Diffusion centrale anormale sur des zones de Guinier-Preston dans l'alliage aluminium-zinc

P. Goudeau, A. Naudon, A. Fontaine, C.E. Williams

► To cite this version:

P. Goudeau, A. Naudon, A. Fontaine, C.E. Williams. Diffusion centrale anormale sur des zones de Guinier-Preston dans l'alliage aluminium-zinc. *Journal de Physique Lettres*, 1985, 46 (6), pp.255-259. 10.1051/jphyslet:01985004606025500 . jpa-00232508

HAL Id: jpa-00232508

<https://hal.science/jpa-00232508>

Submitted on 1 Jan 1985

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.

Classification

Physics Abstracts

07.85 — 81.70

Diffusion centrale anormale sur des zones de Guinier-Preston dans l'alliage aluminium-zinc

P. Goudeau (*), A. Naudon (*), A. Fontaine (**) et C. E. Williams (+)

L.U.R.E., Bâtiment 209C, 91405 Orsay Cedex, France

(Reçu le 28 novembre 1984, accepté le 22 janvier 1985)

Résumé. — On utilise l'effet anormal qui se produit au voisinage du seuil du zinc pour suivre la variation de la diffusion aux petits angles donnée par des zones de Guinier-Preston riches en zinc. Des mesures quantitatives effectuées avec le rayonnement synchrotron donnent la variation de f' avec une bonne précision et montrent ainsi la faisabilité de la méthode pour l'étude de systèmes métallurgiques complexes.

Abstract. — The anomalous dispersion effects, which arise when the energy of the incident X-ray beam is close to the absorption edge of zinc, are used to monitor the variation of the small-angle scattering of Zn-rich G.P. zones. Quantitative measurements with a synchrotron radiation source give the f' variation with a good accuracy and show the feasibility of the method for studying more complex metallurgical systems.

1. Introduction.

Quand l'énergie des photons X est suffisamment éloignée du seuil d'absorption des éléments constituant l'échantillon, il est communément admis que le facteur de diffusion atomique aux petits angles est indépendant de l'énergie incidente et varie linéairement avec le numéro atomique Z . En revanche, si l'énergie E des photons (ou leur longueur d'onde λ) est proche d'une discontinuité d'absorption de l'élément considéré, la diffusion devient résonnante et le facteur de diffusion atomique prend la forme suivante :

$$f(q, E) = f_0(q) + f'(q, E) + if''(q, E)$$

avec

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad \text{et} \quad q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}.$$

(*) Laboratoire de Métallurgie Physique, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France.

(**) Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 510, 91405 Orsay Cedex, France.

(+) Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Collège de France, rue Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France.

La résonance (aussi appelée diffusion anormale) est décrite par les termes f' et f'' proportionnels aux modifications des parties réelle et imaginaire de l'indice lorsque l'énergie du photon incident est proche du seuil d'absorption. Les mesures du coefficient massique d'absorption déterminent f'' puisque l'on a [1] :

$$f'' = \frac{mc}{4\pi e^2} \frac{E}{\hbar} \mu(E)$$

f' peut se déduire par calcul en utilisant la relation de Kramers-Kronig [2] :

$$f'(\omega_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega f''(\omega_0)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega.$$

On constate que f' devient appréciable près du seuil d'absorption et entraîne une variation de 25 à 30 % du facteur de diffusion $f(q, E)$. Cet effet n'est devenu vraiment utilisable qu'avec l'essor du rayonnement synchrotron, source intense de rayons X, délivrant un faisceau polychromatique. Sélectionné par un monochromateur à deux cristaux parallèles, un faisceau de photons X de bande passante étroite (1 eV) peut sonder spécifiquement l'élément de l'alliage dont l'énergie du seuil d'absorption est proche de celle des photons incidents. L'intensité diffusée change alors fortement à cause des variations rapides du facteur de diffusion anormale dans une gamme d'énergie relativement étroite autour du seuil d'absorption. On observe alors, au niveau de la diffusion centrale d'un alliage, la variation des « contrastes » des intensités diffusées. L'exemple des zones de Guinier-Preston dans les alliages Al-Zn sert ici à tester la faisabilité de la méthode sur un système simple, bien connu pour son anneau de diffusion centrale.

2. Principe.

Les zones G.P. apparaissent après la trempe à l'intérieur de la lacune de miscibilité métastable de l'alliage Al-Zn homogénéisé à température élevée. La solution solide sursaturée se décompose rapidement en un système à deux phases : les zones G.P. riches en zinc et la matrice appauvrie. On peut obtenir des zones G.P. petites et sphériques par une trempe à l'eau et un vieillissement à la température ordinaire appropriés. L'approximation exponentielle de l'intensité diffusée aux petits angles donne leur rayon de giration [3]. En outre, l'intensité $i(q)$ intégrée autour de l'origine angulaire s'exprime en fonction des concentrations C_1 et C_2 respectivement dans les zones riches en zinc et dans la matrice appauvrie selon l'expression [4] :

$$Q_0 = 4\pi \int_0^\infty q^2 i(q) dq = (C_1 - C_A)(C_A - C_2) \frac{k}{V_A} (f_A - f_B)^2$$

C_A étant la concentration initiale de l'alliage, V_A son volume atomique moyen et k , le coefficient d'effet de taille.

Le pouvoir diffusant $i(q)$ est celui des zones G.P. seules qui s'obtient en soustrayant les diffusions parasites de la diffusion expérimentale. Outre la diffusion thermique et la diffusion Compton, deux diffusions supplémentaires de Laue dans les zones riches et dans la matrice appauvrie sont à considérer [5]. Q_0 dépend donc directement de $(f_A - f_B)^2$. L'intensité du maximum de l'anneau de diffusion centrale, proportionnelle au produit du facteur de forme des zones $\phi(q)$ par l'effet d'interférence entre elles $[1 - \phi(q)]$ a la même dépendance [6] :

$$I(q_M) \propto \phi^2(q) (f_A - f_B)^2 [1 - \phi(q)].$$

Loin du seuil d'absorption, où la correction de l'effet anormal est négligeable, $(f_A - f_B)^2 = (30 - 13)^2 = 289$. Pour la radiation $K\alpha_1$ du cuivre égale à 8 047 eV couramment utilisée, qui est

éloignée du seuil K du zinc ($E = 9\,660$ eV), de légères corrections de dispersion sont nécessaires : $f' = -1,61$ pour Zn et $f' = +0,20$ pour Al et l'on a $|f_A - f_B|^2 = 230,75$ (la contribution de f'' apparaissant dans le carré du module est négligeable). En approchant du seuil du zinc par énergies inférieures (μ faible, donc f'' faible), une valeur typique $f'_{Zn} = -7$ réduit $(f_A - f_B)^2$ à 100. Il en résulte un effondrement de l'intensité de la diffusion centrale de plus de 100 % comparée à celle mesurée pour $\text{CuK}\alpha_1$.

3. Expérience.

Le montage utilisé est installé sur la ligne D22 de LURE-DCI [7] et sera détaillé dans un prochain article [8]. L'élément primordial est le monochromateur à deux cristaux de silicium (311) qui permet la sélection d'une bande d'énergie très étroite (1 eV) et la réduction du taux d'harmoniques à une valeur négligeable. Afin d'éviter toute diffusion parasite, le trajet du faisceau des rayons X est totalement dans un vide primaire. Une enceinte originale contenant le porte-échantillon, les fentes antidiffusantes et le puits escamotable, a été spécialement construite pour cette expérience. Le détecteur à localisation est un compteur proportionnel à résolution spatiale de 150 μ et énergétique de 20 % qui, monté sur un bras de rotation associé à l'enceinte et centré sur l'échantillon, peut être placé en position de diffusion centrale ou en position de diffraction.

La normalisation des résultats impose de prendre en compte les facteurs suivants :

- 1) l'absorption de l'échantillon ;
- 2) la décroissance de l'intensité du rayonnement synchrotron ;
- 3) la variation d'efficacité du détecteur avec la longueur d'onde utilisée ;
- 4) le temps mort du détecteur.

La mesure de l'absorption de l'échantillon avec une précision de l'ordre du % est difficile à obtenir. Nous avons utilisé l'anneau de diffraction d'un carbone amorphe pour générer à moyen angle un flux raisonnable (qq. 1 000 eps/s) de photons d'énergie égale à celle du fondamental. L'intensité de cet anneau de diffraction, intégrée sur tout le détecteur, avec et sans l'échantillon à mesurer, fournit une valeur très précise de l'absorption.

La décroissance du flux émis par l'anneau de rayonnement synchrotron est suivie par une chambre à ionisation de faible longueur, incluse dans le trajet du faisceau et remplie d'un mélange He-10 % Ne. Elle fournit une bonne mesure, peu sensible au taux d'harmoniques.

Afin de vérifier la fiabilité de nos mesures, des expériences simultanées ont été faites sur l'alliage Al-Ag qui, par un traitement thermique approprié, donne des zones G.P. dont les intensités sont analogues à celles obtenues sur l'alliage Al-Zn [9]. Dans ce cas aucun effet de diffusion anormale ne se produit pour des photons d'énergie proche du seuil du zinc (9 660 eV) et donc très éloignés des seuils de l'argent (seuil K = 25 517 eV, seuil $L_1 = 3\,810$ eV).

4. Résultats.

L'alliage Al-4,4 % at Zn d'épaisseur 80 μm , recuit à 400 °C et trempé depuis 190 °C dans l'eau à 20 °C et l'alliage Al-1,1 % at Ag trempé de 550 °C dans l'eau à 20 °C ont été vieillies un mois à température ordinaire.

La figure 1 montre les courbes de diffusion centrale relatives à l'alliage Al-4,4 % at Zn pour les 7 énergies utilisées, depuis $E = 8\,049$ eV jusqu'à $E = 9\,655$ eV, soit à 5 eV du seuil d'absorption du zinc. Ces courbes représentent la diffusion des zones G.P. seules, après correction des données expérimentales de toutes les diffusions parasites et supplémentaires, c'est-à-dire que l'on prend $I(q) = 0$ pour q supérieur à une valeur limite q_M . Il nous faut signaler dans les diffusions supplémentaires une diffusion Raman d'origine inélastique, analogue à une fluorescence, qui apparaît en approchant du seuil K par énergies inférieures et qui est d'autant plus importante qu'on est proche de celui-ci.

Fig. 1. — Diffusion centrale des zones G.P. dans Al-4,4 % at Zn et Al-1,1 % at Ag mesurées aux différentes énergies indiquées.

[Small-angle scattering curves of G.P. zones in Al-4.4 at % Zn and Al-1.1 at % Ag obtained with different photon energies.]

Cette figure inclut également la diffusion centrale des zones G.P. de l'alliage Al-1,1 % at Ag ; elle donne des courbes indiscernables pour les 7 énergies utilisées. Ceci est la preuve essentielle que la procédure de normalisation des résultats n'introduit aucune anomalie. Ainsi, la variation de diffusion centrale observée sur les zones G.P. riches en zinc de l'alliage Al-Zn est bien un pur effet de diffusion anormale.

Les courbes de la figure 1 donnent deux ensembles de valeurs : $I(q_M)$ l'intensité du maximum et Q_0 l'intensité intégrée jusqu'à $q_M = 0,95 \text{ \AA}^{-1}$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I. — Alliage Al-4,4 % at Zn. Variations de la diffusion centrale avec l'énergie des photons incidents. Calcul du facteur f' de diffusion anormale. (L'énergie du seuil K du zinc est 9 660 eV.)

[Al-4.4 at % Zn alloy. Variations of the small-angle scattering with the incident X-ray energy. Calculated f' anomalous factor. (The K-edge energy of zinc is 9 660 eV).]

$E(\text{eV})$	$I(q_M)$ $\times 10^{24} \text{ el/cm}^3$	Q_0 $\times 10^{45} \text{ el/cm}^3$	$R = \frac{I(q_M)}{Q_0}$ $\times 10^{-21}$	$f'(I(q_M))$	$f'(Q_0)$	f'_{Hoyt}
8 049	11,36	13,40	0,85	— 1,61	— 1,61	—
9 370	9,40	11,10	0,85	— 3,04	— 2,99	— 3,10
9 565	7,98	9,52	0,84	— 4,12	— 4,05	— 4,30
9 610	7,18	8,48	0,85	— 4,78	— 4,77	— 4,93
9 630	6,45	7,58	0,85	— 5,48	— 5,42	— 5,48
9 645	5,58	6,59	0,85	— 6,20	— 6,20	— 6,20
9 655	4,35	5,16	0,84	— 7,38	— 7,43	— 7,38

Le rapport $\frac{I(q_M)}{Q_0}$ ne dépendant pas de la longueur d'onde utilisée rend compte de la fiabilité de nos mesures.

De ces valeurs expérimentales il est possible de déterminer f' puisque la contribution de f'' est négligeable dans le carré du module. On peut en effet écrire pour des mesures à deux énergies E et E_0

$$(f_A - f_B)_E^2 = (f_A - f_B)_{E_0}^2 \frac{I(q_M)_E}{I(q_M)_{E_0}} = (f_A - f_B)^2 \frac{Q_0(E)}{Q_0(E_0)}.$$

Le tableau I montre aussi que les calculs de f' par J. Hoyt *et al.* [10], utilisant la relation de Kramers-Kronig [2] après des mesures de l'absorption au voisinage du seuil du zinc, sont en très bon accord avec nos mesures obtenues en diffusion centrale.

5. Conclusion.

Nous venons de montrer que l'effet anomal se mesure avec précision sur la diffusion centrale dans l'alliage métallique simple Al-Zn contenant des petites zones G.P. riches en zinc.

La faisabilité ayant été montrée sur un alliage binaire, il est évident que le domaine d'application de cette technique s'étendra aux alliages à plusieurs composants. L'approche des seuils d'absorption permettra d'identifier ceux des éléments qui sont responsables de la diffusion centrale observée, et, par voie de conséquence, ceux qui ne participent pas à la formation d'agrégats, zones G.P. ou précipités.

De même, pour des amas anisotropes qui ont des traînées de diffusion, une information sur une éventuelle différence de concentration entre le cœur et l'interface pourrait être mise en évidence par une réponse anormale différente entre la partie centrale et l'aile de la courbe de diffusion.

Enfin il y a un intérêt évident pour les alliages métalliques amorphes pour lesquels on n'a que très peu d'informations sur la nature de la diffusion centrale [11].

Cette sonde à moyenne échelle qu'est la diffusion centrale anormale des rayons X s'apparente à la substitution isotopique utilisée en diffusion des neutrons. Elle a l'avantage de n'utiliser qu'un seul échantillon contrairement à la méthode neutronique qui nécessite plusieurs échantillons chargés en isotope à différentes concentrations pour lesquels la reproductibilité des trempes est un problème majeur.

Remerciements.

Nous remercions les personnels du laboratoire de l'accélérateur linéaire pour leur assistance dans le fonctionnement de l'anneau DCI.

Bibliographie

- [1] JAMES, R. W., *The optical principle of the diffraction of X-rays* (Bell and sons Ltd., London) 1965.
- [2] KRONIG, R. et KRAMERS, H. A., *Z. Phys.* **48** (1928) 174.
- [3] GUINIER, A., *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Dunod) 1964.
- [4] GEROLD, V., *Phys. Status Solidi* **1** (1967) 37.
- [5] NAUDON, A. et CAISSO, J., *Scr. Metall.* **6** (1972) 59.
- [6] GUINIER, A., *Small-Angle Scattering of X-rays* (John Wiley and Sons, New York) 1955.
- [7] Laboratoire utilisant le Rayonnement Electromagnétique du Dispositif de Collisions dans l'Igloo.
- [8] GOUDEAU, P., NAUDON, A., FONTAINE, A. et WILLIAMS, C. à paraître.
- [9] NAUDON, A. et CAISSO, J., *J. Appl. Cryst.* **7** (1974) 25.
- [10] HOYT, J., S.S.R.L. report (1983).
- [11] CHIEUX, P., *Les amorphes métalliques*, Ecole d'Aussois (Les Editions de Physique) 1983.