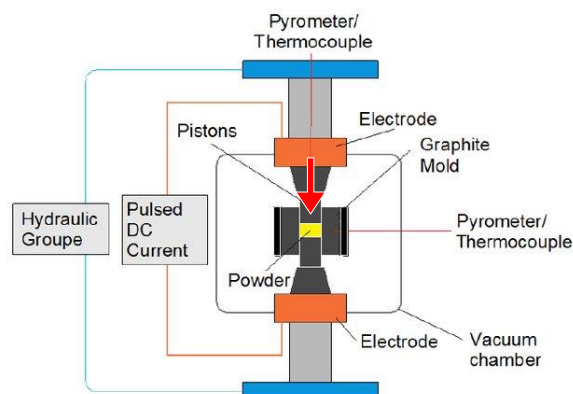


Figure 77 : “Diagram of Spark Plasma Sintering plant” (Denis I. Yushin, 2015). Ajout de la direction de pression uniaxiale (F. Decroos).

Brièvement, il s'agit dans un premier temps de recouvrir les surfaces de la matrice graphite qui vont accueillir le matériau pulvérulent par une feuille de graphite souple (nommé « papyex »), puis de déposer la quantité de poudre souhaitée et enfin de recouvrir cette dernière par une autre feuille de papyex. Le rôle principal du papyex est d'améliorer la conductivité électrique aux abords de l'échantillon puisque, dans notre cas, celui-ci est non-conducteur. Il joue aussi un rôle secondaire en facilitant le démoulage de l'échantillon final. Il est intéressant de noter que la matrice intègre des entretoises de part et d'autre de l'échantillon afin de répartir de façon plus homogène la pression et la température sur la poudre. D'autres pièces sont ajoutées, puis la matrice est placée dans la machine, entre les deux pistons dans une enceinte sous vide. Faire le vide permet de diminuer la volatilité des matériaux pulvérulents, et donc d'améliorer la cohésion de l'échantillon final. Le cycle peut alors être lancé selon les divers paramètres définis.

Le passage à l'état cohésif se fait donc grâce à l'augmentation en température, l'application de la pression et l'application d'un champ électrique. La charge appliquée, déjà présente dans certains procédés de frittage plus anciens, joue un rôle important sur la densité maximale du matériau final. (Boch 2001, vol. Ili, chap. 3; Haussonne et al. 2005, vol. 16, sec. 2.6; Anselmi-Tamburini 2021). En revanche, le(s) rôle(s) du champ électrique demeure(nt) à l'état d'hypothèses (Anselmi-Tamburini 2021) :

However, a thorough investigation on the role played by the current pattern in determining the characteristics of the sintering process has never been presented.

Conséquemment aux ajouts de la charge et du champ électrique au traitement thermique, le SPS se démarque des autres méthodes de frittage par ses températures de travail plus basses, une croissance des grains plus limitée, ainsi qu'une montée en température plus rapide avec des cycles de frittage plus courts (de l'ordre de quelques minutes en SPS contre quelques heures pour les procédés de frittages naturels) (Anselmi-Tamburini 2021).

Néanmoins, c'est précisément parce que le courant électrique est suspecté d'induire des phénomènes bien différents par rapport aux procédés de frittage non-assistés électriquement (Anselmi-Tamburini 2021) que nous ne nous attarderons pas sur les phénomènes thermo-

physico-chimiques potentiellement mis en jeu dans notre matériau. De toute façon, l'étude à laquelle se destinent les échantillons implique que ces derniers soient comparables, et non d'avoir connaissance de l'historique des phénomènes qu'ils ont subis. Nous pouvons ajouter que si le procédé de frittage sous-charge est déjà qualifié de « technique complexe » par Boch (Boch 2001, li:76), le frittage sous charge assisté électriquement l'est sûrement encore plus. Notons également que le procédé que nous avons choisi est très récent et qu'il n'est donc pas abordé dans les ouvrages techniques de référence avant les années 2010 (Anselmi-Tamburini 2021; Tokita 2013; Y. F. Yang and Qian 2015; MSJ Hashmi 2017). Les ouvrages de Boch et Haussonne et al. mentionnés ici n'abordent donc pas le frittage FAST, mais les procédés antérieurs.

Notre étude nous permet de ne pas nous attarder sur les mécanismes induits par ce procédé complexe, en revanche les caractéristiques des échantillons qui en sont issus sont données ci-après.

6. Caractéristiques des échantillons SPS

Les échantillons réalisés pour notre étude sont des cylindriques de diamètre 30 mm et d'une hauteur comprise entre 1 et 3 mm. C'est-à-dire, des disques tels que ceux montrés en Figure 78.



Figure 78 : Echantillons représentatifs de ceux utilisés pour les travaux de thèse. (S. Le Gallet, F. Decroos)

La première caractéristique des échantillons frittés sous charge est la **densité**, donnée indispensable pour l'étude des propriétés électriques. Les procédés de frittage sous charge permettent effectivement de réaliser des échantillons de très haute densité : jusqu'à 100% pour les céramiques (Anselmi-Tamburini 2021; Boch 2001). Toutefois, au-dessus des 90% de densité, il n'est plus possible de garantir l'homogénéité des grains sur la profondeur de l'échantillon.

Ceci nous amène à une seconde caractéristique : le **potentiel important gradient axial** sur la profondeur de l'échantillon. Le dispositif utilisé comporte une chambre à vide, une visée pyrométrique, et la poudre est placée dans un moule en graphite tel que le représente la Figure 77. Le dispositif repose sur l'emploi d'un courant continu pulsé, ainsi qu'une pression appliquée verticalement. A cause de cette pression directionnelle, il se peut que le taux de porosité augmente en fonction de la profondeur de l'échantillon. Celui-ci peut également modifier la

cinétique des phénomènes induits pendant l'élaboration de l'échantillon, et ainsi conduire à des microstructures différentes sur la profondeur.

Notons la possible présence d'un gradient radial sur la microstructure ou/et la composition de l'échantillon du fait de phénomènes thermodynamiques différents entre le cœur et la surface, des effets de bords, de la pression uniaxiale, etc. Toutefois, le **gradient radial ne sera pas pris en compte, puisque nous localiserons toutes nos mesures au centre des échantillons.**

Les caractéristiques importantes à surveiller pour notre lot d'échantillons sont donc, dans l'ordre des priorités :

1. La valeur de densité
2. L'éventuel présence d'un gradient axial de porosité et de taille de grains

Ces points critiques peuvent effectivement être atténués par une gestion adéquate des paramètres de frittage.

I. Paramètres clés

Les mécanismes thermo-physico-chimiques dans le cas des procédés de frittage non-assistés électriquement (Boch 2001, vol. Ili, chap. 3; Haussonne et al. 2005, vol. 16, sec. 2.6) sont clairement identifiés. Ainsi, les paramètres impactant la répétabilité et le caractère prédictible de ces procédés sont (Haussonne et al. 2005, 16:257) :

1. La microstructure (incluant la granulométrie) du matériau précurseur
2. L'atmosphère de travail - inchangée durant le cycle de frittage
3. La pression au cours du frittage
4. La température au cours du frittage
5. La vitesse de chauffage
6. La vitesse de refroidissement

Ces paramètres peuvent donc être catégorisés selon qu'ils portent sur le matériau précurseur (n°1 dans la liste ci-dessus), ou sur le procédé (n°2 à 6 de la même liste).

II. Considérations sur le matériau précurseur

Les procédés de frittage impliquent d'utiliser une poudre à l'échelle micrométrique, surtout si l'on souhaite obtenir un échantillon dense (Anselmi-Tamburini 2021; Boch 2001; Haussonne et al. 2005). Dans ce contexte, le SPS se prête particulièrement bien à la mise en forme de poudres nanométriques (Anselmi-Tamburini 2021).

Puisque notre protocole implique d'élaborer différents échantillons à partir du même lot de poudre, **les paramètres importants que constituent la composition chimique de la poudre, la taille et la forme des particules seront abordés, mais ne feront pas l'objet d'investigations statistiques** sur le lot. Quant au dernier paramètre important concernant le **taux de compacité de la poudre pressée, nous faisons l'hypothèse qu'il demeure identique lors de l'élaboration des différents échantillons.** C'est un compromis fait par rapport au temps d'investigation et l'importance du paramètre dans l'étude.

III. Considérations techniques

Au regard des paramètres clés 2 à 6 qui concernent directement la technique d'élaboration, on est à même de comprendre les aspects essentiels concernant de la mise au point du procédé pour un matériau spécifique.

Dans un premier temps, on en déduit effectivement les paramètres importants qui sont : l'atmosphère de travail, la pression maximale, la température maximale, ainsi que les rampes et les éventuels paliers de ces deux paramètres. Dans le cas du frittage FAST, nous ajoutons également les réglages de tension et d'intensité de courant.

Dans un second temps, ces paramètres peuvent être affinés via le suivi *in situ* du frittage. Celui-ci se fait conventionnellement via les courbes de dilatométrie (retrait du piston en fonction de la température) (Boch 2001), permettant alors d'appréhender le comportement du matériau en cours de consolidation en fonction du temps et de la pression appliquée. Ces courbes sont incontournables pour évaluer la répétabilité du procédé.

IV. Spécificité de notre étude

Nous avons passé en revue tous les points sensibles du procédé d'après la littérature. Toutefois, notre protocole reposant sur des échantillons d'épaisseurs différentes, notre variable d'ajustement réside donc dans la quantité de poudre à fritter à déposer. **Et c'est donc par rapport à cette variable de quantité de matière initiale qu'il faudra s'assurer de la répétabilité du procédé.**

7. Réalisation des échantillons

1. Optimisation du procédé pour le Cr₂O₃

Dans un premier temps, il est donc question d'obtenir un premier échantillon de Cr₂O₃ très dense (>95%) d'une épaisseur de quelques millimètres.

L'objectif a été atteint après avoir :

1. Choisi une poudre fine – c'est-à-dire d'au plus quelques micromètres - similaire en composition à celle utilisée dans le procédé APS
2. Mis au point les paramètres du procédé pour ledit matériau.

Ce travail a fait partie intégrante de la thèse et a été réalisé en collaboration avec l'équipe MANAPI de métallurgie de Dijon du département ICB-PMDM.

2. Caractéristiques des poudres

La poudre sélectionnée est une poudre **nano-agglomérée** de Cr_2O_3 trigonal élaborée par agglomération séchage. Malgré les effets de charges, on aperçoit plusieurs agglomérats sur la microscopie présente en Figure 79, et on estime la taille des particules légèrement supérieure à 100 nm sur celle de la Figure 80.

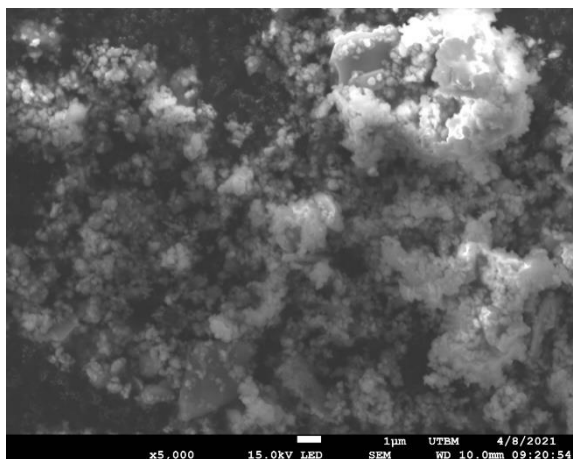


Figure 79 : Microscopie par Balayage Electronique de la poudre utilisée en SPS. Grossissement x5000 (E. Arcens, G. Darut, F. Decroos).

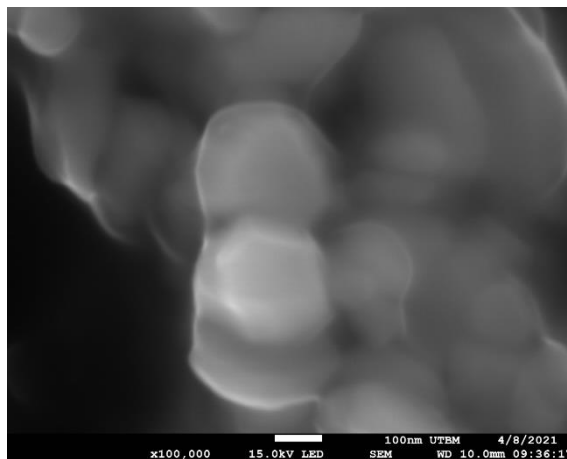


Figure 80 : Microscopie par Balayage Electronique de la poudre utilisée en SPS. Grossissement x100000 (E. Arcens, G. Darut, F. Decroos).

Le composé Cr_2O_3 trigonal est quant à lui reconnaissable par DRX. Le diffractogramme en Figure 81 met ainsi en évidence la correspondance des pics de diffraction de notre poudre avec ceux du Cr_2O_3 trigonal théorique. Les rapports d'intensité correspondent à une statistique de plans diffractants standards.

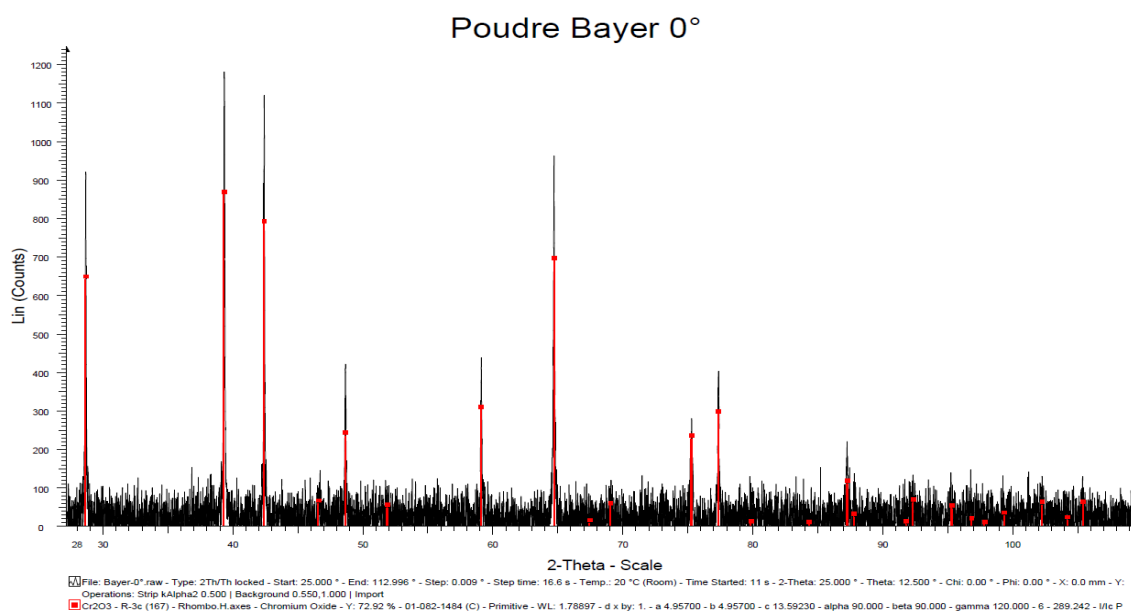


Figure 81 : Diffractogramme de la poudre nano-agglomérée utilisée en SPS obtenu sur D8 Focus, $\text{K}\alpha_2$ soustraite (F. Decroos).

3. Les caractéristiques du cycle SPS

Dans un second temps, les paramètres d'élaboration ont été mis au point. Ils ne seront pas détaillés ici, le procédé en lui-même nous important peu.

Lors de la définition des paramètres procédés, c'est une masse de 11 grammes qui a toujours été déposée dans le creuset. La Figure 82 ci-dessous représente les courbes de dilatométrie des échantillons qui ont servi à déterminer ces paramètres. Les numéros d'échantillons vont croissants avec les tentatives d'élaboration. Sur les 6 cycles représentés, celui du premier échantillon n'a pas abouti. Les 4 suivants présentent un cycle de frittage complet, mais les profils ne reflètent pas celui d'une densification optimale. Les mesures de densité corrélaient ces résultats puisqu'elles étaient comprises entre 78% et 95%. Le dernier échantillon (nommé « 1090 ») présente en revanche un profil caractéristique⁴³ avec un retrait maximal qui décroît beaucoup plus rapidement lors de la fin de montée en température du cycle : la courbe s'étale de 1200 à 1400°C, alors que pour les autres échantillons elle va jusqu'à 1600°C. Qui plus est, le retrait est bien supérieur pour cet échantillon qui est donc plus compacté. L'échantillon 1090 possède une densité aux alentours de 100%, ce qui est entièrement satisfaisant.

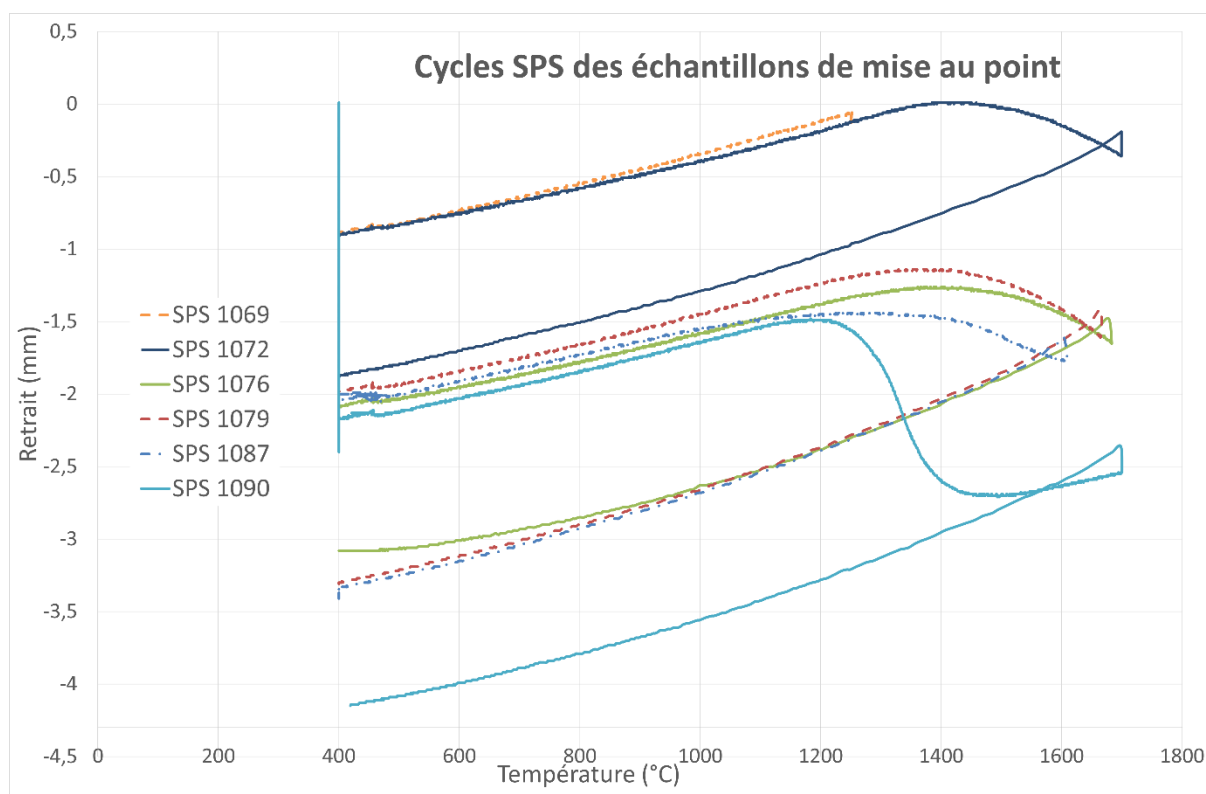


Figure 82 : Cycles SPS des échantillons de mise au point du procédé SPS pour le Cr_2O_3 trigonal (S. Le Gallet, F. Decroos).

4. Répétabilité des échantillons finaux

Afin de confirmer la répétabilité du procédé, un autre échantillon (nommé « 3mm » en fonction de son épaisseur finale) a été réalisé en abaissant seulement la température maximale. Les

⁴³ En réalité, notre courbe serait parfaitement caractéristique sans l'augmentation soudaine du retrait à la température maximale. Nous n'avons pas pu expliquer ce phénomène inconnu de l'équipe experte en frittage qui se manifeste d'ailleurs lors de la réalisation de chacun de nos échantillons.

cycles de frittage tracés en Figure 83 présentent un haut degré de superposition, attestant d'une très bonne répétabilité. Les courbes des échantillons d'épaisseur 2mm et 3mm sont elles aussi représentées sur la Figure 83. Hormis le décalage des cycles en ordonnées qui s'explique par la variation de la quantité de poudre à fritter, la répétabilité demeure satisfaisante.

C'est dans ces conditions que les échantillons fins ont été réalisés.

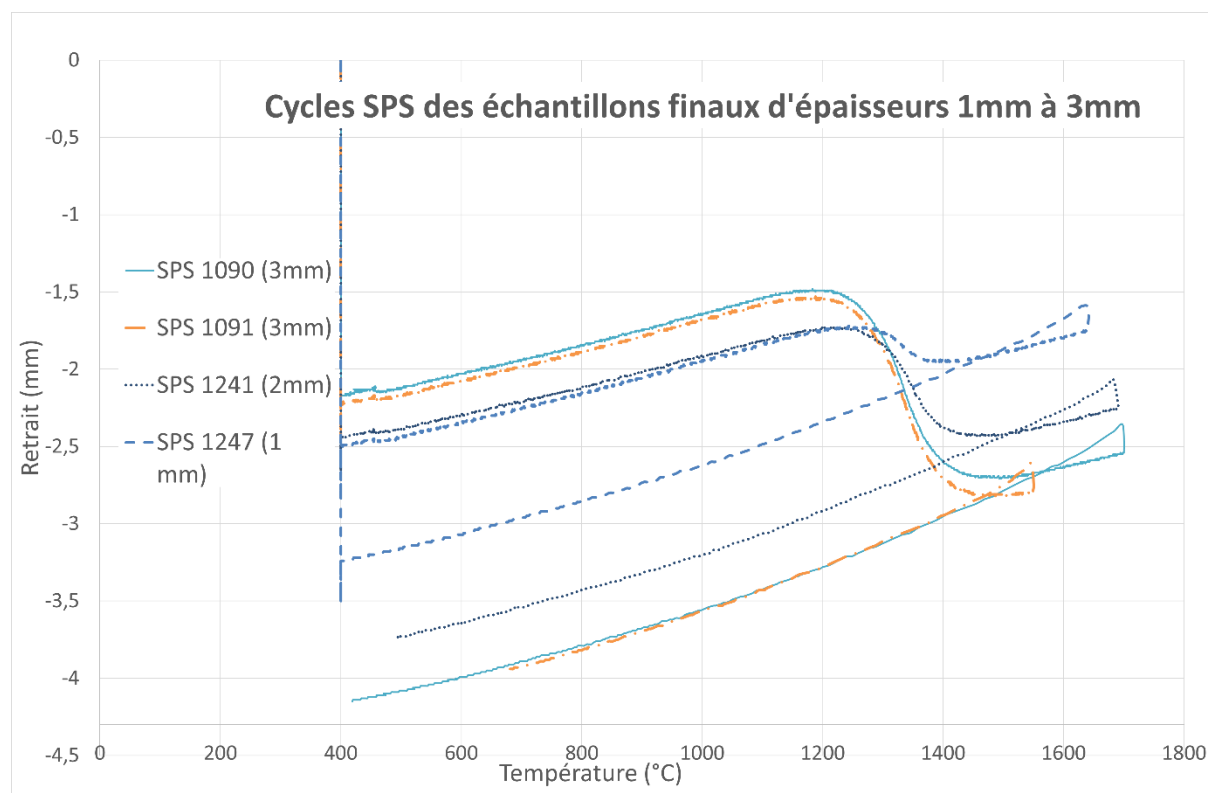


Figure 83 : Cycles SPS des échantillons pour l'étude des propriétés électriques du Cr_2O_3 trigonal (S. Le Gallet, F. Decroos).

5. Caractéristiques des échantillons fins

Les échantillons seront caractérisés ici selon leur composition, leur densité et leur microstructure.

Composition

Des analyses DRX ont été réalisées à la surface des échantillons. Celles-ci permettent notamment de vérifier qu'il n'y a pas eu formation de carbures de chrome par diffusion des atomes de Carbone (issus du Papyex) de la matrice vers la poudre en consolidation. Les diffractogrammes ont toujours mis en évidence un seul composé : le Cr_2O_3 trigonal. Les diffractogrammes des échantillons mis au point qui couvrent les plus larges intervalles de paramètres testés sont présentés sur la Figure 84.

Il est à noter que les spectres Raman réalisés sur la coupe comme en surface des mêmes échantillons ne présentent que les raies du Cr_2O_3 trigonal confirmant les résultats DRX.

En résumé, nous considérons qu'il n'y a pas eu la formation d'un autre composé au cours du frittage. Les propriétés investiguées lors de l'étude ultérieure seront bien celles du matériau qui nous intéresse.

Etude de la chromine pour le signal micro-ondes

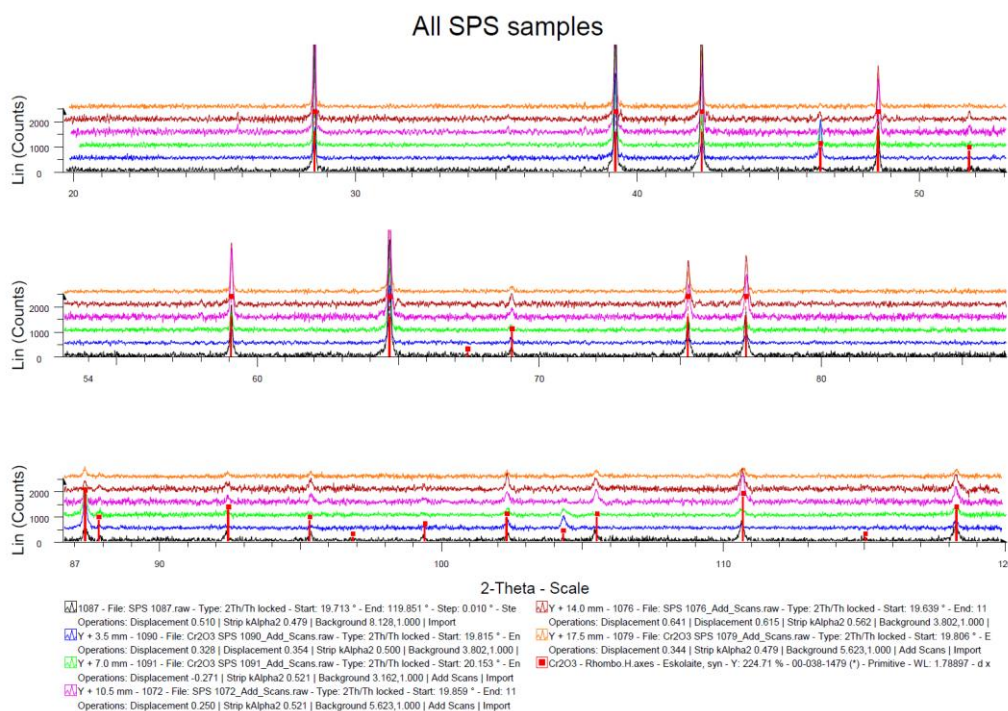


Figure 84 : Diffractogramme en surface des échantillons de mise au point pour le SPS (F. Decroos).

Nous pouvons maintenant envisager de caractériser la densité des échantillons sélectionnés.

Densité

Les mesures de densité ont été effectuées par poussée d'Archimède via un dispositif permettant de prendre en compte les porosités ouvertes. Il s'agit de la technique habituellement utilisée par l'équipe de frittage, dont les caractéristiques sont explicitées comme suit :

- La densité théorique du Cr₂O₃ utilisé est de 5.22.
- Ms correspond à la masse sèche de l'échantillon
- Mi correspond à sa masse immergée dans l'eau
- Mh correspond à sa masse humide après que l'échantillon ait subi les étapes successives de l'application d'un vide, une attente de 15 min, suivie de l'application d'une pression pour faire entrer au mieux l'eau dans les porosités ouvertes.
- Densité app. correspond à la densité mesurée par le dispositif
- Densité rel. correspond au pourcentage de densité de l'échantillon par rapport à la valeur théorique

Par ailleurs, 5 mesures pour chacune des 3 masses ont été réalisées. Ce sont ainsi les valeurs moyennes qui sont présentées dans le tableau ci-dessous pour chaque échantillon.

Les valeurs de densité obtenues sont comprises entre 98.3% et 100.0% et sont donc satisfaisantes.

Tableau 56 : Valeurs de densité des échantillons finaux SPS (S. Le Gallet, F. Decroos).

	T° eau (°C)	Ms (g)	Mi (g)	Mh (g)	Densité app.	Densité rel. (%)
SPS 1090 3 mm	19	10.5338	8.5204	10.535	5.220	100.0
SPS 3mm	25	11.332	9.1521	11.3546	5.130	98.3
SPS 2mm	21	6.7442	5.4516	6.7453	5.203	99.7
SPS 1mm	21	2.9442	2.3804	2.946	5.195	99.5

Nous pouvons maintenant envisager la caractérisation microstructurale des échantillons, celle-ci pouvant influencer les propriétés électriques des échantillons.

Microstructure

Il s'agit ici d'investiguer la potentielle présence d'un gradient de microstructure dans la profondeur des échantillons et d'en estimer l'impact sur l'étude du couplage SMM-Cr₂O₃ le cas échéant. Les images MEB devaient permettre d'évaluer la taille des grains et de vérifier la localisation des porosités.

Cette caractérisation est toujours en cours et les résultats ne sont pas disponibles pour cette version du manuscrit.

8. Conclusion sur le procédé de mise en forme

Le procédé de frittage flash – ou SPS – a ainsi permis de réaliser des échantillons massifs en céramique, ce qui nous permet de nous affranchir de la présence du substrat des revêtements projetés. De plus, ces échantillons présentent moins de défauts que ces derniers, ce qui permettra d'avoir une première idée du couplage s'effectuant entre les micro-ondes et le Cr₂O₃. Qui plus est, la réalisation d'échantillons de différentes épaisseurs devrait même nous permettre de déduire des informations sur les différentes profondeurs investiguées par microscopie micro-ondes.

Nous proposons de commencer par l'étude en transmission, qui est une expérience simple permettant de mettre en évidence si tout ou une partie du signal micro-ondes traverse les échantillons.

III. Signal transmis

Notre montage en transmission (cf. Figure 34 p. 109 chapitre II) ne comporte donc ni pointe, ni résonateur et nous opérons dans le champ lointain. Nous cherchons ici à savoir si notre signal de grandes longueurs d'onde peut être transmis à travers notre échantillon. Dans cette configuration nous mesurons donc le S_{12}^{44} , c'est-à-dire que le signal est issu du port n°1 du VNA, traverse l'échantillon, et revient au VNA par le port n°2. Nous rappelons que nous mesurons des pertes. Les données sont stockées [ici](#).

Nous avons effectué une mesure par échantillon en nous plaçant au centre de ces derniers afin d'éviter tout gradient radial de contraintes. La surface investiguée est dans ce cas de 1 mm². Les échantillons d'étude sont :

- 1090 d'épaisseur 2.9 mm
- 1241 d'épaisseur 1.9 mm
- 1247 d'épaisseur 0.9 mm

1. Résultats

1. Etape de calibration

Une première étape de calibration du circuit est nécessaire, une mesure de perte de signal est alors effectuée sans échantillon, avec seulement les deux connecteurs du montage au contact. En l'absence de résonateur, toute la gamme continue de fréquences émises par le VNA (balayage continu) est transmise.

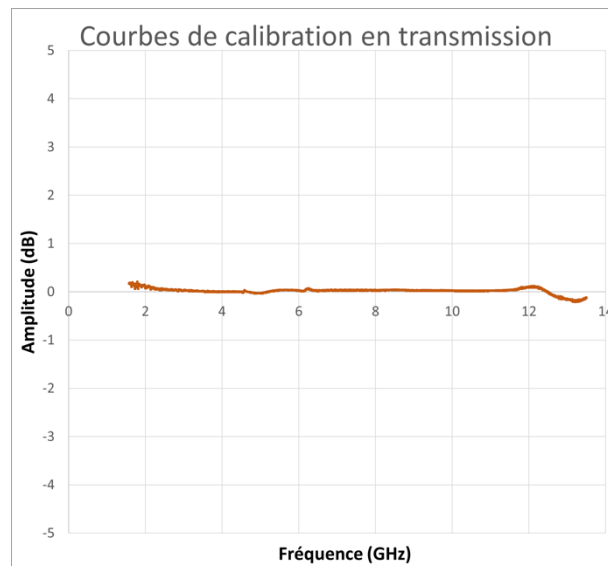


Figure 85 : Courbe de calibration des mesures en transmission sur les échantillons SPS (thèse F. Decroos).

⁴⁴ C'est-à-dire le signal transmis au travers de l'échantillon, i.e. du port 1 vers le port 2 du SMM.

Etude de la chromine pour le signal micro-ondes

La calibration permet d'ajuster les paramètres internes du dispositif afin d'obtenir une superposition des signaux émis et transmis. Le signal résultant est nul sur la gamme [2 – 13.5] GHz comme le montre la Figure 85, ce qui permet d'estimer que la calibration est correcte.

2. Mesure sur les échantillons

Après cette phase de calibration on place ensuite l'échantillon entre les 2 connecteurs. Une première modélisation simple de notre matériau avec une résistance et une capacitance nous laissait envisager un comportement de type circuit RC en parallèle. Ainsi, pour un même matériau diélectrique dont l'épaisseur varie, on s'attend à ce que la composante résistive soit modifiée et affecte l'amplitude du signal, tandis que la composante capacitive devrait modifier la fréquence de réponse du signal de manière proportionnelle à l'épaisseur. L'observation d'un tel comportement sur nos échantillons d'épaisseur différente doit donc à la fois valider l'expérience mais également nous renseigner sur les possibles épaisseurs sondées.

Le signal transmis pour chaque échantillon est représenté en Figure 86. Nous n'interprétons

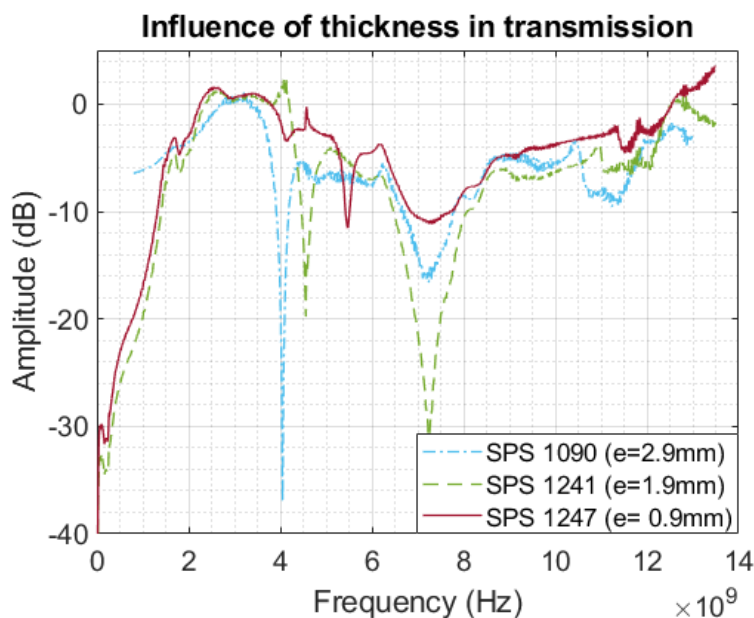


Figure 86 : Signal transmis (S21) à travers les échantillons d'épaisseur différente 1090 (e=3mm), 1241 (e=2mm), 1247 (e=1mm) (E. Bourillot, N. Pocholle, F. Decroos).

les signaux que sur la bande [2 – 14] GHz.

Les signaux collectés diffèrent entre les 3 échantillons. On les décrit comme suit :

Un pic de type Lorentzien très étroit aux alentours de 4 GHz qui se décale aux plus hautes fréquences avec la diminution de l'épaisseur. Cette fréquence perd également en amplitude avec la diminution de l'épaisseur

A l'autre extrémité du spectre une bosse décrit un comportement similaire au pic précédent et reflète les mêmes comportements sur le décalage en fréquence et la variation en amplitude des signaux en fonction de la profondeur.

A peu près entre 5 et 9 GHz on observe de fortes pertes qui prennent la forme soit d'un large pic, soit d'une « bosse » avec des épaulements centrés pour tous les échantillons en 7 GHz et qui présentent au moins un épaulement de chaque côté

Globalement, l'échantillon le plus épais subit le plus de pertes (hormis dans la zone entre 5 et 9 GHz), vient ensuite l'échantillon intermédiaire, et enfin l'échantillon le plus fin.

2. Interprétation

Les signaux obtenus sur les matériaux sont très différents de la courbe de calibration, ceci indique que le signal récupéré constitue bien une réponse du matériau.

Le décalage en fréquence du pic aux alentours de 4 GHz correspond au comportement induit par la composante capacitive du matériau sur le circuit. D'autre part, plus le matériau est épais, plus les pertes sur le signal sont importantes. Ceci correspond à la variation induite par la composante résistive du matériau. Ceci nous permet de conclure que nos mesures sont cohérentes en termes de circuit RC. Cependant la forme particulière des signaux dans cette gamme de fréquence semble indiquer la présence d'une résonance du circuit étudié dont la position en fréquence et l'amplitude sont complètement liées à l'épaisseur de l'échantillon. Ceci laisse à penser que le comportement électrique de notre matériau n'est pas aussi simple qu'imaginé. Des investigations complémentaires de cette résonance pourraient certainement permettre de mieux caractériser les propriétés diélectriques de nos échantillons.

Il est probable que la bosse visible aux hautes fréquences et qui suit le même comportement puisse être un harmonique de cette fréquence.

En revanche, la zone relativement large et de forme variable centrée sur les 7 GHz ne respecte pas la logique de l'effet capacitif précédemment évoqué. Nous ne sommes pas non plus en mesure d'expliquer sa forme variable qui demeure centrée sur la même fréquence pour les 3 échantillons. Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie d'étude de microscopie micro-ondes en transmission sur du Cr_2O_3 trigonal. Il semble donc que nous soyons en présence d'un phénomène indépendant de l'épaisseur de l'échantillon mais dont l'« intensité » n'est pas clairement corrélée avec l'épaisseur sondée.

Si cette série d'essais pose une fois de plus beaucoup de nouvelles questions et ouvrent de nombreuses pistes, elle permet néanmoins de répondre à la question principale qui en justifiait la réalisation. Puisque nous récupérons un signal quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon, ceci indique **qu'une partie de notre rayonnement traverse 3 mm d'épaisseur de Cr_2O_3 , et *a fortiori* qu'il traverse tous les revêtements de l'étude précédente.**

Nous allons maintenant tenter de déterminer une loi en profondeur sur la quantité de signal réfléchi pour la configuration en réflexion utilisée pour les estimations de contraintes.

IV. Mesure en réflexion

Puisque le chapitre précédent laissait entendre que nous ne disposions peut-être que de deux ou trois fréquences de réponse dans la céramique, nous avons donc réalisé des échantillons dont les épaisseurs sont de l'ordre de quelques millimètres. Avec ces épaisseurs à la fois bien supérieures à celles des revêtements, et dont les écarts entre elles sont bien plus importants que les quelques centaines de microns qui différencient les revêtements, nous pensons obtenir des variations bien plus significatives du signal d'amplitude entre les échantillons.

Par ailleurs, nous avons eu au cours de la thèse la possibilité d'utiliser une pointe supplémentaire Rocky Mountain (RM) qui serait a priori moins sensibles aux effets parasites (*stray-field*) pouvant se créer entre la surface et le levier. Ceci s'explique par la hauteur de la pointe (100 μm) qui est à peu près dix fois supérieure à celle de la PIC (10 – 15 μm) (*cf.* Pointe AFM p. 108 au chapitre II).

Dans la première sous-partie, nous œuvrons pour nous faire une idée de la variation du signal et de la dispersion induites sur les valeurs mesurées en fonction de la configuration instrumentale. Les quatre configurations considérées croisent les deux VNA Agilent et Anritsu, avec les deux pointes PIC et Rocky Mountain (RM). La deuxième sous-partie sera dédiée à la détermination de la loi de propagation en fonction de la profondeur à partir des mesures obtenues dans la configuration instrumentale la plus stable.

3. Protocoles de mesure

Dix points de mesures ont été réalisés aléatoirement au centre de chacun des 3 échantillons afin d'éviter l'effet d'un éventuel gradient radial de contraintes résiduelles. Les échantillons d'étude sont :

- 1090 d'épaisseur 2.9 mm
- 1241 d'épaisseur 1.9 mm
- 1247 d'épaisseur 0.9 mm

En pratique, après avoir réalisé les 10 mesures sur chaque échantillon dans une configuration VNA - pointe, nous avons changé de VNA, réenregistré les 3*10 mesures ; puis changé de pointe et réeffectué des mesures pour chacun des deux VNA.

Puisque nous n'avons aucun moyen de nous repérer sur les échantillons, **les coordonnées des points de mesure ont toutes les chances d'être différentes d'une configuration à l'autre, y compris s'il s'agit du même échantillon.**

Les données obtenues lors des mesures de réflexion sont disponibles [ici](#).

4. Caractérisation instrumentale

Nous étudions dans un premier temps le signal d'amplitude comme nous l'avons fait au chapitre précédent.

1. Signal d'amplitude

Echantillon 1090

La moyenne de la variation d'amplitude du signal pour l'échantillon 1090 (3mm), est représentée en Figure 87 ; les barres d'erreurs représentent l'écart-type sur les dix points de mesure moyennés.

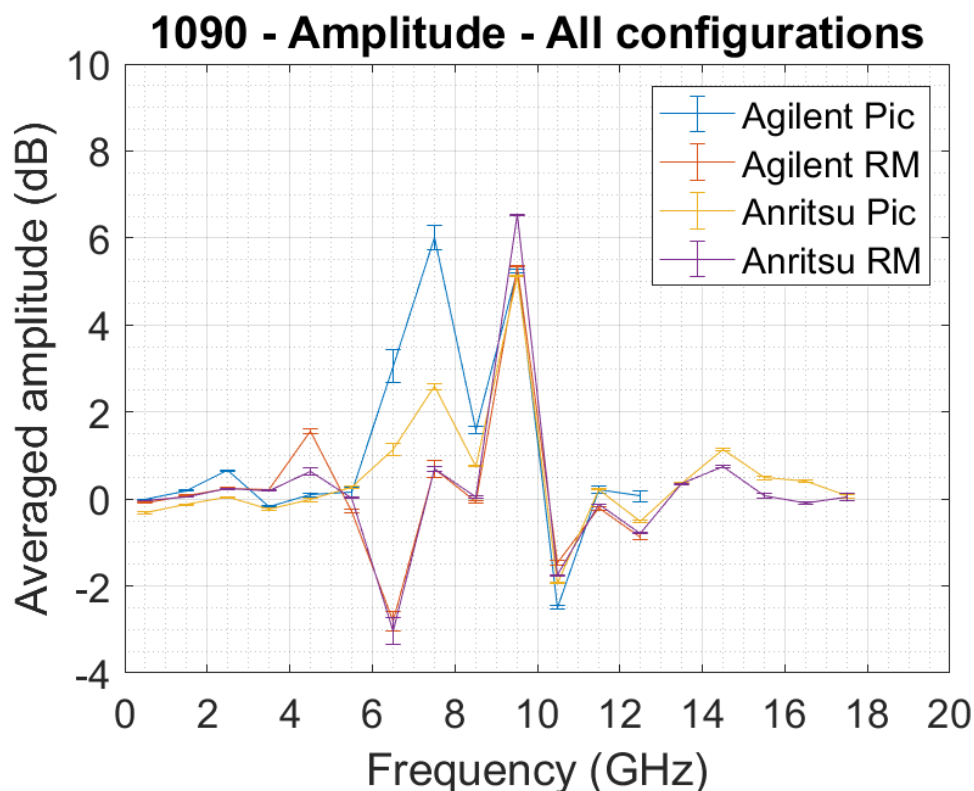


Figure 87 : Amplitude moyenne du signal en fonction de la fréquence selon les 4 configurations d'étude pour l'échantillon 1090 ($\epsilon = 3$ mm). Les barres d'erreurs représentent l'écart-type sur les 10 points de mesure moyennés (thèse F. Decroos).

Pour simplifier la lecture graphique nous avons calé les fréquences du VNA Agilent sur celles du VNA Anritsu.

Résultats

Les quatre courbes présentent des similitudes dans la forme des courbes, les seules fréquences qui diffèrent sont [6.5 – 8.5] GHz où les tendances décrites par les configurations utilisant la pointe PIC sont différentes de celles qui utilisent la pointe RM.

Les courbes obtenues avec la pointe Rocky Mountain se superposent quasiment parfaitement sur toute la gamme commune aux deux VNA, ce qui est moins le cas pour les mesures acquises avec la pointe PIC, notamment sur la gamme [6.5 – 9.5] GHz.

Quand ils ne sont pas similaires, les écarts-types (ET) sont toujours plus réduits pour les mesures utilisant la pointe Rocky Mountain.

Globalement, le signal est très fortement perturbé sur la gamme [4.5 – 10.5] GHz comparé au reste de la courbe. Les variations sur la gamme [0.84 – 4.5] GHz sont quasiment nulles, tout comme les ET. Les variations au-delà des 10.5 GHz sont à peine plus élevées.

Interprétation

On retrouve bien l'influence prépondérante de la pointe par rapport au VNA sur nos mesures, ceci est cohérent avec le fait que sa réponse soit incluse dans notre signal puisque nous effectuons la calibration juste en sortie du câble coaxial.

Il est manifeste **que les configurations les plus répétables soient celles utilisant la pointe RM**. Ceci est par ailleurs cohérent avec les dimensions en hauteur des pointes et est confirmé par la littérature (Zhong et al. 2020).

Nous n'avons pas idée de ce qui se passe dans la zone où les tendances [6.5 – 9.5] GHz divergent entre les configurations.

Echantillons 1241 et 1247

De façon analogue, on représente les courbes des échantillons 1241 et 1247 en Figure 88.

Tendances entre les différentes configurations

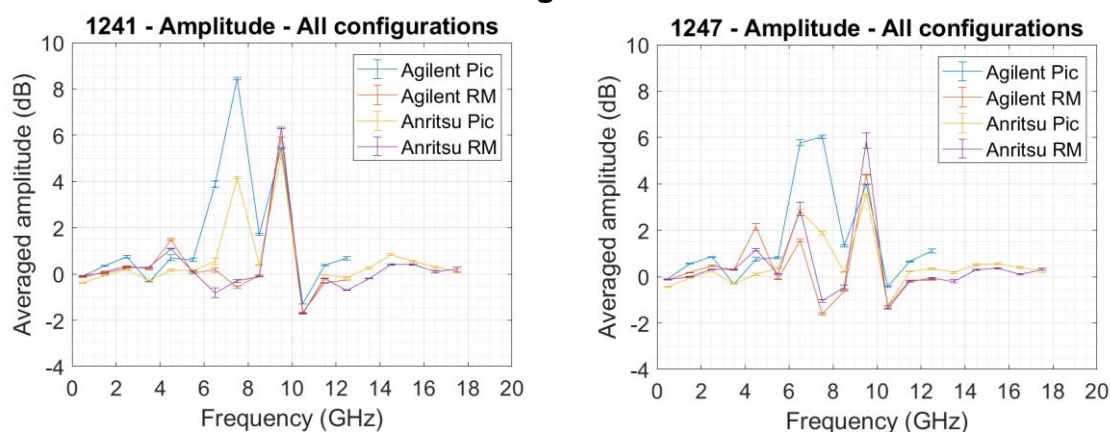


Figure 88 : Amplitude moyenne du signal en fonction de la fréquence selon les 4 configurations d'étude pour l'échantillon 1241 ($\epsilon = 2$ mm) à gauche, et 1247 ($\epsilon=1$ mm) à droite. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type sur les 10 points de mesure moyennés (thèse F. Decroos).

Résultats et interprétation

Les courbes sont très similaires à celle de l'échantillon précédent : **la meilleure répétabilité des configurations utilisant la pointe Rocky Mountain est confirmée** sur tous les échantillons.

Par ailleurs, les VNA renvoient également la valeur de phase du signal. Nous allons donc également observer l'influence des configurations sur cette grandeur.

2. Signal de phase

Résultats

Dans un premier temps, nous proposons un aperçu global des variations de phase en coordonnées polaires en Figure 89. Nous avons scindé notre gamme de travail en quatre gammes sensiblement équivalentes.

L'emplacement d'un marqueur indique la valeur moyenne de la phase obtenue dans une configuration, et sa taille renvoie à l'ET sur les dix points de mesure. Les marqueurs sont partiellement transparents, ce qui permet de rendre compte de la superposition des valeurs entre les échantillons.

Etude de la chromine pour le signal micro-ondes

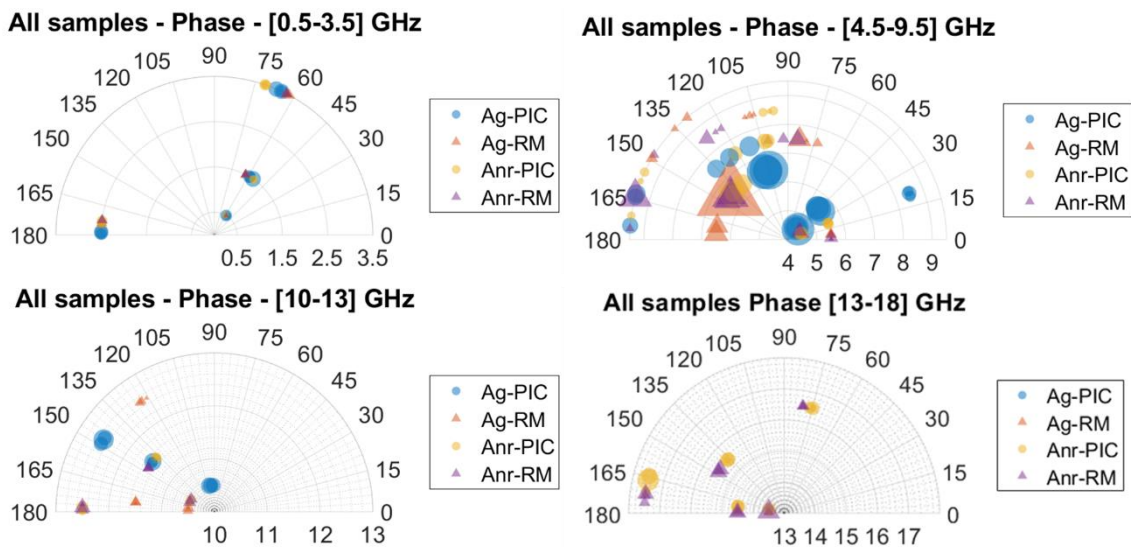


Figure 89 : Influence de la configuration sur les variations de la phase en coordonnées polaires. Les résultats sont superposés pour tous les échantillons. En haut à gauche, les résultats sur la gamme [0.5-3.5] GHz, en haut à droite sur [4.5-9.5] GHz ; en bas à gauche sur [10.5-12.5] GHz et en bas à droite sur [13.5-17.5] GHz.

De façon évidente, on voit bien que les fréquences sur la gamme [4.5 – 9.5] GHz en haut à droite ont un comportement très différent des autres :

- la dispersion sur la mesure a tendance à être beaucoup plus élevée
- les valeurs moyennes de chaque échantillon sont comme éclatées sur le graphique, ce qui n'est pas autant le cas sur les autres gammes où les échantillons ont l'air beaucoup plus homogènes

Comme pour le cas du signal d'amplitude, nous présentons les résultats d'un échantillon sur le graphique cartésien en Figure 90.

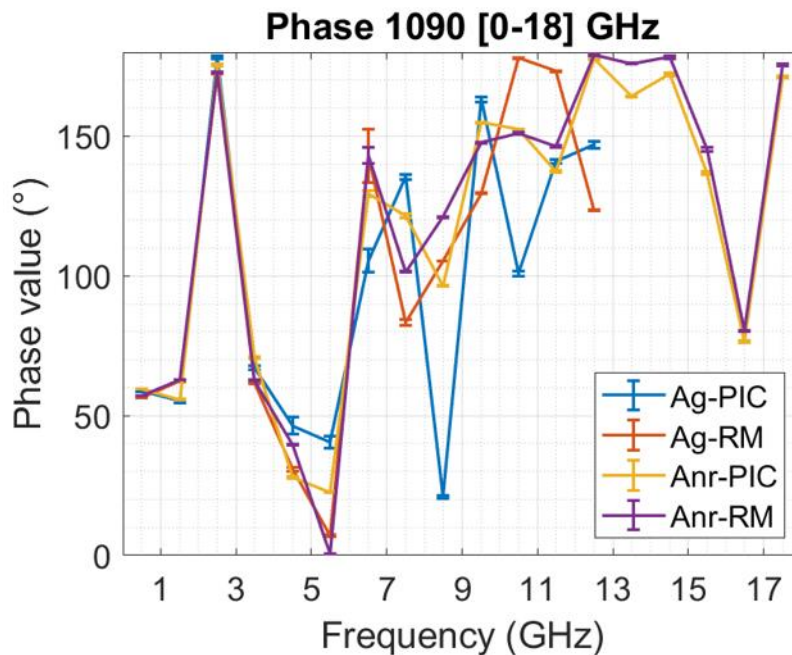


Figure 90 : Signal de phase de l'échantillon 1090 sur toute la gamme de fréquences (thèse F. Decroos).

On peut observer que les allures décrites par les courbes amènent à des constats similaires à ceux obtenus sur l'amplitude : une superposition des quatre configurations aux fréquences [0.84 – 4.5] GHz, puis une gamme où les signaux sont plus ou moins perturbés selon les fréquences

Etude de la chromine pour le signal micro-ondes jusqu'à 10.5 GHz. A 11.5 GHz nous retrouvons la fréquence sensible à l'humidité de la pièce, en revanche, au-delà de 13 GHz, on retrouve de très bonnes similitudes avec le VNA Anritsu.

Interprétation

Les mesures les plus répétables sur sont encore une fois celles obtenues avec la pointe RM, elles présentent également de bonnes similitudes avec la configuration Anritsu PIC. **Les ET sont plus réduits pour les configurations avec la pointe RM.** Nous exploiterons donc ces signaux pour l'étude suivante.

Le signal de phase contribuant au signal de l'amplitude, il est alors cohérent que si la première est perturbée, la seconde le soit aussi, ceci remet en question nos estimations de contraintes du chapitre précédent, car nous n'avions alors pas prévu d'observer ces valeurs. D'après les connaissances du laboratoire, cette donnée n'est en effet pas supposée varier autant pour l'étude d'un échantillon aussi homogène en composition que le nôtre. Il faudrait donc vérifier sur ces précédents résultats la présence de fortes variations de phase qui pourraient avoir influencé les valeurs d'amplitude.

3. Conclusion sur la caractérisation instrumentale

Il ne nous a pas été difficile d'identifier que les configurations les plus répétables sont celles utilisant une pointe RM, et ce, sur les deux grandeurs renvoyées par le VNA. Les résultats confirment l'influence prépondérante de la pointe par rapport au VNA.

Toutefois, l'étude du signal de phase a révélé d'importantes variations que nous ne soupçonnions pas sur une gamme correspondant à peu près à celle des fortes variations d'amplitude : [4.5 – 10.5] GHz.

Nous allons donc considérer l'étude matériau dans la configuration la plus répétable afin de déterminer si d'éventuelles inconnues peuvent être levées concernant la profondeur ou l'origine de ce phénomène.

5. Détermination d'une loi en profondeur

Nous abordions ce chapitre dans l'idée d'observer l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la propagation du signal, et dans l'idéal de parvenir à déterminer une loi de propagation⁴⁵ en fonction de la profondeur. En réalité nous en avons maintenant une deuxième qui serait de comprendre l'origine des variations de phase.

1. Amplitude

Résultats

Nous choisissons d'étudier la configuration avec le VNA Anritsu puisque celle-ci, avec une gamme de fréquence élargie, nous apporte des informations complémentaires a priori plus pertinentes.

⁴⁵ Nous envisagions initialement de réaliser davantage d'échantillons dans le cas où les mesures auraient révélé une cohérence avec les épaisseurs.

Les valeurs moyennes d'amplitude caractérisant la réponse du matériau sont représentées en Figure 91.

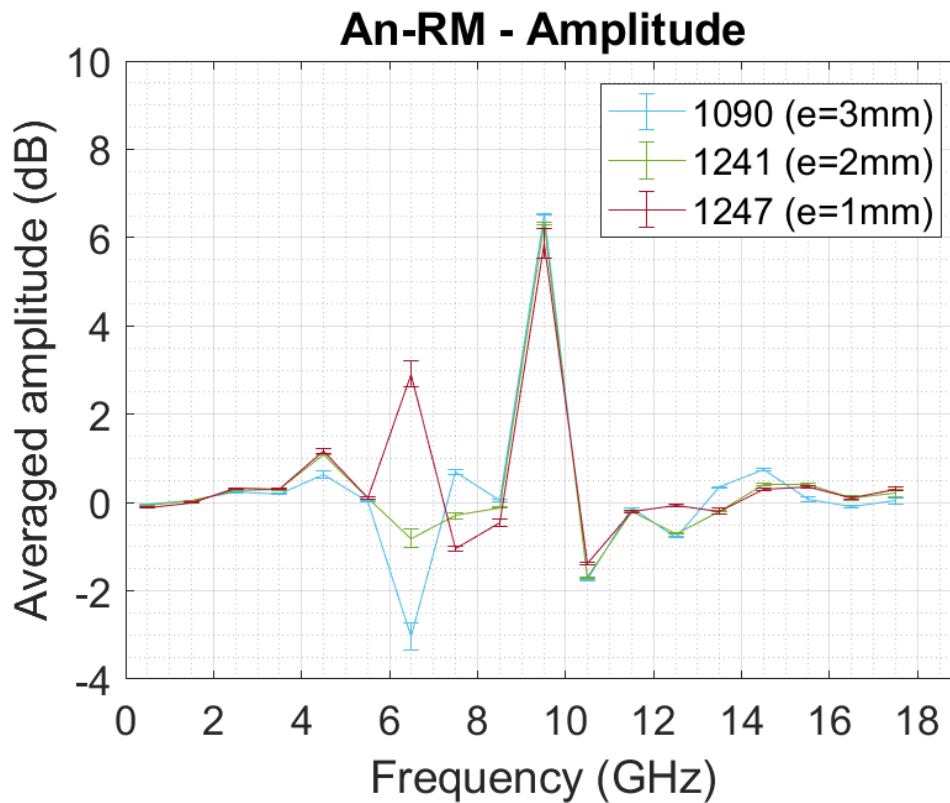


Figure 91 : Amplitude moyenne en fonction de la fréquence pour les trois échantillons SPS. Les barres d'erreurs représentent les écarts-types sur les 10 mesures. Les mesures ont été effectuées avec le VNA Anritsu et une pointe Rocky Mountain (thèse F. Decroos).

Les courbes se superposent à certaines fréquences, ce qui indique que l'épaisseur contribue peu dans l'amplitude du signal obtenu. Pour certaines fréquences comme à 9.5 GHz on observe bien un ordre qui classe les amplitudes observées en fonction de l'épaisseur, mais on ne le retrouve pas partout.

Concernant le profil des courbes, on pourrait être tenté de voir un décalage en fonction de l'épaisseur aux plus hautes fréquences avec l'échantillon 3 mm qui se démarque au-delà de 12.5 GHz. Cette gamme est suivie de la fréquence sensible à l'humidité de la pièce, et donc difficilement exploitable. Ensuite, nous retrouvons une gamme de fortes variations d'amplitude qui n'admet pas forcément de logique : les réponses peuvent s'opposer ou se superposer.

On remarque également que **pour tous les échantillons, cette zone perturbée entre [4.5 – 10.5] GHz présente des ET bien plus importants que sur le reste de la courbe.**

Interprétation

Tout se passe comme si nous obtenions bien une même réponse pour tous les échantillons aux basses fréquences ; les hautes fréquences pourraient éventuellement rendre compte d'un éventuel décalage en fonction de la profondeur, mais soudainement le signal est perturbé d'une façon que nous ne parvenons pas à interpréter.

Nous avons déjà fait la remarque que ces travaux sont les premiers menés par le laboratoire sur une céramique. Ceci constitue un handicap : nous ne disposons d'aucun autre résultat auquel nous comparer.

Ainsi, **nous ne parvenons pas à identifier de repère en fonction de la profondeur.**

De plus, nous avons précédemment mentionné de fortes variations sur le signal de phase. Celui-ci est moins exploité pour les applications proposées par l'équipe, et de fait son comportement est moins connu. D'après nos connaissances, **la phase est davantage sensible aux variations de la nature du matériau** (Optasanu et al. 2014). D'après les connaissances dont nous disposons sur les métaux, ces variations de phase sont importantes. Ceci est surprenant dans la mesure où **les résultats de DRX révélaient uniquement la présence de Cr₂O₃ trigonal. Nous n'expliquons pas ce résultat.**

6. Conclusion sur les mesures en réflexion

Nos hypothèses et protocoles se sont à nouveau avérés erronés pour les échantillons SPS :

- nous ne parvenons pas à identifier de lois d'évolution de l'amplitude et/ou de la phase des signaux obtenus en fonction de la profondeur
- les fortes évolutions observées sur le signal de phase nous questionnent sur l'homogénéité cristalline de notre matériau, ce qui n'est pas cohérent avec nos résultats DRX

Devant ces nouveaux questionnements, nous envisageons une nouvelle étape de caractérisation de notre matériau, cette fois, à l'échelle micrométrique.

v. Caractérisation micrométrique de la chromine

L'étude précédente ayant révélé de fortes variations sur le signal de phase que par expérience nous pensons liées à la nature du matériau, nous envisageons une étape de caractérisation supplémentaire des échantillons, cette fois par spectrométrie Raman.

1. Protocoles

Nous avons acquis 12 spectres sur l'échantillon 1091, qui est un échantillon mis au point de 3 mm d'épaisseur identique à 1090. Les fichiers sont accessibles [ici](#).

2. Mesures

Sur les 12 spectres acquis, 9 ont une forme du type de celles présentées en Figure 92 ou encore en Figure 93. On repère au premier coup d'œil les cinq modes normaux de vibration introduits au chapitre I Figure 16 p. 52. Ce que l'on repère moins en revanche ce sont les légers pics ou soulèvements là où nous avons observés les magnons au chapitre précédent. Ils sont d'ailleurs beaucoup moins intenses que ceux obtenus sur les échantillons APS. On peut les observer vers les 800 ou 900 cm^{-1} comme sur la Figure 92, ou encore à 397 cm^{-1} comme sur la Figure 93.

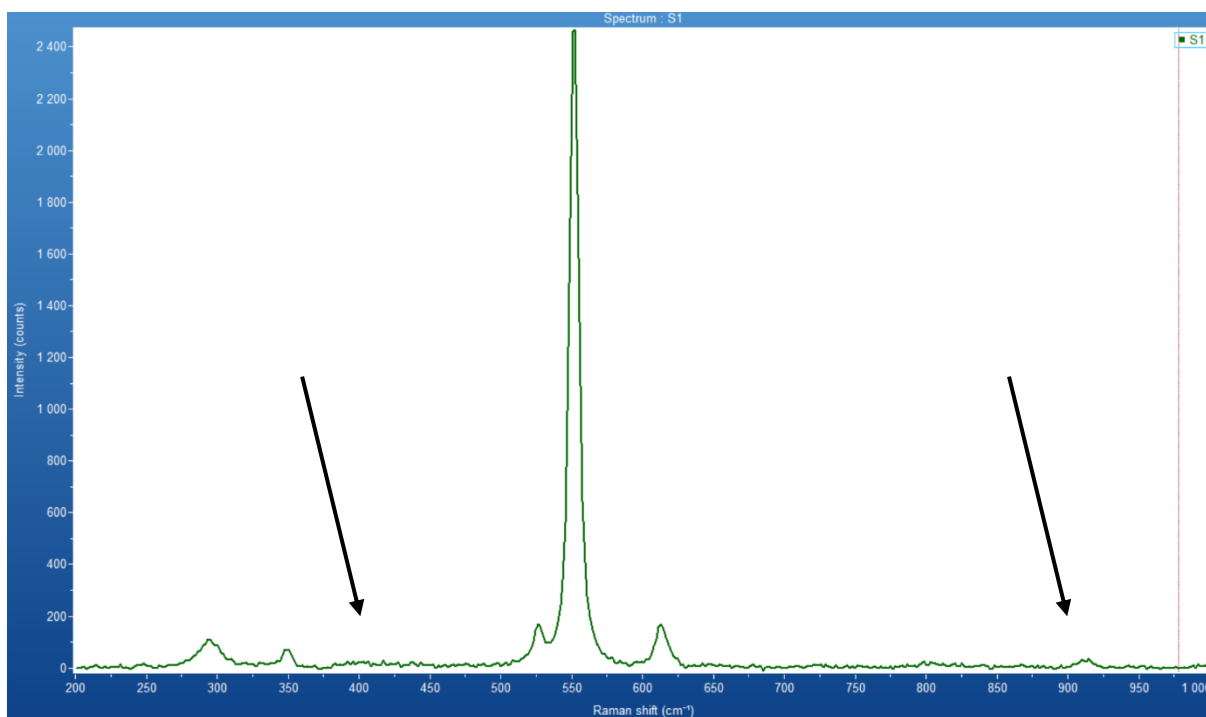


Figure 92 : Spectre typique de Cr_2O_3 trigonal obtenu sur échantillon SPS. Un magnon est présent à 920 cm^{-1} (thèse F. Decroos).

Deux spectres présentent également des dédoublements du mode A_{1g} du type de ceux observés sur les échantillons APS visibles en Figure 93 et Figure 94 ci-dessous. Tous deux semblent également faire état d'un dédoublement sur le mode E_g à 610 cm^{-1} . Celui de la Figure 93 présente également des soulèvements entre 400 et 500 cm^{-1} puis à 725 ; 800 et 920 cm^{-1} potentiellement assimilable à des états d'onde de spin. Le douzième spectre que nous ne montrons pas présente une asymétrie, et donc potentiellement assimilable à un dédoublement du mode A_{1g} également.

En revanche, nous n'avons détecté la signature d'aucun autre composé.

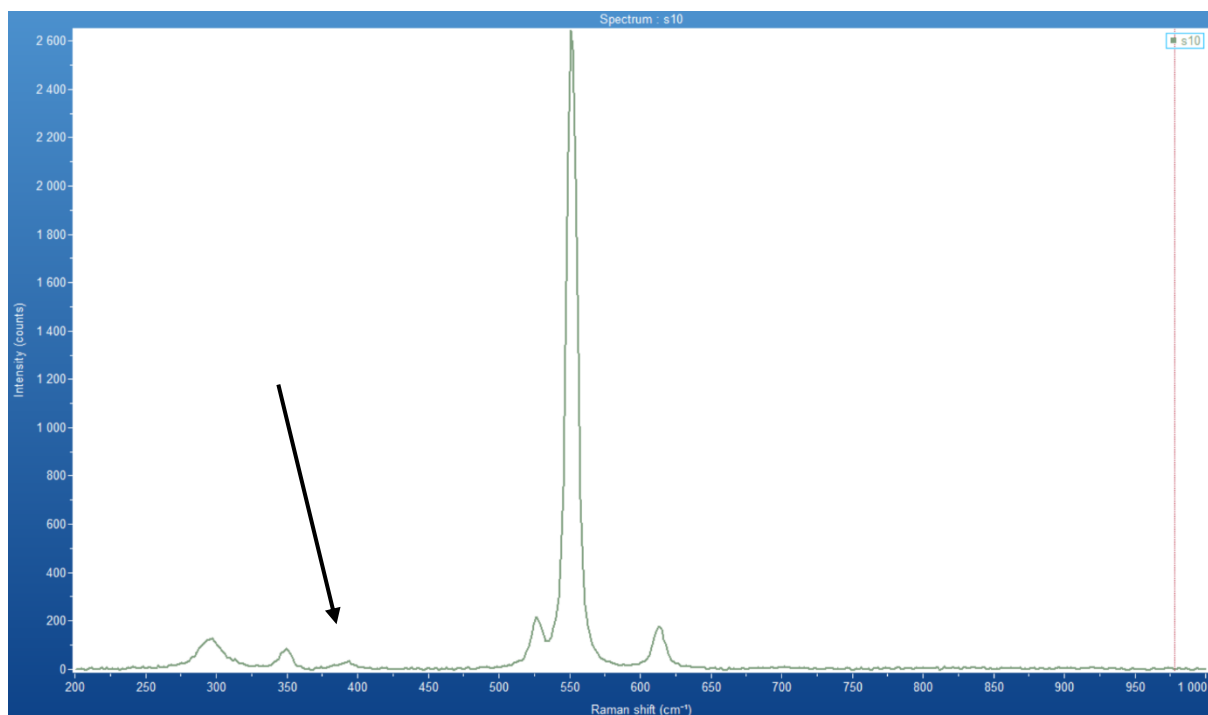


Figure 93 : Spectre typique de Cr₂O₃ trigonal obtenu sur un échantillon SPS. Un magnon est présent juste avant les 400 cm⁻¹ (thèse F. Decroos).

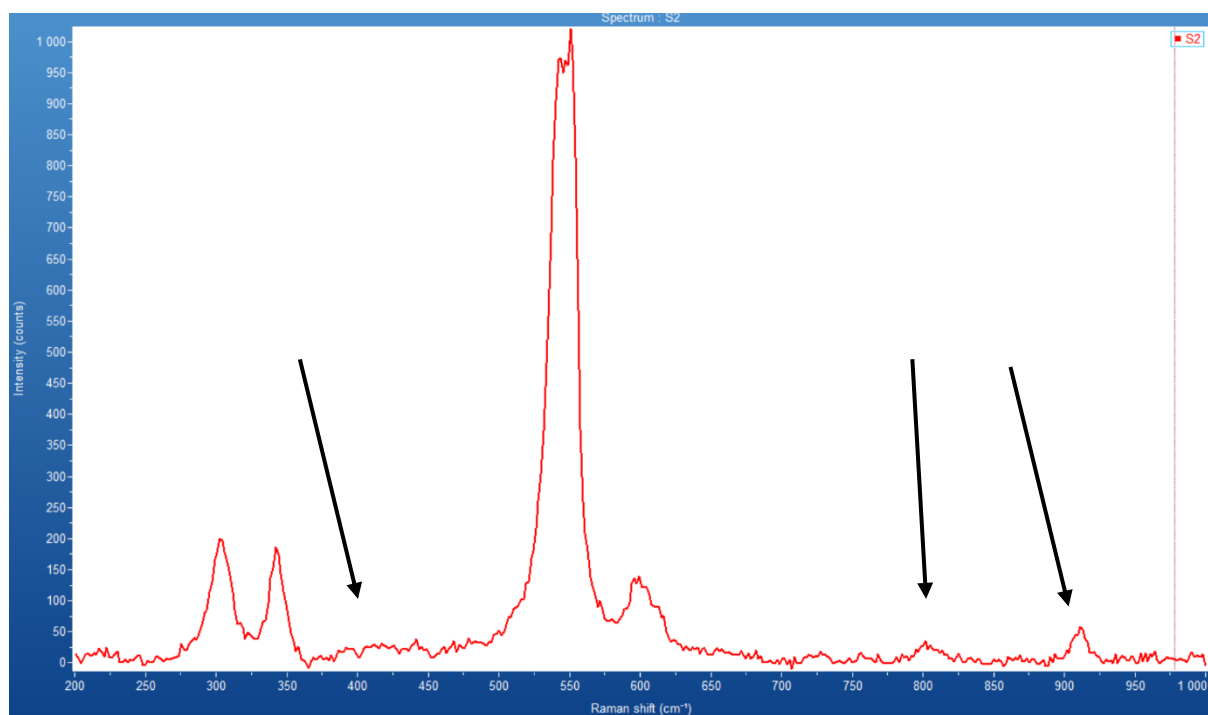


Figure 94 : Spectre Raman de Cr₂O₃ trigonal obtenu sur échantillon SPS. On observe un dédoublement du mode A_{1g} et potentiellement des magnons pointés par les flèches (thèse F. Decroos).

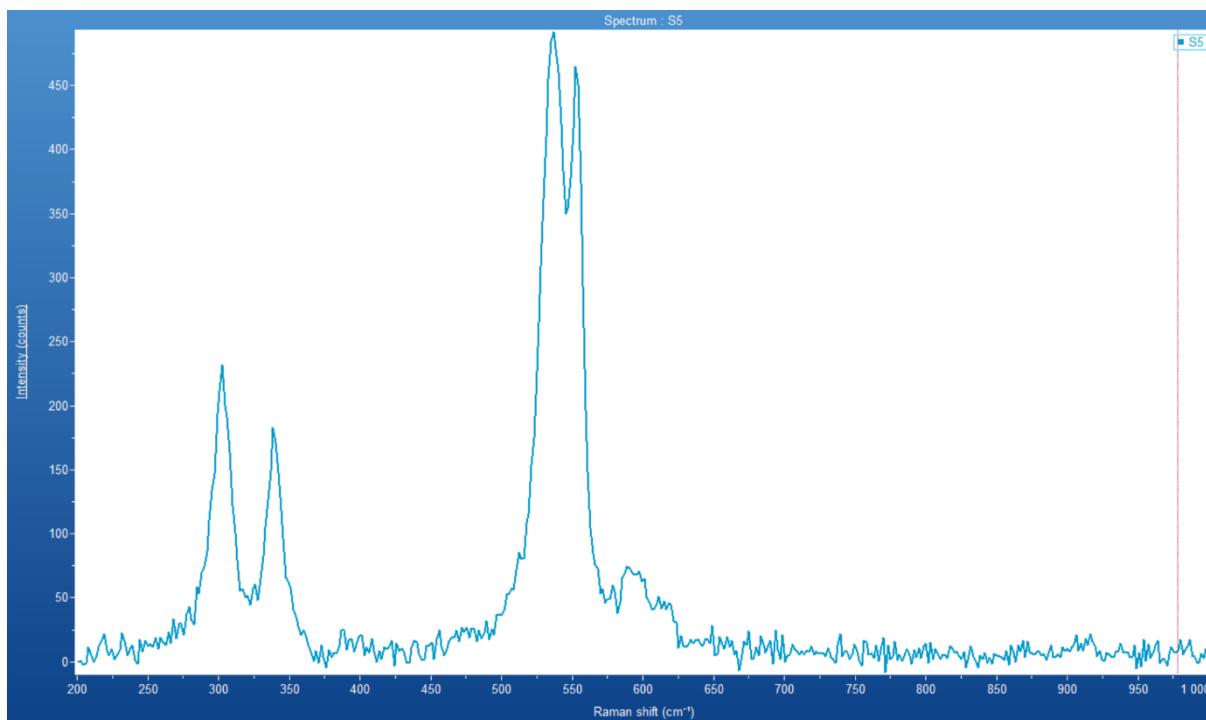


Figure 95 : Spectre Raman de Cr_2O_3 trigonal obtenu sur échantillon SPS. On observe un dédoublement du mode A_{1g} (thèse F. Decroos).

3. Interprétation

Globalement, nous ne détectons rien d'autre que de l'oxyde de Cr_2O_3 trigonal.

Statistiquement parlant, c'est la présence de Cr_2O_3 trigonal de structure cristalline relativement standard qui est observée. Plus rarement on rencontre comme sur le procédé APS des phénomènes de dédoublement des modes A_{1g} et E_g à 610 cm^{-1} dont nous ne connaissons pas l'origine.

Les états d'onde de spin sont toutefois beaucoup plus discrets sur cet échantillon que sur les échantillons APS.

La majorité des spectres obtenus sont en grande majorité conformes à ceux de la littérature. Nous évoquons au chapitre précédent notre difficulté à identifier ces plus ou moins larges bandes du fait de leur faible occurrence dans la littérature, **ceci va dans le sens de l'hypothèse selon laquelle le procédé de projection plasma induirait des états d'onde de spin particuliers**, et appuie la pertinence d'une caractérisation de l'ordre magnétique. La température étant directement impliquée dans les phénomènes paramagnétiques et donc l'établissement des ordres magnétiques, et compte tenu de la différence entre les deux procédés utilisés au cours de cette thèse, on peut faire l'hypothèse que le passage de la poudre dans le plasma peut être à l'origine de ces différences.

4. Conclusion

Nous venons de renforcer une des perspectives émises au chapitre précédent concernant le procédé APS, toutefois, nous n'avons détecté la présence d'aucun composé supplémentaire, ce qui était initialement l'objectif de cette partie. La nature du matériau à l'échelle micrométrique

est la même que celle détectée à l'échelle macrométrique avec la DRX : du Cr_2O_3 trigonal. L'hypothèse de l'influence de la nature cristalline de notre échantillon sur les très grandes variations de phase observées en SMM n'est donc pas validée.

En revanche la présence de magnons et plus largement d'un ordre magnétique particulier au sein de nos échantillons, très marquée pour les échantillons projetés APS, moins mais néanmoins existante pour les échantillons frittés SPS semble se confirmer. Ces caractéristiques magnétiques pourraient peut-être perturber le signal SMM, et donc être à l'origine de nos difficultés persistantes pour l'interprétation des résultats obtenus.

VI. Conclusion et perspectives

Nous avons donc commencé par passer en revue le procédé de frittage FLASH (ou SPS) qui est un procédé de frittage sous charge assisté électriquement. Celui-ci permet la réalisation d'échantillons à la fois massifs, relativement homogènes, et surtout de haute densité, ce qui fait de ces échantillons des candidats quasi idéaux pour la détermination d'une loi de comportement du signal micro-ondes en fonction de la profondeur. Les diverses étapes de caractérisation ont notamment permis de vérifier que la phase majoritaire est bien le Cr_2O_3 trigonal et que les échantillons possèdent une densité comparable à ceux de la projection thermique.

Concernant les études micro-ondes, nous avons obtenu la preuve que sur notre gamme entière de fréquences une partie du signal traverse 3 mm d'épaisseur, ce qui corrobore le fait que nous récupérons la réponse du substrat lors des études des revêtements projetés. Les analyses en transmission et en réflexion semblent toutes deux indiquer de fortes pertes sur une gamme à peu près équivalente à [4.5 – 10.5] GHz, et la réflexion met en valeur de fortes variations sur la moyenne ainsi que sur la dispersion des valeurs de phase. Ceci remet en question l'étude de contraintes du chapitre précédent. A l'issue de ces mesures, non seulement **nous n'avons pas pu déterminer de loi en fonction de la profondeur, mais on se retrouve une nouvelle fois avec une inconnue supplémentaire qui concerne la variation de notre signal de phase** sur la gamme précédemment indiquée. Si les variations induites sur le signal de phase sont, d'après nos connaissances, liées aux variations en termes de nature du matériau, **ni la caractérisation à l'échelle micrométrique, ni celle à l'échelle macrométrique ne rendent compte de la présence d'autre chose que du Cr_2O_3 trigonal.**

Devant le nombre de problématiques soulevées jusqu'ici et le manque d'études auxquelles nous comparer, il serait intéressant d'avoir une idée du comportement d'autres matériaux céramiques, ainsi que d'avoir d'autres quantifications des valeurs d'amplitude et de phase. Le procédé SPS semble d'ailleurs être un bon candidat à ce type d'étude, puisqu'en dehors de la gamme perturbée les signaux semblent tout à fait cohérents, que ce soit en champ lointain avec des mesures en transmission, ou en champ proche avec des mesures en réflexion. On pourrait alors procéder dans l'ordre inverse de celui de nos travaux : d'abord identifier en champ lointain un matériau qui ne présente pas de pertes inexplicables sur notre gamme de travail, puis déterminer une loi de pénétration du signal sur des échantillons SPS, et enfin envisager des études de caractérisation de contraintes. Par ailleurs, des mesures de la matrice S complète du signal réfléchi et transmis de chaque côté de l'échantillon constitueraient alors une source d'informations complémentaires sur la réponse du matériau à chaque fréquence.

La question se pose toujours dans notre cas de savoir ce qui influence notre signal micro-ondes. Devant les échecs expérimentaux qui posent plus de questions qu'ils n'en résolvent, nous envisageons une stratégie différente. Nous proposons de reconsidérer notre technique d'analyse à travers un cadre méthodologique, et ce, notamment dans le but de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans notre mesure, et *in fine* de pouvoir proposer quelques éléments de réponse un peu plus étoffés que ceux réunis jusqu'à maintenant concernant le SMM à notre recherche.

Chapitre 6

Spectrométrie micro-ondes exaltée par effet de pointe

*« Tous les chats sont mortels,
Socrate est mortel,
Donc, Socrate est un chat »*

E. Ionesco, Rhinocéros

I. Table des matières

I.	Table des matières.....	219
II.	Introduction.....	223
III.	Considérations théoriques.....	224
1.	Processus usuels exploités en spectroscopie.....	224
2.	Polarisabilité des diélectriques.....	225
1.	Polarisabilité électronique	226
2.	Polarisabilité ionique	228
3.	Polarisabilité dipolaire.....	228
4.	Polarisabilité interfaciale.....	229
IV.	Conclusion et perspectives.....	231

II. Introduction

Ce chapitre continue de se focaliser sur notre instrument de champ proche, et le but est de mieux comprendre les phénomènes mesurés. Les études et analyses que nous avons décrites au chapitre II font de cette technique une spectrométrie, dont nous avons déjà donné la définition. Pour ce faire, nous allons nous appuyer sur le cadre méthodologique des techniques spectroscopiques afin de reconsidérer les phénomènes induits dans notre matériau et leur influence sur nos mesures. Nous verrons qu'il en ressort un éclairage tout à fait complémentaire sur l'instrumentation et les techniques d'analyse, et que les conclusions qui en découlent peuvent être bénéfiques à l'investigation de problèmes inverses comme aux investigations hautement localisées, ce qui est le cas de ces travaux.

Dans une première partie, nous adresserons les phénomènes induits par les micro-ondes sur notre oxyde de chrome trigonal d'après l'ouvrage théorique d'Ashcroft et Mermin. Dans une deuxième partie, nous reviendrons sur l'interprétation des spectres. Enfin nous proposerons des perspectives.

III. Considérations théoriques

Concernant l'aspect théorique, les outils méthodologiques utilisés sont référencés dans le Tableau 57.

Tableau 57 : Outils méthodologiques pour l'instrumentation de la spectroscopie micro-ondes.

	Intitulé	Catégorie	Référence
1	Modern Spectroscopy	Ouvrage	(Hollas 2004)
2	Spectroscopie	Ouvrage	(Hollas 1998)
3	Physique de l'état solide	Ouvrage	(Kittel and Wiley 2019)
4	Physique des solides	Ouvrage	(Ashcroft and Mermin 2002)
5	AIP Physics Desk Reference	Ouvrage	(Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg 2003)

Il s'agit donc dans cette partie de rendre compte au mieux de ce qui se passe dans un solide cristallin pour nos applications d'estimation de champs de contraintes.

1. Processus usuels exploités en spectroscopie

Dans un premier temps, Hollas recense les processus pouvant être détectés sur un atome ou une molécule unique en fonction du rayonnement électromagnétique (r.e.m.) tel que cela est illustré en Figure 96 : de l'infrarouge lointain inclus (< 0.5 mm ; 600 GHz) au tout début des ondes radio (> 300 mm ; 1 GHz⁴⁶). Ne sont impliqués que les processus rotationnels de transitions entre niveaux d'énergie⁴⁷. Notre spectroscopie n'est donc concernée que par les éventuelles rotations des molécules.

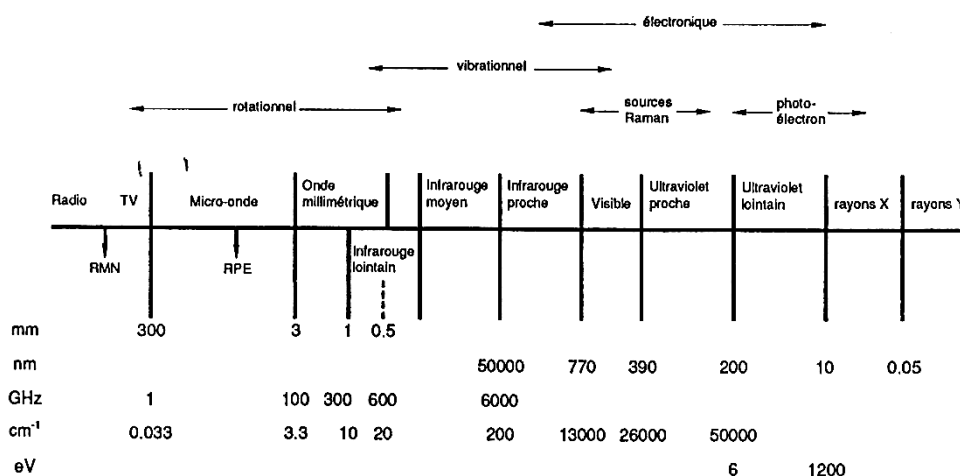


Figure 96 : Domaine du spectre électromagnétique (Hollas, 1998, p. 35).

⁴⁶ Il est ici question de variations des niveaux d'énergie pour un atome ou une molécule.

⁴⁷ Hollas rappelle qu'un atome ne possédant pas de degré de liberté rotationnel ou vibrationnel, il ne peut subir que des transitions électroniques ou d'ionisation.

Concernant les processus de transitions rotationnelles induits sur les molécules à l'état gazeux⁴⁸ comme c'est le cas pour notre spectre usuel de référence dans l'air, les phénomènes de rotations sont décrits dans le livre de Hollas au chapitre 5. Ces phénomènes ne concernent pas directement notre étude puisqu'il n'est pas question de l'échantillon.

Concernant les solides, les seuls pouvant posséder les degrés de libertés nécessaires sont, dans certaines conditions, les cristaux moléculaires qui sont particulièrement fragiles puisque les molécules sont liées entre elles par des forces de Van der Waals (Ashcroft and Mermin 2002, chap. 19.6). **Ainsi, les solides étudiés pour notre application ne sont pas concernés par les processus de rotation des molécules.**

Pour en apprendre davantage sur l'interaction de notre r.e.m. avec la matière, il nous faut alors investiguer plus en détails la réponse des ions dans les solides. Nous tâcherons d'illustrer ce comportement pour notre matériau d'étude : la chromine.

2. Polarisation des diélectriques

Les propriétés diélectriques des isolants sont conventionnellement abordées à travers les comportements des ions dissociés de ceux des électrons, on est alors dans l'approximation dite adiabatique - ou de Born-Oppenheimer - qui suppose que les ions se déplacent si lentement (au plus de l'ordre de 10^5 cm.s^{-1}) par rapport à l'échelle de vitesse des électrons ($\sim 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$) qu'à chaque instant les électrons sont dans leur état fondamental pour une configuration ionique particulière. Les énergies associées sont alors de plusieurs électronvolts (eV) pour les mouvements électroniques, alors que ceux associés aux mouvements des ions sont beaucoup plus faibles.

En plus de circonscrire notre travail aux solides cristallins, nous excluons ici les matériaux conducteurs tels que les métaux et alliages métalliques, le sujet de la thèse ne s'y prêtant pas. Nous ajoutons également que la discussion qui va suivre ne s'applique pas aux isolants covalents qui nécessitent un traitement particulier comme l'évoque Ashcroft et Mermin, mais uniquement aux cristaux ioniques (Ashcroft and Mermin 2002, chap. 27.4).

Comme le font remarquer Kittel, ainsi qu'Ashcroft et Mermin, « Les catégories [des isolants] ne peuvent pas être spécifiées rigoureusement, et l'on rencontrera des cas aux frontières » (Ashcroft and Mermin 2002, chap. 19; Kittel and Wiley 2019, chap. 3). Si la chromine ne fait pas partie des cristaux ioniques les plus idéaux appartenant deux éléments des colonnes I et XVII du tableau périodique et cristallisant dans la structure du chlorure de sodium, elle demeure toutefois un cristal dont le comportement ionique demeure majoritaire car elle ne fait pas partie des cristaux dits tétraédriques appartenant des éléments de la colonne II à la colonne XVI (tel que BeS et BeTe avec les structures de la blende et de la wurtzite respectivement), ou encore de ceux appartenant des éléments de la colonne XIII à la colonne XV (Ashcroft and Mermin 2002, chap. 19). Ainsi, nous aborderons le cas d'un **cristal supposé entièrement ionique, ce qui nous paraît être une approche raisonnable du comportement de la chromine.**

⁴⁸ Les rotations des molécules concernent également les liquides et les plasma.

Kittel définit la polarisabilité ($\alpha(d)$) comme une propriété du type d'ion à la position d dans le motif cristallin fonction du champ électrique local sur l'atome⁴⁹ :

$$\mathbf{p} = \bar{\alpha}(\mathbf{d}) \cdot \mathbf{E}^{loc}$$

où \mathbf{p} est le moment dipolaire.

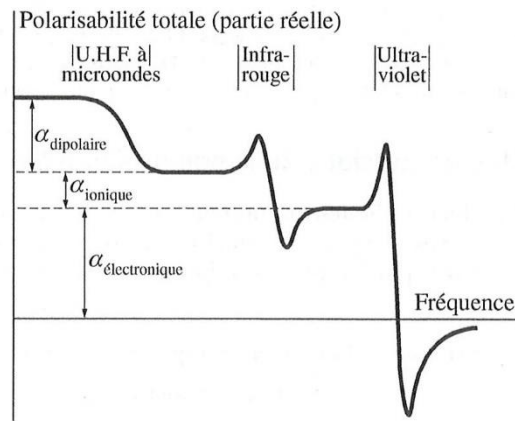


Figure 97 : Dépendance des différentes contributions à la polarisabilité par rapport à la fréquence (Kittel and Wiley, 2019, p. 421).

La polarisabilité représente la capacité d'un édifice à se déformer en fonction du champ électrique local. Les différentes contributions à la partie réelle de la polarisabilité sont données dans le même ouvrage par la Figure 97 (les gammes de fréquences sont indiquées en haut de la figure), c'est-à-dire que **la polarisation d'un ion soumis à un champ issu des hyperfréquences résulte de l'intégration des trois contributions : dipolaire, ionique et électronique**. Kittel fait également mention de la **polarisabilité interfaciale** qui n'est possible qu'aux interfaces au sein d'un matériau ou échantillon.

Nous allons brièvement passer en revue les principales caractéristiques mises en évidence par Ashcroft et Mermin pour les polarisabilités électroniques et ioniques qui concernent toujours les cristaux ioniques, puis nous évoquerons les cas plus particuliers des polarisabilités dipolaire et interfacial (Ashcroft and Mermin 2002, chap. 27). Nous en reviendrons ensuite aux estimations de contraintes résiduelles sur notre oxyde de chrome.

1. Polarisation électronique

La polarisabilité électronique (polarisabilité atomique chez Ashcroft et Mermin⁵⁰) est produite par la distorsion de la distribution des couches électroniques due au champ autour du noyau. Il

⁴⁹ Les vecteurs sont toujours notés en gras.

⁵⁰ La terminologie peut être particulièrement insidieuse dans ce domaine. Par exemples : i) le terme de polarisabilité atomique peut référer à la fois à la polarisabilité que nous nommons électronique ou à celle que nous nommons ionique (Ashcroft and Mermin 2002, 649; M. Gupta and Leong 2007, 36) ; ii) le terme de « cristal dipolaire » lorsqu'il s'agit de prendre en compte la polarisabilité dipolaire peut être remplacé par « cristal ionique », ce dernier étant couramment utilisé comme synonyme de « cristal ionique » (Ashcroft and Mermin 2002, 661–62; Zoughi 2000, 15).

s'agit donc de considérer le **moment dipolaire par la charge des couches électroniques sur le cœur ionique**.

Le modèle classique suppose la couche électronique de charge $Z_i e$ et de masse $Z_i m$ attachée à un cœur ionique indéformable, immobile et lourd par un ressort harmonique de raideur $K = Z_i m \omega_0^2$ tel que l'illustre la Figure 98, avec ω_0 la fréquence de vibration de la couche électronique.

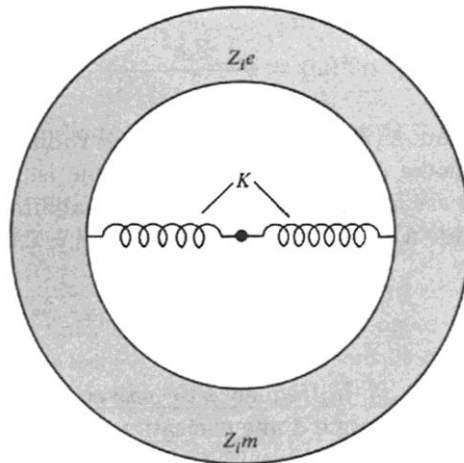


Figure 98 : Modèle classique rudimentaire de la polarisabilité atomique. L'ion est représenté comme une couche chargée de charge $Z_i e$ et de masse $Z_i m$, attachée à un noyau immobile par un ressort de raideur $K = Z_i m \omega_0^2$ d'après (Ashcroft and Mermin, 2002, p. 647).

Ce modèle conduit Ashcroft et Mermin à déterminer l'équation de la polarisabilité électronique en fonction de la fréquence du champ appliqué tel que :

$$\alpha^{elec}(\omega) = \frac{Z_i \cdot e^2}{m \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}$$

Ainsi, les auteurs en déduisent « la caractéristique la plus importante du résultat » : **lorsque ω est faible devant ω_0 , la polarisabilité sera indépendante de la fréquence et égale à sa valeur statique :**

$$\alpha^{elec} = \frac{Z_i \cdot e^2}{m \cdot \omega_0^2}$$

Cette dernière équation permet ensuite d'estimer que la dépendance en fréquence de la polarisabilité atomique n'interviendra pas jusqu'aux fréquences correspondant au rayonnement ultraviolet.

Dans le cas de notre spectrométrie micro-ondes, la contribution de la polarisabilité électronique est indépendante des longueurs d'onde utilisée et contribue toujours de la même manière à la réponse du cristal.

2. Polarisabilité ionique

La polarisabilité ionique (polarisabilité de déplacement chez Ashcroft et Mermin) provient du déplacement par le champ électrique d'un ion chargé par rapport aux autres ions, il s'agit donc de considérer **le moment dipolaire dû aux déplacements des ions chargés**.

L'équation est de la forme :

$$\alpha^{ion} = \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)} \text{ avec } \bar{\omega}^2 = \frac{k}{M}$$

Où

- M : la masse ionique réduite calculée d'après les masses du cation et de l'anion telle que $M^{-1} = (M_+)^{-1} + (M_-)^{-1}$
- $\bar{\omega}$: la pulsation propre caractéristique des fréquences de vibration du réseau
- k : la force de rappel modélisant les forces inter-ioniques de courtes portées (répulsion cœur-cœur, etc.) qui agissent sur un ion. Elle est réduite à un scalaire par l'hypothèse de la symétrie cubique.

La conclusion la plus évidente est que l'équation de la polarisabilité ionique est de la même forme que celle de la polarisabilité électronique. Ashcroft et Mermin avancent ensuite que la fréquence de résonance $\bar{\omega}$ pouvant être 10^2 à 10^3 fois inférieure à la fréquence atomique ω_0 , la polarisabilité ionique présente une dépendance significative dans l'infrarouge et le visible.

La contribution de la polarisabilité ionique se fait donc également à hauteur de sa valeur statique (i.e. atteint une valeur limite) aux hyperfréquences que nous utilisons.

Au-delà des contributions liées aux moments dipolaires dus au déplacement des cœurs ioniques ainsi qu'à la charge du nuage électronique sur le cœur ionique, il nous reste deux types de contributions à évoquer concernant la polarisabilité d'un cristal ionique : la polarisabilité dipolaire et la polarisabilité interfaciale.

3. Polarisabilité dipolaire

Il peut exister au sein d'un cristal ionique d'autres moments dipolaires qui exerceront une influence sur la dynamique du cristal une fois le matériau soumis à un champ.

Interactions dipolaires électriques

La première contribution concerne l'existence d'un éventuel moment dipolaire d'origine électrique à l'équilibre de la maille primitive, on parle également de polarisation d'orientation. Le cristal peut alors être qualifié de pyroélectrique, ferroélectrique, ou encore piézoélectrique (Ashcroft and Mermin 2002, chap. 27.5; Kittel and Wiley 2019, chap. 16.5)).

Le Cr_2O_3 trigonal ne fait toutefois partie d'aucune de ces catégories et la polarisabilité du milieu ne s'en trouve donc pas affectée. De façon analogue, il peut également exister des moments dipolaires d'origine magnétique.

Interactions dipolaires magnétiques

Certains solides possèdent en effet un ordre magnétique en dessous d'une température critique qui leur est propre et en l'absence de champ magnétique extérieur. Les moments individuels sont alors localisés sur les sites de spins des ions magnétiques⁵¹. L'organisation des spins conduit à une aimantation microscopique dont on décrit l'état comme contenant une onde de spin, ou magnons.

C'est tout à fait le cas de l'élément Cr qu'Ashcroft et Mermin listent parmi les éléments possédant un ordre magnétique (Ashcroft and Mermin 2002, 866). La réponse diélectrique locale est alors influencée par le domaine sondé, mais aussi par la proximité d'éventuelles frontières de domaines.

Dans notre cas, les résultats de spectroscopies Raman ont justement mis en évidence la présence de ces pseudo-particules au sein de notre matériau. Concernant les hypothèses du chapitre IV sur le taux de contraintes dans les substrats, **ceci peut tout à fait expliquer que les résultats soient en contradiction entre le SMM et le trou incrémental** : nous aurions davantage sondé l'état magnétique du matériau que les contraintes résiduelles. Par ailleurs, la spectroscopie Raman révèle particulièrement la présence d'états d'onde de spin à plusieurs magnons, ce qui risque d'influencer d'autant plus notre réponse. Ceci est d'autant plus probable que les fréquences d'excitations caractéristiques utilisées en spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique se situent typiquement dans le domaine des micro-ondes (*cf.* Figure 96).

En ce sens, **la large bande que nous avons vue au chapitre précédent sur les spectres de transmission pourrait constituer une bande d'absorption induite par les magnons**. Cette bande ne traduirait pas l'effet résistif induit par l'épaisseur des échantillons parce qu'elle serait davantage influencée par les propriétés magnétiques du matériau.

Il nous reste un type de polarisabilité à aborder.

4. Polarisation interfaciale

La polarisation interfaciale provient de l'accumulation des charges aux interfaces. On peut par exemple citer les interfaces entre deux matériaux - comme un revêtement et son substrat - ou encore celles entre un grain et son joint de grains. Dans ce dernier cas, le désordre de la structure cristalline caractérisant le joint de grain va modifier la répartition des charges, et donc la valeur des moments dipolaires, ce qui conduit à modifier la polarisabilité du cristal. C'est ainsi que Kittel qualifie cette polarisabilité « d'un faible intérêt théorique [car on comprend qu'elle est difficile à calculer], mais d'un grand intérêt pratique. »⁵² (Kittel and Wiley 2019, 421).

Nous venons d'explicitier les différentes contributions à la réponse du signal micro-ondes, ce qui nous a permis de faire un retour sur nos résultats. Nous n'avons pas eu le temps de le prouver

⁵¹ Notre discussion n'est ici toujours pas applicable aux métaux mais uniquement aux cristaux isolants.

⁵² Pour donner un exemple d'une conséquence éventuelle de cette polarisabilité, nous avons cité au chapitre II les travaux de thèse d'Olga Maslova : ceux-ci reposent justement sur de l'imagerie par spectroscopie Raman dont un mode de vibration – non prévu dans les courbes de dispersion des phonons du cristal « parfait » - caractérise les joints de grains d'une céramique et permet ainsi de les faire ressortir des cœurs de grains.

Spectrométrie micro-ondes exaltée par effet de pointe

durant ces travaux, mais il y a de fortes chances que la difficulté à exploiter les signaux micro-ondes au cours des chapitres IV et V proviennent de l'ordre magnétique des ions Cr^{3+} .

IV. Conclusion et perspectives

De la même manière que sont présentées les spectroscopies dans l'ouvrage d'Hollas et dans le MOOC dédié au même thème que nous avons déjà cité, nous avons questionné les phénomènes induits par notre technique dans notre matériau. Nous n'avons pas eu le choix que de reprendre tout le raisonnement théorique (ici largement synthétisé) pour avoir une idée de ce qui pouvait poser problème dans nos mesures.

Il faut remarquer que l'explicitation des phénomènes induits et mesurés dépend entièrement des connaissances dont nous disposons sur notre matériau : là où nous nous limitons à la catégorisation de céramique polycristalline ou diélectrique, il nous a fallu avoir une idée du taux de liaisons ioniques / covalentes, et envisager une organisation entre les spins localisés dans les états multiplets. **Ceci remet complètement en cause l'hypothèse de la boîte noire sur laquelle repose l'établissement des équations des télégraphistes p. 101** du chapitre II. Il en ressort alors la **complémentarité entre deux points de vue** qui peuvent convenir à notre instrument :

1. Celui basé sur les équations des télégraphistes, beaucoup plus centré sur le fonctionnement de la ligne de mesure et qui est essentiel au développement instrumental.
2. Celui fondé sur la connaissance du matériau, cette fois centré sur la phénoménologie issue de la physique de l'état solide et qui est essentiel aux études spectroscopiques.

Par ailleurs, nous avons pu voir que la possibilité de réaliser des spectres en champ lointain pouvait être tout à fait complémentaire en proposant des interprétations supplémentaires de la réponse matériau et permettre éventuellement de détecter des phénomènes pouvant influencer les mesures en champ proche.

Outre la remise en question de nos résultats, ce chapitre permet d'envisager d'exploiter les cristaux ioniques pour d'autres types de caractérisation. Ainsi, **la sensibilité des mesures de notre spectrométrie micro-ondes à la polarisation interfaciale demeure un axe à explorer**. Outre la problématique de la profondeur de pénétration du signal, notre instrument permet a priori de répondre à cette question par :

- L'imagerie (85×85) μm^2 en mode contact AFM - que nous n'avons pas utilisé dans ces travaux. On peut envisager de sonder une surface de plusieurs grains dont la taille moyenne avoisinerait quelques dizaines de microns
- L'utilisation de pointes AFM de diamètres inférieurs aux tailles de joints de grains ($\sim > 100$ nm)

On peut envisager que notre technique soit capable d'imager les grains et joints de grains. On pourrait également tenter d'évaluer la contribution de la polarisabilité interfaciale aux estimations de contraintes : celle-ci sera propre au matériau étudié. La comparaison à des résultats par la méthode destructive FIB-DIC (*cf.* chapitre I p. 60) pour l'estimation de contraintes résiduelles locales en profondeur pourrait alors être pertinente.

Spectrométrie micro-ondes exaltée par effet de pointe

Nous pouvons également questionner le potentiel de notre technique à caractériser des matériaux possédant une polarisabilité d'orientation magnétique ou électrique. Ceci ouvre le champ à la caractérisation de domaines magnétiques dans les ferri et ferromagnétiques, ou encore de sous-réseaux dans les antiferromagnétiques. Il en est de même pour toutes les familles de matériaux pyroélectriques.

Conclusion générale

A l'intersection entre l'étude des contraintes résiduelles pour l'optimisation de procédé, et l'essor des techniques d'investigation (sub)micrométriques, cette thèse prend son origine dans la caractérisation de revêtements projetés par micro-spectrométrie Raman et microscopie micro-ondes de champ proche. **L'objectif est alors d'évaluer la pertinence de ces techniques pour lever les problématiques actuelles auxquelles fait face la projection thermique.** Là où la première technique est utilisée pour la détermination de champ de contraintes depuis les années 2000, la seconde est toujours en cours de développement, de plus, elle est ici appliquée pour la première fois à un matériau céramique. Une étape préalable d'étalonnage de la microscopie micro-ondes sur les estimations obtenues par spectrométrie Raman était donc prévue.

Nous avons donc commencé par faire état de l'art qui développe les techniques de référence utilisées sur les dépôts projetés et esquissé les tendances à venir. Nous avons par la suite passé en revue et justifié les choix du Cr₂O₃ trigonal et des méthodes d'investigation de contraintes de référence : la méthode des $\sin^2(\Psi)$ appliquée en laboratoire et le perçage incrémental. Le procédé de projection par plasma atmosphérique a ensuite été détaillé (APS), et tout particulièrement les phénomènes de génération et relaxation de contraintes. Ce qui nous a permis d'aborder les premiers chapitres expérimentaux.

La comparaison des résultats entre les diverses méthodes repose sur un soin particulier porté à la définition de premiers protocoles d'acquisition, dont on devait croiser les résultats entre eux, et éventuellement affiner les paramètres de dimension et de pas par la suite ; ceci afin de calibrer les résultats SMM sur ceux de la spectrométrie Raman, et *in fine* permettre une étude locale de différents revêtements. Néanmoins, nous n'avons pu atteindre la plupart des objectifs envisagés : la spectrométrie Raman est difficilement comparable au SMM, notamment en termes de profondeur investiguée, et peut-être même de phénomènes physiques mesurés. Ainsi, nous réponderons à la problématique de recherche séparément pour les deux méthodes.

Concernant la spectrométrie Raman, la corrélation des valeurs de contraintes résiduelles estimées par cette technique avec ceux issus de la DRX n'est pas satisfaisante, et nous avons donné des pistes pour l'améliorer. La comparaison entre ces deux méthodes peut en particulier apporter des éléments de réponse sur la question de la représentativité de la surface, question centrale à notre problématique. Concernant les résultats de cartographie, nous avons également proposé d'en étudier la statistique, ce qui peut se révéler très complémentaire de l'image en elle-même.

Mais la spectrométrie Raman a révélé bien d'autres potentiels : l'étude de dédoublement de pic, qui pourrait refléter une importante déformation de la structure cristalline, ou encore l'étude

Conclusion générale

des états d'onde de spin sur les éléments magnétiques. Après comparaison entre les spectres obtenus sur les échantillons frittés, il s'avère que des états possédant un effet Raman particulièrement intenses pourraient être induits par le procédé de projection plasma. Nous encourageons particulièrement les études bibliographiques et de caractérisation de ces états d'onde de spin sur les composés contenant les éléments Cr, Mn, Fe, Co et Ni.

On peut donc conclure que la spectrométrie Raman s'avère très pertinente pour l'étude de contrainte des revêtements projetés, et même pour leur caractérisation en général. Néanmoins, ces travaux en ont révélé deux limites.

Tout d'abord celle ayant trait à la justesse de la mesure : l'absence d'échantillons de référence, l'absence même d'estimations des incertitudes dans les mesures et donc la difficulté à comparer les résultats avec ceux de la littérature. Ceci n'est pas encore très gênant pour résoudre une problématique telle que la nôtre où on peut tout à fait se satisfaire d'étude en interne.

La seconde limite combine à la fois la complexité des phénomènes quantiques impliqués avec les connaissances disponibles dans la littérature. Celle-là constitue un obstacle de bien plus grande envergure tant les phénomènes peuvent être divers, et potentiellement se coupler entre eux, qu'ils soient de nature identique ou non. L'élément essentiel est alors de savoir si le phénomène étudié (décalage de pic par exemple) permet - et est suffisant - pour répondre à la problématique. La littérature scientifique au sens seul des articles n'est d'ailleurs pas forcément d'une grande aide puisqu'une même réponse Raman peut se retrouver assignée à différents phénomènes. En ce sens, une étude Raman peut demander un investissement et des ressources considérables allant bien au-delà des connaissances et concepts usuels de la science des matériaux et qui ont davantage trait à la physique de l'état solide.

Concernant les études dans le champ proche avec le microscope micro-ondes – ou la spectrométrie micro-ondes – la réponse diélectrique étant principalement influencée par la contribution dipolaire à nos longueurs d'onde, il est fort probable que la bande [4.5 – 10.5] GHz qui montre de fortes variations de phase soit caractéristique des états d'onde de spin et ne reflète pas le niveau de contrainte du matériau. Il faudrait envisager une caractérisation supplémentaire de nos échantillons pour vérifier quelles fréquences sont influencées par les réponses des spins. De ce point de vue, nous n'avons pas réussi à estimer le champ de contraintes des revêtements projetés de façon fiable.

Outre les problématiques de joints de grains et de moments dipolaires d'orientation qu'a permis de soulever la physique de l'état solide dans le dernier chapitre, la problématique de la profondeur d'investigation et de l'influence du substrat sur la mesure demeure. La sensibilité de la technique aux défauts d'interface se pose également, en plus de l'influence du réseau de vide que nous n'avons pas adressé ici. On pourrait reconsidérer quelques études d'imagerie avec le VNA Anritsu sur les mêmes échantillons. Si cela est possible aux plus hautes fréquences pour les épaisseurs de nos revêtements, c'est l'accessibilité des VNA qui risque davantage de poser un problème. Pour finir, bien avant d'envisager la question de la représentativité des cartographies réalisées, et avant même d'envisager l'étude de revêtements projetés, il peut être préférable de se tourner vers l'étude d'échantillons frittés (qui peuvent être beaucoup plus épais que ceux utilisés dans ces travaux) et d'en étudier la réponse globale avant de se focaliser sur

Conclusion générale

des champs de contraintes. La principale limite de notre technique d'analyse réside en effet aujourd'hui dans la compréhension que l'on a de notre mesure.

Parmi les techniques de pointe qui ont été utilisées ici, la spectrométrie micro-ondes est a priori encore trop peu connue sur les matériaux diélectriques pour que son utilisation puisse être envisagée sur des échantillons issus de projection thermique, tandis que la réponse Raman, même si elle n'est pas toujours entièrement comprise pour tous les matériaux, devrait dès aujourd'hui constituer une méthode d'investigation à la fois pertinente et puissante pour divers phénomènes sur les revêtements projetés.

Annexes

I. Compléments bibliographiques sur la méthode de la flèche

L'article de Brenner et Senderoff se veut particulièrement détaillé sur la méthode via (Brenner and Senderoff 1949) :

- Le caractère explicite (cf. les images) et les développements mathématiques pour chacun des cas étudiés (l'étude de l'éprouvette est envisagée selon différents degrés de liberté),
- **La prise en compte de deux modules d'Young (substrat et revêtement)** (en opposition à Stoney),
- La prise en compte de **l'effet de la variation de température** pendant la déposition,
- La **discussion sur les différentes formules** incluant leur comparaison entre-elles et leur calcul d'erreur respectif.

Historiquement, les premières véritables applications de la méthode de la flèche aux revêtements projetés datent de la seconde moitié des années 1980 avec Hsueh et Evans puis Hobbs et Reiter (Hobbs and Reiter 1988; Hsueh and Evans 1985). Par la suite, les évolutions majeures ont concerné :

- **L'enregistrement de la courbure en temps réel pendant la réalisation du dépôt** (permettant *de facto* d'isoler les contraintes dues au phénomène de trempe pendant la projection) principalement portée par Kuroda dès la fin des années 1980 (S Kuroda, Fukushima, and Kitahara 1990; S. Kuroda, Fukushima, and Kitahara 1988; S. Kuroda and Clyne 1991a). Notons qu'à ce jour la méthode de la flèche est la **seule méthode de mesure in-situ** reconnue par la communauté de la projection thermique, elle est donc toujours utilisée pour de tels protocoles de mesure (Hayase, Waki, and Adachi 2020; V. Lasseur et al. 2020),
- L'analyse mathématique de l'équation de Stoney par Chiu : celui-ci étudie la déviation attendue de l'équation par rapport à un calcul analytique via la théorie des poutres et réalise un calcul de propagation d'erreurs sur l'aspect expérimental. Il étudie notamment l'influence du ratio d'épaisseurs (substrat/revêtement) : un grand ratio d'épaisseurs favorisera les déformations, et donc la mesure, mais augmentera l'incertitude sur le calcul. Un petit ratio aura l'effet inverse (il superpose les deux courbes dans son article). De même, il montre l'impact de l'erreur sur le module d'Young sur le calcul global : celle-ci augmente considérablement lorsque le ratio d'épaisseur est faible. Puis, il termine en proposant son propre calcul de contrainte moyenne pour un substrat bien plus épais que son revêtement, c'est-à-dire pour un ratio d'épaisseur important, là où la déviation due au calcul de Stoney augmente. (Chiu 1992; Chiu and Liou 1995),

Annexes

- Les expressions mathématiques développées par Clyne pour estimer la contrainte à divers endroits dans la profondeur d'un bi-matériaux, et ce, que le dépôt soit considéré petit devant le substrat – ou non (Clyne 2001; Clyne and Gill 1996).
- L'approche de Godoy et al. dédiée aux revêtements projetés et qui se focalise sur la contrainte moyenne à l'interface. Elle constitue une version simplifiée de l'approche de Clyne susmentionnée (Godoy et al. 2002).
- L'approche mathématique de Zhang et al. (X. Zhang, Watanabe, and Kuroda 2013) pour les épaisseurs de dépôt non-négligeables par rapport à celles du substrat. Elle propose notamment une détermination du module d'Young du dépôt par itération avec une comparaison à d'autres valeurs théoriques ou/et expérimentale.

II. Trou incrémental - Travaux clés

On peut catégoriser les avancées et discussions pouvant aider à l'étude des dépôts de la façon suivantes :

TECHNIQUES POUR LE PERÇAGE⁵³ ET SA MESURE :

- Dans les années 90, le développement des méthodes de mesure de champ réputées de meilleure sensibilité et de plus grande résolution spatiale que les rosettes. Certaines permettent même des mesures de déformations en 3D (rotations locales). Elles sont variées et diffèrent dans leur mise en place comme dans leurs avantages et inconvénients (Baldi 2005; Freddi, Olmi, and Cristofolini 2015, chap. 4; Fuchs 1991; K. Li 1997; Lin, Hsieh, and Hu 1994; Makino et al. 1993; Maras et al. 2006; Rickert 2016; Schajer and Steinzig 2005; Wu and Lu 1998). On pourra d'ailleurs comparer ces méthodes au chapitre 2 extrêmement détaillé de Freddi et al dédié au fonctionnement et à l'utilisation des jauges d'extensométrie (Freddi, Olmi, and Cristofolini 2015, chap. 2).
- Emergence de **techniques d'« usinage alternatif »** comme l'électro-polissage (Greving et al. 1994; Greving, Rybicki, and Shadley 1994) ou encore plus récemment la décharge électrique (*Electrical Discharge Hole Drilling*), notamment pour les CERMETS ou autres matériaux particulièrement durs (Azizpour and Nourouzi 2013a; Rossini et al. 2012). On recense, plus récemment encore des techniques de « perçage par laser » (*laser-drilled* ou *laser ablation*) (Pedrini et al. 2016), toutefois, la potentielle génération de contraintes par ce biais ne semble pas faire l'unanimité (Guinard et al. 2015).

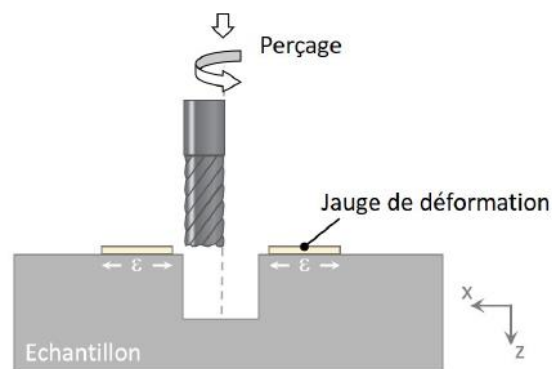


Figure 99 : Schéma de principe de la méthode du trou incrémental orbital (extrait thèse Lasseur, 2020, p. 66).

- La mise au point de la méthode du **trou incrémental orbital** (*Hole Milling and Drilling*) dans les années 2000 par Gadow et al. à l'université de Stuttgart (Buchmann and Gadow 2000; Gadow, Riegert-Escribano, and Buchmann 2005) dont une illustration est disponible en Figure 99, et qui, couplée à une turbine d'entraînement se destine bien à l'étude de

⁵³ Dans son Handbook, Jian Lu consacre une sous-section entière aux procédés de perçage et termine en les comparant. Néanmoins, le document date de 1998 (Lu 1996, sec. 2.4.4).

revêtements projetés. Cette méthode est de plus en plus appliquée et a tout récemment fait partie intégrante des travaux de thèse de Vincent Lasseur à Limoges (Vincent Lasseur 2020),

LA MODELISATION DU SYSTEME

- La mise au point des calculs de la méthode intégrale par Bijak-Zochowski à la fin des années 70 (Bijak-Zochowski 1978) poursuivie par Schajer (Schajer 1988b; 1988a). C'est notamment à partir de cette date que la méthode connaît un regain d'intérêt pour l'étude des revêtements projetés (et bien d'autres),
- **L'article synthétique critique de Valente et al. dédié aux dépôts projetés** (Valente et al. 2005) qui traite d'une procédure de calibration spécifique pour les multi-matériaux de laquelle ressort l'influence prédominante des modules d'Young du revêtement, du substrat, et de l'épaisseur du revêtement,
- L'influence de la présence d'une sous-couche sur le calcul de contraintes, ainsi que les conditions pour l'omettre dans le modèle éléments finis (Held and Gibmeier 2014),
- L'influence négligeable de la rugosité à l'interface sur le calcul de contraintes (Obelode and Gibmeier 2013).

FIDELITE, JUSTESSE ET ERREUR SUR LA MESURE OU LE CALCUL

- Les travaux de Rendler et Vigness en 1966 pour déterminer un protocole de mesure reproductible (Rendler and Vigness 1966) qui ont contribué plus tard à l'établissement de la norme ASTM E837 (E28 Committee 2001),
- La faible influence (<2%) du coefficient de Poisson sur les résultats de contraintes dans le cas d'un trou non-débouchant (Schajer 1981),
- Le **calcul de l'erreur relative en fonction de l'incrément choisi** pour la méthode intégrale (Schajer 1988b; 1988a),
- L'article déjà cité de Valente et al. pour sa **synthèse et sa discussion** sur l'excentricité inévitable du perçage, l'optimisation de la dispersion et du nombre d'incrément, ainsi que des contributions éventuelles de ces paramètres sur l'erreur du calcul de contraintes (Valente et al. 2005),
- L'émergence actuelle de divers modèles d'amélioration et de correction comme celui basé sur les réseaux neuronaux par Held et Gibmeier (Held and Gibmeier, 2015, p. 504) pour faciliter les calculs des coefficients de calibration pour les revêtements ; ou encore le code Matlab® proposé par Péral et al. pour pallier les défauts de géométrie du trou (excentricité, sphéricité, inclinaison) (Péral et al. 2017). Cette dernière correction est transverse à tout domaine d'étude.

III. Trou incrémental - Limites

Bien que les avancées techniques et calculatoires soient nombreuses, certains questionnements, certaines limites demeurent et il semble que les principales soient celles recensées dans le Tableau 58.

Tableau 58 : Principales problématiques concernant la méthode du trou incrémental

	Définition de la problématique	Références
1	Emplacement et caractéristiques de la/des zone(s) de mesure	(National Physical Laboratory 2002, sec. 5.1, 5.3 et 5.7; Sicot et al. 2004)
2	Centrage du trou et détection du point 0	(National Physical Laboratory 2002, sec. 5.5 et 5.8)
3	Nombre et profondeur des incréments	(E28 Committee 2020; National Physical Laboratory 2002; Rossini et al. 2012; Schajer and Altus 1996; Sicot et al. 2004; Valente et al. 2005; Vishay Group Measurement 2010; Zuccarello 1999)
4	Contrôle de la géométrie du trou ⁵⁴	(National Physical Laboratory 2002, sec. 5.6, 5.9 et 5.11; Rossini et al. 2012; Santana et al. 2008; Valente et al. 2005)
5	Mesure des déformations	(National Physical Laboratory 2002, sec. 5.2 et 5.10);
6	Contraintes générées par le perçage	(Guinard et al. 2015; National Physical Laboratory 2002, sec. 5.9; Rossini et al. 2012; Valente et al. 2005)
7	Mesure des constantes d'élasticité	(Held and Gibmeier 2015; Lu 1996; National Physical Laboratory 2002, sec. 5.1)
8	(Erreur sur la) calibration des coefficients	(Held and Gibmeier 2015; Valente et al. 2005)
9	Plasticité VS hypothèse du comportement linéaire élastique	(Ang and Berndt 2014, 198; Korsunsky 2017; National Physical Laboratory 2002)

Il peut être utile de remarquer que dans ce tableau, les références telles que Sicot, le NPL, Rossini et Korsunsky sont généralistes, alors que celles de Valente, Ang et Berndt et Held et Gibmeier se concentrent sur les revêtements projetés, sinon « épais ».

Au global, il ressort du Tableau 58 :

- (Lignes 2 à 5) qu'il s'agit d'être quantitatif sur différents aspects de la mesure, autrement dit, d'être précis afin de **limiter l'erreur sur les calculs de contraintes, ou, à défaut, de savoir la quantifier**,

⁵⁴ Les études telles que celles de Santana en 2008 sont des cas particuliers d'application du trou incrémental à un revêtement projeté spécifique, mais au cours de laquelle une méthode est proposée pour pallier (au moins en partie) une problématique courante (dans ce cas-ci, celle de l'excentricité du trou).

Annexes

- (Lignes 6 et 8) les biais inhérents à la méthode (trou incrémental et calibration par éléments finis),
- (Ligne 7) la **problématique sur la détermination du module d'Young du revêtement étudié** qui n'est pas des moindres comme on a déjà pu le voir avec la méthode précédente. Qui plus est, on remarque ici aisément dans la littérature citée que la méthode de détermination des constantes élastiques diffère d'une étude à l'autre (*e.g.* l'indentation pour Santana et la mesure acoustique pour Gadow).
- (Ligne 9) **l'hypothèse du rééquilibrage élastique** est - ou peut être - problématique pour certains matériaux. Ang et Berndt dans leur revue consacrée aux dépôts projetés le formulent ainsi :

“Plastic deformation or damage of the coating microstructure, especially ceramic coatings, implies that the assumption of a linear elastic change in the through-thickness stress state is invalid.” (Ang and Berndt 2014,

198)

Korsunsky soulève également cette limite qu'il juge potentiellement insurmontable :

“These assumptions [about the nature of residual stress state before sectioning, and regarding the unloading process] may be overly simplistic or restrictive [...]”⁵⁵ (Korsunsky 2017, 94–95)

Si toutes ces références nous ont permis de faire le point sur l'utilisation du trou incrémental, on remarque néanmoins l'occurrence de certaines variantes même dans la littérature la plus centrée sur notre domaine.

⁵⁵ Dans le passage dont est extraite la citation Korsunsky pointe effectivement l'étape du déchargement comme une limite supplémentaire s'ajoutant à celles des « hypothèses préalables excessivement simples ».

IV. Éléments de repérage DRX

Géométrie d'un diffractomètre 4 cercles de laboratoire ($\theta, 2\theta$) horizontal

Repère $(\vec{S}_1, \vec{S}_2, \vec{S}_3)$. lié à l'échantillon (sample).

Repère $(\vec{G}_1, \vec{G}_2, \vec{G}_3)$. lié au goniomètre, fixe.

En position initiale, les deux repères sont confondus et tous les angles sont nuls

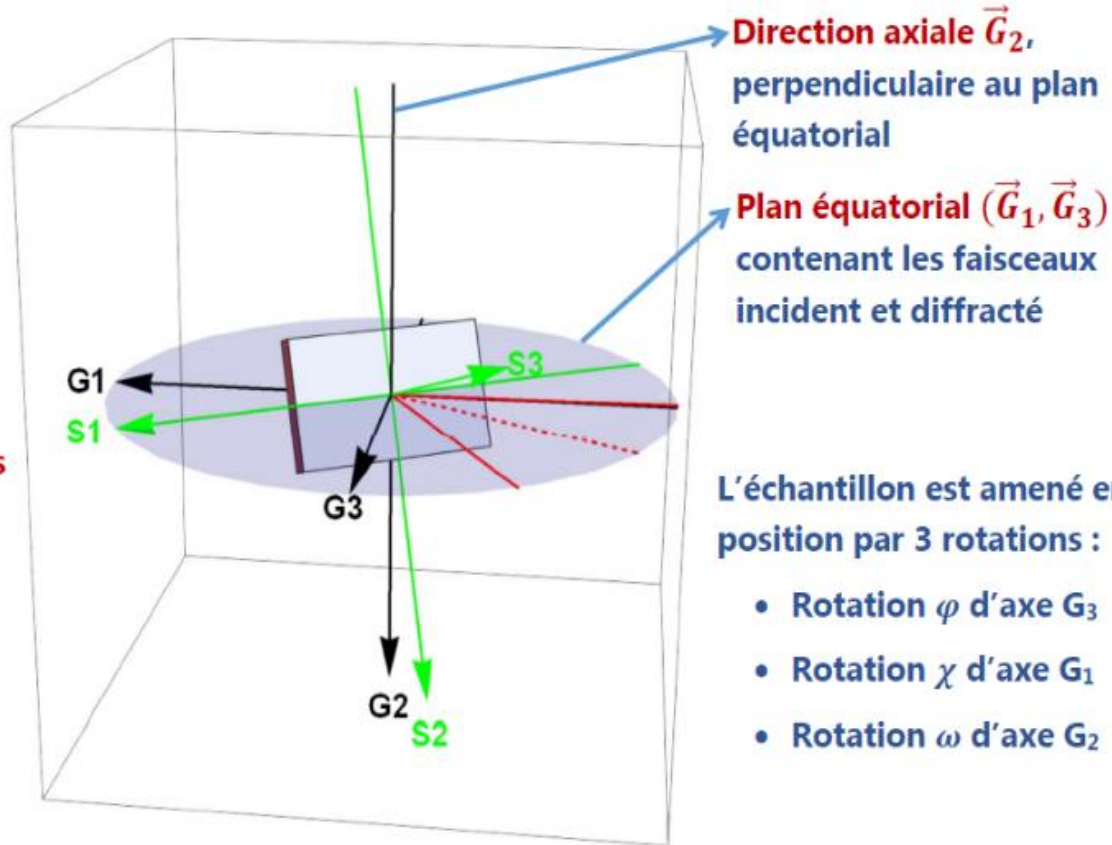


Figure 100 : Géométrie d'un diffractomètre 4 cercles - (François, 2019, p. 22). Les diffractomètres les plus simples, i.e. à deux cercles ou sans berceau d'Euler, ne permettent pas la rotation en χ . La rotation Φ (non-indiquée sur la figure) est la rotation d'axe S_3 .

Annexes

Tableau 59 : Equivalences entre les angles de diffraction pour les montages ω et χ sur un diffractomètre θ - 2θ - (François, 2019, no. 23)

Angle de diffraction	Mode ω	Mode χ
Ψ	$\omega - \theta_0$	χ
Φ	Φ	$\Phi + \pi/2$
χ	0	$2\theta_0/2$

Tableau 60 : Formules usuelles dans le repère de la Figure 100

Grandeur calculée	Symbole	Mode ω	Mode χ
Profondeur de pénétration	τ	$\frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \Psi}{2 \cdot \mu \cdot \sin \theta \cdot \cos \Psi} = \frac{\sin^2 \theta - \sin^2(\theta - \omega)}{2 \cdot \mu \cdot \sin \theta \cdot \cos(\theta - \omega)}$	$\frac{\sin \theta \cdot \cos \Psi}{2 \cdot \mu} = \frac{\sin \theta \cdot \cos \chi}{2 \cdot \mu}$
Déformations d'après la loi des $\sin^2(\Psi)$	$\epsilon_{\Phi\Psi}$	$\frac{1}{2} S_2^{hkl} (\sigma_{\Phi} - \sigma_{33}) \sin^2 \Psi + \frac{1}{2} S_2^{hkl} \tau_{\Phi} \sin 2\Psi + \frac{1}{2} S_2^{hkl} \sigma_{33} + S_1^{hkl} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$	
Contrainte normale d'après la loi des $\sin^2(\Psi)$	σ_{Φ}	$\sigma_{11} \cos^2 \Phi + \sigma_{12} \sin 2\Phi + \sigma_{22} \sin^2 \Phi$	
Contrainte de cisaillement d'après la loi des $\sin^2(\Psi)$	τ_{Φ}	$\sigma_{13} \cos \Phi + \sigma_{23} \sin \Phi$	

v. Caractéristiques du diffractomètre pour les micro-contraintes

Des résultats de micro-contraintes sont présentés dans le manuscrit. Pour obtenir ces résultats, les étapes suivantes ont été suivies :

- Acquisition de l'ensemble du diffractogramme entre $20^\circ 2\theta$ et $120^\circ 2\theta$ tel que cela est représenté en Figure 101
- Soustraction de la contribution instrumentale à la largeur des pics
- Modélisation de la forme des pics par des fonctions (d'approximation) de convolution de Gauss-Lorentz.

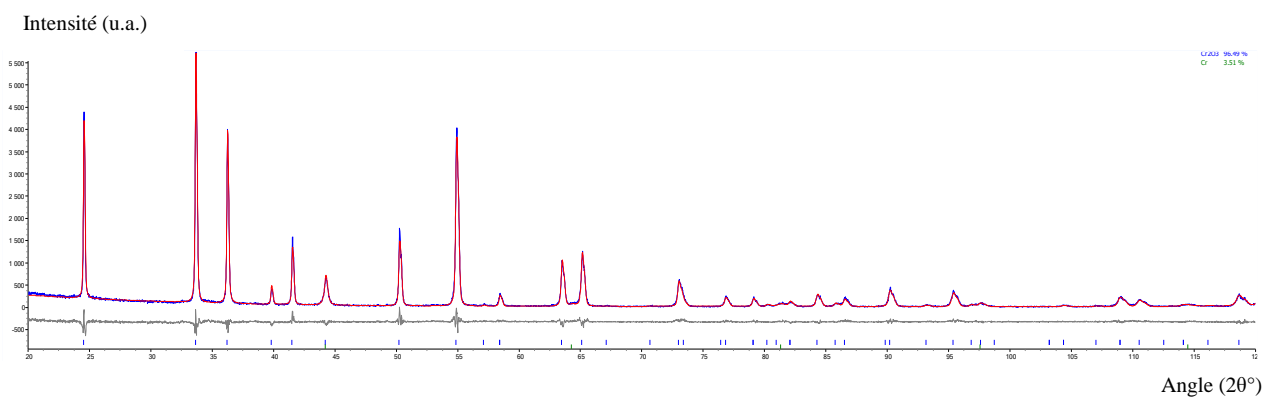


Figure 101 : Diffractogramme pour les micro-contraintes de l'échantillon APS de référence Refl (N. Geoffroy ; F. Decroos).

Des hypothèses sont ensuite appliquées pour déduire la taille des cristallites ou le taux de distorsion. Le chapitre III dans la section caractérisation des échantillons fait état de résultats obtenus par la méthode de Williamson-Hall-Langford. La méthode est entièrement décrite dans l'ouvrage de Guinebretière (Guinebretière, 2006, sec. 6.4.3.).

I. Instrumentation

L'instrument utilisé dans ces travaux est un diffractomètre Bruker D8 Advance en montage θ - θ avec un goniomètre de rayon 280 mm. La source est un tube de cuivre (Cu), et le détecteur est un LinxEye XE unidimensionnel résolu en énergie qui filtre donc la fluorescence, la $K\beta$, ainsi que le rayon de freinage.

II. Acquisition des données

Il s'agit donc avec cet instrument d'enregistrer un diffractogramme par échantillon sur l'intervalle 20 - 120° sur l'échelle 2θ . Les mesures ont été réalisées au milieu de chaque échantillon

III. Traitement des données de diffraction

Le traitement des données a été réalisé dans un premier temps avec le logiciel EVA dans le but de déterminer la symétrie cristalline, les paramètres de maille, et le groupe spatial avec la position et la nature des atomes, qui seront nécessaires aux étapes suivantes. Puis le logiciel TOPAS est employé pour déterminer les caractéristiques microstructurales complémentaires pour chaque échantillon en passant par l'étape de modélisation de pics par itération qui reposent sur un affinement par les moindres carrés. C'est au résultat de cette dernière étape que correspond le diffractogramme expérimental en bleu auquel se superpose le diffractogramme approximé en rouge avec la courbe des résidus correspondants en gris sur la Figure 101. Ces deux étapes ont été entièrement réalisées par l'ingénieur d'étude du laboratoire.

1. Détails sur le traitement avec TOPAS

Le logiciel TOPAS (Diffrac PLUS de Bruker) a servi à réaliser deux types d'analyses complémentaires : l'affinement Rietveld (Rietveld 1969; 1967) dans le but de quantifier les phases présentes dans le volume diffractant, et l'étude des microstructures via la méthode de Williamson et Hall (Guinebretière 2006; Williamson and Hall 1953, chap. 6). Cette dernière permet de déterminer pour chaque échantillon (Guinebretière 2006, chap. 6) :

La **taille moyenne des cristallites présentes dans le volume diffractant (D)** à partir de la largeur intégrale de la contribution Lorentzienne des raies (B_L) et avec la constante de Scherrer (k) égale à 1 via l'équation de Scherrer :

$$D = \frac{k \lambda}{B_L \cos(\theta)}$$

La **limite haute de distorsion du volume diffractant (e_0)** à partir de la largeur à mi-hauteur de la contribution Gaussienne B_G des raies d'après l'équation de Balzar (Balzar 1999) :

$$e = \frac{B_G(2\theta)}{4 \tan \theta}$$

Notons que ce que l'on appelle taux de distorsion correspond à la densité de défauts cristallins (dislocations, fautes d'empilement, plans de macles, etc.), c'est-à-dire aux contraintes d'ordre 3 σ^{III} . La contribution principale vient généralement des densités de dislocations (Manuel François 2019a).

2. Notions de confiance sur la méthode

La qualité de l'affinement réalisé par rapport au diffractogramme expérimental s'évalue via des facteurs de qualité tels que le R_{wp} (weighted residual error), R_{exp} (expected error) et le GOF (Goodness of Fit). La pondération sur le R_{wp} permet de prendre en compte aussi bien les points de faibles intensités que ceux de hautes intensités. Guinebretière indique que ce paramètre est considéré comme bon entre 2 et 10%, notre résultat en première ligne du Tableau 61 est légèrement supérieur. (Guinebretière 2006, sec. 3.4.2). Le deuxième facteur est basé sur la statistique de comptage et consiste en une estimation de la valeur minimale que peut prendre le

Annexes

R_{wp} . Il dépend du nombre d'observation (N) et du nombre de variables affinées (P). La qualité globale de la simulation peut alors être évaluée par le GOF qui est le rapport des deux précédents facteurs. A titre indicatif, les formules mathématiques ainsi que la moyenne et les écarts-types de ces facteurs pour tout le lot d'échantillons sont recensés dans le Tableau 61.

Tableau 61 : Statistiques des facteurs de qualité pour la détermination de la microstructure des échantillons APS par la méthode de Rietveld

Facteur	Formule	Moyenne	Ecart-type
R_{wp} (%)	$R_{wp} = \left[\frac{\sum [w_{2\theta} (I_{2\theta}^{obs} - I_{2\theta}^{calc})^2]}{\sum [w_{2\theta} (I_{2\theta}^{obs})^2]} \right]^{0.5}$	11,89	0,46
R_{exp} (%)	$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum [w_{2\theta} (I_{2\theta}^{obs})^2]} \right]^{0.5}$	8,54	0,21
GOF	$GOF = \chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$	1,39	0,04

Pour les formules, on note :

- $w_{2\theta i} = 1/I_{2\theta i}$
- N le nombre d'observations
- P le nombre de variables affinées

VI. Résultats des médianes SMM et spectrométrie Raman

1. Résultats des médianes

Pour chaque direction de chaque échantillon nous allons donc comparer les variations d'amplitude du SMM aux variations de positions de pics de la spectrométrie Raman.

Puisque nous ne disposons d'aucune relation entre ces deux données, **nous centrons les courbes l'une par rapport à l'autre de sorte que la moyenne des courbes soient confondues sur chaque graphique.**

En ordonnées, l'échelle d'amplitude du SMM est toujours la même quel que soit le graphique. L'échelle du Raman ne peut suivre cette règle étant donné la variation des valeurs, néanmoins l'échelle couvre toujours un intervalle de 4 cm^{-1} pour permettre la comparaison entre les graphiques.

Etant donné les connaissances dont nous disposons sur les analyses SMM, une contrainte de traction se manifeste par une variation d'amplitude positive, tandis que le coefficient de piezospectroscopie Raman indique un décalage de la position du pic vers les valeurs inférieures, autrement dit, **pour une même variation de contrainte, les courbes SMM et Raman sont censées évoluer dans des sens opposés.**

Sur la Figure 102 qui concerne l'échantillon de référence, la courbe des données Raman en pointillés décrit bien un profil en « dents de scie », ce qui est conforme aux estimations locales de contraintes de la littérature. En revanche les courbes issues du SMM sont beaucoup plus lisses. Afin de faciliter la comparaison entre ces données, un lissage sur 5 points a été appliqué aux données brutes Raman, la courbe résultante est celle affichée en trait plein.

La Figure 102 représente les résultats obtenus pour la médiane X de l'échantillon de référence à gauche, et de la médiane sur Y à droite. La Figure 103 fait de même pour l'échantillon HT, et la Figure 104 pour l'échantillon Créneau. Concernant ce dernier, ce sont les résultats obtenus avec la fréquence la plus haute du VNA Anritsu qui est représenté, donc à 17 GHz.

De prime à bord ce que l'on peut remarquer ce sont les plus faibles variations d'amplitude ($< 0.4 \text{ dB}$) pour les résultats SMM des échantillons Référence dans la direction X, HT dans la direction X, et Créneau dans les deux directions. A contrario, les courbes des données brutes Raman couvrent un intervalle particulièrement important de positions de pic pour l'échantillon de Référence dans les deux directions.

Les graphiques de l'échantillon de référence dans les deux directions, et HT dans la direction Y pourraient montrer une opposition entre les signaux Raman et SMM, notamment HT2 sur Y où, au centre de l'échantillon, il y a une variation en forme de « S » à l'horizontale nette.

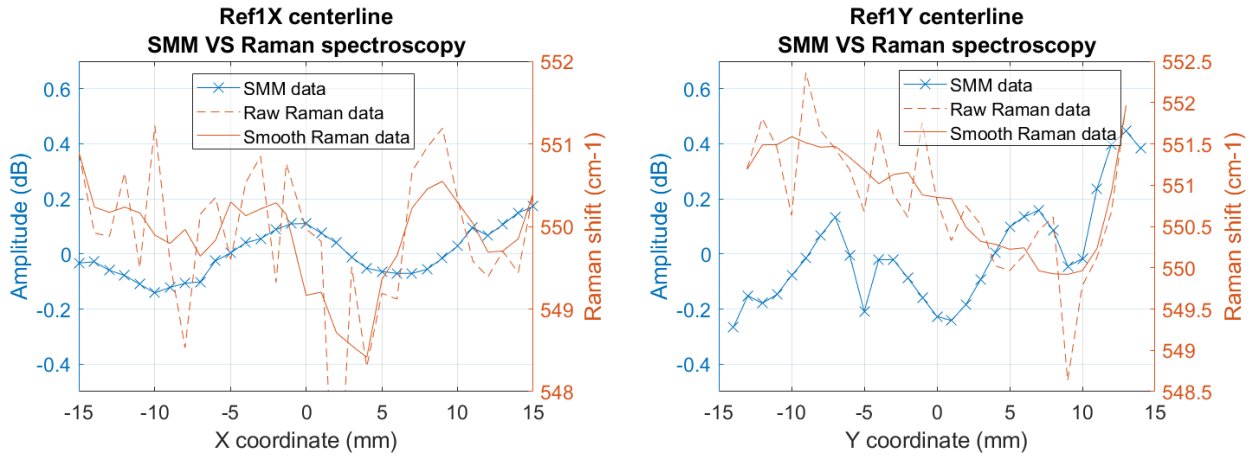


Figure 102 : Variation d'amplitude et de la position du mode A1g sur la médiane X à gauche, et Y à droite, pour l'échantillon de Référence (thèse F. Decroos).

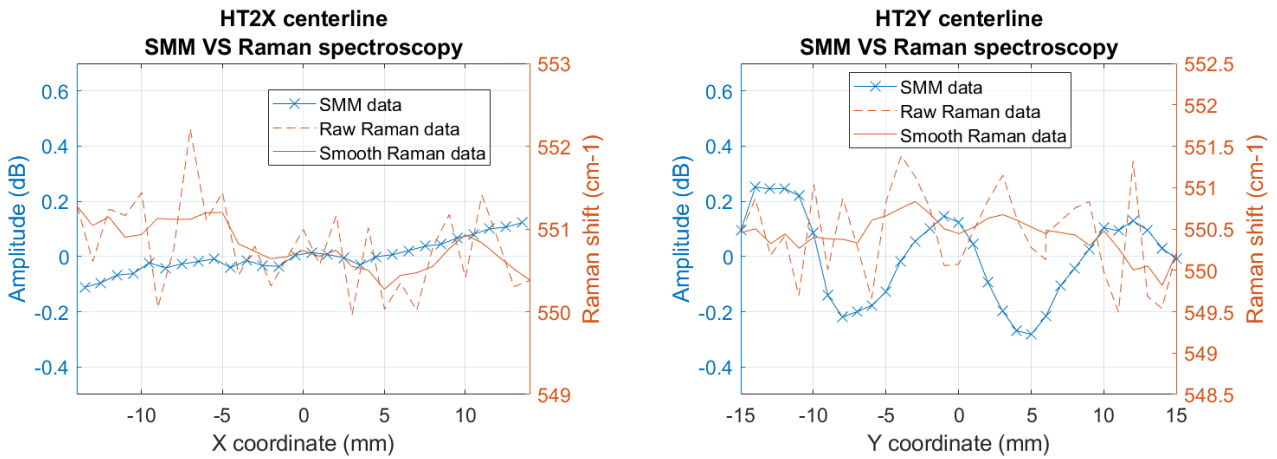


Figure 103 : Variation d'amplitude et de la position du mode A1g sur la médiane X à gauche, et Y à droite, pour l'échantillon Haute Température (thèse F. Decroos).

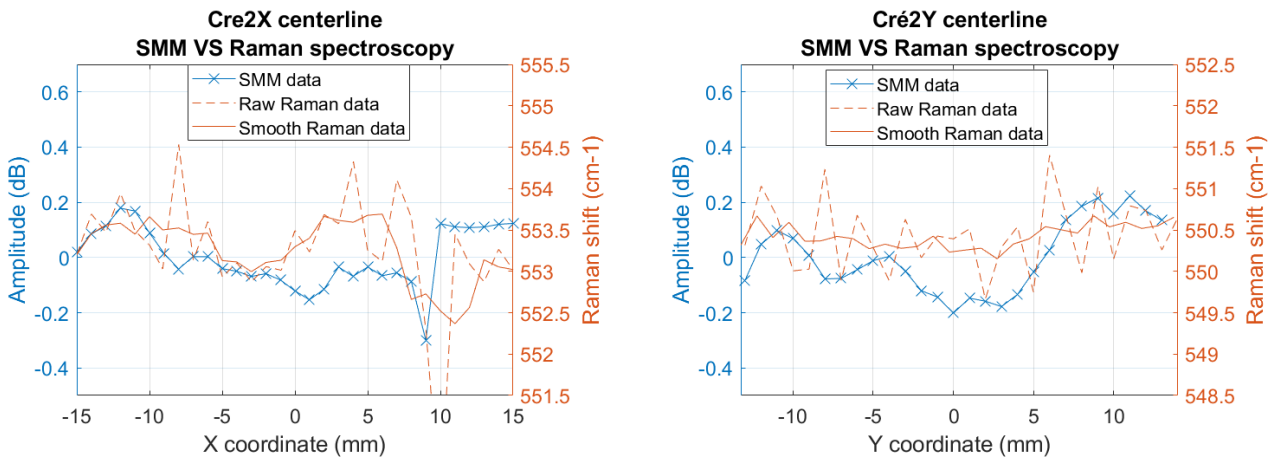


Figure 104 : Variation d'amplitude et de la position du mode A1g sur la médiane X à gauche, et Y à droite, pour l'échantillon Créneau (thèse F. Decroos).

2. Discussion sur les médianes

On pourrait voir des comportements qui s'opposent dans les résultats de Ref et HT dans la direction Y, et éventuellement sur Ref et Cré dans la direction X. Les tendances ne sont toutefois pas si nettes, et le fait de n'avoir quasiment aucune variation sur certains graphiques n'aide pas à déterminer des tendances. La mise en évidence de tendances n'est a priori pas facilitée par la fréquence à 17.5 GHz du VNA Anritsu.

Si l'on essaie de raisonner uniquement sur la spectrométrie Raman pour laquelle on a la certitude de faire une estimation de contraintes, la tendance sur la médiane Y de l'échantillon Créneau varie très peu sur toute la distance parcourue, de sorte que l'échantillon apparaît très homogène sur cette direction. C'est un peu moins le cas avec les courbes de l'échantillon HT et Créneau dans la direction X, et c'est beaucoup moins le cas sur l'échantillon de Référence. Le champ de contraintes est donc plus hétérogène, et d'amplitude supérieure sur l'échantillon de référence.

En conclusion sur les méthodes locales, ces études ne nous permettent pas non plus de bien estimer la contrainte, et il n'a pas été possible de calibrer les résultats de microscopie micro-ondes sur ceux de la spectrométrie Raman contrairement à ce qui était prévu.

Bibliographie

(401 références)

- Abbe, E. 1873. "Ueber einen neuen Beleuchtungsapparat am Mikroskop." *Archiv für Mikroskopische Anatomie* 9 (1): 469–80. <https://doi.org/10.1007/BF02956177>.
- Abbe, Ernst. 1884. "Note on the Proper Definition of the Amplifying Power of a Lens or Lens-System." *Journal of the Royal Microscopical Society* 4 (3): 348–51.
- Aben, H., J. Anton, M. Öis, K. Viswanathan, S. Chandrasekar, and M. M. Chaudhri. 2016. "On the Extraordinary Strength of Prince Rupert's Drops." *Applied Physics Letters* 109 (23): 231903. <https://doi.org/10.1063/1.4971339>.
- Alberts, H. L., and J. C. A. Boeyens. 1976. "The Elastic Constants and Distance Dependence of the Magnetic Interactions of Cr₂O₃." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2 (4): 327–33. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(76\)90044-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(76)90044-5).
- Ang, Andrew Siao Ming, and Christopher C. Berndt. 2014. "A Review of Testing Methods for Thermal Spray Coatings." *International Materials Reviews* 59 (4): 179–223. <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000029>.
- Ang, Andrew Siao Ming, Noppakun Sanpo, Mitchell L. Sesso, Sun Yung Kim, and Christopher C. Berndt. 2013. "Thermal Spray Maps: Material Genomics of Processing Technologies." *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (7): 1170–83. <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9970-3>.
- Anlage, S., D. Steinhauer, B. J. Feenstra, C. P. Vlahacos, and F. Wellstood. 2001. "Near-Field Microwave Microscopy of Materials Properties." https://doi.org/10.1007/978-94-010-0450-3_10.
- Anlage, Steven, Vladimir Talanov, and Andrew Schwartz. 2006. "Principles of Near-Field Microwave Microscopy." In *Scanning Probe Microscopy: Electrical and Electromechanical Phenomena at the Nanoscale*, 1:207–45. https://doi.org/10.1007/978-0-387-28668-6_8.
- Anritsu. 2012. "Understanding VNA Calibration." http://anlage.umd.edu/Anritsu_understanding-vna-calibration.pdf.
- Anselmi-Tamburini, Umberto. 2021. "Spark Plasma Sintering." In *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, edited by Michael Pomeroy, 294–310. Oxford: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11730-8>.
- Ardigo, Maria Rosa, Maher Ahmed, and Aurélien Besnard. 2014. "Stoney Formula: Investigation of Curvature Measurements by Optical Profilometer." *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications Ltd. 2014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.996.361>.
- Ash, E. A., and G. Nicholls. 1972. "Super-Resolution Aperture Scanning Microscope." *Nature* 237 (5357): 510–12. <https://doi.org/10.1038/237510a0>.
- Ashcroft, Neil-W., and N.-David Mermin. 2002. *Physique des solides*. Les Ulis: EDP Sciences.
- Atkins, Peter William, and Paul Depovere. 1998. *Éléments de chimie physique*. Translated by Monique Mottet. 2^e édition. Paris: DE BOECK SUP.
- Aubignat, Emilie. 2014. "Contribution à La Compréhension et à La Maîtrise Du Procédé de Projection Plasma de Suspensions Céramiques." These de doctorat, Belfort-Montbéliard. <http://www.theses.fr/2014BELF0238>.
- Azizpour, M. Jalali, and S. Nourouzi. 2013a. "Evaluation of Surface Residual Stresses in HVOF Sprayed WC-12Co Coatings by XRD and ED-Hole Drilling." *Journal of Mechanical Science and Technology* 27 (9): 2709–13. <https://doi.org/10.1007/s12206-013-0715-5>.
- . 2013b. "Evaluation of Surface Residual Stresses in HVOF Sprayed WC-12Co Coatings by XRD and ED-Hole Drilling." *Journal of Mechanical Science and Technology* 27 (9): 2709–13. <https://doi.org/10.1007/s12206-013-0715-5>.
- Bakhtiari, S., N. Qaddoumi, S.I. Ganchev, and R. Zoughi. 1994. "Microwave Noncontact Examination of Disbond and Thickness Variation in Stratified Composite Media." *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 42 (3): 389–95. <https://doi.org/10.1109/22.277431>.

Bibliographie

- Baldi, Antonio. 2005. "A New Analytical Approach for Hole Drilling Residual Stress Analysis by Full Field Method." *Journal of Engineering Materials and Technology* 127 (2): 165–69. <https://doi.org/10.1115/1.1839211>.
- Balkanski Minko. 1971. *Proceedings of the Second International Conference on Light Scattering in Solids*. International Conference on Light Scattering in Solids. Paris: Flammarion sciences.
- Balzar, Davor. 1999. "Voigt-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis: Microstructure Analysis from Diffraction." *Internaional Union of Crystallography*, 44.
- Baradel, Nicolas. 1999. "Étude de La Génération Des Contraintes Résiduelles Au Sein de Revêtements de Zircone Yttriée Réalisés Par Projection Plasma Sur Substrats Métalliques." These de doctorat, ENSMP. <https://www.theses.fr/1999ENMP0993>.
- Barbillat, Jacques, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhaye, Paul Dhamelincourt, and François Fillaux. 1999. "Spectrométrie Raman," *Techniques de l'Ingénieur*, September, 34.
- B.D. Choules, K. Kokini, and T.A. Taylor. 2001. "Thermal Fracture of Ceramic Thermal Barrier Coatings under High Heat Flux with Time-Dependent Behavior.: Part 1. Experimental Results." *Materials Science and Engineering A299 (A299)*: 296–304.
- Beattie, I. R., and T. R. Gilson. 1970. "The Single-Crystal Raman Spectra of Nearly Opaque Materials. Iron(III) Oxide and Chromium(III) Oxide." *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, no. 0 (January): 980–86. <https://doi.org/10.1039/J19700000980>.
- Becker, M., H. Scheel, S. Christiansen, and H. P. Strunk. 2007. "Grain Orientation, Texture, and Internal Stress Optically Evaluated by Micro-Raman Spectroscopy." *Journal of Applied Physics* 101 (6): 063531. <https://doi.org/10.1063/1.2434961>.
- Behnken, Herfried, and Viktor Hauk. 1989. "X-Ray Elastic Constants and Residual Stresses in Chromium Oxide Layers." In *International Conference on Residual Stresses: ICRS2*, edited by G. Beck, S. Denis, and A. Simon, 341–46. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1143-7_56.
- Berveiller, M., J. Krier, H. Ruppertsberg, and C. N. J. Wagner. 1991. "Theoretical Investigation of Ψ -Splitting After Plastic Deformation of Two-Phase Materials." *Textures and Microstructures* 14: 151–56. <https://doi.org/10.1155/TSM.14-18.151>.
- Berveiller, M, and A Zaoui. 1980. "The Generalized Inclusion Problem, with Application to Some Elastoplastic Problems for Heterogeneous Materials." *JOURNAL DE MECANIQUE* 19 (2): 343–61.
- Bianchi, L., P. Lucchese, A. Denoirjean, P. Fauchais, and S. Kuroda. 1995. "Evolution of Quenching Stress during Ceramic Thermal Spraying with Respect to Plasma Parameters," December. <https://www.osti.gov/biblio/377769>.
- Bidron, Guillaume. 2014. "Etude physicochimique multi-échelle des interfaces pour la compréhension de l'adhérence d'un dépôt par projection thermique de poudres submicroniques." Phdthesis, Université de Limoges. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127443>.
- Bijak-Zochowski, M. 1978. "A Semidestructive Method of Measuring Residual Stresses." In (*Verein Deutscher Ingenieure, Internationale Konferenz Ueber Experimentelle Spannungsanalyse, 6 Th, Munich, West Germany, Sept. 18-22, 1978.*) *VDI-Berichte*, 469–76.
- Birnie, J, C Craggs, D. J Gardiner, and P. R Graves. 1992. "Ex Situ and in Situ Determination of Stress Distributions in Chromium Oxide Films by Raman Microscopy." *Corrosion Science* 33 (1): 1–12. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(92\)90014-T](https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90014-T).
- Boch, Philippe. 2001. *Matériaux et processus céramiques*. HERMES Science Europe Ltd. Vol. Ili. Traité MIM Série Alliages métalliques. Paris: HERMES Science Publications. <https://www.unitheque.com/materiaux-processus-ceramiques/traité-mim-serie-alliages-metalliques/hermes-lavoisier/Livre/51040>.
- Bois, Karl, Aaron Benally, and Reza Zoughi. 1998. "A Multi-Mode Solution for Analysis of the Reflection Coefficient of Open-Ended Rectangular Waveguides Radiating into a Dielectric Infinite Half-Space." In *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation: Volume 17A*, edited by Donald O. Thompson and Dale E. Chimenti, 705–11. Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5339-7_91.
- Bolelli, Giovanni, Valeria Cannillo, Luca Lusvardi, and Tiziano Manfredini. 2006. "Wear Behaviour of Thermally Sprayed Ceramic Oxide Coatings." *Wear* 261 (11): 1298–1315. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.023>.

Bibliographie

- Bornert, Michel, T. Bretheau, and P. Gilormini. 2001a. *Homogénéisation En Mécanique Des Matériaux, Tome 1 : Matériaux Aléatoires Élastiques et Milieux Périodiques*. Hermes science. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00112720>.
- . 2001b. *Homogénéisation En Mécanique Des Matériaux, Tome 2 : Comportements Non Linéaires et Problèmes Ouverts*. Hermes science. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00112721>.
- Botsco, R., and R. McMaster. 1986. “Nondestructive Testing Handbook.” *Electromagnetic Testing, Second Edition. Volume Four. Section 18*.
- Bouchard, P. J., P. J. Withers, S. A. McDonald, and R. K. Heenan. 2004. “Quantification of Creep Cavitation Damage around a Crack in a Stainless Steel Pressure Vessel.” *Acta Materialia* 1 (52): 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.022>.
- Boulos, M. I., P. Fauchais, and Emil Pfender. 1994. *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1337-1>.
- Boyle, W. S., and G. E. Smith. 1970. “Charge Coupled Semiconductor Devices.” *The Bell System Technical Journal* 49 (4): 587–93. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1970.tb01790.x>.
- Brenner, Abner, and Seymour Senderoff. 1949. “Calculation of Stress in Electrodeposits from the Curvature of a Plated Strip.” *J. Res. Natl. Bur. Stand* 42 (105): 105–23.
- Brinker, Katelyn, Matthew Dvorsky, Mohammad Tayeb Al Qaseer, and Reza Zoughi. 2020. “Review of Advances in Microwave and Millimetre-Wave NDT&E: Principles and Applications.” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 378 (2182): 20190585. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0585>.
- Brinksmeier, Ekkard, and Heike Siemer. 1989. “Calculation of X-Ray Elastic Constants of Aluminum Oxide Ceramics.” In *International Conference on Residual Stresses: ICRS2*, edited by G. Beck, S. Denis, and A. Simon, 335–40. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1143-7_55.
- Bruno, G., C. Fanara, F. Guglielmetti, and B. Malard. 2006. “Characterization and Residual Stress Analysis of Wear Resistant Mo Thermal Spray-Coated Steel Gear Wheels.” *Surface and Coatings Technology* 200 (14): 4266–76. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.103>.
- Bruno, Giovanni, Carlo Fanara, Darren J. Hughes, and Nicolas Ratel. 2006. “Procedures for Interface Residual Stress Determination Using Neutron Diffraction: Mo-Coated Steel Gear Wheel.” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 246 (2): 425–39. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.01.002>.
- Buchmann, Michael, and Rainer Gadow. 2000. “High Speed Circular Microhole Milling Method for the Determination of Residual Stresses in Coatings and Composites.” In *24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 109–16. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470294628.ch12>.
- Butler, Holly J., Lorna Ashton, Benjamin Bird, Gianfelice Cinque, Kelly Curtis, Jennifer Dorney, Karen Esmonde-White, et al. 2016. “Using Raman Spectroscopy to Characterize Biological Materials.” *Nature Protocols* 11 (4): 664–87. <https://doi.org/10.1038/nprot.2016.036>.
- Cabannes, J. 1929. “Polarisation of Raman Radiations in Liquids and Crystals.” *Transactions of the Faraday Society* 25: 813. <https://doi.org/10.1039/tf9292500813>.
- Cai, Zhenhua. 2014. “Programmation robotique en utilisant la méthode de maillage et la simulation thermique du procédé de la projection thermique.” Phdthesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01005406>.
- Caplan, D., and M. Cohen. 1961. “The Volatilization of Chromium Oxide.” *Journal of The Electrochemical Society* 108 (5): 438. <https://doi.org/10.1149/1.2428106>.
- Carniglia, C. K., L. Mandel, and K. H. Drexhage. 1972. “Absorption and Emission of Evanescent Photons*.” *JOSA* 62 (4): 479–86. <https://doi.org/10.1364/JOSA.62.000479>.
- Castex, Louis, Jean-Lou Lebrun, Gérard Maeder, and Jean-Michel Sprauel. 1981. *Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X*. Paris, France: ENSAM.
- Catti, M., G. Sandrone, G. Valerio, and R. Dovesi. 1996. “Electronic, Magnetic and Crystal Structure of Cr₂O₃ by Theoretical Methods.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57 (11): 1735–41. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(96\)00034-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(96)00034-0).
- Catti, M., K. Wright, and R. Catlow. 1998. “Ab Initio LCAO Periodic Simulations of Crystal Properties - Phase Transitions, Magnetic and Electronic Behaviour, X-Ray Diffraction-Web of Science

Bibliographie

- Core Collection.” In *MICROSCOPIC PROPERTIES AND PROCESSES IN MINERALS*, 543:351–70. NATO ADVANCED SCIENCE INSTITUTES SERIES, SERIES C, MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES. GIOCCO, ITALY: SPRINGER. <https://www-webofscience-com.ezproxy.utbm.fr/wos/woscc/full-record/WOS:000085160500015>.
- Ceretti, M., H. Michaud, M. Perrin, and A. Lodini. 1995. “RESIDUAL STRESS MEASUREMENT IN A PLASMA SEMI-TRANSFERRED ARC (PTA) COATING BY NEUTRON AND X-RAY DIFFRACTION.” *Experimental Techniques* 19 (3): 17–21. <https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.1995.tb00853.x>.
- Chen, Yu, Maria D’Antuono, Nicholas B. Brookes, Gabriella M. De Luca, Roberto Di Capua, Emiliano Di Gennaro, Giacomo Ghiringhelli, et al. 2022. “Ferromagnetic Quasi-Two-Dimensional Electron Gas with Trigonal Crystal Field Splitting.” *ACS Applied Electronic Materials* 4 (7): 3226–31. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c00447>.
- Chiu, Chin-Chen. 1992. “Residual Stresses in Ceramic Coatings as Determined from the Curvature of a Coated Strip.” *Materials Science and Engineering: A* 150 (1): 139–48. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90017-W](https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90017-W).
- Chiu, Chin-Chen, and Yung Liou. 1995. “Residual Stresses and Stress-Induced Cracks in Coated Components.” *Thin Solid Films* 268 (1): 91–97. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06758-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06758-2).
- Chu, Zhaodong, Lu Zheng, and Keji Lai. 2020. “Microwave Microscopy and Its Applications.” *Annual Review of Materials Research* 50 (1): 105–30. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-081519-011844>.
- Clavijo Mejía, Germán Andrés. 2019. “Development of Radio-Opaque Bioglass/Hydroxyapatite Coatings Deposited by HVOF and SPS Thermal Spray for Biomedical Applications.” These de doctorat, Limoges. <https://www.theses.fr/2019LIMO0099>.
- Clyne, T. W., and S. C. Gill. 1996. “Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work.” *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (4): 401. <https://doi.org/10.1007/BF02645271>.
- Clyne, T.W. 2001. “Residual Stresses in Thick and Thin Surface Coatings.” *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*.
- Combes, Paul-François. 1996a. *Micro-Ondes - Circuits Passifs, Propagation, Antennes*. Dunod. Vol. 2. 2 vols. 2è Cycle - Ecoles d’Ingénieurs.
- . 1996b. *Micro-Ondes - Lignes, Guides et Cavités*. Dunod. Vol. 1. 2 vols. 2è Cycle - Ecoles d’Ingénieurs.
- Cullity, B. D. 1956. *Elements Of X Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. <http://archive.org/details/elementsofxraydi030864mbp>.
- Dalen, Gerard, and Stefan Kooij. 2018. “Micro-CT Imaging and Analysis of the Fragmentation of Prince Rupert’s Glass Drops.” In .
- Das, Biswajit, Pierre Brodard, and P. P. Bandyopadhyay. 2019. “Raman Spectroscopy Assisted Residual Stress Measurement of Plasma Sprayed and Laser Remelted Zirconia Splats and Coatings.” *Surface and Coatings Technology*, August, 124920. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.124920>.
- Davis, Joseph R. 2004. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM international.
- Debout, Vincent. 2007. “Contribution à l’étude des propriétés optiques de dépôts plasma de zirconie yttrée : influences de leurs caractéristiques microstructurales et physicochimiques.” Limoges: Université de Limoges.
- Demnati, Imane. 2011. “Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d’apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux.” Phd. <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001805/>.
- Dieing, Thomas, Olaf Hollricher, and Jan Toporski, eds. 2018. *Confocal Raman Microscopy*. 2nd ed. Springer Series in Optical Sciences. Heidelberg Germany ; New York: Springer.
- Doig, P., and P. E. J. Flewitt. 1981. “A Theoretical Consideration of the Influence of Surface Profile on the Measurement of Stress Using the X-Ray Diffraction Method.” *Journal of Applied Crystallography* 14 (5): 321–25. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009461>.

Bibliographie

- Dölle, H., and J. B. Cohen. 1980. "Residual Stresses in Ground Steels." *Metallurgical and Materials Transactions A* 11 (1): 159–64. <https://doi.org/10.1007/BF02700452>.
- Dressel, Martin, and George Grüner. 2002. *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511606168>.
- Dubský, Jiří, Jiří Matějčiček, Henry Prask, and Thomas Gnäupel-Herold. 2002. "Residual and Applied Stresses in Plasma Sprayed Cr₂O₃ Coatings." *Materials Science Forum* 404–407: 419–24. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.404-407.419>.
- Dussoubs, Bernard. 1998. "Modélisation Tri-Dimensionnelle Du Procédé de Projection Plasma : Influence Des Conditions d'injection de La Poudre et Des Paramètres de Projection Sur Le Traitement et La Répartition Des Particules Dans l'écoulement." These de doctorat, Limoges. <https://www.theses.fr/1998LIMO0039>.
- Dwivedi, Gopal, Toshio Nakamura, and Sanjay Sampath. 2013. "Determination of Thermal Spray Coating Property with Curvature Measurements." *Journal of Thermal Spray Technology* 22 (8): 1337–47. <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9981-0>.
- E28 Committee. 2001. "ASTM E837-20 - Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method." Standard reference. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0837-01>.
- . 2019a. "Test Method for Determining the X-Ray Elastic Constants for Use in the Measurement of Residual Stress Using X-Ray Diffraction Techniques." ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E1426-14R19E01>.
- . 2019b. "Test Method for Verifying the Alignment of X-Ray Diffraction Instrumentation for Residual Stress Measurement." ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0915-16>.
- . 2020. "ASTM E837-20 - Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method." Normes. West Conshohocken, PA: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0837-20>.
- Eberl, F, P Seiler, A Niclas, M Francois, and P Gergeaud. 1997. *Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X*. Paris, France: ENSAM.
- ENSICAEN. 2021. "Crystallography Open Database." September 2021. <http://cod.ensicaen.fr/>.
- Eschnauer, H. 1980. "Hard Material Powders and Hard Alloy Powders for Plasma Surface Coating." *Thin Solid Films* 73 (1): 1–17. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(80\)90323-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(80)90323-5).
- Eshelby, John Douglas, and Rudolf Ernst Peierls. 1957. "The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems." *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 241 (1226): 376–96. <https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0133>.
- Espinosa, Claudia Palacio. 2016. "Etude du comportement élastique et plastique de revêtements élaborés par projection plasma : Mise au point d'une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques par perforation et comparaison avec les propriétés obtenues par indentation." Phdthesis, Université de Limoges. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01522635>.
- Ettouil, Fadhel Ben. 2008. "Modélisation rapide du traitement de poudres en projection par plasma d'arc." Phdthesis, Université de Limoges. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00345752>.
- Eyert, V., U. Schwingenschlögl, and U. Eckern. 2005. "Covalent Bonding and Hybridization Effects in the Corundum-Type Transition-Metal Oxides V₂O₃ and Ti₂O₃." *Europhysics Letters* 70 (6): 782. <https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10050-2>.
- Fan, Xiujuan. 2019. "Elaboration et Caractérisation Des Revêtements Base Titane Fabriqués Par Projection Thermique Sous Très Basse Pression." These de doctorat, Bourgogne Franche-Comté. <https://www.theses.fr/2019UBFCA006>.
- Fang, Dandan. 2010. "Diagnostic et adaptation des trajectoires robotiques en projection thermique." Phdthesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00598778>.
- Fantozzi, Davide, Jarkko Kiilakoski, Heli Koivuluoto, Petri Vuoristo, Mikko Uusitalo, Giovanni Bolelli, Veronica Testa, and Luca Lusvardi. 2018. "High Temperature Corrosion Properties of Thermally Sprayed Ceramic Oxide Coatings." In *ITSC2018-Proceedings of the Thermal Spray Conference: Orlando, Florida, May 7-9, 2018*, 501–7. ASM International, Materials Park, OH.

Bibliographie

- <https://researchportal.tuni.fi/en/publications/high-temperature-corrosion-properties-of-thermally-sprayed-cerami>.
- Fataoui, Khalid. 2007. “Développement de modèles thermomécaniques de construction de dépôts obtenus par projection thermique. Modèle mécano thermique de l'étalement de la gouttelette.” Phdthesis, Université de Limoges. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00325225>.
- Fauchais, P. 2004. “Understanding Plasma Spraying.” *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (9): R86–108. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/9/R02>.
- Fauchais, P., A. Vardelle, and B. Dussoubs. 2001. “Quo Vadis Thermal Spraying?” *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (1): 44–66. <https://doi.org/10.1361/105996301770349510>.
- Fauchais, P., A. Vardelle, M. Vardelle, and M. Fukumoto. 2004. “Knowledge Concerning Splat Formation: An Invited Review.” *Journal of Thermal Spray Technology* 13 (3): 337–60. <https://doi.org/10.1361/10599630419670>.
- Fauchais, Pierre, J. V. R. Heberlein, and M. Boulos. 2013. *Thermal Spray Fundamentals. From Powder to Part*. SPRINGER. <https://hal-unilim.archives-ouvertes.fr/hal-00946557>.
- Felidj, Nordin. 2016. “Introduction à... La spectroscopie Raman et la diffusion exaltée de surface.” *Photoniques*, no. 81 (April): 46–49. <https://doi.org/10.1051/photon/20168146>.
- Fitzpatrick, M E, A T Fry, P Holdway, F A Kandil, J Shackleton, and L Suominen. 2005. “Measurement Good Practice Guide No. 52,” 77.
- Fitzpatrick, M.E., and A. Lodini. 2003. *Analysis of Residual Stress by Diffraction Using Neutron and Synchrotron Radiation*. CRC Press. <http://libgen.gs/edition.php?id=136586491>.
- Fornel, Frédérique de. 1999. *Les Ondes évanescentes en optique et en optoélectronique*. 1er édition. Collection Techniques et Scientifiques des télécommunications. Paris: Eyrolles. <https://www.editions-eyrolles.com/Livre/9782212052541/les-ondes-evanescentes>.
- Frait, Zdeněk. 1959. “The Use of High-Frequency Modulation in Studying Ferromagnetic Resonance.” *Czechoslovak Journal of Physics* 9 (May): 403–4. <https://doi.org/10.1007/BF01557202>.
- François, Dominique, André Pineau, and André Zaoui. 1995. *Comportement mécanique des matériaux : Élasticité et Plasticité*. 2nd ed. Paris: Hermès Science Publications.
- . 2012. *Mechanical Behaviour of Materials: Volume 1: Micro- and Macroscopic Constitutive Behaviour*. Solid Mechanics and Its Applications. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-2546-1>.
- François Husson, Jérôme Pagès, and Magalie Houée-Bigot. 2021. “Exploratory Multivariate Data Analysis.” Formation MOOC, Plateforme FUN MOOC (format dématérialisé). <https://www.fun-mooc.fr/en/courses/exploratory-multivariate-data-analysis/>.
- François, M., C. Ferreira, and R. Guillén. 2004. “Expression de l'incertitude lors de la mesure de contraintes résiduelles par diffraction.” *Journal de Physique IV (Proceedings)* 118 (1): 99–108. <https://doi.org/10.1051/jp4:2004118012>.
- François, Manuel. 2019a. “Analyse Des Contraintes Par Diffraction.” Formation presented at the Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Troyes - UTT, June. <https://www.utt.fr/actualites/analyse-des-contraintes-residuelles-par-diffraction-des-rayons-x-1ere-session-cette-semaine-a-l-utt>.
- . 2019b. “Aspects métrologiques.” Formation presented at the Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Troyes - UTT, June. <https://www.utt.fr/actualites/analyse-des-contraintes-residuelles-par-diffraction-des-rayons-x-1ere-session-cette-semaine-a-l-utt>.
- Freddi, Alessandro, Giorgio Olmi, and Luca Cristofolini. 2015. *Experimental Stress Analysis for Materials and Structures: Stress Analysis Models for Developing Design Methodologies*. Springer Series in Solid and Structural Mechanics. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06086-6>.
- Fréour, S., D. Gloaguen, M. François, A. Perronnet, and R. Guillén. 2005. “Determination of Single-Crystal Elasticity Constants in a Cubic Phase within a Multiphase Alloy: X-Ray Diffraction Measurements and Inverse-Scale Transition Modelling.” *Journal of Applied Crystallography* 38 (1): 30–37. <https://doi.org/10.1107/S0021889804023441>.
- Frost, Ray L. 2004. “Raman Microscopy of Selected Chromate Minerals.” *Journal of Raman Spectroscopy* 35 (2): 153–58. <https://doi.org/10.1002/jrs.1121>.

Bibliographie

- Fuchs, E. 1991. "Determination of Residual Stresses on and near Welds Using the Single Beam Holographic Hole Drilling Technique." In *1991 SEM Spring Conference on Experimental Mechanics*, 301–4.
- Furuichi, H. 1986. "Unusual Arrangement of the Inclinations of Lattice Planes and Ψ Splitting." *Wear* 113 (3): 323–29. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(86\)90032-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(86)90032-3).
- Gadow, R., M. J. Riegert-Escribano, and M. Buchmann. 2005. "Residual Stress Analysis in Thermally Sprayed Layer Composites, Using the Hole Milling and Drilling Method." *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (1): 100–108. <https://doi.org/10.1361/10599630522756>.
- Gardon Ramos, Marc. 2013. "Titanium Dioxide Coatings Obtained by Thermal Spray Technologies and Their Functional Application." *TDX (Tesis Doctorals En Xarxa)*. Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona. <http://www.tdx.cat/handle/10803/128199>.
- Gassot, H., T. Junquera, V. Ji, M. Jeandin, V. Guipont, C. Coddet, C. Verdy, and L. Grandsire. 2013. "Comparative Study of Mechanical Properties and Residual Stress Distributions of Copper Coatings Obtained by Different Thermal Spray Processes." *Surface Engineering*, July. <https://doi.org/10.1179/026708401101517944>.
- Genzel, Ch. 1997. "2.17 - Line Broadening by Non-Oriented Micro RS." In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 435–60. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50015-3>.
- Gerdeman, Dennis A., and Norman L. Hecht. 2012. *Arc Plasma Technology in Materials Science*. Springer Science & Business Media.
- Giacovazzo, C. 1996. "Direct Methods and Powder Data: State of the Art and Perspectives." *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* 52 (3): 331–39. <https://doi.org/10.1107/S0108767395013651>.
- Giacovazzo, Carmelo, Hugo Luis Monaco, Gilberto Artioli, Davide Viterbo, Marco Milanesio, Gastone Gilli, Paola Gilli, Giuseppe Zanotti, Giovanni Ferraris, and Michele Catti. 2011. *Fundamentals of Crystallography*. Edited by Carmelo Giacovazzo. 3rd ed. International Union of Crystallography Texts on Crystallography. Oxford: Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199573653.001.0001>.
- Gill, Stephen Charles. 1991. "Residual Stresses in Plasma Sprayed Deposits." Ph.D., University of Cambridge. <https://ethos.bl.uk/OrderDetails.do?uin=uk.bl.ethos.386108>.
- Girardin, Emmanuel le, Karina Hirschi, and Alain Lodini. 1998. "Characterization Techniques for Hydroxyapatite Deposited by Plasma Spray on Hip Prosthesis." *Materials and Manufacturing Processes* 13 (4): 581–88. <https://doi.org/10.1080/10426919808935278>.
- Gnäupel-Herold, Thomas. 2012. "Intro to IsoDEC." Calculation of Diffraction Elastic Constants. January 25, 2012. <https://www.ncnr.nist.gov/xtal/software/isodec/>.
- Gnäupel-Herold, Thomas, Adam Kreuziger, and Mark Iadicola. 2012. "A Model for Calculating Diffraction Elastic Constants," no. 45 (January): 197–206. <https://doi.org/10.1107/S0021889812002221>.
- Godoy, C, E. A Souza, M. M Lima, and J. C. A Batista. 2002. "Correlation between Residual Stresses and Adhesion of Plasma Sprayed Coatings: Effects of a Post-Annealing Treatment." *Thin Solid Films*, Proceedings of the 29th International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films, 420–421 (December): 438–45. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00805-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00805-2).
- Gola, M. M., and P. Coppa. 1988. "Possible Experimental X-Ray Diffractometry Evidence of Couple-Stresses." *Journal of Applied Mechanics* 55 (3): 539–44. <https://doi.org/10.1115/1.3125827>.
- Gondi, Primo, Gianluca Mattogno, Roberto Montanari, and Andrea Sili. 1990. "On the Origin of the Residual Stress ψ Splitting / Zur Frage Der ψ -Aufspaltung Der Eigenspannungen." *International Journal of Materials Research* 81 (8): 570–75. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1990-810804>.
- Goutier, Simon. 2010. "Etude Expérimentale de l'impact et de La Solidification de Gouttes Céramiques et Métalliques de Tailles Micrométrique et Millimétrique Sur Différents Types de Substrats : Compréhension Du Mécanisme de Formation Des Dépôts Par Projection Thermique." These de doctorat, Limoges. <https://www.theses.fr/2010LIMO4078>.
- Gray, Sheila, Stoyan Ganchev, Nasser Qaddoumi, Guy Beaugard, Donald Radford, and Reza Zoughi. 1995. "Porosity Level Estimation in Polymer Composites Using Microwaves." *Materials Evaluation - MATER EVAL* 53 (March): 404–8.

Bibliographie

- Greving, D. J., E. F. Rybicki, and J. R. Shadley. 1994. "Through-Thickness Residual Stress Evaluations for Several Industrial Thermal Spray Coatings Using a Modified Layer-Removal Method." *Journal of Thermal Spray Technology* 3 (4): 379. <https://doi.org/10.1007/BF02658983>.
- Greving, D. J., J. R. Shadley, E. F. Rybicki, D. J. Greving, J. R. Shadley, and E. F. Rybicki. 1994. "Effects of Coating Thickness and Residual Stresses on the Bond Strength of ASTM C633-79 Thermal Spray Coating Test Specimens." *Journal of Thermal Spray Technology* 3 (4): 371–78. <https://doi.org/10.1007/BF02658982>.
- Guelorget, Bruno, and Manuel François. 2019. "Choix des conditions de mesure." UTT.
- Guerain, M., F. Rakotovo, S. Y. Brou, G. Bonnet, B. Panicaud, J. L. Grosseau-Poussard, and P. Goudeau. 2017. "Stress Release in α -Cr₂O₃ Oxide Thin Films Formed on Ni₃₀-Cr and Fe₄₇-Cr Alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 718 (September): 223–30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.137>.
- Guerain, Mathieu, Jean-Luc Grosseau-Poussard, Guillaume Geandier, Benoit Panicaud, Nobumichi Tamura, Martin Kunz, Catherine Dejoie, Jean-Sebastien Micha, Dominique Thiaudière, and Philippe Goudeau. 2017. "Residual Stress Determination in Oxide Layers at Different Length Scales Combining Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction: Application to Chromia-Forming Metallic Alloys." *Journal of Applied Physics* 122 (19): 195105. <https://doi.org/10.1063/1.4990146>.
- Guinard, C., G. Montay, V. Guipont, M. Jeandin, J. Girardot, and M. Schneider. 2015. "Residual Stress Analysis of Laser-Drilled Thermal Barrier Coatings Involving Various Bond Coats." *Journal of Thermal Spray Technology* 24 (1): 252–62. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0185-z>.
- Guinebretière, René. 2006. *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins: Instrumentation et étude de la microstructure*. 2nd édition. Paris: Hermes Science Publications.
- Gupta, Manoj, and Eugene Wong Wai Leong. 2007. *Microwaves and Metals*. Singapore ; Hoboken, NJ: Wiley–Blackwell.
- Gupta, S., B. McDonald, S. B. Carrizosa, and C. Price. 2016. "Microstructure, Residual Stress, and Intermolecular Force Distribution Maps of Graphene/Polymer Hybrid Composites: Nanoscale Morphology-Promoted Synergistic Effects." *Composites Part B: Engineering* 92 (May): 175–92. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.049>.
- Hadad, Mousab. 2010. "Evaluation de l'adhérence et Des Contraintes Résiduelles de Revêtements Obtenus Par Projection Thermique." Lille 1.
- Harper, Brian D., and Wu Chih-Ping. 1990. "A Geometrically Nonlinear Model for Predicting the Intrinsic Film Stress by the Bending-Plate Method." *International Journal of Solids and Structures* 26 (5): 511–25. [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(90\)90025-Q](https://doi.org/10.1016/0020-7683(90)90025-Q).
- Hart, T.R., R.L. Aggarwal, and B. Lax. 1971. "Raman Scattering in Alpha-Cr₂O₃," *Light Scattering in Solids*, , 174–78.
- Hauk, V. M., R. W. M. Oudelhoven, and G. J. H. Vaessen. 1982. "The State of Residual Stress in the near Surface Region of Homogeneous and Heterogeneous Materials after Grinding." *Metallurgical Transactions A* 13 (7): 1239–44. <https://doi.org/10.1007/BF02645507>.
- Hauk, Viktor. 1997a. "2.06 - Definition of Macro- and Microstresses and Their Separation." In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 129–215. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50007-4>.
- . 1997b. "2.08 - Peak Width and Its Relation to Different Parameters." In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 216–29. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50008-6>.
- . 1997c. "2.11 - Determination of the Lattice Distance of the Strain-Stress-Free State D₀ and the Relation with the Stress Component in the Thickness Direction Σ_{33} ." In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 230–54. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50009-8>.
- . 1997d. "2.12 - Strains and Stresses in the Phases of Dual- / Multiphase and of Heterogeneous Materials." In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 254–78. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50010-4>.

Bibliographie

- . 1997e. “2.13 - X-Ray Elastic Constants (XEC).” In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 279–336. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50011-6>.
- . 1997f. “2.14 - Shear Components.” In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 337–51. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50012-8>.
- . 1997g. “2.15 - The Evaluation of Strain-, Stress- and D0-Profiles or Gradients with the Depth from the Surface.” In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 352–99. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50013-X>.
- . 1997h. “2.16 - Residual Stresses after Plastic Deformation of Mechanically Isotropic and of Textured Materials.” In *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*, edited by Viktor Hauk, 400–434. Amsterdam: Elsevier Science B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044482476-9/50014-1>.
- Hausler, H., G. Konig, and H. Kockelmann. 1986. “On the Accuracy of Determining the Variation with Depth of Residual Stresses by Means of the Hole-Drilling Method.” *Residual Stresses in Science and Technology*. 1: 257–64.
- Haussonne, Jean-Marie, Claude Carry, Paul Bowen, and James Barton. 2005. *Céramiques et verres*. Vol. 16. *Traité des Matériaux*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes. <https://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/traite-des-materiaux-volume-16-ceramiques-et-verres-9782880746056/>.
- Hayase, Tomoyuki, Hiroyuki Waki, and Kanta Adachi. 2020. “Residual Stress Change in Thermal Barrier Coating Due to Thermal Exposure Evaluated by Curvature Method.” *Journal of Thermal Spray Technology* 29 (6): 1300–1312. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01032-7>.
- HBM. 2018. “Glossaire: mesure de déformation.” HBM. December 6, 2018. <https://www.hbm.com/fr/7113/glossaire-mesure-de-deformation/>.
- He, Jun, and David R. Clarke. 1997. “Polarization Dependence of the Cr³⁺ R-Line Fluorescence from Sapphire and Its Application to Crystal Orientation and Piezospectroscopic Measurement.” *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1): 69–78. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02792.x>.
- Heimann, R. B. 1996. “Applications of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings.” *Key Engineering Materials* 122–124: 399–442. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.399>.
- Held, E., and J. Gibmeier. 2014. “Residual Stress Analysis of Thick Film Systems by the Incremental Hole-Drilling Method*.” <https://doi.org/10.3139/105.110216>.
- . 2015. “Application of the Incremental Hole-Drilling Method on Thick Film Systems—An Approximate Evaluation Approach.” *Experimental Mechanics* 55 (3): 499–507. <https://doi.org/10.1007/s11340-014-9962-3>.
- Hobbs, M. K., and H. Reiter. 1988. “Residual Stresses in ZrO₂-8%Y₂O₃ Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings.” *Surface and Coatings Technology* 34 (1): 33–42. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(88\)90086-2](https://doi.org/10.1016/0257-8972(88)90086-2).
- Holcomb, Gordon R. 2008. “Calculation of Reactive-Evaporation Rates of Chromia.” *Oxidation of Metals* 69 (3): 163–80. <https://doi.org/10.1007/s11085-008-9091-4>.
- Hollas, J. Michael. 1998. *Spectroscopie*. 3rd ed. Paris: Dunod. <https://www.eyrolles.com/Sciences/Livre/spectroscopie-9782100039456/>.
- . 2004. *Modern Spectroscopy 4e*. 4th Edition. Chichester ; Hoboken, NJ: JW.
- Hou, P. Y., J. Ager, J. Mouglin, and A. Galerie. 2011. “Limitations and Advantages of Raman Spectroscopy for the Determination of Oxidation Stresses.” *Oxidation of Metals* 75 (5): 229–45. <https://doi.org/10.1007/s11085-011-9235-9>.
- Hsueh, C. H., and A. G. Evans. 1985. “Residual Stresses in Metal/Ceramic Bonded Strips.” *Journal of the American Ceramic Society* 68 (5): 241–48. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15316.x>.
- Huntz, A. M., J. L. Lebrun, and A. Boumaza. 1990. “Relation between the Residual Stresses and the High-Temperature Oxidation Resistance of Superalloys Protected by Plasma-Sprayed Coatings. II.” *Oxidation of Metals* 33 (3): 321–55. <https://doi.org/10.1007/BF00667421>.

Bibliographie

- Iliev, M. N., A. P. Litvinchuk, H. G. Lee, C. W. Chu, A. Barry, and J. M. D. Coey. 1999. "Raman Spectroscopy of Ferromagnetic CrO₂." *Physical Review B* 60 (1): 33–36. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.33>.
- International Telecommunication Union. 2022. "UIT: Engagée à connecter le monde." ITU. 2022. <https://www.itu.int:443/fr/Pages/default.aspx>.
- Jackson, John David. 1998. *Classical Electrodynamics, third edition*. 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Jacobson, Nathan, Dwight Myers, Elizabeth Opila, and Evan Copland. 2005. "Interactions of Water Vapor with Oxides at Elevated Temperatures." *Journal of Physics and Chemistry of Solids, Proceedings of the 11th International Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XI)*, 66 (2): 471–78. <https://doi.org/10.1016/j.jpms.2004.06.044>.
- James, M. N. 2011. "Residual Stress Influences on Structural Reliability." *Engineering Failure Analysis* 18 (8): 1909–20. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.06.005>.
- Jannotti, Phillip, and Ghatu Subhash. 2016. "Measurement of Residual Stresses in B₄C-SiC-Si Ceramics Using Raman Spectroscopy." In *Residual Stress, Thermomechanics & Infrared Imaging, Hybrid Techniques and Inverse Problems, Volume 9*, edited by Sven Bossuyt, Gary Schajer, and Alberto Carpinteri, 341–45. Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-21765-9_41.
- Jannotti, Phillip, Ghatu Subhash, James Zheng, and Virginia Halls. 2017. "Measurement of Microscale Residual Stresses in Multi-Phase Ceramic Composites Using Raman Spectroscopy." *Acta Materialia* 129 (Supplement C): 482–91. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.015>.
- Jaumot, Joaquim, Anna de Juan, and Romà Tauler. 2015. "MCR-ALS GUI 2.0: New Features and Applications." *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 140 (January): 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.10.003>.
- Kalinin, Sergei, and Alexei Gruverman, eds. 2007. *Scanning Probe Microscopy*. New York: Springer. <http://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-28668-6>.
- Kandemir, B. S., and D. Akay. 2017. "The Effect of Electron-Phonon Coupling in Spin-Orbit-Coupled Graphene." *Philosophical Magazine* 97 (25): 2225–35. <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1328137>.
- Kandil, F.A., A.T. Fry, J.D. Lord, and P.V. Grant. 2001. "A Review of Residual Stress Measurement Methods A Guide to Technique Selection." *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/publication/236860712_A_review_of_residual_stress_measurement_methods_A_guide_to_technique_selection.
- Kang, J. H., Y. Cho, L. Liang, X. Kong, S. Ghosh, F. Kargar, C. Hu, et al. 2021. "A Study of Phonon Modes of Magnetic Two-Dimensional Materials Using Optical Spectroscopy." In *2021 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, 1–2.
- Keller, R.r., and R.h. Geiss. 2012. "Transmission EBSD from 10 Nm Domains in a Scanning Electron Microscope." *Journal of Microscopy* 245 (3): 245–51. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2011.03566.x>.
- Kemdehoundja, M., J. L. Grosseau-Poussard, and J. F. Dinhut. 2010. "Raman Microprobe Spectroscopy Measurements of Residual Stress Distribution along Blisters in Cr₂O₃ Thin Films." *Applied Surface Science* 256 (9): 2719–25. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.016>.
- Kesler, O., J. Matejicek, S. Sampath, S. Suresh, T. Gnaeupel-Herold, P. C. Brand, and H. J. Prask. 1998. "Measurement of Residual Stress in Plasma-Sprayed Metallic, Ceramic and Composite Coatings." *Materials Science and Engineering: A* 257 (2): 215–24. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00860-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00860-0).
- Kiilakoski, Jarkko. 2020. "Damage Tolerance of Thermally Sprayed Oxide Coatings." Tampere University. <https://trepo.tuni.fi/handle/10024/119818>.
- Kirkland, A. 2022. "Ultramicroscopy - Journal - Elsevier." Elsevier Journals. 2022. <https://www.journals.elsevier.com/journals.elsevier.com/ultramicroscopy>.
- Kittel, Charles, and John Wiley. 2019. *Physique de l'état solide - 8e éd. - Cours et problèmes: Cours et problèmes*. 8e édition. Sciences Sup. Dunod.
- Korsunsky, Alexander. 2017. *A Teaching Essay on Residual Stresses and Eigenstrains. A Teaching Essay on Residual Stresses and Eigenstrains*.

Bibliographie

- Kromer, Robin. 2016. "Etude des effets des préparations de surface avant projection thermique : application barrière thermique." Phdthesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01872628>.
- Kröner, E. 1967. "Elastic Moduli of Perfectly Disordered Composite Materials." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 15 (5): 319–29. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(67\)90026-9](https://doi.org/10.1016/0022-5096(67)90026-9).
- Kröner, Ekkehart. 1958a. *Kontinuumstheorie Der Versetzungen Und Eigenspannungen*. Vol. 5. Springer.
- . 1958b. "Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls." *Zeitschrift für Physik* 151 (4): 504–18. <https://doi.org/10.1007/BF01337948>.
- Kuroda, S., and T. W. Clyne. 1991a. "The Origin and Quantification of the Quenching Stress Associated with Splat Cooling during Spray Deposition" Proc. 2nd Plasma-Technik Symp.: 273–84.
- . 1991b. "The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings." *Thin Solid Films* 200 (1): 49–66. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90029-W](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90029-W).
- Kuroda, S., T. Dendo, and S. Kitahara. 1995. "Quenching Stress in Plasma Sprayed Coatings and Its Correlation with the Deposit Microstructure." *Journal of Thermal Spray Technology* 4 (1): 75–84. <https://doi.org/10.1007/BF02648531>.
- Kuroda, S., T. Fukushima, and S. Kitahara. 1988. "Simultaneous Measurement of Coating Thickness and Deposition Stress during Thermal Spraying." *Thin Solid Films* 164 (October): 157–63. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90127-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90127-7).
- Kuroda, S, T Fukushima, and S Kitahara. 1990. "Generation Mechanisms of Residual Stresses in Plasma-Sprayed Coatings." *Vacuum*, Selected proceedings of the 11th international vacuum congress (IVC-11) 7th international conference on solid surfaces (ICSS-7), 41 (4): 1297–99. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(90\)93938-F](https://doi.org/10.1016/0042-207X(90)93938-F).
- Kuroda, Seiji, Yasuhiko Tashiro, Hisami Yumoto, Susumu Taira, Hirotaka Fukanuma, and Shogo Tobe. 2001. "Peening Action and Residual Stresses in High-Velocity Oxygen Fuel Thermal Spraying of 316L Stainless Steel." *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (2): 367–74. <https://doi.org/10.1361/105996301770349457>.
- Larbi, T., B. Ouni, A. Gantassi, K. Doll, M. Amlouk, and T. Manoubi. 2017. "Structural, Optical and Vibrational Properties of Cr₂O₃ with Ferromagnetic and Antiferromagnetic Order: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 444 (December): 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.103>.
- Lasseur, V., S. Goutier, V. Martinez Garcia, A. Denoirjean, E. Meillot, G. Mariaux, J. Absi, and A. Killinger. 2020. "Residual Stress Evolution in Zirconia (Y8%) Coatings During Atmospheric Plasma Spraying for Substrates Under Rotating Kinematic." *Journal of Thermal Spray Technology* 29 (6): 1313–21. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01070-1>.
- Lasseur, Vincent. 2020. "Mesure et Modélisation Des Contraintes Résiduelles En Projection Thermique : Etude de l'influence Du Sablage, de La Température et de La Cinématique." These de doctorat, Limoges. <http://www.theses.fr/2020LIMO0022>.
- Le Bellac, Michel. 2013. *physique quantique t1 3ed*. 3rd ed. Les Ulis Paris: EDP SCIENCES.
- Le Joncour, Léa. 2019. "Elements de diffraction des rayons X." Formation presented at the Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X, Troyes - UTT, June. <https://www.utt.fr/actualites/analyse-des-contraintes-residuelles-par-diffraction-des-rayons-x-1ere-session-cette-semaine-a-l-utt>.
- Le Losq, Charles. (2014) 2021. "RamPy." Python. <https://pypi.org/project/rampy/>.
- Li, A., V. Ji, J. L. Lebrun, and G. Ingelbert. 1995. "Surface Roughness Effects on Stress Determination by the X-Ray Diffraction Method." *Experimental Techniques* 19 (2): 9–11. <https://doi.org/10.1111/j.1747-1567.1995.tb00840.x>.
- Li, Jianfei. 2005. "Modélisation de la formation de contraintes résiduelles dans les dépôts élaborés par projection thermique." Université de Technologie de Belfort Montbéliard.
- Li, Keyu. 1997. "Application of Interferometric Strain Rosette to Residual Stress Measurements." *Optics and Lasers in Engineering*, Optical Methods for Residual Strain Measurement, 27 (1): 125–36. [https://doi.org/10.1016/S0143-8166\(95\)00014-3](https://doi.org/10.1016/S0143-8166(95)00014-3).

Bibliographie

- Liao, Hanlin. 1994. "Étude de l'influence des conditions de projection thermique sur les propriétés mécaniques de revêtements de cermets." Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Sevenans: Université de Franche-Comté. BU-UTBM. <https://www.theses.fr/1994BESA2021>.
- Lima, C. R. C., S. Dosta, J. M. Guilemany, and D. R. Clarke. 2017. "The Application of Photoluminescence Piezospectroscopy for Residual Stresses Measurement in Thermally Sprayed TBCs." *Surface and Coatings Technology*, 7th Rencontres Internationales de la Projection Thermique, 318 (May): 147–56. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.084>.
- Lin, S. -T., C. -T. Hsieh, and C. -P. Hu. 1994. "Two Holographic Blind-Hole Methods for Measuring Residual Stresses." *Experimental Mechanics* 34 (2): 141–47. <https://doi.org/10.1007/BF02325710>.
- Liu, Dong, Peter E. J. Flewitt, and Keith R. Hallam. 2012. "The Measurement of Residual Stresses in Thermal Barrier Coated Model Aerofoils." *Key Engineering Materials* 488–489: 9–12. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.488-489.9>.
- . 2014. "Residual Stress Evolution and Failure Modes in a Thermal Barrier Coating Deposited on a Curved Substrate." *Oxidation of Metals* 81 (1): 69–82. <https://doi.org/10.1007/s11085-013-9425-8>.
- Liu, Y., T. Nakamura, V. Srinivasan, A. Vaidya, A. Gouldstone, and S. Sampath. 2007. "Non-Linear Elastic Properties of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings and Associated Relationships with Processing Conditions." *Acta Materialia* 55 (14): 4667–78. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.04.037>.
- Lodini, Alain, and Thierry Baudin. 2012. *Rayonnement synchrotron, rayons X et neutrons au service des matériaux*. EDP Sciences.
- Loudon, R. 1964. "The Raman Effect in Crystals." *Advances in Physics* 13 (52): 423–82. <https://doi.org/10.1080/00018736400101051>.
- Lu, Jian. 1996. *Handbook of Measurement of Residual Stresses*. Fairmont Press.
- Luzin, Vladimir, Seiji Kuroda, Shuo Yin, and Andrew Siao Ming Ang. 2020. "Advanced Residual Stress Analysis in Thermal Spray and Cold Spray Processes." *Journal of Thermal Spray Technology* 29 (6): 1211–17. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01083-w>.
- Luzin, Vladimir, A. Valarezo, and S. Sampath. 2008. "Through-Thickness Residual Stress Measurement in Metal and Ceramic Spray Coatings by Neutron Diffraction." *Materials Science Forum* 571–572: 315–20. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.571-572.315>.
- Ma, Lulu, Lulu Ma, Xuejun Fan, Xuejun Fan, Wei Qiu, and Wei Qiu. 2019. "Polarized Raman Spectroscopy–Stress Relationship Considering Shear Stress Effect." *Optics Letters* 44 (19): 4682–85. <https://doi.org/10.1364/OL.44.004682>.
- Ma, Q, and DR Clarke. 1993. "STRESS MEASUREMENT IN SINGLE-CRYSTAL AND POLYCRYSTALLINE CERAMICS USING THEIR OPTICAL FLUORESCENCE." *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 76 (6): 1433–40. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03922.x>.
- Ma, Qing, and David R. Clarke. 1994. "Piezospectroscopic Determination of Residual Stresses in Polycrystalline Alumina." *Journal of the American Ceramic Society* 77 (2): 298–302. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb06996.x>.
- Ma, Qing, W. Pompe, J. D. French, and D. R. Clarke. 1994. "Residual Stresses in Al₂O₃/ZrO₂ Composites: A Test of Stochastic Stress Models." *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (5): 1673–81. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)90377-8](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90377-8).
- Macherauch, E., and K. H. Kloss. 1986. "Proceedings of the International Conference on Residual Stresses." *Garmisch-Partenkirchen, FRG*, 167–74.
- Makino, A., Dv Nelson, Ea Fuchs, and Dr Williams. 1993. "Measurement of Biaxial Residual-Stresses Using the Holographic-Hole Drilling Technique." In *Proceedings of the 1993 Sem 50th Anniversary Spring Conference on Experimental Mechanics*, 482–91. Bethel: Soc Experimental Mechanics Inc.
- Maras, Afaf, Guillaume Montay, Olivier Sicot, Emmanuelle Rouhaud, and Manuel Francois. 2006. "A New Approach in Residual Stresses Analysis by Speckle Interferometry." In *Residual Stresses VII*, edited by W. Reimers and S. Quander, 524–525:465–70. Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.524-525.465>.
- Mareau, C. 2019. "Analyse des contraintes par DRX : du signal diffracté à l'état de contrainte," 16.

Bibliographie

- Maria Chiara Munisso, Wenliang Zhu, and Giuseppe Pezzotti. 2009. "Raman Tensor Analysis of Sapphire Single Crystal and Its Application to Define Crystallographic Orientation in Polycrystalline Alumina." *Physica Status Solidi* 246 (8). <https://doi.org/10.1002/pssb.200945137>.
- Marigo, JJ, P Mialon, JC Michel, and P Suquet. 1987. "PLASTICITY AND HOMOGENIZATION - COMPUTATION OF LIMIT LOADS FOR A PERIODICALLY NONHOMOGENEOUS STRUCTURE." *JOURNAL DE MECANIQUE THEORIQUE ET APPLIQUEE* 6 (1): 47–75.
- Martin Atfield, Paul Barnes, Jeremy Karl Cockcroft, and Huub Driessen. 2006. "Advanced Certificate in Powder Diffraction on the Web Chapter Index." 2006. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/chapter.htm>.
- Maslar, J. E., W. S Hurst, W. J Bowers, J. H Hendricks, M. I Aquino, and I Levin. 2001. "In Situ Raman Spectroscopic Investigation of Chromium Surfaces under Hydrothermal Conditions." *Applied Surface Science* 180 (1): 102–18. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00338-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00338-5).
- Maslar, J. E., W. S. Hurst, T. A. Vanderah, and I. Levin. 2001. "The Raman Spectra of Cr₃O₈ and Cr₂O₅." *Journal of Raman Spectroscopy* 32 (3): 201–6. <https://doi.org/10.1002/jrs.687>.
- Maslova, O. A., G. Guimbretière, M. R. Ammar, L. Desgranges, C. Jégou, A. Canizarès, and P. Simon. 2017. "Raman Imaging and Principal Component Analysis-Based Data Processing on Uranium Oxide Ceramics." *Materials Characterization* 129 (July): 260–69. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.015>.
- Maslova, O. A., X. Iltis, L. Desgranges, M. R. Ammar, C. Genevois, E. de Bilbao, A. Canizarès, S. A. Barannikova, I. N. Leontyev, and P. Simon. 2019. "Characterization of an UO₂ Ceramic via Raman Imaging and Electron Back-Scattering Diffraction." *Materials Characterization* 147 (January): 280–85. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.11.006>.
- Maslova, Olga A. 2014. "Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes." Autre, Université d'Orléans. HAL. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01128067/document>.
- Matejíček, J., and S Sampath. 2003. "In Situ Measurement of Residual Stresses and Elastic Moduli in Thermal Sprayed Coatings: Part 1: Apparatus and Analysis." *Acta Materialia* 51 (3): 863–72. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00478-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00478-0).
- Matejíček, J., S. Sampath, P. C. Brand, and H. J. Prask. 1999. "Quenching, Thermal and Residual Stress in Plasma Sprayed Deposits: NiCrAlY and YSZ Coatings." *Acta Materialia* 47 (2): 607–17. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00360-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00360-7).
- Matejíček, J., S. Sampath, and J. Dubsy. 1998. "X-Ray Residual Stress Measurement in Metallic and Ceramic Plasma Sprayed Coatings." *Journal of Thermal Spray Technology* 7 (4): 489–96. <https://doi.org/10.1361/105996398770350701>.
- Mathar, Josef. 1934. "Determination of Initial Stresses by M Easur- Ing the Deformations A Round Drilled Holes." *IRON AND STEEL* Trans. ASME (56): 249–54.
- MathWorks. 2022. "Prominence - MATLAB & Simulink." 2022. <https://fr.mathworks.com/help/signal/ug/prominence.html>.
- Maurice, Claire, Julian H. Driver, and Roland Fortunier. 2012. "On Solving the Orientation Gradient Dependency of High Angular Resolution EBSD." *Ultramicroscopy* 113 (February): 171–81. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.10.013>.
- Mavier, Fabrice. 2017. "Procédé de Projection Plasma En Mode Pulsé Associé à Une Injection Jet d'encre Synchronisée : Mise Au Point, Processus En Vol et Élaboration de Dépôts Céramiques." These de doctorat, Limoges. <https://www.theses.fr/2017LIMO0065>.
- Mazet, Vincent. 2005. "Développement de Méthodes de Traitement de Signaux Spectroscopiques : Estimation de La Ligne de Base et Du Spectre de Raies." These de doctorat, Nancy 1. <https://www.theses.fr/2005NAN10140>.
- Mellali, Mohamed, and P. Fauchais. 1994. *Influence de La Rugosité et de La Température de Surface Du Substrat Sur l'adhérence/Cohésion et Sur Les Contraintes Résiduelles Au Sein de Dépôts d'alumine Projetés Par Plasma*.
- Mézin, André. 2005. "Coating Internal Stress Measurement through the Curvature Method: A Geometry-Based Criterion Delimiting the Relevance of Stoney's Formula." *Elsevier, Surface & Coatings Technology*, , no. 200 (August). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.06.018>.

Bibliographie

- Michaels, Chris A., and Robert F. Cook. 2016. "Determination of Residual Stress Distributions in Polycrystalline Alumina Using Fluorescence Microscopy." *Materials & Design* 107 (October): 478–90. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.063>.
- Miranda, Henrique. 2018a. "TSS Physics - Home." How to Use. 2018. <http://henriquemiranda.github.io/phononwebsite/index.html>.
- . 2018b. "TSS Physics - Visualization of Phonons." Visualization of Phonons. 2018. <http://henriquemiranda.github.io/phononwebsite/phonon.html?json=http://henriquemiranda.github.io/phononwebsite/graphene/data.json>.
- Mo, Fangjie, Guangai Sun, Jian Li, Changsheng Zhang, Hong Wang, Ying Chen, Zhao Liu, et al. 2018. "Recent Progress of Residual Stress Distribution and Structural Evolution in Materials and Components by Neutron Diffraction Measurement at RSND." *Quantum Beam Science* 2 (3): 15. <https://doi.org/10.3390/qubs2030015>.
- Monerie-Moulin, Francis. 1993. "Contribution à l'étude Des Flux Thermiques Imposés En Projection Plasma Au Substrat et Au Dépôt et à Leur Influence Sur Les Propriétés Du Dépôt." These de doctorat, Limoges. <https://www.theses.fr/1993LIMO0246>.
- Monnereau, O., L. Tortet, C. E. A. Grigorescu, D. Savastru, C. R. Iordanescu, F. Guinneton, R. Notonier, et al. 2010. "Chromium Oxides Mixtures in PLD Films Investigated by Raman Spectroscopy." *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS* 12 (8): 1752–57.
- Montagnac, Gilles, Hervé Cardon, and Damien Mollex. 2018. "Micro-spectroscopie Raman." Formation presented at the CNRS Formation Entreprises, Laboratoire de Géologie de Lyon - UMR 5276, October 1. <https://cnrsformation.cnrs.fr/micro-spectroscopie-raman?axe=153>.
- Montay, Guillaume. 2001. "Détermination des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental." Manuscrit de thèse, Troyes: Université de Technologie de Troyes.
- Mougin, J., A. Galerie, M. Dupeux, N. Rosman, G. Lucazeau, A.-M. Huntz, and L. Antoni. 2002. "In-Situ Determination of Growth and Thermal Stresses in Chromia Scales Formed on a Ferritic Stainless Steel." *Materials and Corrosion* 53 (7): 486–90. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200207\)53:7<486::AID-MACO486>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200207)53:7<486::AID-MACO486>3.0.CO;2-P).
- Mougin, J., T. Le Bihan, and G. Lucazeau. 2001. "High-Pressure Study of Cr₂O₃ Obtained by High-Temperature Oxidation by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (3): 553–63. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(00\)00215-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(00)00215-8).
- Mougin, Julie, Noël Rosman, Guy Lucazeau, and Alain Galerie. 2001. "In Situ Raman Monitoring of Chromium Oxide Scale Growth for Stress Determination." *Journal of Raman Spectroscopy* 32 (9): 739–44. <https://doi.org/10.1002/jrs.734>.
- MSJ Hashmi, ed. 2017. "Surface Coating Processes." In *Comprehensive Materials Finishing*. Vol. 3. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780128032497/comprehensive-materials-finishing>.
- Mutter, Markus, Georg Mauer, Robert Mücke, J. Gibmeier, H. C. Back, and Robert Vassen. 2015. "Correlation of In-Situ Curvature Measurement and Hole-Drilling Method for Evaluation of Stress States in Thermally Sprayed Coatings." FZJ-2015-03112. Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren. <https://juser.fz-juelich.de/record/190186>.
- Mutter, Markus, Georg Mauer, Robert Mücke, Robert Vaßen, Hyoungh Chul Back, and Jens Gibmeier. 2016. "Investigations on the Initial Stress Evolution During Atmospheric Plasma Spraying of YSZ by In Situ Curvature Measurement." *Journal of Thermal Spray Technology* 25 (4): 672–83. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0398-4>.
- Nakamura, Toshio, and Yajie Liu. 2007. "Determination of Nonlinear Properties of Thermal Sprayed Ceramic Coatings via Inverse Analysis." *International Journal of Solids and Structures, Physics and Mechanics of Advanced Materials*, 44 (6): 1990–2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2006.08.012>.
- National Physical Laboratory. 2002. "Measurement of Residual Stresses by the Incremental Hole Drilling Technique GPG53." NPL Website. August 28, 2002. <https://www.npl.co.uk/gpgs/incremental-hole-drilling-technique>.
- Neuville, Daniel R., Laurent Cornier, Daniel Caurant, and Lionel Montagne. 2017. *From Glass to Crystal*. 1st ed. Science Des Matériaux / Materials. EDP Sciences. <https://laboutique.edpsciences.fr/produit/974/9782759819973/From%20glass%20to%20crystal>

Bibliographie

- Ngo, D., X. Feng, Y. Huang, A. J. Rosakis, and M. A. Brown. 2007. "Thin Film/Substrate Systems Featuring Arbitrary Film Thickness and Misfit Strain Distributions. Part I: Analysis for Obtaining Film Stress from Non-Local Curvature Information." *International Journal of Solids and Structures*, Physics and Mechanics of Advanced Materials, 44 (6): 1745–54. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2006.10.016>.
- Niku-Lari, A., J. Lu, and J.F. Flavenot. 1985. "Measurement of Residual-Stress Distribution by the Incremental Hole-Drilling Method." *Journal of Mechanical Working Technology* 11 (2): 167–88. [https://doi.org/10.1016/0378-3804\(85\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0378-3804(85)90023-3).
- Noguès-Delbos, Elise. 2007. "Densification de Dépôts de Zircon Yttrée Projetés Par Plasma d'arc Ar-H₂ et N₂-H₂ Pour Leur Utilisation Dans l'industrie Des Semi-Conducteurs." These de doctorat, Limoges. <http://www.theses.fr/2007LIMO4047>.
- Noyan, I. C. 1983. "Effect of Gradients in Multi-Axial Stress States on Residual Stress Measurements with x-Rays." *Metallurgical Transactions A* 14 (1): 249–58. <https://doi.org/10.1007/BF02651622>.
- Noyan, Ismail C., and Jerome B. Cohen. 1987. *Residual Stress: Measurement by Diffraction and Interpretation*. Materials Research and Engineering. New York: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9570-6>.
- Obelode, Esther, and J. Gibmeier. 2013. "Influence of the Interfacial Roughness on Residual Stress Analysis of Thick Film Systems by Incremental Hole Drilling." <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.768-769.136>.
- O'Haver, Thomas C. 2021. "Peak Finding and Measurement." Retirement project. A Pragmatic* Introduction to Signal Processing with Applications in Scientific Measurement. August 2021. <https://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/PeakFindingandMeasurement.htm>.
- O'Haver, Tom. 2018a. "IpF(Arg1,Arg2,Arg3,Arg4)." <https://fr.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/23452-ipf-arg1-arg2-arg3-arg4>.
- . 2018b. "Peakfit.m." <https://fr.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/23611-peakfit-m>.
- Optasanu, Virgil, Eric Bourillot, Pauline Vitry, Cedric Plassard, Laure Beaufenot, Pierre Jacquinet, Frederic Herbst, Pascal Berger, Eric Lesniewska, and Tony Montessin. 2014. "High-Resolution Characterization of the Diffusion of Light Chemical Elements in Metallic Components by Scanning Microwave Microscopy." *Nanoscale* 6 (24): 14932–38. <https://doi.org/10.1039/c4nr04017a>.
- Orfanidis, Sophocles J. 2016. *Electromagnetic Waves and Antennas*. Sophocles J. Orfanidis.
- OriginLab. 2022a. "Origin and OriginPro." <https://www.originlab.com/index.aspx?go=Products/Origin#Introduction>.
- . 2022b. "Origin Help - Theory of Nonlinear Curve Fitting." OriginLab. 2022. https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/NLFit-Theory#How_Origin_Fits_the_Curve.
- Ostojca-Starzewski, Martin. 2007. "Microstructural Randomness and Scaling in Mechanics of Materials," August. <https://doi.org/10.1201/9781420010275>.
- Padture, Nitin P., Maurice Gell, and Eric H. Jordan. 2002. "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications." *Science (New York, N.Y.)* 296 (5566): 280–84. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>.
- Patru, Julien. 2005. "Modélisation Du Développement Des Contraintes Résiduelles Au Sein de Dépôts Plasma de Zircon et d'acier." These de doctorat, Limoges. <http://theses.fr/2005LIMO0056>.
- Pawlowski, L. 1996. "Technology of Thermally Sprayed Anilox Rolls: State of Art, Problems, and Perspectives." *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (3): 317–34. <https://doi.org/10.1007/BF02645884>.
- Pawlowski, L., and P. Fauchais. 1992. "Thermal Transport Properties of Thermally Sprayed Coatings." *International Materials Reviews* 37 (1): 271–89. <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.271>.
- Pawlowski, Lech. 2008. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons.
- Pedrini, G., V. Martínez-García, P. Weidmann, M. Wenzelburger, A. Killinger, U. Weber, S. Schmauder, R. Gadow, and W. Osten. 2016. "Residual Stress Analysis of Ceramic Coating by Laser Ablation and Digital Holography." *Experimental Mechanics* 56 (5): 683–701. <https://doi.org/10.1007/s11340-015-0120-3>.
- Peral, D., C. Correa, M. Diaz, J. A. Porro, J. de Vicente, and J. L. Ocaña. 2017. "Measured Strains Correction for Eccentric Holes in the Determination of Non-Uniform Residual Stresses by the

Bibliographie

- Hole Drilling Strain Gauge Method.” *Materials & Design* 132 (October): 302–13. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.051>.
- Pina, J., A. Dias, and J. L. Lebrun. 1999. “Mechanical Stiffness of Thermally Sprayed Coatings and Elastic Constants for Stress Evaluation by X-Ray Diffraction.” *Materials Science and Engineering: A* 267 (1): 130–44. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00050-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00050-7).
- Placzek, G. 1931. “Intensität und Polarisation der Ramanschen Streustrahlung mehratomiger Moleküle.” *Zeitschrift für Physik* 70 (1): 84–103. <https://doi.org/10.1007/BF01391032>.
- Placzek, G. 1992. *The Rayleigh and Raman Scattering*. Boston Spa: British Library Document Supply Centre.
- Placzek, Georg. 1934. *Rayleigh-Streuung Und Raman-Effekt*. Vol. 2. Akademische Verlagsgesellschaft.
- Pogue, Vanessa, Shreyes N. Melkote, Brian Rounsaville, and Steven Danyluk. 2017. “The Effect of Residual Stress on Photoluminescence in Multi-Crystalline Silicon Wafers.” *Journal of Applied Physics* 121 (8): 085701. <https://doi.org/10.1063/1.4976328>.
- Portinha, A., V. Teixeira, J. Carneiro, M. G. Beghi, C. E. Bottani, N. Franco, R. Vassen, D. Stoeber, and A. D. Sequeira. 2004. “Residual Stresses and Elastic Modulus of Thermal Barrier Coatings Graded in Porosity.” *Surface and Coatings Technology*, Proceedings of the 31st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 188–189 (November): 120–28. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.014>.
- Pozar, David M. 2011. *Microwave Engineering*. 4th edition. Hoboken, NJ: Wiley.
- Prime, Michael B. 2018. “The Two-Way Relationship Between Residual Stress and Fatigue/Fracture.” In *Fracture, Fatigue, Failure and Damage Evolution, Volume 7*, edited by Jay Carroll, Shuman Xia, Alison M. Beese, Ryan B. Berke, and Garrett J Pataky, 19–23. Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-62831-8_4.
- Proner, Alain. 1999. “Revêtements par projection thermique: Dossier complet | Techniques de l’Ingénieur.” *Techniques de l’Ingénieur*. September 10, 1999. <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.utbm.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-par-voie-seche-et-en-milieu-fondu-42360210/revetements-par-projection-thermique-m1645/>.
- Punugupati, Sandhyarani, Jagdish Narayan, and Frank Hunte. 2014. “Strain Induced Ferromagnetism in Epitaxial Cr₂O₃ Thin Films Integrated on Si(001).” *Applied Physics Letters* 105 (13): 132401. <https://doi.org/10.1063/1.4896975>.
- . 2015. “Room Temperature Ferromagnetism in Epitaxial Cr₂O₃ Thin Films Grown on R-Sapphire.” *Journal of Applied Physics* 117 (19): 193907. <https://doi.org/10.1063/1.4921435>.
- Qaddoumi, N., A. Shroyer, and R. Zoughi. 1997. “Microwave Detection of Rust Under Paint and Composite Laminates.” *Research in Nondestructive Evaluation* 9 (4): 201–12. <https://doi.org/10.1080/09349849709414474>.
- Qaddoumi, N., R. Zoughi, and G. W. Carriveau. 1996. “Microwave Detection and Depth Determination of Disbonds in Low-Permittivity and Low-Loss Thick Sandwich Composites.” *Research in Nondestructive Evaluation* 8 (1): 51–63. <https://doi.org/10.1007/BF02434044>.
- Qiao, Jianghao. 2012. “Modélisation des propriétés thermomécaniques effectives de dépôts élaborés par projection thermique.” Phdthesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00879252>.
- Qiu, Wei, Cui-Li Cheng, Ren-Rong Liang, Chun-Wang Zhao, Zhen-Kun Lei, Yu-Cheng Zhao, Lu-Lu Ma, Jun Xu, Hua-Jun Fang, and Yi-Lan Kang. 2016. “Measurement of Residual Stress in a Multi-Layer Semiconductor Heterostructure by Micro-Raman Spectroscopy.” *Acta Mechanica Sinica* 32 (5): 805–12. <https://doi.org/10.1007/s10409-016-0591-1>.
- “Quasar.” 2021. Python. <https://quasar.codes/>.
- Rakngarm Nimkerdphol, Achariya, Yuichi Otsuka, and Yoshiharu Mutoh. 2014. “Effect of Dissolution/Precipitation on the Residual Stress Redistribution of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate in Simulated Body Fluid (SBF).” *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 36 (August): 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.04.007>.
- Raman, C. V., and K. S. Krishnan. 1928. “A New Type of Secondary Radiation.” *Nature* 121 (3048): 501–2. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.

Bibliographie

- Rayleigh, Lord. 1899. "XXXIV. On the Transmission of Light through an Atmosphere Containing Small Particles in Suspension, and on the Origin of the Blue of the Sky." *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 47 (287): 375–84. <https://doi.org/10.1080/14786449908621276>.
- Rendler, N. J., and I. Vigness. 1966. "Hole-Drilling Strain-Gage Method of Measuring Residual Stresses." *Experimental Mechanics* 6 (12): 577–86. <https://doi.org/10.1007/BF02326825>.
- Reuss, A. 1929. "Berechnung Der Fließgrenze von Mischkristallen Auf Grund Der Plastizitätsbedingung Für Einkristalle ." *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift Für Angewandte Mathematik Und Mechanik* 9 (1): 49–58. <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>.
- Rey, C. 1988. "Effects of Grain Boundaries on the Mechanical Behaviour of Grains in Polycrystals." *Revue de Physique Appliquée* 23 (4): 491–500. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01988002304049100>.
- Richard E. Cohen, David Lide, and George Trigg. 2003. *AIP Physics Desk Reference*. Springer New York. <https://link.springer.com/book/9780387989730>.
- Rickert, Theo. 2016. "Stress Measurement Repeatability in ESPI Hole-Drilling." In *Residual Stress, Thermomechanics & Infrared Imaging, Hybrid Techniques and Inverse Problems, Volume 9*, edited by Sven Bossuyt, Gary Schajer, and Alberto Carpinteri, 363–69. Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series. Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-21765-9_44.
- Rietveld, H. M. 1967. "Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement." *Acta Crystallographica* 22 (1): 151–52. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
- . 1969. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures." *Journal of Applied Crystallography* 2 (2): 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- Robotti, Marco. 2016. "Functional Surfaces Obtained by Thermal Spray Techniques." *TDX (Tesis Doctorals En Xarxa)*. Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona. <http://www.tdx.cat/handle/10803/400558>.
- Rosner, Björn T., and Daniel W. van der Weide. 2002. "High-Frequency near-Field Microscopy." *Review of Scientific Instruments* 73 (7): 2505. <https://doi.org/10.1063/1.1482150>.
- Rossini, N. S., M. Dassisti, K. Y. Benyounis, and A. G. Olabi. 2012. "Methods of Measuring Residual Stresses in Components." *Materials & Design, New Rubber Materials, Test Methods and Processes*, 35 (March): 572–88. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.022>.
- Ruppertsberg, H. 1997. "Stress Fields in the Surface Region of Pearlite." *Materials Science and Engineering: A* 224 (1): 61–68. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(96\)10564-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(96)10564-5).
- Salamon, N.J., and Christine B. Masters. 1995. "Bifurcation in Isotropic Thinfilm/Substrate Plates." *International Journal of Solids and Structures* 32 (3–4): 473–81. [https://doi.org/10.1016/0020-7683\(94\)00129-K](https://doi.org/10.1016/0020-7683(94)00129-K).
- Salvati, Enrico, Tan Sui, and Alexander M. Korsunsky. 2016. "Uncertainty Quantification of Residual Stress Evaluation by the FIB-DIC Ring-Core Method Due to Elastic Anisotropy Effects." *International Journal of Solids and Structures* 87 (June): 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.02.031>.
- Santana, Y. Y., J. G. La Barbera-Sosa, M. H. Staia, J. Lesage, E. S. Puchi-Cabrera, D. Chicot, and E. Bemporad. 2006. "Measurement of Residual Stress in Thermal Spray Coatings by the Incremental Hole Drilling Method." *Surface and Coatings Technology*, The 2nd International Meeting on Thermal Spraying, 201 (5): 2092–98. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.056>.
- Santana, Y. Y., P. O. Renault, M. Sebastiani, J. G. La Barbera, J. Lesage, E. Bemporad, E. Le Bourhis, E. S. Puchi-Cabrera, and M. H. Staia. 2008. "Characterization and Residual Stresses of WC–Co Thermally Sprayed Coatings." *Surface and Coatings Technology*, 3 Rencontres Internationales de la Projection Thermique, 202 (18): 4560–65. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.042>.
- Sarafoglou, Charicleia. 2012. "Metallurgical and tribological characterization of metallic and ceramic coatings produced by advanced thermal spraying techniques." Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών. Τομέας Θαλασσίων Κατασκευών. Εργαστήριο Ναυπηγικής Τεχνολογίας. <http://hdl.handle.net/10442/hedi/28196>.

Bibliographie

- Sarau, G, G Andrä, A Bochmann, A Gawlik, M Becker, and S Christiansen. 2009. "Evolution of Residual Stress and Its Relation to Microstructure in Multicrystalline Silicon Thin Film Solar Cells on Glass Prepared by Combined Laser Crystallization and Solid Phase Epitaxy," 6.
- Sarret, Frédéric. 2014. "Simulation Numérique de Dépôts Céramiques Plasma." These de doctorat, Bordeaux. <https://www.theses.fr/fr/2014BORD0066>.
- Schajer, G. S. 1981. "Application of Finite Element Calculations to Residual Stress Measurements." *Journal of Engineering Materials and Technology* 103 (2): 157–63. <https://doi.org/10.1115/1.3224988>.
- . 1988a. "Measurement of Non-Uniform Residual Stresses Using the Hole-Drilling Method. Part II—Practical Application of the Integral Method." *Journal of Engineering Materials and Technology* 110 (4): 344–49. <https://doi.org/10.1115/1.3226060>.
- . 1988b. "Measurement of Non-Uniform Residual Stresses Using the Hole-Drilling Method. Part I—Stress Calculation Procedures." *Journal of Engineering Materials and Technology* 110 (4): 338–43. <https://doi.org/10.1115/1.3226059>.
- Schajer, G. S., and E. Altus. 1996. "Stress Calculation Error Analysis for Incremental Hole-Drilling Residual Stress Measurements." *Journal of Engineering Materials and Technology* 118 (1): 120–26. <https://doi.org/10.1115/1.2805924>.
- Schajer, G. S., and M. Steinzig. 2005. "Full-Field Calculation of Hole Drilling Residual Stresses from Electronic Speckle Pattern Interferometry Data." *Experimental Mechanics* 45 (6): 526. <https://doi.org/10.1007/BF02427906>.
- Schawlow, A. L., and C. H. Townes. 1958. "Infrared and Optical Masers." *Physical Review* 112 (6): 1940–49. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.1940>.
- Schulze, H. Georg, Rod B. Foist, Kadek Okuda, André Ivanov, and Robin F. B. Turner. 2012. "A Small-Window Moving Average-Based Fully Automated Baseline Estimation Method for Raman Spectra." *Applied Spectroscopy* 66 (7): 757–64. <https://doi.org/10.1366/11-06550>.
- Schütz, H.G., T. Gößmann, D. Stölver, H.P. Buchkremer, and D. Jäger. 1991. "MANUFACTURE AND PROPERTIES OF PLASMA SPRAYED Cr2O3." *Materials and Manufacturing Processes* 6 (4): 649–69. <https://doi.org/10.1080/10426919108934795>.
- Sebastiani, M., G. Bolelli, L. Lusvardi, P. P. Bandyopadhyay, and E. Bemporad. 2012. "High Resolution Residual Stress Measurement on Amorphous and Crystalline Plasma-Sprayed Single-Splats." *Surface and Coatings Technology* 206 (23): 4872–80. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.078>.
- Sebastiani, Marco, Christoph Eberl, Edoardo Bemporad, and George M. Pharr. 2011. "Depth-Resolved Residual Stress Analysis of Thin Coatings by a New FIB–DIC Method." *Materials Science and Engineering: A* 528 (27): 7901–8. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.001>.
- Sergo, V, DM Lipkin, G DePortu, and DR Clarke. 1997. "Edge Stresses in Alumina/Zirconia Laminates." *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 80 (7): 1633–38.
- Sergo, Valter, Orfeo Sbaizero, and David R. Clarke. 1997. "Mechanical and Chemical Consequences of the Residual Stresses in Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings." *Biomaterials* 18 (6): 477–82. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(96\)00147-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(96)00147-0).
- Shull, Peter J. 2002. *Nondestructive Evaluation: Theory, Techniques, and Applications*. Boca Raton: CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203911068>.
- Sicot, O., X. L. Gong, A. Cherouat, and J. Lu. 2004. "Influence of Experimental Parameters on Determination of Residual Stress Using the Incremental Hole-Drilling Method." *Composites Science and Technology* 64 (2): 171–80. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00278-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00278-1).
- SIMON, Guilhem. 2020. *Spectroscopies vibrationnelles: Théorie, aspects pratiques et applications*. Editions des archives contemporaines.
- Simon, Patrick, Claire Douat, Tatiana Gibert, Hervé Rabat, Mahmoud Idir, Sylvain Iséni, Leire Del Campo Gallastegui, et al. 2021. "Mooc Spectroscopie : fondamentaux et applications, partie 1." MOOC presented at the Mooc Spectroscopie : fondamentaux et applications, partie 1, Plateforme FUN MOOC (format dématérialisé), April 5. <https://www.fun-mooc.fr/fr/cours/spectroscopie-fondamentaux-et-applications/> et <https://celene.univ-orleans.fr/enrol/index.php?id=10884> (lien pérenne).
- Sinclair-Adamson, Rebecca, Vladimir Luzin, Andrew Duguid, Krishnan Kannoopatti, and Rebecca Murray. 2020. "Residual Stress Distributions in Cold-Sprayed Copper 3D-Printed Parts."

Bibliographie

- Journal of Thermal Spray Technology* 29 (6): 1525–37. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01040-7>.
- Smekal, Adolf. 1923. “Zur Quantentheorie der Dispersion.” *Naturwissenschaften* 11 (43): 873–75. <https://doi.org/10.1007/BF01576902>.
- Sokolowski, Pawel. 2016. “Properties of Suspension Plasma Sprayed Zirconia Coatings Using Different Plasma Torches.” Phdthesis, Université de Limoges. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01953309>.
- Song, Chen. 2018. “New Preparation of Ceramic Coatings by Low-Pressure Plasma Spray.” Phdthesis, Université Bourgogne Franche-Comté. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01876692>.
- Soohee, R. F. 1962. “A Microwave Magnetic Microscope.” *Journal of Applied Physics* 33 (3): 1276–77. <https://doi.org/10.1063/1.1728690>.
- Standards, European. 2009a. “BS EN 15305:2008 Non-Destructive Testing. Test Method for Residual Stress Analysis by X-Ray Diffraction.” <https://www.en-standard.eu>. 2009. <https://www.en-standard.eu/bs-en-15305-2008-non-destructive-testing-test-method-for-residual-stress-analysis-by-x-ray-diffraction/>.
- . 2009b. “DIN EN 15305.” <https://www.en-standard.eu>. 2009. <https://www.en-standard.eu/din-en-15305-non-destructive-testing-test-method-for-residual-stress-analysis-by-x-ray-diffraction/>.
- Stoney, George Gerald, and Charles Algernon Parsons. 1909. “The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis.” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 82 (553): 172–75. <https://doi.org/10.1098/rspa.1909.0021>.
- Sulewski, P. E., P. A. Fleury, K. B. Lyons, and S-W. Cheong. 1991. “Observation of Chiral Spin Fluctuations in Insulating Planar Cuprates.” *Physical Review Letters* 67 (27): 3864–67. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.3864>.
- Suresh, S., and A. E. Giannakopoulos. 1998. “A New Method for Estimating Residual Stresses by Instrumented Sharp Indentation.” *Acta Materialia* 46 (16): 5755–67. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00226-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00226-2).
- Tabib-Azar, M., P. S. Pathak, G. Ponchak, and S. LeClair. 1999. “Nondestructive Superresolution Imaging of Defects and Nonuniformities in Metals, Semiconductors, Dielectrics, Composites, and Plants Using Evanescent Microwaves.” *Review of Scientific Instruments* 70 (6): 2783–92. <https://doi.org/10.1063/1.1149795>.
- Tabib-Azar, M., D.-P. Su, A. Pohar, S. R. LeClair, and G. Ponchak. 1999. “0.4 Mm Spatial Resolution with 1 GHz ($\lambda=30\text{Cm}$) Evanescent Microwave Probe.” *Review of Scientific Instruments* 70 (3): 1725–29. <https://doi.org/10.1063/1.1149658>.
- Tanaka, M., M. Hasegawa, A. F. Dericioglu, and Y. Kagawa. 2006. “Measurement of Residual Stress in Air Plasma-Sprayed Y₂O₃-ZrO₂ Thermal Barrier Coating System Using Micro-Raman Spectroscopy.” *Materials Science and Engineering: A* 419 (1): 262–68. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.034>.
- Teixeira, V. 2001. “Mechanical Integrity in PVD Coatings Due to the Presence of Residual Stresses.” *Thin Solid Films*, 3rd International Conference on Coatings on Glass (ICCG), 392 (2): 276–81. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01043-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01043-4).
- Teixeira, V, M Andritschky, W Fischer, H. P Buchkremer, and D Stöver. 1999. “Analysis of Residual Stresses in Thermal Barrier Coatings.” *Journal of Materials Processing Technology* 92–93 (August): 209–16. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(99\)00157-0](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(99)00157-0).
- Thomas O’Haver. 2015. “Tom O’Haver.” Retirement project. A Pragmatic* Introduction to Signal Processing with Applications in Scientific Measurement An Illustrated Essay with Free Software and Spreadsheet Templates to Download. February 2015. <https://sites.google.com/site/tomohaver/home>.
- . 2021a. “Toolkit of Functions, Scripts and Spreadsheet Templates.” Retirement project. A Pragmatic* Introduction to Signal Processing with Applications in Scientific Measurement An Illustrated Essay with Free Software and Spreadsheet Templates to Download. 2021. <https://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/functions.html>.
- . 2021b. “Matlab/Octave Peak Fitters.” Retirement project. A Pragmatic* Introduction to Signal Processing with Applications in Scientific Measurement An Illustrated Essay with Free

Bibliographie

- Software and Spreadsheet Templates to Download. September 2021. <https://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/InteractivePeakFitter.htm>.
- Tokita, Masao. 2013. "Chapter 11.2.3 - Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications." In *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*, edited by Shigeyuki Somiya, 1149–77. Oxford: Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5>.
- Tomeno, Izumi, Masashi Yoshida, Kazuto Ikeda, Keishi Tai, Kenshi Takamuku, Naoki Koshizuka, Shoji Tanaka, Kunihiko Oka, and Hiromi Unoki. 1991. "Raman Scattering from Spin Fluctuations." *Physical Review B* 43 (4): 3009–19. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.3009>.
- Tönshoff, Hans Kurt, and J. Plöger. 2002. "The Influence of the Macroscopic Surface Topography on Spatially Resolved Residual Stress Measurements." *Materials Science Forum* 404–407: 317–22. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.404-407.317>.
- Torquato, Salvatore. 2002. *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*. Interdisciplinary Applied Mathematics. New York: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6355-3>.
- Tuschel, David. 2016. "Selecting an Excitation Wavelength for Raman Spectroscopy" 31 (March). Université du Maine. 2022. "Propagation d'une onde électromagnétique." Université Le Mans. 2022. <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/04/oem/pdf/oem9.pdf>.
- Vaidya, A., T. Streibl, L. Li, S. Sampath, O. Kovarik, and R. Greenlaw. 2005. "An Integrated Study of Thermal Spray Process–Structure–Property Correlations: A Case Study for Plasma Sprayed Molybdenum Coatings." *Materials Science and Engineering: A* 403 (1): 191–204. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.056>.
- Valente, T., C. Bartuli, M. Sebastiani, and A. Loreto. 2005. "Implementation and Development of the Incremental Hole Drilling Method for the Measurement of Residual Stress in Thermal Spray Coatings." *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (4): 462–70. <https://doi.org/10.1361/105996305X76432>.
- Vardelle, Armelle, Christian Moreau, and Pierre Fauchais. 2000. "The Dynamics of Deposit Formation in Thermal-Spray Processes." *MRS Bulletin* 25 (7): 32–37. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.121>.
- Vardelle, M., A. Vardelle, K.-I. Li, P. Fauchais, and N. J. Themelis. 1996. "Coating Generation: Vaporization of Particles in Plasma Spraying and Splat Formation." *Pure and Applied Chemistry* 68 (5): 1093–99. <https://doi.org/10.1351/pac199668051093>.
- Vargas-Uscategui, Alejandro, Peter C. King, Mark J. Styles, Michael Saleh, Vladimir Luzin, and Kevin Thorogood. 2020. "Residual Stresses in Cold Spray Additively Manufactured Hollow Titanium Cylinders." *Journal of Thermal Spray Technology* 29 (6): 1508–24. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01028-3>.
- Vautherin, Béatrice. 2014. "Elaboration par projection plasma réactive sous très basse pression de dépôts de matériaux dans le système Aluminium-Titane-Azote." Phdthesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01492933>.
- Vert, Romain. 2011. "Elaboration Par Projection Plasma d'un Revêtement Céramique Sur Un Substrat Métallique Mince et de Faible Rugosité: Usage d'une Sous-Couche d'adhérence Nanostructurée." These de doctorat, Limoges. <http://www.theses.fr/2011LIMO4044>.
- Villert, S., C. Maurice, C. Wyon, and R. Fortunier. 2009. "Accuracy Assessment of Elastic Strain Measurement by EBSD." *Journal of Microscopy* 233 (2): 290–301. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03120.x>.
- Vishay Group Measurement. 2010. "Technical Note TN 503-6." Micro-Measurements. <http://www.vishaypg.com/docs/11053/tn503.pdf>.
- Vitry, Pauline. 2016. "Applications and Development of Acoustic and Microwave Atomic Force Microscopy for High Resolution Tomography Analysis." These de doctorat, Dijon. <https://www.theses.fr/2016DIJOS046>.
- Voigt, Woldemar. 1910. *Lehrbuch Der Kristallphysik:(Mit Ausschluss Der Kristalloptik)*. Vol. 34. BG Teubner.
- Vuoristo, Petri. 2014. "Thermal Spray Coating Processes." *Comprehensive Materials Processing, 1st Edition Volume 4: Coatings and Films*, 229–76.
- Walker, S. 1976. *Spectroscopy Volume 2*. Vol. 2. Materials Science. Springer.

Bibliographie

- Wang, Mingming. 2010. "Contribution à La Conception et La Réalisation de Microscopes Champ Proche En Bandes de Fréquences Microondes et Millimétriques : Application à l'évaluation Non Destructive." These de doctorat, Lille 1. <https://www.theses.fr/2010LIL10025>.
- Weber, W.H., and R. Merlin. 2000. *Raman Scattering in Materials Science*. Springer. Materials Science 42.
- Weng, Wei-Xiang, Zhen-Huan Zheng, and Qiang Li. 2020. "Cracking Evolution of Atmospheric Plasma-Sprayed YSZ Thermal Barrier Coatings Subjected to Isothermal Heat Treatment." *Surface and Coatings Technology* 402 (November): 125924. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125924>.
- Wenzelburger, Martin, Daniel López, and Rainer Gadow. 2006. "Methods and Application of Residual Stress Analysis on Thermally Sprayed Coatings and Layer Composites." *Surface and Coatings Technology*, The 2nd International Meeting on Thermal Spraying, 201 (5): 1995–2001. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.04.040>.
- Weyant, C. M., J. Almer, and K. T. Faber. 2010. "Through-Thickness Determination of Phase Composition and Residual Stresses in Thermal Barrier Coatings Using High-Energy X-Rays." *Acta Materialia* 58 (3): 943–51. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.10.010>.
- Wilkinson, Angus J., and T. Ben. Britton. 2012. "Strains, Planes, and EBSD in Materials Science." *Materials Today* 15 (9): 366–76. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70163-3](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70163-3).
- Wilkinson, Angus J., Graham Meaden, and David J. Dingley. 2006. "High-Resolution Elastic Strain Measurement from Electron Backscatter Diffraction Patterns: New Levels of Sensitivity." *Ultramicroscopy* 106 (4): 307–13. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2005.10.001>.
- Williamson, G. K., and W. H. Hall. 1953. "X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram." [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- WITec. 2021. "Correlative Microscopes || WITec Raman Imaging." <https://www.witec.de/products/correlative-microscopes/>.
- Withers, P. J. 2007. "Residual Stress and Its Role in Failure." *Reports on Progress in Physics* 70 (12): 2211–64. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/70/12/R04>.
- Withers, P. J., and H. K. D. H. Bhadeshia. 2001a. "Residual Stress. Part 1 – Measurement Techniques." *Materials Science and Technology* 17 (4): 355–65. <https://doi.org/10.1179/026708301101509980>.
- . 2001b. "Residual Stress. Part 2 – Nature and Origins." *Materials Science and Technology* 17 (4): 366–75. <https://doi.org/10.1179/026708301101510087>.
- Wu, Z., and J. Lu. 1998. "Residual Stresses by Moire Interferometry and Incremental Hole Drilling." In *11 Th International Conference on Experimental Mechanics*, 1319–24.
- Xu, Yang. 2018. "Normal Impact of Liquid Droplets on Smooth Solid Surfaces." Phdthesis, Université Paris-Est. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02143095>.
- Xu, Zongwei, Zhongdu He, Ying Song, Xiu Fu, Mathias Rommel, Xichun Luo, Alexander Hartmaier, Junjie Zhang, and Fengzhou Fang. 2018. "Topic Review: Application of Raman Spectroscopy Characterization in Micro/Nano-Machining." *Micromachines* 9 (7): 361. <https://doi.org/10.3390/mi9070361>.
- Yang, Jiasheng, Liang Wang, Dachuan Li, Xinghua Zhong, Huayu Zhao, and Shunyan Tao. 2017. "Stress Analysis and Failure Mechanisms of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings." *Journal of Thermal Spray Technology* 26 (5): 890–901. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0544-7>.
- Yang, Lixia, Fan Yang, Ying Long, Yang Zhao, Xiang Xiong, Xiaofeng Zhao, and Ping Xiao. 2014. "Evolution of Residual Stress in Air Plasma Sprayed Yttria Stabilised Zirconia Thermal Barrier Coatings after Isothermal Treatment." *Surface and Coatings Technology* 251 (July): 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.009>.
- Yang, Ya F., and Ma Qian. 2015. "13 - Spark Plasma Sintering and Hot Pressing of Titanium and Titanium Alloys." In *Titanium Powder Metallurgy*, edited by Ma Qian and Francis H. (Sam) Froes, 219–35. Boston: Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00013-7>.
- Yi, Duo. 2016. "Intégration de capteurs à fibre optique par projection thermique pour des applications de contrôle de structures intelligentes." Phdthesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01874258>.

Bibliographie

- Yu, T., Z. X. Shen, J. He, W. X. Sun, S. H. Tang, and J. Y. Lin. 2003. "Phase Control of Chromium Oxide in Selective Microregions by Laser Annealing." *Journal of Applied Physics* 93 (7): 3951–53. <https://doi.org/10.1063/1.1558204>.
- Zhang, Nannan. 2010. "Diagnostics d'un jet plasma d'arc soufflé sous très faible pression." Phdthesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard; Université de Franche-Comté. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00596570>.
- Zhang, Xiancheng, Makoto Watanabe, and Seiji Kuroda. 2013. "Effects of Processing Conditions on the Mechanical Properties and Deformation Behaviors of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Evaluation of Residual Stresses and Mechanical Properties of Thermal Barrier Coatings on the Basis of in Situ Curvature Measurement under a Wide Range of Spray Parameters." *Acta Materialia* 61 (4): 1037–47. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.020>.
- Zhao, Yongli. 2018. "Etude de La Microstructure et Des Performances Des Revêtements Céramiques YSZ Finement Structurés Obtenus Par Projection Plasma de Suspension." These de doctorat, Bourgogne Franche-Comté. <https://www.theses.fr/2018UBFCA022>.
- Zhong, Zhaoqi, Xiaolong Chen, Xing Quan, Huiting Huan, Fushun Nian, Shengli Liang, and Yanhong Yang. 2020. "Developments and Recent Progresses in Microwave Impedance Microscope." *Frontiers in Physics* 8. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphy.2020.593076>.
- Zhu, J. G., H. M. Xie, Y. J. Li, Z. X. Hu, Q. Luo, and C. Z. Gu. 2014. "Interfacial Residual Stress Analysis of Thermal Spray Coatings by Miniature Ring-Core Cutting Combined with DIC Method." *Experimental Mechanics* 54 (2): 127–36. <https://doi.org/10.1007/s11340-012-9640-2>.
- Zhu, Jianguo, Huimin Xie, Zhenxing Hu, Pengwan Chen, and Qingming Zhang. 2012. "Cross-Sectional Residual Stresses in Thermal Spray Coatings Measured by Moiré Interferometry and Nanoindentation Technique." *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (5): 810–17. <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9732-7>.
- Zhu, Lin. 2011. "Etude de la projection plasma sous très faible pression - torches et procédé de dépôt." Phdthesis, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00703247>.
- Zhukovskii, Rodion. 2020. "Vers un modèle numérique fiable du fonctionnement d'une torche de projection plasma à courant continu." Phdthesis, Université de Limoges. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03114779>.
- Zoughi, R. 2000. *Microwave Non-Destructive Testing and Evaluation Principles*. Non-Destructive Evaluation Series. Springer Netherlands. <https://www.springer.com/gp/book/9780412625008>.
- Zuccarello, B. 1999. "Optimal Calculation Steps for the Evaluation of Residual Stress by the Incremental Hole-Drilling Method." <https://doi.org/10.1007/BF02331114>.
- Zuo, Jian, Cunyi Xu, Bihui Hou, Changsui Wang, Yi Xie, and Yitai Qian. 1996. "Raman Spectra of NanophaseCr₂O₃." *Journal of Raman Spectroscopy* 27 (12): 921–23. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199612\)27:12<921::AID-JRS57>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199612)27:12<921::AID-JRS57>3.0.CO;2-L).
- Zyga, Lisa. 2017. "Scientists Solve 400-Year-Old Mystery of Prince Rupert's Drops." Scientific news. Phys.Org. May 9, 2017. <https://phys.org/news/2017-05-scientists-year-old-mystery-prince-rupert.html>.



Titre : Nouvelles méthodes de détermination des contraintes résiduelles locales

Mots clés : contraintes résiduelles, spectrométrie Raman, microscopie micro-ondes de champ proche, projection plasma atmosphérique

Résumé : Lors de leur réalisation, les revêtements projetés sont soumis à une multitude de phénomènes de différentes origines mêlant diverses échelles de temps et d'espace. Il en résulte des champs de contraintes relativement difficiles à appréhender, et donc des comportements en service difficiles à prévoir. Ces travaux de thèse visent donc la caractérisation de champs de contraintes par des méthodes récentes de hautes résolutions spatiales : un spectromètre Raman et un Microscope Micro-ondes de champ proche. La dernière technique est en cours de développement. Les surfaces investiguées sont respectivement de 1 μm et de 0.020 μm . Les deux techniques reposent sur l'interaction de la matière avec une onde électromagnétique et sont non-destructives.

Une étude préliminaire est dédiée à l'étude de la réponse micro-ondes du Cr_2O_3 trigonal puisque la technique de microscopie est utilisée pour la première fois sur une céramique. Les mesures d'amplitude et de phase sont discutées vis-à-vis de la dispersion sur la mesure et de la profondeur d'investigation.

L'étude des revêtements projetés concernent des dépôts de Cr_2O_3 trigonal sur substrat en acier. Les cartographies réalisées par microscopie micro-ondes révèlent des motifs qui se répètent sur certaines fréquences, voire des gradients uni-axiaux toujours dans la même direction. Les cartographies Raman ne reprennent aucun des motifs observés par la microscopie micro-ondes. Les résultats micro-ondes sont également comparés à ceux du perçage incrémental et à ceux précédemment obtenus sur les échantillons frittés : la sensibilité des réponses obtenues entre 4.5 et 10.5 GHz sont remises en question. Les cartographies Raman révèlent un arrangement aléatoire entre contraintes de traction et compression dont la valeur moyenne est en compression (-180 MPa), et dont la dispersion autour de la moyenne est similaire entre les échantillons. Ces résultats sont en accord avec la littérature, d'autant plus que nos revêtements sont particulièrement durs. Les résultats du perçage incrémental rendent compte d'un revêtement majoritairement en compression, tandis que la DRX met en évidence un état de traction à la surface (plus de 100 MPa). Les résultats sont discutés vis-à-vis des incertitudes, de la profondeur d'investigation et des principes physique de mesure.

Concernant les résultats plus tôt remis en question de la microscopie micro-ondes, un travail de méthodologie et de théorie a été entrepris afin de requestionner notre méthode de mesure. Il s'avère que l'ordre magnétique du matériau porté par les ions Cr^{3+} est très susceptible d'influencer la réponse micro-ondes.

Title: New methods for the determination of local residual stress

Keywords: residual stress, Raman spectrometry, near-field microwave microscopy, atmospheric plasma spray

Abstract: Splat solidification in thermal sprayed coatings relies on phenomena of various origins, time constants, and dimensional scales which altogether lead to complex residual stress states. As a result, in-service performance may be under or overestimated. Hence, this work aims at characterizing residual stress fields using high resolution instruments: a Raman spectrometer and a tailor-made Near-Field Scanning Microwave Microscope (NFSMM). Investigation areas are of $1\ \mu\text{m}$ and $0.020\ \mu\text{m}$ respectively, both techniques are non-destructive and rely on electromagnetic interaction with matter.

A preliminary study was conducted on sintered trigonal Cr_2O_3 with NFSMM as the technique is used for the first time on a ceramic material. Electromagnetic response was analyzed regarding both signal and phase outcomes, as well as discussed in terms of depth of investigation and dispersion.

Results obtained from plasma sprayed trigonal Cr_2O_3 on steel substrate are then presented. NFSMM mapping reveal some uniaxial gradients or/and patterns between frequencies, none of which are observed on Raman spectroscopy mapping. Through thickness results are discussed in comparison with Incremental Hole Drilling (IHD) investigation and results from the preliminary study: response from 4.5 to 10.5 GHz in terms of stress measurement is questioned. Mapping from Raman spectrometry exhibits randomly arranged stress levels which are relatively well balanced around a compressive stress state (- 180 MPa) and which dispersion is similar between coatings. This is consistent with literature and the fact that coatings exhibit high hardness values. IHD results mostly indicate compressive stress levels within the coatings whereas XRD reveals tensile stress (superior to 100 MPa). All results are discussed in terms of uncertainty, depth of investigation, and physical principle of measurement.

Regarding unexpected results from NFSMM further methodological and theoretical work was engaged questioning our analysis technique and revealing magnetic organization carried by Cr^{3+} ions is very likely to influence electromagnetic response at microwave frequencies.