

De l'intensité à la structure des matériaux

M.H. Mathon et C.H. de Novion

LLB, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

1. INTRODUCTION

2. INTENSITÉ DIFFUSÉE ET MICROSTRUCTURE

2.1 Systèmes dilués

2.2. Systèmes concentrés

3. EXEMPLES

3.1. Fines particules dispersées dans un milieu homogène- systèmes dilués

3.2. Systèmes concentrés

3.3. Des matériaux aux polymères : nanocomposites "dur/mou" (latex + particules minérales)

4. CONCLUSION

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

La DNPA a trouvé de très nombreuses applications en science des matériaux, de la mise en évidence d'évolutions structurales dans des alliages industriels aux études fondamentales de séparation de phases. Permettant la caractérisation d'inhomogénéités de taille comprise entre quelques distances interatomiques et près de $1 \mu\text{m}$, cette technique représente un outil approprié pour l'étude, dans des matériaux inorganiques ou organiques, de fines particules telles que précipités, agglomérats d'atomes de soluté ou de défauts ponctuels, fluctuations de densité ou de composition chimique, de la microporosité ou encore des défauts linéaires (dislocations).

Les avantages de la DNPA comparés aux techniques concurrentes (microscopie électronique, sonde atomique, diffusion de rayons X aux petits angles³) sont liés aux caractéristiques des neutrons et de leur interaction avec la matière :

- elle permet une analyse non destructive et fournit des données quantitatives moyennées sur de larges volumes de matière de l'ordre de quelques mm^3 ;
- elle offre bien souvent un meilleur contraste que les RX, en particulier pour l'étude des atomes légers (C, N, O) présents dans la plupart des matériaux métalliques, ainsi que pour les matériaux composés d'atomes voisins dans le tableau périodique;
- elle permet une analyse séparée des inhomogénéités magnétiques et chimiques dans les matériaux ferromagnétiques (alliages à base de fer ou de nickel);
- elle offre la possibilité d'utiliser les techniques de substitution isotopique;
- c'est une technique plus " simple " et " rapide " que les techniques d'observation directe.

Le principal inconvénient de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles réside dans l'ambiguïté d'interprétation des résultats, car différentes populations d'objets dans l'espace réel peuvent générer un même signal de DNPA (compte tenu des barres d'erreur et du domaine limité en vecteur de diffusion q). L'interprétation des données nécessite alors des hypothèses sur la forme des objets diffusants, leur distribution de taille et leur nature chimique. Cette interprétation est particulièrement difficile dans le cas des matériaux industriels qui présentent généralement plusieurs types d'inhomogénéités ainsi qu'une microstructure complexe. Des observations directes (par microscopie électronique au delà d'une certaine taille, sonde atomique tomographique, ..) sont alors indispensables pour trancher parmi les différents modèles microstructuraux.

- Quelques faits marquants

La DNPA a permis une étude approfondie de la décomposition de nombreux alliages instables (décomposition spinodale) ou métastables (germination et croissance), en particulier les alliages modèles Fe-Cr et Al-Zn qui présentent des cinétiques d'évolution relativement lentes et de faibles effets de taille :

- suivi des fluctuations critiques de composition au dessus de la température critique de séparation de phase et détermination du "gap" de miscibilité cohérent^{1,2},
- validation des lois d'échelle $I/I_m = f(t/t_m)$ (voir §3.2.3) en liaison avec les théories de la décomposition des alliages (Cahn³, Binder⁴, etc..),
- mise en évidence dans des monocristaux de l'anisotropie de forme des précipités (facettage) et d'alignements préférentiels dus à l'anisotropie d'énergie d'interface et/ou des interactions élastiques entre précipités^{5,6},
- changements de forme des précipités dus à l'application d'une contrainte uniaxiale⁷,
- démonstration des mécanismes de précipitation sous irradiation aux électrons et aux neutrons dans FeCu^{8,9} (accélération par sursaturation de défauts ponctuels dans le premier cas, rôle des cascades de déplacements dans le second).

* La technique de diffusion de la lumière ne peut pas être appliquée aux matériaux métalliques. L'annihilation de positons a tout à la fois la spécificité et la limitation de n'être sensible qu'aux défauts de type cavités (porosités, bulles, amas de lacunes).

Elle a également permis d'obtenir des informations précieuses sur les mécanismes d'endommagement des matériaux :

- il a pu être clairement montré sur les aciers de cuve des réacteurs nucléaires (centrale REP de Chooz-A) que des petits amas (rayon 1,5 nm) de fer enrichis en soluté (Cu, Mn, Ni, Si) sont introduits par l'irradiation aux neutrons rapides avec un rayon peu dépendant de la dose et un nombre qui croît avec la dose, information essentielle pour toute modélisation de ces effets¹⁰;
- la mesure de la concentration absolue et de la distribution de taille (et dans certains cas de la forme) des cavités introduites dans des métaux par l'irradiation aux neutrons rapides ou par la fatigue¹¹.

2. INTENSITÉ DIFFUSÉE ET MICROSTRUCTURE

Dans cette partie, nous présenterons les caractéristiques du profil de l'intensité diffusée en DNPA en fonction de la microstructure du matériau étudié. L'apport et les limitations de la DNPA seront discutés.

La Figure 1 présente les différentes intensités diffusées en fonction du vecteur de diffusion q , dans le cas d'un système dilué, semi-dilué ou concentré en inhomogénéités. Pour un système à deux phases, le cas dilué est associé à des particules distinctes sans (ou peu) d'interaction. Le profil semi-dilué est typique de phénomènes d'interférence entre particules. Le cas d'un système concentré peut correspondre à un ensemble très compact de particules encore distinctes ou à un système bi-continu.

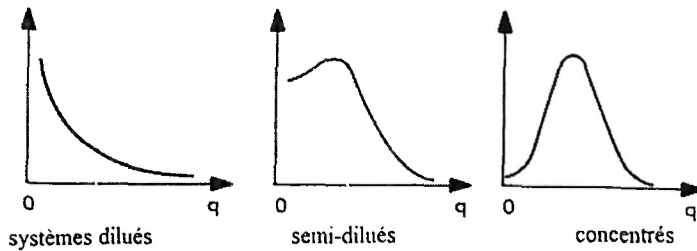


Fig. 1 : Evolution de la courbe de diffusion en fonction de la concentration de particules et donc des interférences interparticulaires.

Nous allons présenter pour chacun de ces cas, les informations qui peuvent être déduites des intensités diffusées ainsi que les modèles usuellement utilisés dans l'étude des matériaux.

2.1. Systèmes dilués

L'intensité diffusée, par unité de volume, par n particules à symétrie sphérique monodisperses homogènes de composition chimique constante présentant des interfaces abruptes avec la matrice peut s'écrire¹² :

$$s(q) \approx \Delta\rho^2 N_p V_p^2 F(q) S(q) \quad (1)$$

où N_p est la densité d'objets diffusants et V_p le volume d'une particule. $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion défini par :

$$\Delta\rho = \frac{b^p}{v_{at}^p} - \frac{b^m}{v_{at}^m} \quad (2)$$

où $b^{p,m}$ est la longueur de diffusion moyenne et $v_{ar}^{p,m}$ est le volume atomique moyen dans les précipités (p) ou dans la matrice (m). $F(q)$ est le facteur de forme des particules. $S(q)$ est le facteur de structure résultant des interactions entre particules.

Dans le cas des systèmes très dilués (fraction volumique des particules $f_p \leq 1\%$ typiquement), $S(q)$ est proche de 1. L'intensité diffusée est alors une fonction approximativement continûment décroissante de q (en négligeant les extrema du facteur de forme). En fait, pour 1% de particules, $S(q)$, calculé avec un modèle de sphères dures (voir §2.2.1), est proche de 0,9 à $q=0$ puis tend très rapidement vers 1 quand q augmente. La contribution de $S(q)$ à l'équation (1) peut être alors négligée.

La taille et la fraction volumique des particules peuvent être déduites directement de l'étude du facteur de forme et de la valeur de l'intensité en $q=0$, moyennant les hypothèses suivantes :

- sur la forme des particules :

Les particules de petites tailles (~ quelques nm) telles que les précipités, sont souvent sphériques (exception : certaines zones de Guinier-Preston, boucles de dislocations). Pour des tailles plus importantes (~ qq 10 nm), elle peuvent être ellipsoïdales voire parallélépipédiques (plaquettes ou bâtonnets).

Les facteurs de forme correspondants sont :

* pour une sphère de rayon r :
$$F_{sph}(q, r) = \left[3 \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \right]^2 \quad (3)$$

* pour un ellipsoïde de révolution de demi-axes r, r, ar :

$$F(q, r, a) = \int_0^{\pi/2} F_{sph}(q, \tau(r, a, \alpha)) \sin \alpha d\alpha \quad \text{avec } \tau(r, a, \alpha) = r \left(\sin^2 \alpha + a^2 \cos^2 \alpha \right)^{1/2}$$

* pour un parallélépipède de côtés a, b, c :

$$F(q, a, b, c) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin(qa \sin \alpha \cos \beta)}{qa \sin \alpha \cos \beta} \frac{\sin(qb \sin \alpha \sin \beta)}{qb \sin \alpha \sin \beta} \frac{\sin(qc \cos \alpha)}{qc \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha d\beta$$

- sur leur distribution de taille :

Pour prendre en compte, de manière plus réaliste, une polydispersité en taille des amas, deux démarches sont possibles :

1) imposer une forme de distribution $h(R)$ empirique (gaussienne, log-normale, etc..) ou issue par exemple des théories classiques de la précipitation (Lifshitz-Slyosov¹³ et Wagner¹⁴). Dans ce cas, l'équation (1) devient :

$$s(q) \approx \Delta \rho^2 f_p \int_0^{\infty} h(R) V_p^2 F(qR) dR \bigg/ \int_0^{\infty} h(R) V_p dR \quad (4)$$

2) ajuster la distribution totale $N(R)$ en la décrivant comme une combinaison linéaire de fonctions $B_n(R)$ d'un certain type (par exemple "cubic spline") pondérées par des coefficients a_n ajustables^{15,16}.

$$s(q) \approx \Delta \rho^2 \int_0^{\infty} N(R) V_p^2 F(q, R) dR \quad \text{avec } N(R) = \sum_{n=1}^N a_n B_n(R) \quad (4')$$

Les deux méthodes sont équivalentes, mais il y a une difficulté : la séparation de l'effet de la forme des particules de celui de la distribution de taille, car le choix de la forme des amas a une grande incidence sur celle de la distribution déduite des ajustements.

Pour préciser la forme de la distribution de taille, il faut disposer d'un domaine de q suffisamment important situé dans le domaine dit intermédiaire défini par $qR \geq 4$, comprenant si possible un minimum du facteur de forme. En effet, par exemple dans le domaine de Guinier où $\ln I$ vs q^2 est linéaire, toutes formes de distribution sont possibles. Les rayons moyens sont reliés au rayon de Guinier par les relations suivantes :

$$R_g^2 = 3\overline{R^8} / 5\overline{R^6} \text{ avec } \overline{R^n} = \int_0^\infty R^n h(R) dR / \int_0^\infty h(R) dR$$

- sur la nature chimique des particules:

Pour déterminer N_p , le contraste doit être connu, c'est à dire d'une part la composition chimique des amas donnant la longueur de diffusion moyenne des amas et d'autre part le volume atomique moyen v_{at}^p (ou la densité) dans les amas. Dans l'état cristallin, v_{at}^p est supposé approximativement égal au volume atomique moyen de la structure cristallographique à l'équilibre des amas, mais en fait, les inclusions dans la matrice sont soumises à des contraintes internes (de tension ou de compression), ayant pour effet de modifier ce volume atomique (donc le paramètre de maille apparent).

Si le contraste ne peut pas être calculé, il faut alors le déterminer expérimentalement à partir de mesures sur des échantillons de compositions isotopiques différentes (voir exemple §3.1.1), ou bien dans le cas de matériaux ferromagnétiques en séparant les contrastes nucléaire et magnétique (voir exemple §3.1.2). L'intensité diffusée par le système varie alors comme $\Delta\rho^2$ tout en correspondant à une même microstructure (c'est à dire à un même facteur de forme).

2.2. Systèmes concentrés

Dans le cas de systèmes concentrés, l'interprétation des données se complique, puisque le facteur de structure des particules $S(q)$ n'est plus égal à 1. Un pic apparaît dans l'intensité diffusée (cas b ou c de la figure 1 selon la concentration d'objets respectivement de l'ordre de qq % et qq 10%). Il faut alors distinguer les deux types de microstructures, à savoir si les particules sont encore distinctes les unes des autres ou si elles forment un milieu bicontinu.

2.2.1. Particules distinctes sans orientation privilégiée

Le terme d'interférence entre particules $S(q)$ n'est plus égal à 1 dans l'équation (1). De façon générale, le facteur de structure ou facteur d'interférence est donné par¹⁷ :

$$S(q) = 1 + N \int_V (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

L'intégrale est prise sur le volume V de l'échantillon. $g(r)$ est la fonction de distribution radiale de paires. Cette quantité donne la probabilité de trouver une autre particule à une distance r de la particule de référence, r étant la distance entre les centres des particules diffusantes. $S(q)$ trouve peu d'expressions analytiques. Les plus utilisées sont issues de la théorie de l'état liquide en considérant que les particules constituent un gaz de sphères dures soumises à un potentiel d'interaction à symétrie sphérique (voir par exemple les références 18 et 19).

La démarche la plus simple consiste à négliger toute interaction entre les sphères, excepté un volume d'exclusion exprimant ainsi l'impossibilité pour les particules de s'interpénétrer. On a alors, pour un système constitué de sphères de rayon R , $g(r)=0$ pour $r < 2R$ et $g(r)=1$ pour $r > 2R$. L'intégrale qui intervient dans l'équation (5) a la dimension d'un volume appelé le volume exclu $v(q)$. Le paramètre de volume exclu $v(q)$, défini comme le rapport de $v(q)$ sur le volume d'une sphère de rayon $2R$ ($v(q \rightarrow 0)$), est alors égal à l'amplitude diffusée par une sphère de rayon $2R$, c'est à dire à la racine carrée du facteur de forme $F_{sph}(2qR)$ donné par l'équation (3).

En ne prenant en compte que les interactions entre deux particules voisines (moyennées sur toutes les orientations), $S(q)$ est donné par²⁰:

$$S(q) = 1 - Nv = 1 - N8V_p [F_{sph}(2qR)]^2$$

Cette relation n'est valable que pour des fractions volumiques (NV_p) inférieures à 0,125; au delà, l'intensité diffusée à $q=0$ prend des valeurs négatives. Une meilleure approche est obtenue en considérant les interactions entre 3 particules. Des résultats satisfaisants, en restant dans le domaine des solutions diluées, ont été obtenus en prenant le facteur de structure égal à²¹:

$$S(q) \approx \frac{1}{1 + Nv}$$

Enfin, un formalisme plus rigoureux a été obtenu en prenant en compte, en plus des effets de corrélations directes entre 2 particules, un terme qui englobe les effets sur toutes les autres particules voisines. Wertheim²² et Thiele²³ ont trouvé une solution analytique, pour un gaz de sphères dures, à l'expression de la fonction totale de corrélation $u(r)$ (égale à $g(r)-1$) proposée par Percus-Yevick²⁴. Pour $r > 2R$, $u(r)=0$ et pour $r < 2R$, $u(r)$ a une forme polynomiale :

$$u(r) = -(\alpha + \beta s + \gamma s^3)$$

avec $s=r/2R$, $\alpha = (1+2\eta)^2 / (1-\eta)^4$, $\beta = -6\eta(1+\eta/2)^2 / (1-\eta)^4$ et $\gamma = \eta\alpha/2$. η est la fraction volumique de sphères dures $N4\pi R^3/3$.

$$S(q) = \frac{1}{1 - NC(q, R, \eta)} \quad (6)$$

$$\text{avec } C(q, R, \eta) = -4\pi(2R)^3 \int_0^1 (\alpha + \beta s + \gamma s^3) \frac{\sin(sq2R)}{sq2R} s^2 ds$$

L'évolution de ce facteur de structure en fonction de la fraction volumique de sphères dures est présentée sur la Figure 2. A $q=0$, la valeur de $S(q)$ et par conséquent celle de l'intensité diffusée diminuent rapidement quand η augmente. Cette figure illustre bien l'évolution du profil de l'intensité diffusée entre les cas dilué et semi-dilué.

Ce type de modèle est couramment utilisé en métallurgie pour l'étude des séparations de phases. En fait, pour rendre compte des courbes expérimentales, le rayon des sphères dures R_{SD} est pris comme paramètre ajustable indépendamment du rayon des particules R_p . Dans la plupart des cas, R_{SD} est alors trouvé nettement supérieur à R_p ($R_{SD}/R_p \approx 1,5$ à 2). Dans des phénomènes de précipitation dans les alliages métalliques, ceci peut s'expliquer par un appauvrissement local de la matrice en soluté autour des particules, ce qui réduit la probabilité de trouver dans cette zone une deuxième particule. Les configurations où les particules sont en contact sont donc exclues.

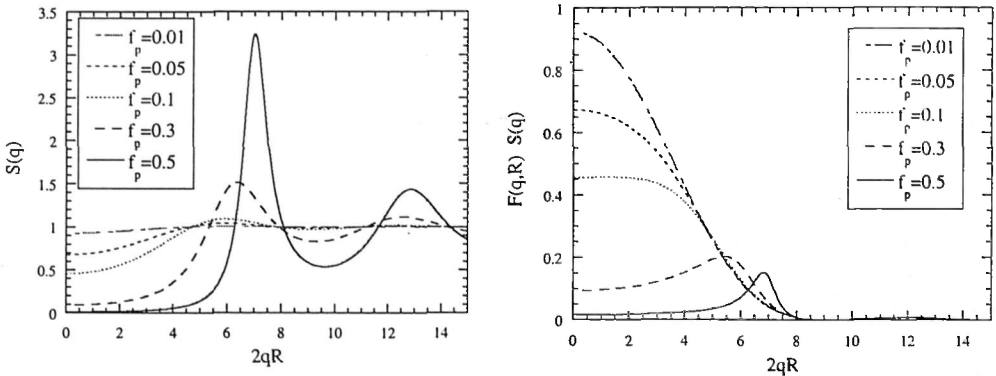


Figure 2 : Facteur de structure $S(q)$ et produit $S(q)F(qR)$ pour un gaz de sphères dures de rayon R calculés dans l'approximation de Percus-Yevick^{23,24}, pour différentes fractions volumiques de sphères dures f_p .

2.2.2. Milieux bi-continus

Pour des systèmes très compacts que l'on ne peut pas toujours décrire en terme de particules distinctes, des informations peuvent être déduites du comportement asymptotique de l'intensité à grands q (Loi de Porod²⁵, voir aussi²⁶). En effet, pour un système à deux phases séparées par des interfaces lisses :

$$A_p = \lim_{(q \rightarrow \infty)} s(q)q^4 = 2\pi\Delta\rho^2 S_T / V \quad (7)$$

où S_T/V est la surface totale des interfaces entre les 2 phases par unité de volume. Des interfaces rugueuses se traduisent par un exposant de q plus petit. Cette loi est très utilisée pour caractériser la surface spécifique des porosités dans les matériaux poreux (voir exemple §3.2.2).

Une autre grandeur très importante est l'intensité intégrée qui dépend de la fraction volumique des deux phases :

$$Q = \int_0^{\infty} s(q)q^2 dq = 2\pi^2 \Delta\rho^2 f_p (1 - f_p) \quad (8)$$

Pour la déterminer, notons qu'il faut disposer de données sur un large domaine de q de façon à connaître le comportement asymptotique du signal et éviter ainsi les effets de troncature dans le calcul de l'intégrale.

Des deux paramètres précédents A_p et Q , on peut déduire une longueur appelée longueur de Porod l_p définie par :

$$l_p = (4/\pi)Q / \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 s(q) = (4V/S_T) f_p (1 - f_p) \quad (9)$$

Pour des particules sphériques homogènes : $Vf_p/S = R_p/3$, R_p est le rayon de Porod. Ce rayon s'obtient directement pour des solutions diluées ($f_p \ll 1$) : $R_p = 3/4 l_p$.

Pour la caractérisation des matériaux complexes, on définit par le rapport des deux premiers moments, une longueur moyenne de corrélation :

$$L_c = \pi \int_0^{\infty} qs(q) dq / \int_0^{\infty} q^2 s(q) dq \quad (10)$$

Cette longueur représente une meilleure mesure de la distance entre particules que celle que l'on peut déduire à partir de la position du pic ($l = 2\pi/q_m$). Elle est notamment utilisée dans l'étude des décompositions spinodales dans des alliages.

3. EXEMPLES

3.1. Fines particules dispersées dans un milieu homogène- Systèmes dilués

3.1.1. Utilisation de la substitution isotopique : détermination de la pression dans des bulles d'hélium réparties dans une matrice de nickel^{27,28}

La formation de bulles d'hélium dans des alliages base Ni ou Fe a fait l'objet de plusieurs études dans le but de maîtriser ce phénomène induit par irradiation dans des matériaux soumis à un flux de neutrons. L'hélium, produit par réactions nucléaires (n, α), bien qu'en faible quantité (~ 1000 ppm at.), précipite sous forme de bulles et engendre un gonflement des matériaux ainsi qu'une fragilisation intergranulaire.

Des expériences de DNPA ont été réalisées sur des échantillons de Ni après implantation d'hélium puis recuit à différentes températures (entre 400°C et 900°C), dans le but de suivre la cinétique de précipitation des bulles d'hélium. Le signal de DNPA est caractéristique des milieux très dilués. L'étude de la dépendance en q du signal a permis de caractériser la taille des bulles, connaissant leur forme sphérique par des observations en MET (Microscopie Electronique en Transmission). Les mesures de DNPA ont révélé l'existence d'une distribution bimodale de bulles (centrées autour de 12 et 130Å) dont une seule, correspondant aux petites tailles, avait été observée initialement par MET. De nouvelles investigations en MET permirent de confirmer l'existence de bulles de taille importante situées proches de la surface et des joints de grains, ce qui illustre bien la complémentarité des deux techniques.

L'étude du contraste peut permettre de déterminer le volume atomique et donc la pression dans les bulles d'hélium. La technique de substitution isotopique est nécessaire, puisque N_p n'est pas connu précisément. En faisant varier l'isotope du gaz ou du nickel, le rapport des intensités mesurées sur deux

échantillons (repérés par les indices "1" et "2") de même microstructure mais de contrastes différents, est donné par :

$$\alpha = \left| \left(\frac{b^{Ni1}}{v_{at}^{Ni}} - \frac{b^{He1}}{v_{at}^{He}} \right) / \left(\frac{b^{Ni2}}{v_{at}^{Ni}} - \frac{b^{He2}}{v_{at}^{He}} \right) \right|^2 = \left(\frac{b^{Ni1}}{b^{Ni2}} \right)^2 \left| \frac{1 - (b^{He1}/b^{Ni1})\omega}{1 - (b^{He2}/b^{Ni2})\omega} \right|^2$$

avec $\omega = v_{at}^{Ni} / v_{at}^{He}$

La seule inconnue est v_{at}^{He} . Sachant que ω peut varier de 0 (pour des vides) à 2,6 (au-delà, on peut montrer que les bulles ne sont plus stables et qu'il y a création de boucles de dislocations), le calcul du rapport α pour différentes combinaisons d'isotopes He³, He⁴, Ni⁶⁰, Ni⁵⁸, Ni⁶², permet de déterminer les substitutions isotopiques les plus judicieuses. L'idéal serait d'obtenir une variation continue de α sur tout le domaine, tout en conservant des valeurs de α comprises entre 0,1 et 10 pour assurer une bonne statistique des mesures. La figure 3 montre que l'utilisation des isotopes les plus usuels ne permet pas d'obtenir un tel comportement. La variation de l'isotope de nickel (matrice de Ni⁶⁰ par rapport à une matrice de Ni⁵⁸) donne uniquement de bons résultats pour $\omega > 1$, aussi bien pour des bulles d'He⁴ que des bulles d'He³. Inversement, la variation de l'isotope d'hélium dans une matrice de Ni⁵⁸ n'est exploitable sans ambiguïté qu'aux faibles valeurs de ω . Un mélange de Ni⁶² et Ni⁵⁸ dont les longueurs de diffusion sont respectivement négative et positive, permettrait en évitant une divergence ($\alpha \rightarrow \infty$) ou une annulation ($\alpha = 0$), d'obtenir une variation continue de α . Ce comportement peut être obtenu avec de l'He⁴ dans une matrice constituée de 82% de Ni⁶² et de 18% de Ni⁵⁸ en comparaison avec du Ni⁵⁸ (voir Fig. 3).

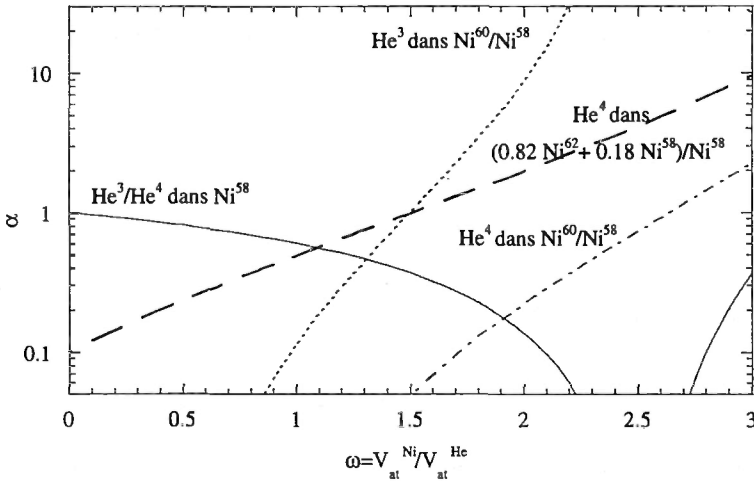


Fig. 3 : Valeurs du rapport α des intensités diffusées par deux échantillons de différents contrastes calculées pour divers cas de substitution isotopique : soit de l'hélium (He⁴ et He³), soit de la matrice (Ni⁵⁸, Ni⁶⁰, Ni⁶²), en fonction du rapport ω des volumes atomiques²⁷.

L'utilisation de Ni⁶² devant probablement leur poser un problème de coût, Qiang-Li et al.²⁸ ont effectué ces mesures avec les deux isotopes de l'hélium dans une matrice de Ni⁵⁸. Ils ont suivi la variation du volume atomique de l'hélium avec la taille moyenne des bulles. La Fig. 4 montre cette évolution et met en évidence l'existence d'une surpression de 3GPa par rapport à la valeur attendue à l'équilibre thermodynamique.

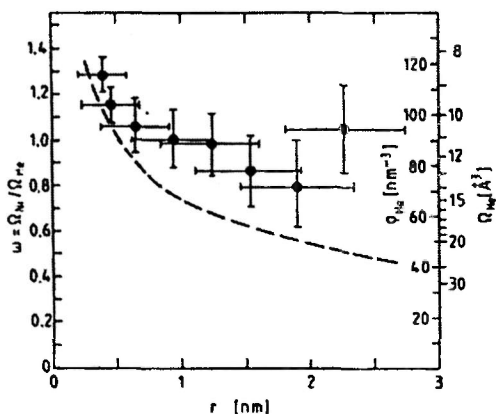


Fig. 4 : Valeurs expérimentales du rapport des volumes atomiques ω , de la pression $p = kT (v_{at}^{He})^{-1} (1 + A(v_{at}^{He})^{-1} + B(v_{at}^{He})^{-2})$ et du volume atomique de l'hélium en fonction du rayon moyen des bulles. Chaque point correspond à un traitement thermique différent. La courbe en pointillés représente la pression d'hélium attendue à l'équilibre thermodynamique ($p=2\gamma/R$ avec γ l'énergie de surface égale à $1,8 \text{ N.m}^{-1}$)²⁸

3.1.2. Exploitation de la diffusion magnétique : inclusions de cuivre dans une matrice de fer^{8,29}

Le cuivre, qui présente dans le Fe α (de structure cubique centrée c.c.) une solubilité d'environ 2% à haute température ($\sim 850^\circ\text{C}$), devient pratiquement insoluble ($< 0,1\%$) en dessous de 500°C . Ceci a pour conséquence pour le fer et les aciers ferritiques contenant du cuivre résiduel sous forme d'impureté, une précipitation sous vieillissement thermique de cet élément vers 500°C , et à plus basses températures sous irradiation électronique ou neutronique. Cette précipitation est à l'origine de modifications de propriétés mécaniques (durcissement, fragilisation). Pour comprendre les mécanismes de précipitation du cuivre, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre dans un alliage FeCu_{1,5%}. La microscopie électronique en transmission (MET) a permis de montrer à partir de forts vieillissements que les amas observables (de rayon supérieur à 4nm) sont sphériques, répartis selon une distribution de taille quasi-symétrique. Les précipités sont alors de structure 9R* puis évoluent vers la structure cubique à faces centrées (c.f.c.) du cuivre pur. L'EXAFS³⁰ a permis de préciser que les particules, au début de la précipitation ($R < 4\text{nm}$, non observables par MET), sont de structure cubique centrée (c.c.) (cohérentes avec la matrice), puis évoluent en grossissant vers la structure c.f.c. Le paramètre de maille des précipités de cuivre c.c. est légèrement supérieur à celui du fer α ($2,89\text{\AA}$ contre $2,87\text{\AA}$).

Pour étudier quantitativement cette précipitation, des mesures de DNPA ont été réalisées. Aux premiers stades de la précipitation, les intensités diffusées par les précipités ont des profils linéaires en représentation de Guinier ($\ln I = f(q^2)$) sur le domaine de q mesuré ($0,1$ à 1 nm^{-1}). En revanche, pour des états plus avancés, quand les précipités ont grossi, le facteur de forme présente des oscillations atténuées par rapport à celles attendues pour des sphères monodisperses. Ces atténuations résultent en grande partie de la dispersion en taille des particules. Les amas étant supposés sphériques et répartis aléatoirement ($S(q)=1$), l'interprétation des données a été faite en utilisant les équations (4) et (3) qui incluent une distribution de taille. Différentes formes de distributions ont été testées; parmi elles, une distribution très asymétrique donnée par Lifshitz-Slyosov¹³ et Wagner¹⁴ (dans le cas où la précipitation est gouvernée par la diffusion atomique) notée LSW1, et une gaussienne.

* structure 9R : se déduit de la structure c.f.c. par insertion de fautes d'empilement tous les 3 plans compacts (111).

Les ajustements (Fig. 5) montrent que la distribution LSW1, présentant un étalement vers les petites tailles, ne donne pas de bons résultats, contrairement à la distribution gaussienne. Le profil obtenu avec la distribution LSW1 contient encore des minima très prononcés du fait qu'elle ne présente pas d'étalement vers les grandes tailles ($R_{\max}=1,5 R_{\text{moyen}}$). En fait, si la dispersion en longueur d'onde $\Delta\lambda$ du faisceau de neutrons incident est prise en compte³¹, par exemple en incluant une distribution gaussienne de longueur d'onde correspondant à un élargissement $\Delta\lambda/\lambda=10\%$, la courbe obtenue avec la distribution LSW1 perd sa forme caractéristique et tend vers les données expérimentales sans toutefois donner un ajustement satisfaisant. On peut alors conclure que, sans pouvoir la déterminer précisément, la distribution de tailles des précipités de cuivre est certainement plus large que la distribution LSW1 prévue par la théorie de Lifshitz-Slyosov¹³ et Wagner¹⁴. Ces mesures montrent que, compte tenu de la dispersion $\Delta\lambda$, l'intensité diffusée est peu sensible à la forme exacte de la distribution de taille des particules diffusantes. Il faut donc être prudent quant à l'interprétation de la forme de la distribution, car sa détermination dépend de la forme des particules, de la dispersion en longueur d'onde $\Delta\lambda$ du faisceau et du domaine de q mesuré.

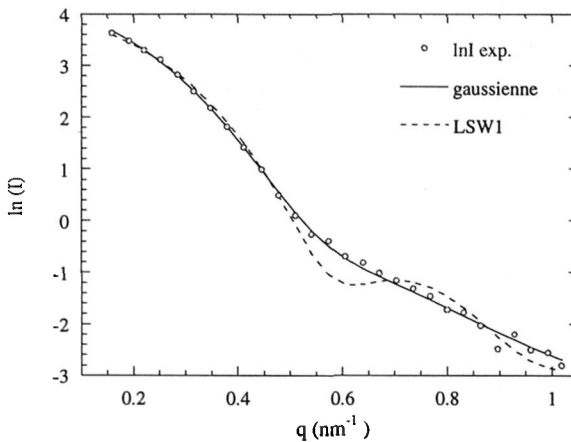


Figure 5 : Intensité diffusée dans la direction perpendiculaire au champ magnétique par un alliage FeCu_{1,5%} vieilli 142h à 500°C. Ajustements réalisés en supposant les amas de cuivre sphériques et répartis suivant deux types de distribution de taille²⁹.

Par ailleurs, les mesures de DNPA réalisées sur les alliages FeCu_{1,5%} ont permis de préciser la nature chimique des particules. En effet, la matrice étant ferromagnétique, sous l'action d'un champ magnétique saturant perpendiculaire au faisceau incident, les contributions nucléaire et magnétique peuvent être séparées³². Ainsi, le rapport des intensités diffusées perpendiculairement et parallèlement au champ magnétique, noté A, est relié au rapport des contrastes par la relation suivante:

$$A = 1 + (\Delta\rho_M / \Delta\rho_N)^2$$

$\Delta\rho_{N,M}$ sont les contrastes d'origine nucléaire (N) et magnétique (M) donnés par l'équation (2). La longueur de diffusion magnétique des particules (p) ou de la matrice (m) est définie par : $b_M^{p,m} = 0.5 \gamma r_0 \bar{\mu}^{p,m}$ où $\gamma = -1.913$ est le facteur gyromagnétique du neutron, $r_0 = 0.2818 \cdot 10^{-14}$ m le rayon classique de l'électron, c est la concentration d'atomes porteurs d'un moment magnétique et $\bar{\mu}^{p,m}$ est la valeur moyenne de ce moment magnétique.

Les valeurs du rapport A obtenues évoluent avec la taille moyenne des particules. Aux faibles stades de la précipitation, A est proche de 7 puis augmente et sature vers 10 pour les stades plus avancés. Cette dernière valeur correspond à des précipités de cuivre pur et de paramètre de maille égal à celui mesuré par EXAFS. L'interprétation des plus faibles valeurs est délicate puisqu'elles peuvent correspondre à des particules homogènes de composition mixte Cu+Fe ou à des particules de cuivre pur mais comportant une

interface très rugueuse que l'on peut modéliser par une couronne de concentration moyenne 50%Fe+50%Cu. Cette dernière configuration, la plus probable d'un point de vue thermodynamique, a été observée par la suite en sonde atomique tomographique³³.

En conclusion, l'exploitation de l'anisotropie de la diffusion magnétique sous champ magnétique saturant permet d'obtenir des informations sur la nature chimique des particules, mais elle repose sur certains paramètres (valeurs des moments magnétiques dans la matrice et dans les précipités, volumes atomiques, etc..) et requiert donc l'utilisation de méthodes d'analyse complémentaires.

3.2. Systèmes concentrés

3.2.1. Illustration de l'utilisation des modèles d'interaction entre particules : système Cu-Kr³⁴

Une étude récente du comportement sous recuit thermique d'une matrice de cuivre contenant 2,6% de krypton (introduit par implantation) a été réalisée par DNPA, MET, annihilation de positons et mesures de densité de masse. La complémentarité de ces techniques a permis de tester différentes méthodes d'analyse des données de DNPA. Les mesures de DNPA ont été réalisées avec plusieurs configurations de façon à accroître le domaine de q étudié entre $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Les intensités mesurées sur des échantillons recuits 30 minutes à 275°C (A275), 425 (A425) et 575°C (A575) ainsi que sur un échantillon non traité (AP) sont présentées figure 6a. Ces intensités présentent un fort signal à petits q d'origine inconnue, qui a été ajusté avec une loi empirique du type $s(q)=Aq^{-B}+C$ (où $B \sim 3$), de manière à être soustraite sur tout le domaine de q mesuré. L'intensité résultante après cette soustraction présente un pic pour les deux températures de recuit les plus élevées.

Plusieurs modèles de dépouillement ont été testés dans différentes régions du domaine de q mesuré en supposant que les particules de krypton sont sphériques :

A- Modèle monodisperse prenant en compte les interférences entre particules : équation (1) avec $S(q)$ donné par équation (6). L'utilisation d'un modèle monodisperse pour traiter un système polydisperse permet de reproduire essentiellement l'intensité due aux grandes tailles c'est à dire située aux faibles valeurs de q . Le désaccord avec les données expérimentales sera important aux grands angles. L'utilisation de ce modèle est donc restreinte au domaine des petits q .

B - Modèle polydisperse sans phénomènes d'interférence : équation (4')

Ce modèle n'est valable qu'aux grands angles, bien après le pic lorsque les effets d'interférence sont négligeables. Il faut toutefois être prudent, car de faibles effets de $S(q)$ peuvent modifier la forme de la distribution de taille déduite des ajustements, pour les plus gros rayons.

C - Modèle polydisperse avec phénomènes d'interférence :

Pour prendre en compte les effets d'interférence ainsi que la polydispersité du système, l'équation (4') peut être réécrite de la façon suivante³⁵ :

$$s(q) = \Delta\rho^2 \int_0^{\infty} F(qR)S(q, R_{SD}(R))V_p^2 N(R) dR$$

Dans ce cas, l'intensité diffusée peut être considérée comme la somme d'intensités de sous-systèmes monodisperses pondérés par la distribution de taille. Chaque particule est entourée de particules de même taille. Cette approximation est appelée approximation monodisperse locale. Elle est basée sur l'hypothèse que la taille et la position des particules sont corrélées.

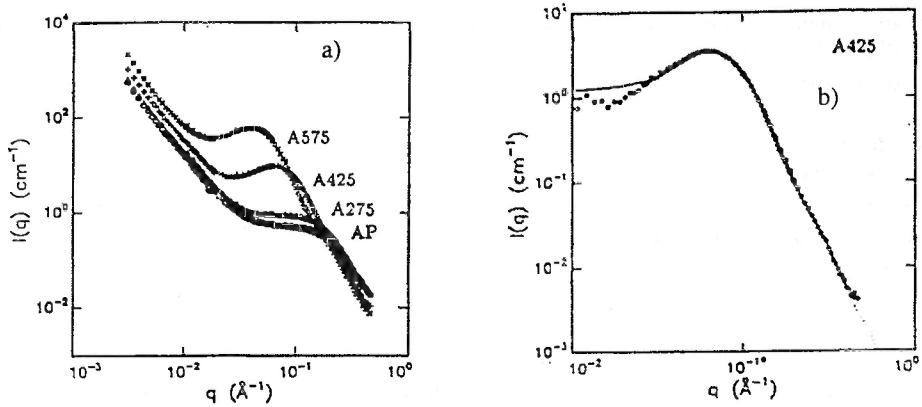


Figure 6 : a) Intensités diffusées par des échantillons de Cu contenant 2,6%Kr non recuit (AP) ou recuits à 275°C (A275), 425°C (A425) et à 575°C (A575). b) Ajustement de la courbe expérimentale (après soustraction de la contribution à petits angles ajustée avec une loi puissance) avec un modèle de sphères dures polydisperses³⁴.

Tableau 1 : Comparaison de f_p et du rayon moyen ($R^* = \sqrt{R^8/R^6}$) déterminés par les différents modèles de traitements des données de DNPA et par MET.

	f_p A	f_p B	f_p C	R (Å) A	R^* (Å) B	R^* (Å) C	f_p MET
AP	0.022	0.029	0.030	10.3	8.4	12.7	0.045
A275	0.029	0.037	0.036	11.1	11.5	13.2	0.065
A425	0.048	0.060	0.057	22.1	26.8	26.2	0.079
A575	0.063	0.076	0.072	37.1	46.4	48.6	0.071

Les meilleurs ajustements ont été obtenus avec le modèle (C) polydisperse de sphères dures avec l'approximation monodisperse locale, puisqu'il permet de reproduire les données sur tout le domaine de q mesuré (Figure 6b). Néanmoins, l'ensemble des résultats montre un assez bon accord entre toutes ces démarches. On note moins de 20% de variation sur la fraction volumique précipitée f_p et sur les rayons. Les rayons moyens déterminés dans l'approximation monodisperse sont systématiquement plus faibles que ceux obtenus avec le modèle polydisperse qui tient compte des interférences. Par comparaison avec la microscopie, les résultats sont satisfaisants : les valeurs de f_p ne sont pas exactement les mêmes, mais compte tenu des barres d'erreur en DNPA essentiellement dues au calcul du contraste (incertitude sur v_{at}^{Kr}) et de celles des données de MET, qui ont été estimées à environ 25% pour chacune des deux techniques, les variations ne sont pas jugées significatives par les auteurs. En revanche, l'annihilation de positons et les mesures de densité de masse ont fourni des valeurs de f_p deux fois plus élevées. Ces différences pourraient être dues à de très grandes cavités aux joints de grains (peut-être à l'origine du signal variant en q^{-3} pour $q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) ou à des amas très petits (1 à 3 Å) de krypton et de lacunes, non observés en MET.

Cette étude a permis de montrer d'une part que les différents modèles de DNPA utilisables selon le domaine de q mesuré donnent des résultats assez équivalents et d'autre part l'apport des autres techniques.

3.2.2. Caractérisation de la porosité et étude du frittage³⁶

Les matériaux obtenus par compactage de poudres présentent une porosité importante de taille micrométrique. Bien souvent, l'intensité diffusée par de tels systèmes suit la loi de Porod sur quasiment tout le domaine de q mesuré. La figure 7a présente un exemple d'évolution de l'intensité diffusée dans des échantillons d' Al_2O_3 avec la durée et la température de frittage (recuit à haute température pour densifier le matériau). La DNPA est donc une technique très sensible pour suivre l'évolution de la porosité, mais seule la surface totale S_T des pores est accessible (équation 7), l'intensité intégrée ne pouvant pas être calculée. Dans ce cas, les mesures de DNPA doivent être complétées par une mesure directe du volume total de la porosité si on veut déduire une taille moyenne de pores, sous réserve de connaître leur forme.

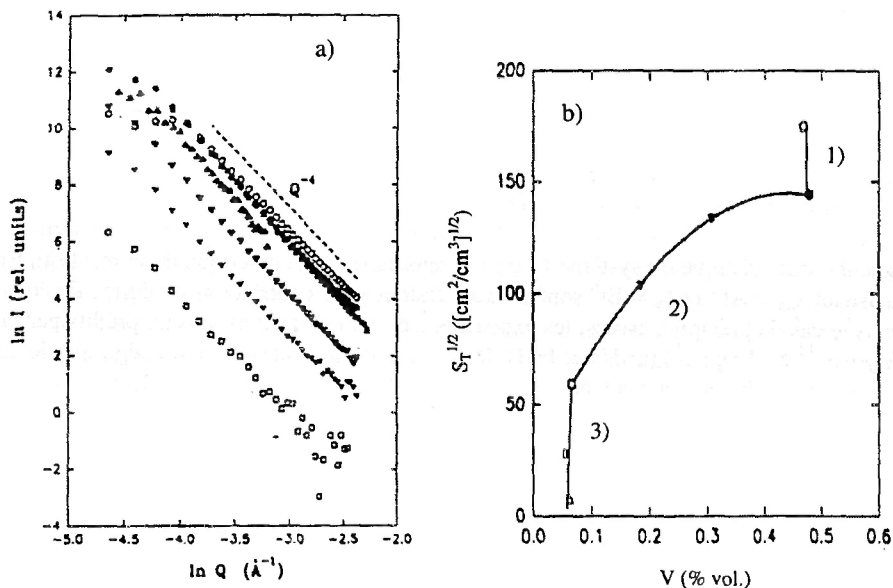


Figure 7 : a) Données de DNPA obtenues sur des céramiques Al_2O_3 frittées sous différentes conditions (température et durée). L'intensité la plus élevée (o) correspond à la poudre initiale compactée avant le frittage. b) Evolution de la racine carrée de la surface totale S_T (par unité de volume) en fonction de la fraction volumique totale des pores V^{36} .

Le volume total des pores a été ici déterminé par des mesures macroscopiques de densité des échantillons. Ainsi, l'évolution de la surface totale S_T de la porosité avec la fraction volumique totale V de porosité a pu être suivie pendant toute la phase de densification. Des changements caractéristiques dans la relation entre S_T et V suggèrent que le frittage se produit en trois stades différents (figure 7b) : 1) La première phase est caractérisée par une baisse de S_T alors que la fraction volumique totale V est élevée et constante. Durant ce stade, les pores s'arrondissent sans modifier les distances entre les grains de poudres. 2) Le stade intermédiaire est le plus important de la densification. S_T et V diminuent mais sont proportionnels. Cette étape correspond à une transition de la porosité ouverte interconnectée à un état de porosité fermée. Enfin, le dernier stade est géré par la coalescence. S_T diminue comme V^2 . Il peut y avoir aussi une augmentation importante de la taille des grains pouvant induire des séparations de pores.

3.2.3. Décomposition spinodale

Le signal de DNPA obtenu sur des solutions solides concentrées démixées comporte généralement un pic dont la position q_m décroît et l'intensité maximale I_m augmente avec l'avancement de la réaction. Un exemple de l'évolution de l'intensité diffusée lors de la décomposition de l'alliage Al-Zn est présenté dans

la figure 8a³⁷. Ce système démixte en deux solutions solides désordonnées (c.f.c.), l'une pauvre en Zn, l'autre riche en Zn (zones de Guinier-Preston).

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux, la comparaison de la décroissance du signal à grands q avec une loi de puissance du type $s(q) = A_p/q^a$ apporte des informations sur les différents stades de la démixtion. Dans les premiers stades, a est de l'ordre de 2. Pour des stades plus avancés, l'intensité diffusée obéit à la loi de Porod, ce qui signifie que les interfaces entre les deux milieux sont abruptes. L'obtention de ce comportement asymptotique permet un prolongement analytique des données afin de calculer les fonctions intégrales sans troncatures. L'intensité intégrée Q , étant proportionnelle au carré de l'amplitude des variations de composition et à la fraction volumique précipitée, renseigne sur l'évolution de la réaction. La taille moyenne des zones peut être déduite du rapport Q/A_p . Si les zones ne sont pas interconnectées, le rayon de Porod R_p peut être calculé, sinon on s'intéressera plutôt à la longueur linéaire de corrélation L_c , définie au §2.2.2.

Une étude comparative³⁸ des longueurs de corrélation mesurées dans un alliage cubique centré Fe-28,6%Cr présentant des zones (α') riches en Cr interconnectées dans une matrice (α) riche en fer, a été réalisée par DNPA, MET et sonde atomique. Les valeurs de L_c déduites des mesures de DNPA sont en parfait accord avec les mesures (par MET et sonde atomique) de la distance moyenne entre les régions α' , c'est à dire la périodicité des zones enrichies en chrome.

L'étude de l'évolution avec le temps de l'intensité maximale du pic I_m , de sa position q_m ou d'une autre longueur caractéristique du système L_c ou R_p , renseigne sur la cinétique de la réaction. En effet, des lois de puissance $q_m = At^{-a}$ et $I_m = Bt^{-b}$ sont souvent testées pour contrôler si le régime de coalescence est atteint. Dans le cas de précipités isolés, les exposants a et b coïncident avec ceux prédits par la théorie de Lifshitz-Slyosov¹³ et Wagner¹⁴ ($a=1/3$ et $b=1$) dans le cas où la coalescence est régie par le seul effet de l'énergie d'interface. En fait, a peut être inférieur à $1/3$ dans le domaine de la coalescence dans des systèmes où les effets de taille sont importants ou pour des alliages bipercolés.

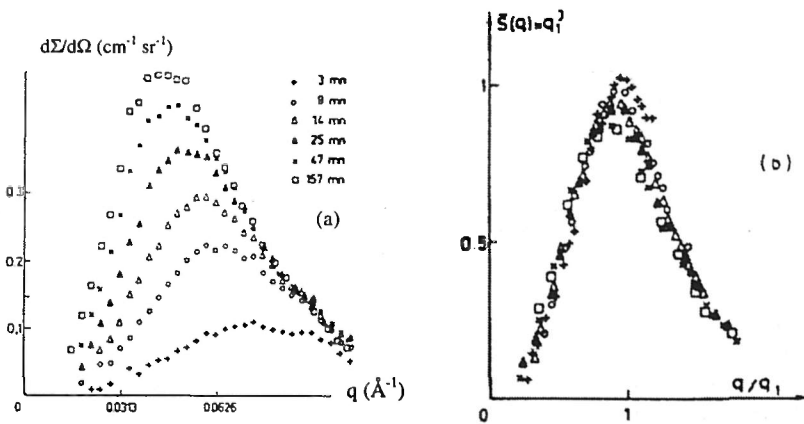


Figure 8 : a) Evolution de l'intensité diffusée par un alliage Al-6,8%Zn en fonction du temps de recuit à 363K. b) Fonction d'échelle ($q_1 = 1/L(t)$)³⁷.

Une autre analyse consiste à vérifier si l'évolution du système peut être décrite par une longueur caractéristique unique, comme le suggèrent des simulations numériques³⁹. On renormalise alors l'intensité diffusée sous la forme :

$$s(q, t) / Q(t) = L^3(t) s'(x)$$

où $Q(t)$ est l'intensité intégrée. On en extrait la fonction d'échelle $s'(x)$ qui ne dépend que du paramètre sans dimension $x = 2\pi L(t)q$. La longueur caractéristique L peut être déduite de la position du pic ($2\pi/q_m$), ou prise égale à l'inverse du premier moment q_1 de la courbe de DNPA défini par :

$$q_1(t) = \int_0^{\infty} q s(q, t) dq / \int_0^{\infty} s(q, t) dq$$

La fonction d'échelle $s(x)$ présente toujours un pic résultant de l'interaction entre les particules (figure 8b). Pour des systèmes de faibles valeurs de f_p , ce pic s'élargit beaucoup lorsque f_p diminue. Sa largeur devient stable pour de fortes fractions volumiques ($f_p > 0.15$), mais dépend de l'état percolé du système. Pour préciser le mode de démixtion et étudier plus précisément les premiers stades de la réaction, une autre démarche consiste alors à comparer directement les données expérimentales avec les facteurs de structure proposés par les théories de la décomposition spinodale. Ces modèles sont basés sur le calcul, dans un système à l'équilibre thermodynamique, des variations de composition à partir des propriétés thermodynamiques du système, en particulier à partir de l'énergie libre f . Dans les théories de Cahn-Hilliard et Cook⁴⁰ (CHC) et de Langer-Bar-on-Miller⁴¹ (LBM), le facteur de structure est donné par l'équation suivante :

$$\frac{dS(q, t)}{dt} = -2q^2 M \left[S(q, t) A(t) + 2Kq^2 - \frac{RT}{c(1-c)} \right] \quad (11)$$

R est la constante des gaz parfaits, T la température de revenu. Contrairement à LBM, dans le modèle CHC, A est constant et égal à $f'' = (\partial^2 f / \partial c^2)$. M est la mobilité définie par D/f'' où D est le coefficient d'interdiffusion et K est un terme de gradient d'énergie relié, dans l'approximation du champ moyen, au potentiel de paire interatomique. Dans l'hypothèse où A , M et K sont constants, l'équation (11) est intégrable et l'ajustement des données avec ce facteur de structure permet de déterminer ces trois paramètres. Dans le système FeCr, F. Bley⁴² a ainsi montré que K atteint rapidement une valeur d'équilibre d'autant plus faible que la teneur initiale en chrome est faible et que A varie avec le temps, en accord avec la théorie LBM.

3.3. Des matériaux aux polymères : nanocomposites "dur/mou" (latex + particules minérales)^{43,44}

L'étude des latex est intéressante, car elle fait le lien entre polymères et matériaux minéraux "durs", et entre diffraction et DNPA.

Les latex synthétiques sont des suspensions aqueuses stabilisées de divers types de polymères. Ces matériaux ont trouvé de nombreuses applications industrielles sous forme de films homogènes protecteurs résistant au vieillissement, à l'humidité, etc.. Il est donc important de contrôler leurs propriétés mécaniques. Au niveau microstructural, les latex dits "core-shell" sont constitués de cellules comprenant un coeur formé d'un polymère hydrophobe entouré par une membrane hydrophile. Au cours de l'élaboration des films de polymères, réalisée par évaporation d'une suspension aqueuse, les cellules se trouvent successivement en contact puis écrasées les unes contre les autres jusqu'à former un empilement de structure cubique à faces centrées (cfc) de cellules de forme dodécaédrique dont la taille est de l'ordre de 10^3 \AA . Le caractère "mou/dur" de ce système peut être modifié de manière à obtenir des cellules constituées d'un coeur mou (adjonction de C_6H_6) et d'une membrane dure ou réciproquement (adjonction d' H_2O dans la membrane). La structure de ces films hors et sous sollicitation mécanique a été étudiée par DNPA.

Le contraste en DNPA est assuré par des substitutions isotopiques sélectives de l'hydrogène par le deutérium dans le coeur et/ou dans la membrane. La structure cellulaire de ces matériaux, présentant une périodicité à l'échelle de $0.1 \mu\text{m}$, génère un diagramme de diffraction dans le domaine des petits angles ($2 \cdot 10^{-3} < q < 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) constitué de taches dans le cas d'un "monocristal" ou d'anneaux dans le cas d'un échantillon "polycristallin". Dans les deux cas, les réflexions 111 et 220 sont très nettes (voir Fig.9).

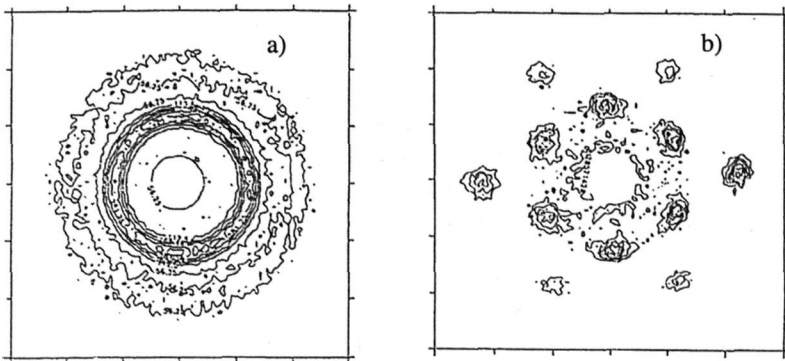


Figure 9 : Figure de diffraction d'un échantillon "polycristallin" a) et "monocristallin" b). Les 6 taches les plus proches du faisceau correspondent aux réflexions (111), les taches suivantes correspondent aux réflexions (220)⁴³

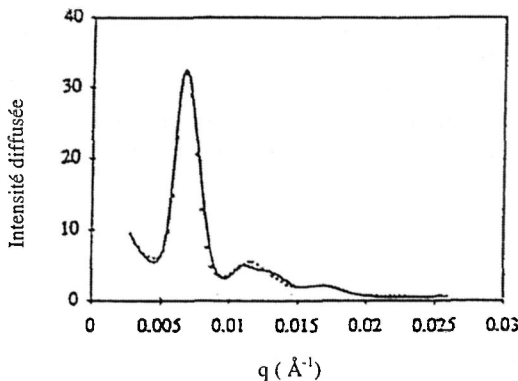


Figure 10 : Spectre de diffusion obtenu par regroupement isotrope des intensités présentées figure 9a et ajusté avec la relation (12)⁴³.

Un regroupement isotrope de l'intensité obtenue sur le "polycristal" est présenté Fig. 10. L'intensité diffractée peut être reproduite en additionnant la contribution de tous les ordres de diffraction :

$$s(q) = \sum_i G_i(q) M_i F(q_i) L_i \tag{12}$$

A chaque pic i , on associe une gaussienne $G_i(q)$ centrée sur la position du pic, la multiplicité M_i du pic, $P(q_i)$ la valeur en $q=q_i$ du facteur de forme de la cellule élémentaire, et le facteur de Lorentz L_i . Dans le cas d'un film sec, $F(q)$ est le facteur de forme d'une cellule dodécaédrique .

La réponse des films soumis à un allongement λ peut être observée par la déformation du diagramme de diffraction.

- Dans le cas d'un cœur mou, on observe une déformation en ellipse de l'anneau de diffraction avec apparition de renforcements équatoriaux (Fig.11). Le grand et le petit axe de l'ellipse varient respectivement en $\sqrt{\lambda}$ et $1/\lambda$, ce qui correspond bien aux déformations macroscopiques $\lambda^{-1/2}$ et λ dans les directions respectivement perpendiculaire et parallèle à l'étirement. Chaque cellule se déforme de la même manière que l'échantillon. C'est donc une déformation affine.

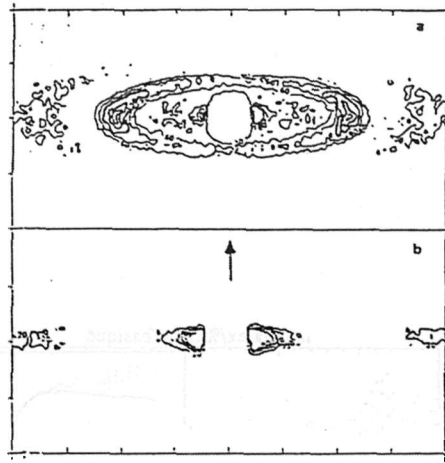


Figure 11 : Contours de diffraction d'un échantillon "polycristallin" présentant des cœurs mous, étiré jusqu'à : a) $\lambda = 2,4$ et b) $\lambda = 7$. La direction de déformation est verticale comme l'indique la flèche⁴³.

- Dans le cas d'un cœur dur, l'anneau se transforme également en ellipse, mais l'intensité est affaiblie dans la direction perpendiculaire à l'étirement et présente en revanche des renforcements allongés dans la direction parallèle (Fig. 12a). Qualitativement, ce comportement témoigne d'un allongement des objets diffusants dans la direction d'étirement avec perte de corrélation latérale entre les objets (voir Fig. 12b) du fait de l'absence de taches de diffraction dans une autre direction que celle de l'étirement. Concrètement, les distances entre les cœurs sont modifiées mais les cœurs ne se déforment pas. La réponse à un étirement macroscopique est, dans le cas de cœurs durs, composée de cisaillements locaux irréguliers qui désorganisent le réseau de cellules.

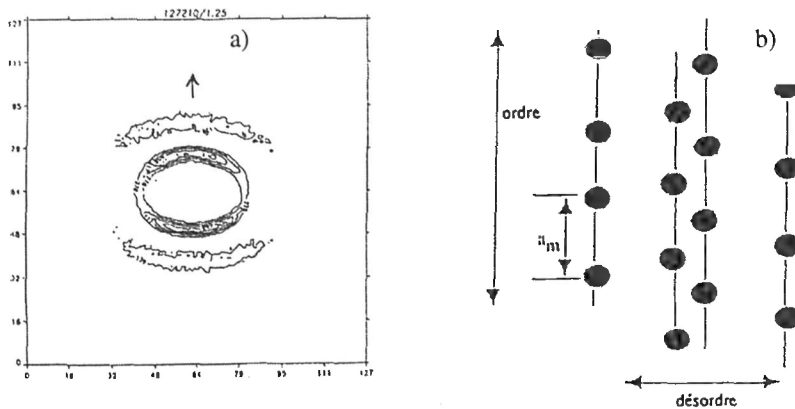


Figure 12 : a) Diffraction par un échantillon présentant des cœurs durs étiré jusqu'à $\lambda = 1.25$. b) Représentation simple du désordre linéaire induit par la déformation. La périodicité n'existe que suivant la direction d'étirement⁴³.

Si à présent ces films sont renforcés par des billes de silice, la DNPA, grâce à un contraste important entre la silice et le latex, permet de suivre l'organisation spatiale des objets renforçants. Cette organisation va évidemment dépendre du rapport de taille entre les billes de silice et les cellules de latex, ainsi que de la concentration en silice :

- Dans le cas de petites billes (250Å dans un latex de diamètre de cellules 1100Å), pour des concentrations faibles (~10%), le spectre diffusé en DNPA présente des pics de diffraction très nets. L'utilisation de l'équation (12) permet un bon ajustement en prenant un facteur de forme sphérique pour décrire les cellules de latex. Les petites particules de silice sont donc aux interstices laissés par les grosses particules de latex. En augmentant la concentration initiale en silice, on observe un élargissement du pic 111 et une disparition des pics d'ordre supérieur. Ceci montre qu'à plus forte concentration, la silice forme certainement un réseau interconnecté en débordant des interstices, induisant par là même un désordre de positionnement des grosses particules de latex.
- Dans le cas où la taille de billes est proche de celle des cellules du latex, il y a disparition totale de l'ordre cristallin et le signal DNPA est caractéristique d'un système dispersé avec arrangement de sphères dures (Fig. 13).

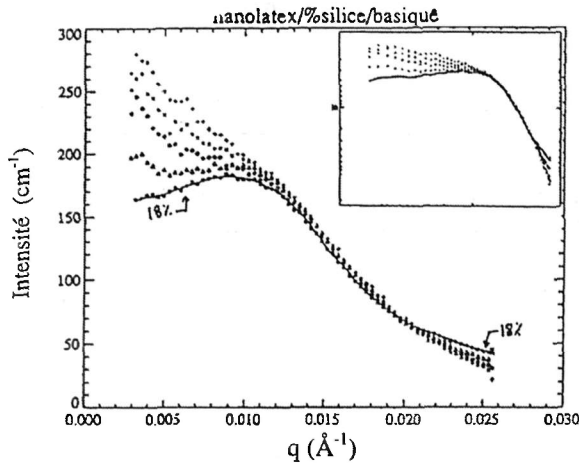


Figure 13 : Diffusion de neutrons par un film réalisé à partir d'une suspension de nanolatex de 340Å et d'une fraction volumique de billes de silice de 250 Å variant de 2,27% à 18% (l'intensité à petit q décroît quand la teneur en silice augmente). Insert : même figure en représentation Log-Log⁴⁴.

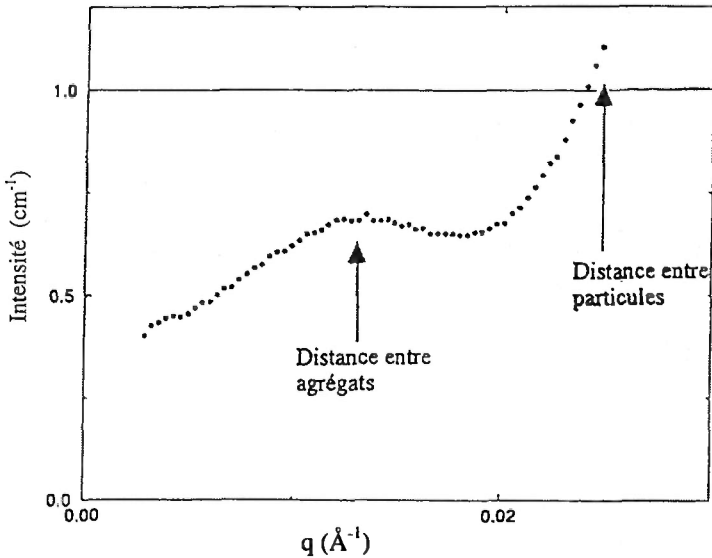


Figure 14 : Facteur de structure de la silice (250 Å, 18%) dans un film de nanolatex obtenu par division du signal (fig 13) par le facteur de forme de la particule⁴⁴.

Pour un tel système, on observe en DNPA l'apparition d'un maximum en fonction de q quand la concentration de silice est suffisamment élevée. Ce comportement résulte de la formation de petits agrégats de silice corrélés entre eux. L'interprétation des données se fait alors en considérant le latex comme le milieu continu (matrice) et la silice comme les objets diffusants. Le facteur de structure associé à la silice peut être déterminé en divisant les intensités par le facteur de forme des billes de silice mesuré par ailleurs en solution très diluée. Le facteur de structure ainsi obtenu (Fig. 14) présente deux maxima dont l'un correspond à la distance entre agrégats de silice et l'autre à celle entre deux billes au sein d'un agrégat.

L'étude de la réponse de ces matériaux (latex + silice) à des sollicitations mécaniques a montré un effet important de la répartition de la silice sur les modes de déformation.

4. CONCLUSION

La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles s'est révélée être une technique très fructueuse pour la caractérisation d'inhomogénéités à l'échelle mésoscopique dans divers matériaux, qu'ils soient simples (alliages binaires, etc..) ou complexes (alliages industriels). Les atouts et les limitations de la DNPA ont été présentés à travers quelques exemples. En fait, dans de nombreux cas, cette technique gagne à être couplée avec une méthode directe d'observation qui permet d'obtenir des renseignements très précis sur l'objet individuel alors que la DNPA offre une vision plus statistique de l'ensemble des objets. Cette double approche dans le réseau réel et dans le réseau réciproque constitue un moyen très puissant d'analyse des phénomènes d'évolution microstructurale.

Remerciements

Nous remercions J.P. Cotton, F. Boué et J. Teixeira pour les nombreuses discussions que nous avons eues lors de la rédaction de ce manuscrit.

RÉFÉRENCES

- ¹ D. Schwahn, W. Schmatz, *Acta Metall.*, **26** (1978) 1571
- ² R. Poerschke, W. Wagner, H. Wollenberger, *J. Phys.*, **F16** (1986) 421
- ³ J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **9** (1961) 795
- ⁴ K. Binder, Spinodal decomposition, in : "Materials Science and Technology", vol. 5, Phase Transformations in Materials, ed. P. Haasen (VCH Verlagsgesellschafts, Weinheim) (1992) 405
- ⁵ E. Bubeck, V. Gerold, G. Kostorz, *Crystal Res. & Technol.*, **20** (1985) 97
- ⁶ G. Kostorz, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **15** (1988) 131
- ⁷ P. Ancrenaz, C. Servant, *J. Phys. I*, **2** (1992) 1113
- ⁸ M.H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, *J. Nucl. Mater.* **245** (1997) 224
- ⁹ R. Kampmann, R. Wagner in : "Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering", eds C. Janot, W. Petry, D. Richter and T. Springer, *Springer Proc. Phys.*, **10** (1986) 73
- ¹⁰ M. Akamatsu, J. Bourgoïn, C. Janot, P. Moser, J.C. Van Duysen, *Ann. Chim., Fr.* **16** (1991) 333
- ¹¹ R.W. Hendricks, J. Schelten, G. Lippmann, *Phil. Mag.*, **36** (1977) 907
- ¹² J.P. Cotton, cet ouvrage
- ¹³ I.M. Lifshitz, V.V. Slyosov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35
- ¹⁴ C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, **65** (1961) 581
- ¹⁵ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **13** (1980) 7
- ¹⁶ J.S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.*, **27** (1994) 595

- ¹⁷ F. Zernike, J.A. Prins, *Z. Phys.*, **41** (1927) 184
- ¹⁸ J.S. Higgins, H.C. Benoît, "Polymers and Neutron Scattering", eds S.W. Lovesey, E.W.J. Mitchell, Oxford University Press Inc., New York (1996)
- ¹⁹ D.J. Kinning, E.L. Thomas, *Macromolecules*, **17** (1984) 1712
- ²⁰ P. Debye, *Phys. Z.*, **28** (1927) 135
- ²¹ P.G. Fournet, *Acta Cryst.*, **4** (1951) 293
- ²² M.S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.*, **10** (1963) 321
- ²³ E.J. Thiele, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 474
- ²⁴ J.K. Percus, G.J. Yevick, *Phys. Rev.*, **110** (1958) 1
- ²⁵ G. Porod, in "Small Angle X-ray Scattering", eds O. Glatter et O. Kratky, Academic Press, London, (1982) 17
- ²⁶ L. Auvray, cet ouvrage
- ²⁷ D. Schwahn, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **166** (1990) 443
- ²⁸ Qiang Li, W. Kesternich, D. Schwahn, H. Ullmaier, *Acta Metall.*, **38** (1990) 2383
- ²⁹ M.H. Mathon, "Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués", Thèse de l'Université de Paris XI, Orsay, n°3619, 1995.
- ³⁰ F. Maury, N. Lorenzelli, M.H. Mathon, C.H. de Novion, P. Lagarde, *J. Phys. Condens. Matter*, **6** (1994) 569
- ³¹ D. Lairez, cet ouvrage
- ³² M. Hennion, I. Mirebeau, cet ouvrage
- ³³ P. Pareige, "Etude à la sonde atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques FeCu et d'aciers de cuve de réacteurs nucléaires", Thèse, Université de Rouen, 1994
- ³⁴ J. S. Pedersen, A. Horsewell, M. Eldrup, *J. Phys. : Condens. Mater.*, **8** (1996) 8431
- ³⁵ J. S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.*, **27** (1994) 595
- ³⁶ O. Blaschko, R. Glas, G. Krexner, P. Weinzierl, *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994) 43
- ³⁷ M. Hennion, D. Ronzaud, P. Guyot, *Acta Metall.*, **30** (1982) 599
- ³⁸ M.K. Miller, L.L. Horton, S. Spooner, *J. Phys. France*, **C2** (1986) 409
- ³⁹ P. Fratzl, J.L. Lebowitz, *Acta Metall.*, **37** (1989) 3245
- ⁴⁰ J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **31** (1959) 688; H.E. Cook, *Acta Metall.*, **18** (1970) 297
- ⁴¹ J.S. Langer, M. Bar-on, H.D. Miller, *Phys. Rev.*, **A11** (1975) 1417
- ⁴² F. Bley, *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992) 1505
- ⁴³ Y. Rharbi, F. Boué, M. Joanicot, B. Cabane, *Macromolecules*, **29** (1996) 4346
- ⁴⁴ Y. Rharbi, "Structure locale et mécanique des nanocomposites Dur/Mou sous déformation", Thèse de l'Université de Paris XI, Orsay, soutenue le 15 juin 1995.