



**HAL**  
open science

## Application de la diffusion de neutrons aux petits angles à l'étude du vieillissement de différents matériaux

E. Maury, M.-H. Mathon, N. Lorenzelli, C.-H. de Novion, François Boué, N.  
Gayraud

### ► To cite this version:

E. Maury, M.-H. Mathon, N. Lorenzelli, C.-H. de Novion, François Boué, et al.. Application de la diffusion de neutrons aux petits angles à l'étude du vieillissement de différents matériaux. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C3), pp.C3-257-C3-262. 10.1051/jp4:1994335 . jpa-00252532

**HAL Id: jpa-00252532**

**<https://hal.science/jpa-00252532>**

Submitted on 4 Feb 2008

**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.

# Application de la diffusion de neutrons aux petits angles à l'étude du vieillissement de différents matériaux

F. MAURY, M.-H. MATHON, N. LORENZELLI, C.-H. DE NOVION, F. BOUÉ\* et N. GAYRAUD\*\*

*Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France*

*\* Laboratoire Léon Brillouin, Laboratoire commun CEA-CNRS, CE/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France*

*\*\* CEREM/DEM, CENG, 38041 Grenoble cedex, France*

## Résumé

Cet article présente des exemples de résultats expérimentaux obtenus en diffusion de neutrons aux petits angles pour trois types de matériaux (alliages modèles FeCu, aciers austéno-ferritiques inoxydables et superalliages à base nickel) différemment vieillis. Un modèle simple, différent dans chaque cas, permet de bien rendre compte des résultats expérimentaux et de déduire un certain nombre de paramètres intervenant dans la modélisation du vieillissement.

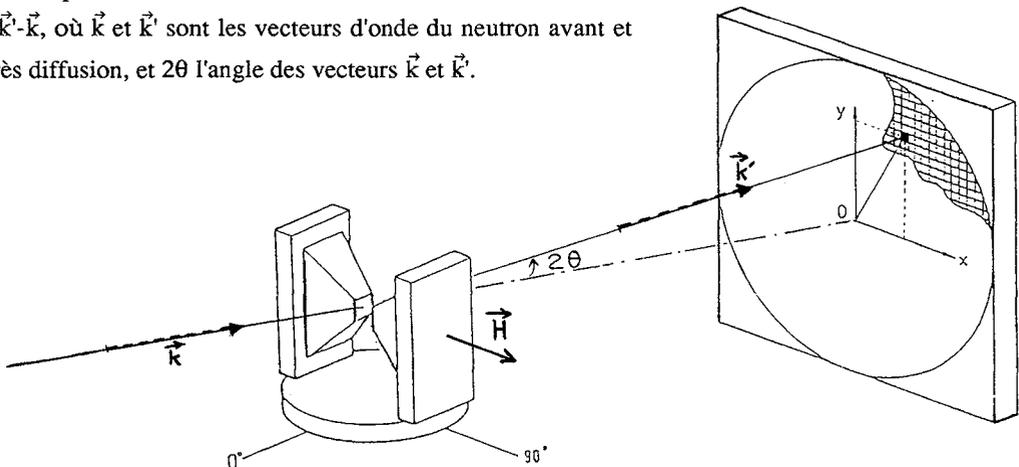
### 1. La diffusion de neutrons aux petits angles.

On peut trouver une introduction au principe, non exposé ici, des expériences de diffusion de neutrons dans l'ouvrage de Bacon [1] ou le cours de Mezei [2].

**Dispositif expérimental:** Les expériences ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin, CE/Saclay, sur le spectromètre PAXY. Ce spectromètre est installé à l'extrémité du conduit de neutrons G2 dont la longueur d'onde caractéristique est  $\lambda_c = 4 \text{ \AA}$ . Un monochromateur mécanique permet de sélectionner une valeur  $\lambda$  de la longueur d'onde des neutrons avec une résolution  $\Delta\lambda/\lambda = 5 \text{ à } 20\%$  [3].

Le détecteur est un multidétecteur plan, de 15500 cellules ( $64 \times 64 \text{ cm}^2$ ), situé à une distance de l'échantillon pouvant varier entre 1 et 7 m. La distance utilisée, 3.3 m pour les alliages FeCu, permet d'étudier un domaine de valeurs de  $q$  allant de 0.2 à  $1.2 \text{ nm}^{-1}$  pour une longueur d'onde des neutrons  $\lambda = 6 \text{ \AA}$ .

$q = 4\pi \sin\theta/\lambda$  est la norme du vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ , où  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$  sont les vecteurs d'onde du neutron avant et après diffusion, et  $2\theta$  l'angle des vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}'$ .



L'échantillon est situé dans l'entrefer d'un électro-aimant et soumis à une induction magnétique saturante de 1.4 T. Ceci permet de déterminer séparément les sections efficaces de diffusion (et donc les contrastes) nucléaire et magnétique, en mesurant l'intensité diffusée parallèlement au champ magnétique, proportionnelle à  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{nucl.}}$ , et l'intensité diffusée perpendiculairement au champ magnétique, proportionnelle à  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{nucl.}} + (d\sigma/d\Omega)_{\text{magn.}}$  [1]. La connaissance des contrastes magnétique et nucléaire renseigne sur la composition des précipités.

Traitement des données : A l'intensité diffusée par l'échantillon vieilli, on soustrait l'intensité diffusée par un échantillon de référence préparé de la même façon que l'échantillon vieilli (vieillessement excepté). On obtient des valeurs absolues des sections efficaces en divisant ces intensités par l'intensité diffusée par une épaisseur d'un millimètre d'eau, dont on connaît la valeur de la section efficace de diffusion, isotrope [4].

**2. Vieillessement d'alliages FeCu, irradiés aux électrons à 300°C ou vieillis thermiquement à 500°C.**

Trois exemples de spectres obtenus pour un alliage FeCu<sub>1.5%</sub> vieilli dans différentes conditions, sont présentés ci-contre (figures 1, 2 et 3).

Pour l'alliage irradié aux électrons à 300°C (figure 1), on observe que les intensités mesurées parallèlement et perpendiculairement au champ magnétique sont dans un rapport 10, compatible avec des précipités de cuivre pur.

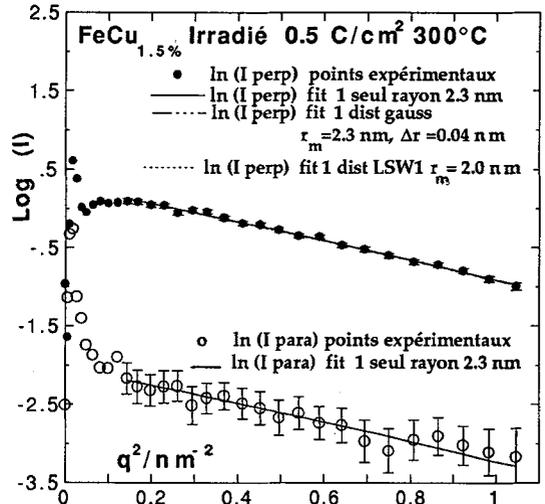


Figure 1. Intensité diffusée mesurée perpendiculairement et parallèlement au champ magnétique

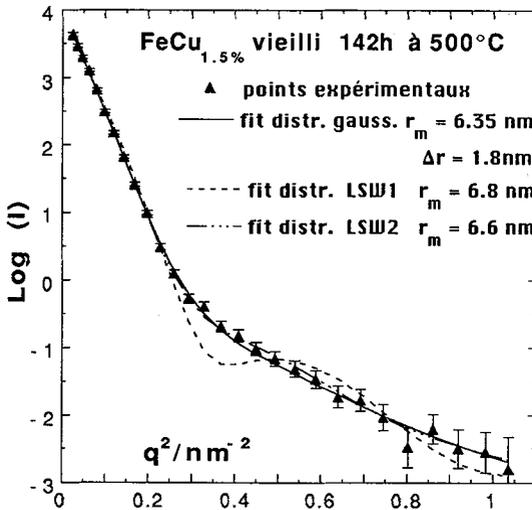


Figure 2. Intensité diffusée mesurée perpendiculairement au champ magnétique

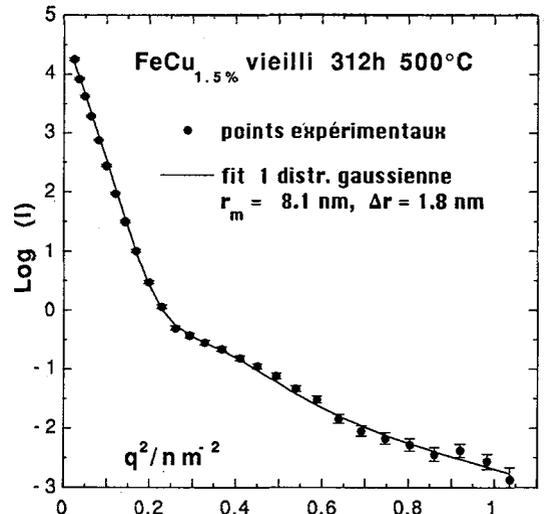


Figure 3. Intensité diffusée mesurée perpendiculairement au champ magnétique

**Analyse des données :** Le principal effet du vieillissement, thermique ou sous irradiation, de ces alliages est de précipiter le cuivre initialement en solution solide dans la matrice de fer [5]. Ce sont les précipités de cuivre, d'abord cohérents avec la matrice cubique centrée, puis incohérents (cubiques à faces centrées) pour des diamètres  $\geq 15\text{nm}$ , qui diffusent les neutrons.

L'analyse des données se fait en calculant la section efficace de diffusion avec un modèle simple et en l'ajustant aux valeurs mesurées. Pour le calcul, les précipités sont assimilés à des sphères (ce qui est assez bien vérifié en microscopie électronique pour des tailles ne dépassant pas 10 nm), réparties au hasard dans l'échantillon et dont les rayons  $r$  sont distribués suivant une loi de distribution  $g(r)$ . La section efficace de diffusion est calculée en fonction de  $q$  pour différentes distributions de tailles,  $g(r)$ , par la formule :

$$(\frac{d\sigma}{d\Omega})/V = f_p \Delta\rho^2 \frac{\int_0^\infty (4\pi r^3 / 3)^2 [3(\sin qr - qr \cos qr) / q^3 r^3]^2 g(r) dr}{\int_0^\infty (4\pi r^3 / 3) g(r) dr},$$

où  $V$  est le volume de l'échantillon,  $f_p$  la fraction volumique précipitée et  $\Delta\rho$  la différence entre la longueur de diffusion par unité de volume du précipité et de la matrice.

Nous avons essayé plusieurs distributions de tailles, une distribution à rayon  $r$  unique, une distribution gaussienne de rayon moyen  $r_m$  et largeur  $\Delta r$ , ainsi que deux distributions calculées par Lifshitz, Slyozov et Wagner [6] à partir d'un modèle thermodynamique de nucléation-croissance-coalescence dans les deux cas extrêmes où la cinétique de croissance dépend essentiellement - soit de la diffusion en volume, - soit des réactions d'interface.

On peut ainsi déterminer le rayon moyen des précipités, la fraction volumique précipitée et donc le nombre de précipités par unité de volume. Il est par contre difficile d'obtenir à partir des données expérimentales des renseignements précis sur la forme de la distribution  $g(r)$  lorsque la distribution  $g(r)$  est faiblement dispersée. Pour l'alliage irradié aux électrons à 300°C (figure 1), la dispersion des rayons est faible ( $\Delta r/r_m < 0.02$ ): on ne peut pas distinguer entre les différents types de distribution. Pour les alliages vieillis thermiquement (figures 2 et 3), une seule distribution gaussienne de tailles permet de bien reproduire les résultats expérimentaux, malgré l'allure bimodale (figure 2) ou plus complexe (figure 3) du spectre.

### 3. Vieillissement thermique d'aciers austéno-ferritiques.

Ces aciers, utilisés dans le circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée, sont des aciers inoxydables biphasés, qui contiennent 15 à 25% de ferrite cubique centrée dispersée au sein de la matrice austénitique cubique à faces centrées. Au cours du vieillissement, c'est essentiellement la phase ferritique cubique centrée qui se modifie. La principale évolution structurale est une démixtion de la ferrite en deux phases cubiques centrées cristallographiquement cohérentes,  $\alpha$  et  $\alpha'$ , respectivement riche en fer et riche en chrome [7]. Ce sont les fluctuations de composition à l'intérieur de l'échantillon qui diffusent les neutrons [8].

Le but de l'expérience est d'essayer de prévoir le vieillissement lent à basse température (300°C, température d'utilisation) pour des temps très longs, à partir de la connaissance du vieillissement plus rapide à des températures plus élevées (325 à 400°C).

Nous avons étudié jusqu'à présent deux types d'échantillons, contenant respectivement 26% de ferrite (22.5% Cr) pour la nuance 258 et 20.5% de ferrite (20.5%Cr) pour la nuance 259, vieillis thermiquement à différentes températures, comprises entre 300 et 400°C, pendant des durées variables allant de 300 h à 3000 h. Les résultats présentés ici sont préliminaires, les échantillons vieillis 10000h n'ayant pas encore été étudiés.

Les expériences ont été réalisées en partie sur le spectromètre PAXY du Laboratoire Léon Brillouin et en partie sur le spectromètre PAXE du même laboratoire, en collaboration avec J. Teixeira. Le détecteur était situé à 1.5 m de l'échantillon, la longueur d'onde des neutrons variant, en fonction de l'échantillon étudié, entre 5 et 7 Å.

Le traitement des résultats expérimentaux se fait comme dans le cas des alliages FeCu. Les spectres obtenus pour les deux nuances, 258 et 259, perpendiculairement à la direction du champ magnétique, sont présentés en figure 4 (a et b). Pour les deux nuances, le contraste magnétique est trouvé du même ordre de grandeur que le contraste nucléaire. A durée et température de vieillissement égal, on constate que la précipitation est plus avancée pour la nuance 258 que pour la nuance 259 qui contient moins de chrome.

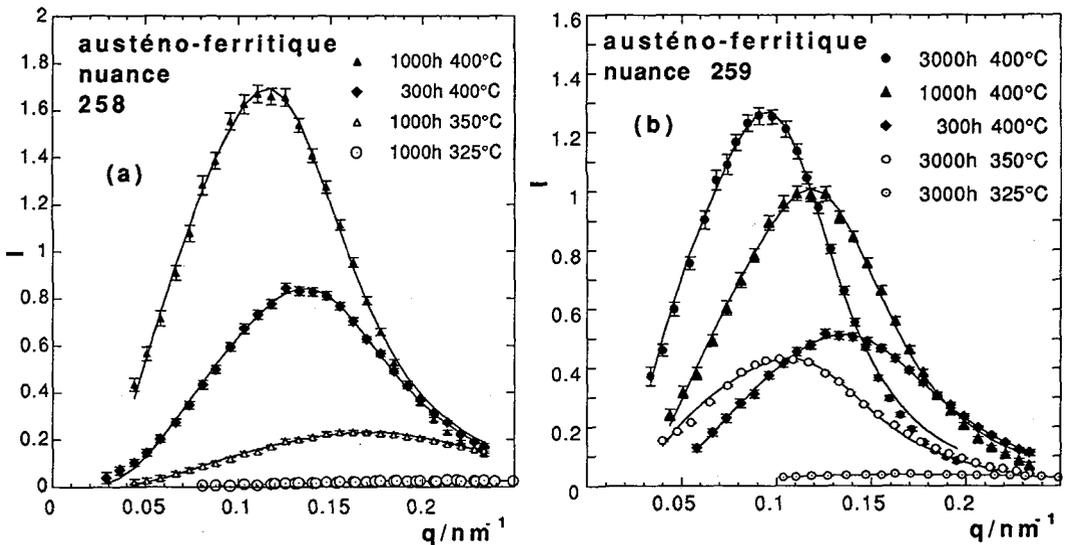


Figure 4. Intensité diffusée mesurée perpendiculairement au champ magnétique. Les lignes sont les courbes calculées.

La théorie cinétique de la séparation de phase ainsi que les simulations sur ordinateur prévoient que pour des temps de vieillissement suffisamment grands, le facteur de structure obéit à une équation réduite du type:

$$S(q, t) / S_{\max} = F [q/q_{\max}(t)] \quad \text{avec } S_{\max} = S [q_{\max}(t)] = A / [q_{\max}(t)]^3$$

où  $A$  est une constante et  $q_{\max}(t)$  la valeur de  $q$  correspondant au maximum d'intensité diffusée.

La forme exacte de la fonction  $F$  n'est pas connue. Plusieurs fonctions approchées ont été proposées. Nous avons utilisé pour reproduire les spectres expérimentaux, la fonction proposée par Fratzl et Lebowitz [9]:

$$F(x) = [a x^4 / (x^4 + c)] \cdot \{ b / [b + (x^2 - 1 + d)^2] \}$$

où les constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , ne sont fonctions que de 2 paramètres indépendants. Le calcul comporte donc, avec  $q_{\max}$  et  $S_{\max}$ , quatre paramètres ajustables.

Une telle formule permet de bien reproduire l'ensemble des spectres enregistrés.

Les spectres expérimentaux, normalisés avec les valeurs de  $q_{\max}$  et  $S_{\max}$  ainsi déterminées, sont représentés sur la figure 5. Pour les vieillissements les plus importants, on vérifie bien que la forme de la courbe réduite est indépendante de la durée et de la température du vieillissement. Pour la nuance 258, seul l'échantillon le moins vieilli (1000h à 325°C) s'écarte significativement de la loi d'échelle.

La fraction volumique précipitée estimée dans ces deux derniers cas est de l'ordre de 15%. Les zones précipitées ne peuvent pas alors être considérées comme isolées.

La quantité  $2\pi/q_{\max}$  est égale à la longueur d'onde de la modulation de concentration. Cette longueur vaut respectivement 45 et 50 Å pour les échantillons 258 vieillis 300h et 1000h à 400°C. Nous ne disposons pas pour l'instant de suffisamment de données pour établir son évolution en fonction de la température et de la durée du vieillissement.

#### 4. Evolution des propriétés structurales de superalliages à base nickel en fonction des conditions de trempe.

Ces alliages sont utilisés pour fabriquer les disques qui supportent les étages d'aubes des turboréacteurs. La microstructure d'un tel alliage comprend d'une part une matrice  $\gamma$ , cubique à faces centrées, et d'autre part une phase précipitée  $\gamma'$  enrichie en nickel, aluminium et titane, appauvrie en

chrome, cobalt et molybdène par rapport à la matrice. La précipitation  $\gamma'$  est multimodale; elle comporte des précipités primaires de quelques micromètres de rayon, des précipités secondaires de rayon  $\approx 100$  nm et des précipités tertiaires de rayon  $\approx 10$  nm. Ces différents types de précipités diffèrent très légèrement en composition [10].

Le but de cette étude est de caractériser la précipitation tertiaire, et une éventuelle précipitation quaternaire, en fonction des conditions de trempe de l'alliage, ceci afin de tester un programme de modélisation de l'évolution de cette microstructure ainsi que des propriétés mécaniques des disques au cours de la trempe.

Le superalliage étudié (de type N18) a été élaboré à la SNECMA, Gennevilliers, par métallurgie des poudres [11]. Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre PAXY du Laboratoire Léon Brillouin, avec des neutrons de longueur d'onde 6 et 15 Å, la distance du détecteur à l'échantillon étant de 3.3 m. Nous avons vérifié qu'aucun contraste magnétique n'est observé.

Il n'est pas possible de disposer d'un échantillon de référence exempt de toute précipitation, comme dans le cas des aciers vieillis. Nous avons donc calculé, et soustrait des sections efficaces mesurées, la section efficace de diffusion incohérente correspondant à la composition moyenne de l'alliage.

Nous ne présentons ici qu'un seul spectre expérimental, celui obtenu pour un échantillon n'ayant subi qu'une trempe ultra-rapide (150 000 K/min) à partir de 1165°C (figure 6).

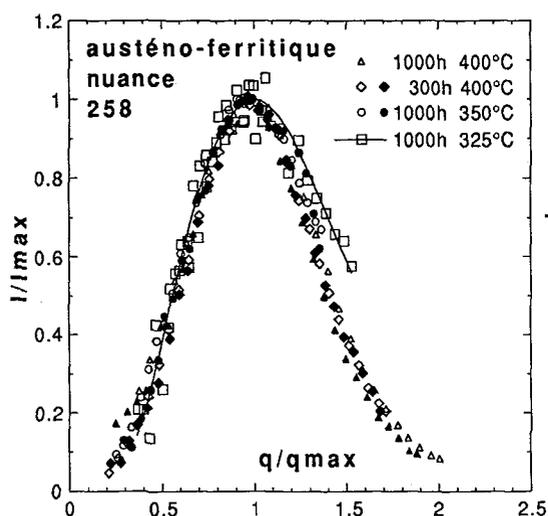


Figure 5. Intensité mesurée perpendiculairement (symboles vides) et parallèlement (symboles pleins) au champ magnétique, rapportée dans chaque cas à sa valeur maximale.

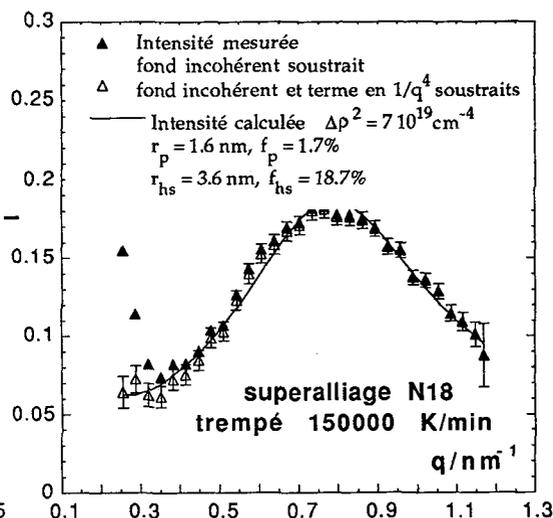


Figure 6. Intensité diffusée mesurée en l'absence de champ magnétique

On voit sur la figure que cet échantillon, bien que trempé dans les meilleures conditions pour éviter autant que possible toute précipitation, présente néanmoins un signal non nul qui met en évidence une fine précipitation. De plus il apparaît, comme avec les austéno-ferritiques mais pour des fractions volumiques précipitées beaucoup plus faibles, un maximum d'intensité caractéristique d'un effet de corrélation entre précipités. L'intensité mesurée à faible  $q$  et décroissant fortement avec  $q$  est sans doute un effet de surface comme nous l'avons observé pour les aciers. Nous l'avons soustraite en supposant qu'elle suit une loi de Porod en  $1/q^4$ .

Nous avons analysé ce spectre avec le modèle suivant :

Les précipités sont assimilés à des sphères de même rayon  $r_p$  (distribution monodisperse). Dans un rayon  $r_{hs}$  autour de chacune de ces sphères, nous considérons qu'il ne peut pas exister un autre précipité, ceci parce la constitution de la phase enrichie du précipité s'est faite aux dépens de la matrice environnante. Les sphères de rayon  $r_{hs}$  peuvent donc être considérées comme des sphères dures pour le calcul de la section efficace de diffusion.

La section efficace de diffusion par unité de volume peut alors s'écrire:

$$(d\sigma/d\Omega)/V = (N_p/V) \Delta\rho^2 F^2(q, r_p) S(q, r_{hs}, f_{hs}),$$

où  $(N_p/V)$  est le nombre de précipités par unité de volume:

$$(N_p/V) = f_{hs}/(4\pi r_{hs}^3/3) = f_p/(4\pi r_p^3/3),$$

$\Delta\rho^2$  est le contraste entre matrice et précipité,

$F(q, r_p)$  le facteur de forme d'un précipité sphérique de rayon  $r_p$  :

$$F(q, r_p) = 3 (\sin qr_p - qr_p \cos qr_p) / q^3 r_p^3,$$

$S(q, r_{hs}, f_{hs})$  est le facteur de structure calculé pour des sphères dures de rayon  $r_{hs}$ , occupant une fraction  $f_{hs}$  du volume total, dans l'approximation de Percus et Yevick.

Le modèle comporte quatre paramètres ajustables:  $r_p$ ,  $r_{hs}$ ,  $f_p$  (ou  $f_{hs}$ ) et  $\Delta\rho$ .

Il permet de reproduire correctement la courbe expérimentale et fournit une valeur du rayon  $r_p$  des précipités,  $r_p = 1.6$  nm, en bon accord avec la microscopie électronique [12].

Le facteur  $\Delta\rho$  ainsi déterminé est deux fois plus faible que celui qu'on calcule à partir de la composition des précipités tertiaires et de la matrice dans le matériau vieilli, ce qui paraît raisonnable si l'on considère que la composition de la matrice dans le matériau trempé doit être intermédiaire entre la composition nominale de l'alliage (composition de la solution solide idéale) et celle de la matrice dans le matériau vieilli.

## Conclusion.

Les résultats expérimentaux présentés, relatifs à l'étude du vieillissement de trois matériaux différents : alliages modèles FeCu, aciers austéno-ferritiques et super-alliages à base nickel, montrent que trois modèles différents permettent de bien rendre compte dans chaque cas d'un maximum de l'intensité diffusée fonction de  $q$ , ce maximum (réduit à un simple épaulement dans le cas de l'alliage FeCu vieilli 312h à 500°C) provenant soit du facteur de forme des particules diffusantes (sphères avec une distribution de tailles peu dispersée, distribuées au hasard dans l'échantillon), soit des effets d'exclusion pour des précipités de formes variées (zones précipitées non nécessairement disjointes représentant une fraction volumique importante du matériau vieilli ou précipités isolés plus petits ne représentant que quelques % du volume total, mais régulièrement répartis dans la matrice).

## Références

- [1] G. E. Bacon, Neutron Diffraction, 3rd Edition (Clarendon Press, Oxford, 1975)
- [2] F. Mezei, Neutron Scattering in Liquids, freezing and glass transition (J. P. Hansen, D. Levesque and J. Zinn-Justin eds) Les Houches, Session LI, 1989, p. 631
- [3] Equipements Expérimentaux, Laboratoire Léon Brillouin, CEN Saclay, France (1987) p. 139
- [4] J. P. Cotton, Neutron, X-Ray and Light Scattering, edited by P. Lindner and Th. Zemb (Elsevier Science Publishers B.V., 1991) p. 19
- [5] P. A. Beaven, F. Frisius, R. Kampmann and R. Wagner, Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering (Springer, Berlin, 1986) p. 228
- [6] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961); C. Wagner, Z. Elektroch. **65**, 581 (1961); G. Martin, Solid State Phase Transformation, Aussois 1978 (Les Editions de Physique, Orsay, 1980) p. 337
- [7] S. Bonnet et al., Mat. Sci. Technology **6**, 221 (1990)
- [8] J. C. LaSalle and L. H. Schwartz, Acta metall. **34**, 989 (1986); K. H. Park, J. C. LaSalle, L. H. Schwartz and M. Kato, Acta metall. **34**, 1853 (1986); F. Bley, Acta metall. **40**, 1505 (1992)
- [9] F. Fratzl and J. L. Lebowitz, Acta metall. **37**, 3245 (1989)
- [11] Superalloys 1988, edited by S. Reichman et al., The Metallurgical Society (1988)
- [11] N. Gayraud, F. Moret, X. Baillin and P. E. Mosser, Kinetics of  $\gamma'$  precipitation in N18 P/M superalloys, Euromat Conf., Genova, Italy, sept. 1992
- [12] travail réalisé par X. Baillin, CEN G, 38041-Grenoble Cedex, France