La méthode de Laue refocalisée à haute énergie : une technique d'étude en volume des monocristaux

P. Bastie, B. Hamelin

► To cite this version:

P. Bastie, B. Hamelin. La méthode de Laue refocalisée à haute énergie : une technique d'étude en volume des monocristaux. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C4), pp.C4-13-C4-21. 10.1051/jp4:1996402 . jpa-00254285

HAL Id: jpa-00254285

<https://hal.science/jpa-00254285>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

La méthode de Laue refocalisée à haute énergie : une technique d'étude en volume des monocristaux

P. Bastie et B. Hamelin*

Laboratoire de Spectrométrie Physique, URA 08 du CNRS, Université Joseph Fourier - Grenoble I, BP. 87, 38402 Saint-Martin-d'Hères cedex, France

** Institut Laue Langevin, BP. 156, 38042 Grenoble cedex 9, France*

Résumé: En utilisant les générateurs de rayons X haute tension (typiquement 400 kV) et les détecteurs bidimensionnels de la radiographie industrielle, une variante de la méthode de Laue a été transposée pour les hautes énergies. Il est ainsi possible de construire un diffractomètre de laboratoire permettant l'étude en volume de monocristaux de plusieurs centimètres d'épaisseur, quasiment en temps réel. Les premiers résultats obtenus montrent la sensibilité de la méthode et présentent quelques unes des utilisations possibles de cette technique. Celle-ci ouvre des perspectives prometteuses tant du point de vue fondamental, comme par exemple pour l'étude des transitions de phase, que du point de vue de la caractérisation et peut être même du contrôle non destructif.

Abstract: Using high voltage X-ray generators (typically 400 kV) and two dimensional detectors from the industrial radiography, a variant of the Laue method has been transposed for high energy radiations. By this way, a laboratory diffractometer has been built which allows us to study bulk properties of large single crystals with thickness of several centimeters, practically in real time. The first results prove the feasibility and the sensitivity of the method, show possible uses of this technique and open interesting opportunities for basic research such as phase transition studies, for large single crystal bulk characterisation and also non destructive testing.

1. INTRODUCTION

Dans la plupart des cas, surtout pour les matériaux lourds, les rayons X ne fournissent que des informations sur les régions proches de la surface. Or l'utilisation de plus en plus fréquente de matériaux monocristallins, tant pour la recherche que pour des applications industrielles [1], nécessite de développer des techniques de caractérisation en volume, en particulier pour déterminer leur mosaïcité et s'assurer de l'absence de défauts structuraux.

C'est dans ce but qu'une technique de diffractométrie γ utilisant le rayonnement monochromatique de sources radioactives a été développée dans les années 1970 [2]. Elle présente l'avantage de n'être sensible qu'à la mosaïcité du cristal et de permettre l'étude en volume d'échantillons de plusieurs centimètres d'épaisseur avec une résolution d'une dizaine de secondes d'arc [3, 4]. Malheureusement, outre les difficultés engendrées par l'utilisation de sources radioactives de forte activité et de période radioactive relativement courte, son usage est limité par des temps de mesures longs en raison de la faible dimension de la zone de l'échantillon analysée à chaque fois (typiquement quelques mm^2) et du faible flux des sources. Le développement de lignes à haute énergie sur le rayonnement synchrotron permet en partie de surmonter ces difficultés, mais l'appareillage est lié à la présence de ces grands instruments et ne peut être implanté dans une usine ou un laboratoire. C'est pour pallier à ces inconvénients qu'il nous a paru intéressant de développer une technique de laboratoire pour caractériser en volume des monocristaux épais ou très absorbants.

Notre but est de proposer une méthode utilisant les propriétés des générateurs de rayons X haute tension, typiquement 400 kV, (développés pour la radiographie industrielle) en

association avec des détecteurs rayons X bidimensionnels de haute résolution et sensibilité. De tels générateurs sont disponibles dans le commerce et possèdent les particularités suivantes:

- une émission de rayons X de haute énergie (100-400 keV)
- un large spectre en énergie (rayonnement de freinage)
- un faisceau divergent
- un foyer relativement ponctuel (de l'ordre ou inférieur à quelques mm²)

Ce type de générateurs a déjà été utilisé pour des expériences de diffraction [5], mais les méthodes utilisées (double cristal et analyse en dispersion d'énergie) ne mettaient pas à profit leurs caractéristiques particulières. C'est ce qui nous a conduit à développer un diffractomètre basé sur un autre principe.

2. MÉTHODE PROPOSÉE

2.1 Principe

Ce diffractomètre met en oeuvre une variante de la méthode de Laue qui avait été décrite par Guinier et Tennevin [6]. Celle-ci utilise une propriété de focalisation déjà signalée par Bragg en 1912 [7] dont le principe est schématisé sur la figure 1.

Figure 1: Représentation schématique de la propriété de focalisation utilisée
Schematic diagram of the used focusing property

L'échantillon cristallin est illuminé par un faisceau de rayons X divergent, ayant un spectre blanc et issu d'un foyer ponctuel. Il n'est pas nécessaire que ce faisceau soit collimaté et il peut couvrir plusieurs cm² d'échantillon. Il correspond, en première approximation, au rayonnement haute énergie, du au "bremsstrahlung", des générateurs de la radiographie et se situe typiquement entre 100 et 400 keV. Son énergie maximale peut être ajustée par la valeur de la haute tension. Quand une famille de plans réticulaires trouve dans le spectre des longueurs d'onde satisfaisant la condition de Bragg, il y a diffraction et les faisceaux diffractés en différents points du cristal et provenant de cette même famille de plans réticulaires sont focalisés en une tache symétrique du foyer par rapport à la normale aux plans diffractants. Cette focalisation ne se produit que dans une direction et on obtient, en réalité, une ligne perpendiculaire au plan de la figure 1. Compte tenu de l'étendue spectrale importante et de la taille du faisceau, en général, plusieurs réflexions issues de diverses familles de plans

réticulaires sont excitées simultanément. Cependant l'énergie élevée des photons utilisés fait que les angles de Bragg sont toujours faibles; ainsi les différentes taches sont localisées au voisinage du faisceau transmis et sont contenues pratiquement dans un plan normal au faisceau direct. Un détecteur bidimensionnel placé à cet endroit précis permet d'observer ces lignes de diffraction particulières, comme le schématise la figure 2.

Figure 2: Représentation schématique des lignes observées dans le "plan" de focalisation
Schematic diagram of the lines observed in the "focal plane"

Ces lignes possèdent deux propriétés physiques particulièrement intéressantes:

- Pour un cristal parfait et infiniment mince, la finesse de ces lignes est égale à la taille du foyer du générateur. Elles s'élargissent en fonction de l'épaisseur du cristal. Cependant, cette dernière contribution est en général faible devant celle de la taille du foyer, car les angles de Bragg sont petits.
- Les coordonnées de ces lignes dans le plan de focalisation ne dépendent que de l'orientation angulaire des plans diffractants. Si le détecteur permet de les localiser avec une bonne précision, on obtient une mesure très précise de l'orientation des plans réticulaires et ceci d'autant plus que les distances générateur-échantillon-détecteur sont grandes (plusieurs mètres). Il en résulte que dans le cas d'un cristal imparfait, l'élargissement des lignes est directement relié à la mosaïcité de l'échantillon et qu'une mesure de celle-ci avec une résolution d'une dizaine de secondes d'arc est envisageable. De même, la mise en évidence et la caractérisation de grains parasites faiblement désorientés sont aisées avec cette méthode. L'observation de l'ensemble des lignes de diffraction focalisées donne ainsi une cartographie extrêmement précise des orientations cristallines mettant en évidence des défauts d'orientation ou de structure.

2.2 Montage expérimental

Pour tester la faisabilité d'une telle méthode nous avons utilisé un générateur Philips MCN 421 qui permet de travailler avec des tensions comprises entre 20 et 420 kV et des courants jusqu'à 10 mA. Deux tailles de foyer sont disponibles (4,5*4,5 mm²) et (1,5*1,5 mm²). Les expériences, présentées ci-dessous, ont été réalisées avec ce dernier foyer sous une tension de 400 kV et un courant de 3 mA.

Le deuxième élément important de ce montage est le détecteur. Nous avons emprunté un dispositif développé à l'ESRF [8] qui associe un tube intensificateur d'images rayon X de diamètre 30 cm (Thomson 9432HX) et une camera CCD refroidie à faible bruit (Photometric AT200, CCD Textronic 1024*1024 pixels). Avec ce dispositif, on peut travailler soit quasiment en temps réel, soit en intégration pendant des temps aussi longs qu'une heure. Dans notre cas, les temps d'acquisition étaient d'une seconde pour les réglages et d'une à trois minutes pour les mesures. On dispose ainsi d'informations digitalisées qui peuvent directement être analysées par les logiciels de traitement d'images.

Compte tenu des contraintes de l'installation, la disposition suivante a été choisie:

- distance source - échantillon: 3,5 mètres
- distance échantillon - détecteur: 3,5 mètres
- diamètre du faisceau sur l'échantillon: 16 mm

Le cristal était placé sur un goniomètre afin de pouvoir l'orienter aisément et avec précision. Un bloc de plomb d'épaisseur 10 cm arrêtait le faisceau transmis à travers l'échantillon afin d'éviter l'éblouissement du détecteur.

2.3 Test de faisabilité et de sensibilité

Dans un premier temps, il a fallu s'assurer que l'appareillage, en particulier le détecteur, était suffisamment performant à ces énergies pour permettre la réalisation de ce genre de mesures dans des conditions raisonnables. Pour cela nous avons étudié des cristaux de silicium parfaits ou presque parfaits de différentes épaisseurs. Les résultats présentés sur la figure 3 ont été obtenus en 2 minutes sur un cristal élaboré par méthode Czochralski de diamètre un pouce. Pour l'orientation choisie, le détecteur enregistre cinq réflexions, trois fortes et deux faibles, que nous avons indexées (fig. 3a). Pour ce cristal, on obtient, conformément à la théorie, des lignes fines bien caractérisées pour les différentes réflexions, ce qui montre expérimentalement que les contributions des distorsions géométriques du dispositif et de l'épaisseur de l'échantillon sont faibles pour ces petites valeurs des angles de Bragg. L'examen à haute résolution de deux de ces réflexions (fig. 3b) et l'analyse du profil d'intensité le long de la ligne Δ , confirment ce résultat mais révèlent aussi de très petites imperfections du cristal: une liée à l'écroutissage induit par la découpe de l'échantillon, l'autre à des défauts de croissance qui modifient localement les intensités diffractées (extinction). Ces observations ont été vérifiées par diffraction γ classique en faisceau monochromatique.

Figure 3: (a) Taches de diffraction obtenues avec un cristal de silicium presque parfait;
 (b) Image haute définition des réflexions (400) et (311)
 (a) Diffraction spots obtained with a nearly perfect silicon crystal;
 (b) High resolution picture of the (400) and (311) reflections

Ces tests sur le silicium montrent donc que les appareillages actuellement commercialisés sont suffisamment performants pour réaliser un diffractomètre basé sur cette méthode, que les temps d'acquisition sont suffisamment courts pour travailler quasiment en temps réel et que la sensibilité de l'instrument est élevée puisque même de faibles imperfections sont révélées. Examinons maintenant quelques possibilités d'utilisation d'un tel appareillage pour la caractérisation de cristaux imparfaits et l'étude de transformations structurales.

3. EXEMPLES D'APPLICATIONS

3.1 Méthode d'études

Afin de décrire la méthode pour étudier les monocristaux, nous avons schématisé, sur la figure 4, les modifications des taches de diffraction introduites par l'existence d'un grain parasite.

Figure 4 : Méthode de mise en évidence et de mesure des désorientations d'un grain parasite
Method for the detection and the misorientation measurements of a parasitic grain

Dans le cas représenté, on voit qu'une désorientation autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ produit un dédoublement de la réflexion focalisée vers le bas alors qu'une autour de l'axe $\langle 010 \rangle$ dédouble la tache latérale. Quant à la désorientation autour de l'axe $\langle 001 \rangle$, elle induit une rotation de la tache autour de cet axe. La position des taches associées au grain parasite permet donc de mesurer la valeur de la désorientation autour de chacune des directions principales en une seule expérience. Cependant il faut noter qu'autour de l'axe $\langle 001 \rangle$ la précision est limitée par la mesure de l'angle sur le détecteur et ne dépend pas de la géométrie du dispositif; on ne peut pas l'améliorer en changeant les distances source-échantillon-détecteur. Par contre pour les deux autres directions la résolution peut être augmentée et pour des distances de 5 mètres chacune, on atteint une précision meilleure que la dizaine de secondes d'arc. Si au lieu d'un cristal avec un grain parasite, on examine un cristal mosaïque, on retrouve le même type d'effets sur chaque bloc mosaïque et on observe un élargissement des lignes diffractées qui permet de quantifier la mosaïcité dans les différentes directions. On dispose donc d'un moyen de caractérisation de la perfection cristalline des monocristaux qui fournit des informations en volume, même pour des échantillons de plusieurs centimètres d'épaisseur et qui permet d'analyser en une seule fois des

sections de plus de 2 cm^2 de surface, sans travail de préparation des surfaces et en des temps typiquement de quelques minutes.

3.2 Cristal maclé: $\text{Nd}_x \text{La}_{1-x} \text{P}_5 \text{O}_{14}$ ($x=0,75$)

C'est un cristal qui présente une transition ferroélastique vers 120°C caractérisée par un changement de symétrie d'orthorhombique à monoclinique du à un cisaillement u_{xz} de la maille élémentaire [9]. Comme ce cisaillement peut se produire dans un sens ou dans l'autre, il apparaît en général une structure en domaines qui correspondent à des macles mécaniques et provoquent un dédoublement des réflexions de Bragg. Le cristal étant ferroélastique, l'application d'une contrainte uniaxiale judicieusement choisie peut le rendre monodomaine. La figure 5 montre les diagrammes obtenus sans contrainte appliquée en (a) et avec en (b).

Figure 5: Diagramme de diffraction du $\text{Nd}_x \text{La}_{1-x} \text{P}_5 \text{O}_{14}$; (a) sans contrainte appliquée, (b) avec contrainte suivant l'axe $\langle 101 \rangle$
 Diffraction diagram of $\text{Nd}_x \text{La}_{1-x} \text{P}_5 \text{O}_{14}$; (a) without applied stress, (b) under stress along the $\langle 101 \rangle$ axis

On constate qu'une modification drastique est survenue avec la disparition d'une des deux familles de taches de diffraction. Ce résultat montre qu'on détecte aisément la présence de macles. Mais de plus, en analysant le diagramme, on contrôle la mosaïcité du cristal et on détermine les orientations des plans cristallins conservés ainsi que la valeur du cisaillement spontané qui est le paramètre d'ordre de la transition. Comme l'environnement d'échantillons est aisé en raison de la faible absorption du rayonnement, des études de transition de phase semblables à celles qui ont été effectuées par diffractométrie γ [10], sont envisageables et ceci en des temps beaucoup plus courts. Il faut de plus rappeler qu'en diffractométrie γ conventionnelle, on n'analyse à chaque mesure, qu'un seul paramètre d'orientation, ce qui nécessite d'augmenter le nombre d'expériences.

3.3 Cristal mosaïque: Superaliage à base de nickel

Un échantillon de superalliage CMSX-2 d'épaisseur 2 mm et de surface $13 \times 15 \text{ mm}^2$ a ensuite été étudié. Il a été extrait d'un cristal obtenu par solidification dirigée et, compte tenu des

conditions d'élaboration, il possédait une texture en dendrites d'extension latérale 0,5 mm environ. Le diagramme, obtenu en moins d'une minute, est reporté sur la figure 6.

Figure 6: Diagramme de diffraction d'un cristal mosaïque de superalliage
Diffraction diagram of a superalloy mosaic crystal

Trois taches de diffraction intenses, correspondant aux réflexions (200), (002) et (202), sont observées. En accord avec le caractère imparfait de ces cristaux, on constate que les lignes sont larges indiquant une mosaïcité de l'ordre du demi degré environ, en très bon accord avec les mesures effectuées par diffractométrie γ . De plus on remarque que la forme des taches de diffraction dépend fortement de la réflexion considérée mettant en évidence le caractère dendritique de la croissance du cristal. Une analyse plus fine permet d'attribuer l'élargissement de la tache (200) à la distribution d'orientation des bras dendritiques secondaires autour des troncs primaires alors que celui de la tache (002) est du, d'une part à une courbure des troncs primaires induite probablement par un gradient thermique radial du four de solidification et d'autre part à leur imparfait parallélisme lié aux mécanismes d'extension du grain en sortie de sélecteur [11].

Cet exemple montre que cette méthode, outre son court temps d'acquisition, est plus puissante qu'une simple technique de diffraction car elle permet une certaine localisation des imperfections. Elle n'a certes pas la résolution de la topographie mais on peut espérer s'en approcher par des observations hors du plan de focalisation qui donnent alors une image en transmission des régions diffractantes de l'échantillon.

3.4 Cristal avec plusieurs grains: Cuivre

L'étape suivante fut le test d'un cristal de cuivre semblable à ceux utilisés pour les monochromateurs neutrons mais qui, à la suite de problèmes de solidification, avait développé plusieurs grains. Le but était de montrer les possibilités de la technique pour des applications de contrôle non destructif. La figure 7 montre immédiatement la mauvaise qualité du cristal et la division de la réflexion (002) en plusieurs taches révèle l'existence de plusieurs grains désorientés autour de l'axe $\langle 010 \rangle$.

Figure 7: Diagramme de diffraction d'un cristal de cuivre possédant plusieurs grains
Diffraction diagram of a copper crystal having several grains

3.5 Détection de grains parasites: Aube de turbine

En vue d'estimer les performances de l'appareillage pour des applications industrielles, nous avons réalisé quelques tests sur une aube de turbine élaborée par la SNECMA sous forme monocristalline et présentant un système de refroidissement interne. Le contrôle cristallographique de ce type de pièces présente deux aspects. Le premier concerne la vérification de l'orientation des axes cristallographiques par rapport aux axes de l'aube. Il est immédiat avec cette méthode, il suffit d'examiner la position des pics de diffraction et de définir les critères de rebut. Le second consiste à s'assurer que la pièce ne présente pas de grains parasites. En effet, ces alliages pour application monocristalline ne possèdent pas d'éléments durcisseurs des joints de grains et la présence de grains parasites affecte fortement leurs propriétés mécaniques. C'est un contrôle délicat qui actuellement est fait en surface par observation de reflets après attaque chimique et qui ne concerne donc que les grains débouchants. Nous avons donc cherché à apprécier les possibilités de notre méthode pour ce type d'application et à estimer la sensibilité de détection en considérant une aube présentant un petit défaut, de dimension $15 \times 0.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, dû à une dendrite désorientée. Le diagramme de la figure 8, obtenu en moins d'une minute, montre que même des défauts aussi petits que celui-ci sont aisément observables.

Figure 8: Détection d'un grain parasite dans une aube de turbine monocristalline
Parasitic grain detection in a single crystal turbine blade

Dans ce cas, seule la réflexion (002) est dédoublée; ceci montre que le tronc primaire de cette dendrite est désorienté par rapport au grain principal d'environ 40 minutes d'arc autour de l'axe $\langle 100 \rangle$ mais pas autour de l'axe $\langle 001 \rangle$. On constate de plus sur la tache (002) que l'image de la dendrite est inclinée d'un angle ψ par rapport aux autres; son tronc est donc également désorienté autour de l'axe $\langle 010 \rangle$ d'environ 5 degrés. Ce test montre les potentialités de notre méthode pour ce type d'application. d'autant plus que, compte tenu de la section analysée à chaque fois, on peut espérer contrôler entièrement une aube en au maximum six enregistrements. Ceci permet de conserver des temps de mesure raisonnables car même le pied de l'aube qui présente pourtant une épaisseur supérieure à 15 mm, a pu être analysé en moins de deux minutes.

4. CONCLUSION

Ces différents exemples montrent déjà que la transposition à haute énergie de la méthode de Guinier et Tennevin est possible avec les générateurs et les détecteurs existants. Compte tenu de la rapidité d'acquisition et de la section explorée, elle s'avère particulièrement prometteuse pour l'analyse en volume des cristaux et ouvre des perspectives intéressantes aussi bien pour des aspects fondamentaux tels que l'étude de propriétés des transitions de phase que pour des problèmes de caractérisation qui se posent, par exemple, en cristallogénèse ou au cours de la fabrication de monochromateurs pour les neutrons. Le besoin spécifique du contrôle non destructif des aubes de turbine laisse même envisager un développement industriel de ce type d'appareillage. Dans un proche avenir, des extensions du champ d'applications de ce dispositif sont envisageables en développant, par exemple, les aspects de localisation et d'imagerie de défauts ou les études de matériaux texturés ou imparfaitement cristallisés.

Remerciements

Ces expériences ont été réalisées à l'ESRF (Grenoble, France). Les auteurs remercient chaleureusement Dr J.P. Moy pour le prêt du détecteur et pour son aide au cours et après l'expérience ainsi que Dr A. Freund pour la mise à disposition du générateur et du diffractomètre, et pour les discussions fructueuses. De plus, l'assistance technique de Mr R. Hustache a été vivement appréciée.

Références

- [1] Herteman J.P., *Matériaux et Techniques* **10-11** (1985) 559-578
- [2] Schneider J.R., *J. Appl. Cryst.* **7** (1974) 541-546
- [3] Schneider J.R., *J. Appl. Cryst.* **7** (1974) 547-554
- [4] Schneider J.R., *Nucl. Sci. Applic.* **1** (1981) 227-276
- [5] Holy V., Cummings S., Hart M., *J. Appl. Cryst.* **21** (1988) 516-520
- [6] Guinier A. et Tennevin J., *Acta Cryst.* **2** (1949) 133-138
- [7] Bragg W.L., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **17** (1912) 1203
- [8] Moy J.P., *Nucl. Instr. Meth.* **A348** (1994) 641-644
- [9] Errandonea G., *Phys. Rev.* **B21** (1980) 5221-5236
- [10] Bastie P., Lajzerowicz J., Schneider J.R., *J. Phys. C* **11** (1978) 1203-1216
- [11] Siredey N., Boufoussi M., Denis S., Lacaze J., *J. Cryst. Growth* **130** (1993) 132-146