

## Mesures de Faibles Variations de Paramètres ou de Faibles Largeurs de Raies par les Diagrammes Achromatiques\*

PAR R. CHAULET

*Société Alsacienne de Constructions Mécaniques, 41, rue Perier, Montrouge, Seine*

A. GUINIER

*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences de Paris-Orsay, Orsay, Seine et Oise*

F. SEBILLEAU

*Commissariat à l'Énergie Atomique, Fontenay-aux-Roses, Seine, France*

(Reçu le 25 mars 1959)

The last cause of broadening of the Bragg reflection after the elimination of all geometrical effects is the spectral width of the characteristic line. It is suppressed by the *achromatisation*. This device is applied to the study of the back reflections of a single crystal. Slight variations of the parameter or of the width of the line are detected more accurately than with the classical methods.

Le but d'une expérience de diffraction de rayons X (sauf dans les diagrammes de Laue) est de déterminer la répartition angulaire de l'intensité diffractée par un échantillon recevant un faisceau primaire monochromatique. Dans le montage idéal, d'une part la radiation primaire a une longueur d'onde unique bien déterminée, et d'autre part, tous les rayons arrivant en un même point d'observation (point d'un film ou fente de compteur) subissent une diffraction sous un angle bien déterminé. On sait que cette deuxième condition peut être satisfaite sans que l'intensité disponible soit par trop restreinte grâce à l'usage de la focalisation géométrique.

Par contre, il n'est pas possible de rendre rigoureusement monochromatique le faisceau primaire. Généralement, on utilise une radiation caractéristique  $K\alpha$ , c'est-à-dire le doublet  $K\alpha_1\alpha_2$  dont l'intervalle  $\Delta\lambda$  est de l'ordre de 0,004 Å pour tous les éléments. Le 'monochromateur' usuel ne fait qu'isoler ce doublet des autres raies et du spectre continu. Au prix d'un réglage très soigné (fentes très fines et bien ajustées, ou simplement, source de rayons X très petite), on arrive à isoler l'une des composantes du doublet. On peut aussi, si l'on peut consentir une perte d'intensité, utiliser une raie simple ( $K\beta$  ou  $L\alpha$  du tungstène). Il n'en reste pas moins que toute raie ( $K$  ou  $L$ ) a une largeur spectrale de l'ordre de quelques  $10^{-4}$  Å: ainsi, la largeur à mi-intensité de la raie Cu  $K\alpha_1$ ,  $\Delta\lambda$  est égale à  $6 \cdot 10^{-4}$  Å, soit 1/6 de l'écartement du doublet.

Si  $I(\theta, \lambda)$  est la fonction cherchée représentant la répartition angulaire de l'intensité diffractée pour la

longueur d'onde unique  $\lambda$ , l'observation donne seulement une fonction  $J(\theta)$  qui est proportionnelle à l'intégrale

$$\int I(\theta, \lambda) f(\lambda) d\lambda,$$

$f(\lambda)$  donnant la répartition spectrale de l'énergie dans le faisceau incident. Théoriquement, on peut, par l'intermédiaire de transformations de Fourier, déduire la fonction théorique  $I(\theta, \lambda)$  des deux enregistrements: l'un de la fonction expérimentale  $J(\theta)$ , et l'autre de cette même fonction donnée par un échantillon pour lequel  $I(\theta, \lambda)$  se rapproche le plus possible d'une fonction-pic, en d'autres termes, un échantillon donnant une raie ou tache infiniment fine. C'est la méthode de Stokes (1948) pour la recherche du profil vrai d'une raie appliquée au cas particulier où la seule cause expérimentale d'élargissement est l'étendue spectrale de la radiation.

La discussion de la précision de cette correction conduit à un résultat que le simple bon sens suggère. La méthode de Stokes n'est valable que si l'expérience est bonne, c'est-à-dire si la raie de largeur théorique nulle est étroite vis-à-vis de la raie observée. Or, d'après la formule de Bragg, deux variations égales,  $\Delta\lambda/\lambda$  ou  $\Delta d/d$  produisent le même déplacement  $\Delta\theta$  de la raie. Étant donné que la largeur spectrale de la raie correspond à  $\Delta\lambda/\lambda \sim 4 \cdot 10^{-4}$ , on prévoit que les méthodes usuelles deviendront peu précises quand l'on étudie des largeurs de raies correspondant à un  $\Delta d/d$  de l'ordre de  $10^{-3}$ .

Une première solution de ce problème consisterait à réduire artificiellement la largeur spectrale  $\Delta\lambda$ , par exemple par un système de fentes après le monochromateur. Mais c'est un moyen très peu pratique parce que l'intensité disponible serait trop réduite. Une solution plus intéressante est fournie par l'usage

\* Ce travail a été effectué à l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques, Chatillon/Bagneux, Seine. Une partie a été présentée comme thèse pour l'obtention du diplôme d'ingénieur du Conservatoire des Arts-et-Métiers, par M. Chaulet.

des montages achromatiques (Sebilleau & Guinier, 1952).

Le principe en est le suivant. Soit à enregistrer une raie de diffraction à l'angle  $\theta$  avec la longueur d'onde  $\lambda$ . Il n'intervient donc qu'un petit intervalle angulaire autour de  $\theta$  et du point de vue spectral, un petit intervalle autour de  $\lambda$ . Il est possible de disposer le monochromateur et l'échantillon diffracteur de telle façon que les figures de diffraction au voisinage de l'angle  $\theta$  dues à toute longueur d'onde comprise dans le petit intervalle utile soient superposées. Par exemple, les deux composantes du doublet  $\alpha_1\alpha_2$  sont fondues en une raie unique. Le profil observé d'une raie est son profil vrai sans qu'intervienne aucune correction de dispersion de longueur d'onde.

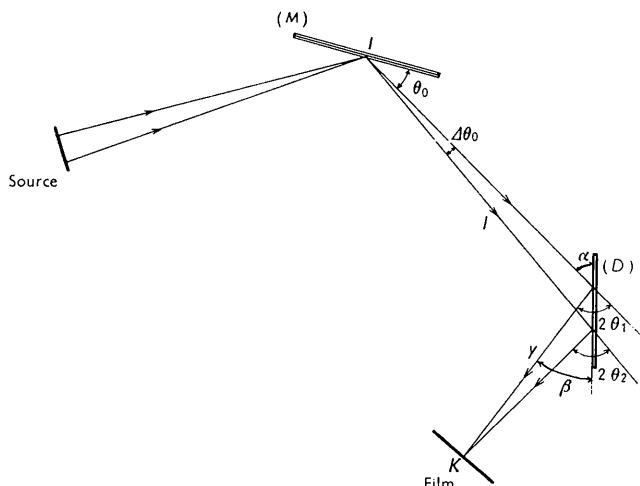


Fig. 1. Schéma du montage achromatique.

La Fig. 1 donne un schéma de principe d'un montage achromatique. Supposons que la radiation primaire soit composée de 2 longueurs d'onde voisines  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Le cristal monochromateur (M) donne deux rayons réfléchis faisant entre eux un petit angle. Sur ces rayons, on place une pellicule de poudre cristalline diffractante (D) donnant une raie de diffraction à l'angle  $\theta_1$  pour  $\lambda_1$  et  $\theta_2$  pour  $\lambda_2$ . Si  $\lambda_1 > \lambda_2$ , on a aussi  $\theta_1 > \theta_2$ . Il existe dans le plan de la figure un couple de rayons diffractés qui peuvent se rencontrer. Si l'on fait passer le plan d'observation par le point de rencontre K, il y aura au second ordre près, superposition des raies de diffraction pour toute valeur de  $\lambda$  comprises dans un petit intervalle centré sur  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

Sebilleau (1957) a montré qu'on pouvait combiner cette condition d'achromatisme avec les conditions de focalisation exigées par un monochromateur à cristal courbé suivi d'une chambre de Seeman-Bohlin (Fig. 2). Pour un monochromateur donné, et une position donnée de l'échantillon sur le faisceau, il existe un seul angle  $\theta$  pour lequel théoriquement, il peut y avoir double focalisation.

Soit  $f$  la distance de focalisation  $CF$  du monochromateur,  $l$  la distance de l'échantillon à  $F$ ,  $\theta_0$  l'angle

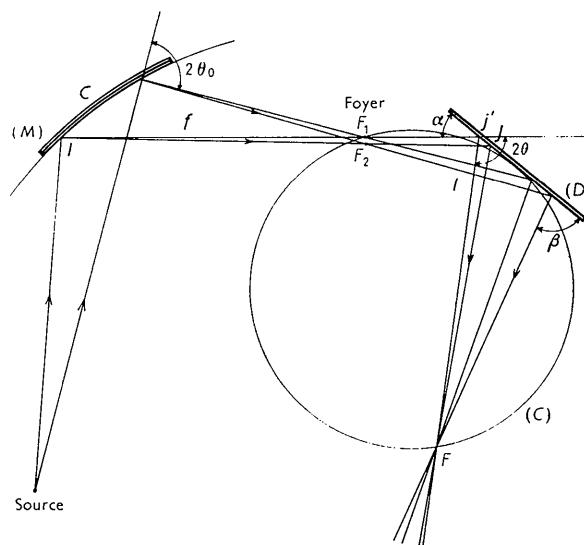


Fig. 2. Schéma du montage achromatique avec focalisation géométrique.

de réflexion sur le cristal monochromateur. Sebilleau a montré que

$$\operatorname{tg} \theta_0 / \operatorname{tg} \theta = 2l/f. \quad (1)$$

L'angle d'incidence  $\alpha$  du faisceau sur l'échantillon peut être choisi à volonté; l'angle d'émergence des rayons diffractés est alors  $\beta = 2\theta - \alpha$ . La distance du plan d'observation doit être égale à:

$$y = l \sin \beta / \sin \alpha = \frac{1}{2} f (\operatorname{tg} \theta_0 / \operatorname{tg} \theta) (\sin (2\theta - \alpha) / \sin \alpha). \quad (2)$$

La réalisation pratique de l'expérience impose d'autres conditions: les rayons incidents et diffractés ne doivent pas être trop rasants sur l'échantillon; la distance  $y$  doit être suffisante pour que la mesure de l'angle  $\theta$  sur le plan d'observation ait une précision acceptable. Il s'ensuit que, avec un monochromateur donné, il existe un intervalle angulaire limité dans lequel les raies puissent être enregistrées de façon satisfaisante. Mais il faut modifier le montage quand on change de raie, c'est-à-dire l'angle  $\theta$ . Comme un

Tableau 1. Caractéristiques des monochromateurs à lame de quartz permettant le montage achromatique pour divers angles de diffraction

	(10 $\bar{1}$ 1)	(0003)	(22 $\bar{4}$ 5)
Plan réticulaire	(10 $\bar{1}$ 1)	(0003)	(22 $\bar{4}$ 5)
Distance réticulaire	3,34 Å	1,79 Å	0,81 Å
Angle de Bragg pour Cu K $\alpha$	13° 21'	25° 24'	71° 36'
Angle des plans réticulaires avec le plan de la lame	6°	10°	31° 18'
Distance focale image	267 mm.	232 mm.	244 mm.
Rayon de courbure de la lame	800 mm.	400 mm.	250 mm.
Domaine d'utilisation	7° < $\theta_2$ < 30°	14° < $\theta_2$ < 50°	40° < $\theta_2$ < 90°

réglage est assez long et délicat, ce montage est applicable surtout pour l'étude d'une raie donnée dans une série d'échantillons semblables.

Le Tableau 1 donne les caractéristiques de monochromateurs taillés dans le quartz permettant de couvrir l'ensemble des angles depuis les faibles valeurs jusqu'à  $90^\circ$ .

Sebilliau a réalisé précédemment un appareil pour l'étude des raies à angle  $\theta$  moyen ( $\sim 30^\circ$ ). Nous décrivons dans cet article une adaptation du montage à l'étude de raies en retour (grand angle  $\theta$ ), c'est-à-dire les raies qui sont les plus importantes pour la détection des faibles variations du paramètre.

### Montage achromatique pour l'étude des raies 'en retour' (grand angle $\theta$ )

Il est commode, pour que la focalisation géométrique soit bonne, que les angles d'émergence et d'incidence ne soient pas trop différents l'un de l'autre: donc d'après (2),  $l$  ne doit pas être trop différent de  $y$ . D'autre part, dans le cas envisagé,  $\tan \theta$  est grand. Pour que  $l$  soit d'un ordre de grandeur acceptable sans que la distance de focalisation du monochromateur soit trop grande, il faut que  $\theta_0$  soit voisin de  $\theta$ . Cela conduit à utiliser pour le monochromateur, contrairement à l'habitude, des plans réflecteurs du quartz de grands indices. De nombreux plans réticulaires peuvent convenir: le choix doit se porter sur un plan à facteur de structure aussi élevé que possible. D'après l'examen d'un diagramme Debye-Scherrer du quartz, le plan le plus intéressant serait  $(23\bar{5}4)$  avec  $\theta_0 = 76,771^\circ$  pour  $\text{Cu } K\alpha$ . Mais avec le tube dont nous disposons des

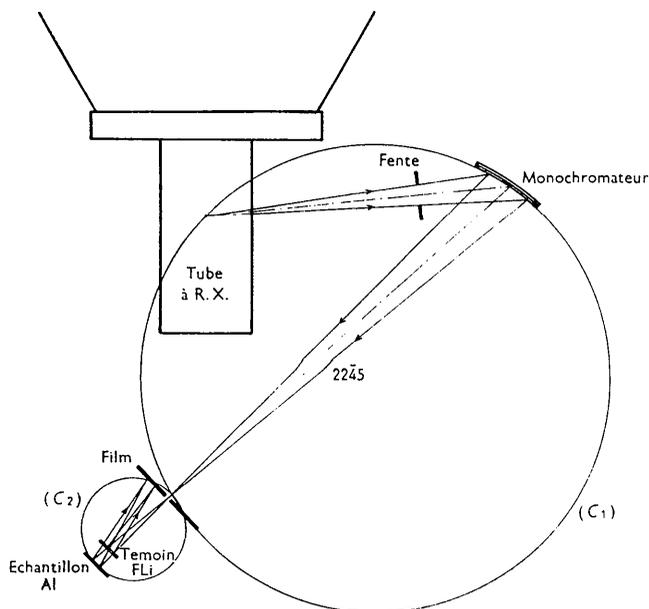


Fig. 3. Dessin de l'appareil donnant des diagrammes achromatiques dans la région des grands angles de diffraction.

raisons d'encombrement rendaient inutilisable un angle de réflexion aussi grand. Nous avons alors adopté le plan  $(22\bar{4}5)$ :  $d_{22\bar{4}5} = 0,81145 \text{ \AA}$ ,  $\theta_0 = 71,664^\circ$  pour  $\text{Cu } K\alpha$ .

La lame plane ( $40 \times 12,5 \times 0,18 \text{ mm.}$ ) a été taillée de façon à ce que le petit côté soit parallèle à l'axe  $[110]$ , le plan  $(22\bar{4}5)$  faisant avec la surface de la lame un angle de  $31,3^\circ$  (la même lame est utilisable avec les plans  $(0003)$ ) qui font avec la surface un angle de  $10^\circ$ , (voir Tableau 1). Le rayon de courbure de la lame étant de 250 mm., la distance de focalisation est 244 mm., la distance de la lame à la source de rayons X est de 162 mm.

La Fig. 3 donne le schéma du montage. L'échantillon est placé à une distance du point de focalisation qui dépend de l'angle  $\theta$  (formule 2). Quand  $\theta$  varie de  $70^\circ$  à  $86^\circ$ , cette distance varie de 133 à 26 mm. Pour les angles  $\theta$  voisins de  $80^\circ$  que nous avons eus à utiliser cette distance est de l'ordre de 50 mm. La distance de l'échantillon au film est aussi proche de 50 mm si l'angle d'incidence  $\alpha$  est voisin de  $90^\circ$ . On se trouve donc dans de bonnes conditions pour étudier les raies en retour.

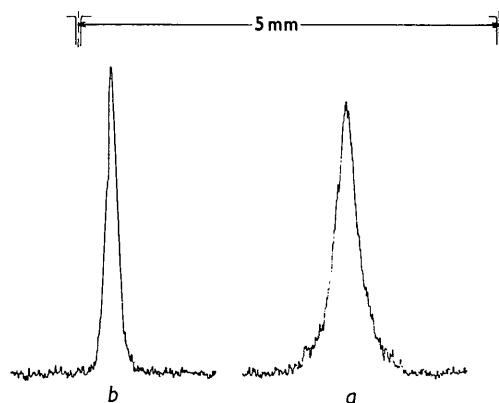


Fig. 4. Profil des raies: (a) au point de focalisation, (b) raie diffractée dans les conditions de l'achromatisme.

Une particularité du monochromateur dans le montage de la Fig. 3 est qu'il ne réfléchit pas l'ensemble du doublet  $K\alpha_1\alpha_2$ . Cela provient de ce que, dans notre montage, entre les points sources pour  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ , il y a un écart de 2,3 mm. Or la source vue normalement au faisceau n'a qu'une largeur de 0,2 mm. Donc même la composante  $K\alpha_1$  n'est pas réfléchiée dans toute sa largeur. On peut alors se demander si le montage achromatique a encore de l'intérêt puisqu'en fait, on a réduit considérablement la largeur spectrale du rayonnement. Remarquons d'abord, qu'en réalité, ce montage n'exige aucun appareil supplémentaire par rapport à la combinaison classique d'une chambre de diffraction et d'un monochromateur; on s'impose seulement de choisir des distances satisfaisant aux équations (1) et (2). L'avantage d'un tel choix est qu'on réduit la largeur expérimentale de la raie, et cet effet est encore sensible dans le montage en retour

malgré la faible valeur de  $\Delta\lambda$  (Fig. 4): la largeur de la raie diffractée est inférieure à celle de la raie source en  $F$ . D'autre part, il peut se faire qu'un léger déplacement accidentel du foyer du tube à rayons X provoque un déplacement de la bande de longueur d'onde réfléchie à l'intérieur de la raie  $K\alpha_1$ . Même dans ce cas, à condition que l'ensemble monochromateur-chambre de diffraction ne soit pas déformé, la raie diffractée ne se déplace pas. Les mesures sont donc plus sûres, mais de la faible valeur de la variation  $\Delta\lambda$  qu'on a à corriger, il résulte que la tolérance sur les conditions d'achromatisme est plus large que dans le cas du montage de Sebilleau pour les raies à petits angles  $\theta$ .

### Applications du montage achromatique

#### 1. Ce montage n'est pas adapté à la détermination des valeurs absolues des paramètres

Il doit servir à la comparaison des paramètres d'échantillons de même nature. En effet, la raie de diffraction n'est achromatisée que pour la réflexion d'un seul côté. De l'autre, la raie est au contraire plus large que dans un montage normal (Fig. 5). On perd donc l'avantage de la focalisation achromatique si l'on mesure le diamètre d'un anneau D.S. D'autre part, il n'est pas possible d'enregistrer sur le film la trace du faisceau direct dans un montage en retour.

Pour effectuer des mesures relatives, il suffit d'enregistrer sur chaque diagramme une raie repère donnée par un échantillon remplacé toujours exactement à la même position. Ainsi on élimine toute erreur qui proviendrait d'un dérèglement du monochromateur par rapport à la chambre de diffraction. Nous verrons des exemples particuliers dans les paragraphes suivants.

#### 2. La méthode est bien plus intéressante pour des monocristaux que pour des échantillons polycristallins

En effet, l'effet d'affinement de la raie par achromatisme n'est utilisé pleinement que si toutes les causes d'élargissement géométriques sont éliminées. Or la plus importante, dans les diagrammes de poudres polycristallines, est la hauteur du faisceau (effet dit 'parapluie'). Pour s'en affranchir, on est contraint de réduire cette hauteur, ce qui entraîne naturellement une forte décroissance de l'intensité disponible. Le diagramme de

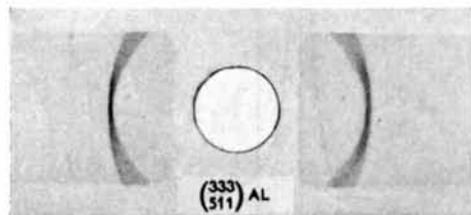


Fig. 5. Diagramme en retour d'aluminium en poudre. L'achromatisme est réalisé pour la partie gauche de l'anneau.

la Fig. 5 a été obtenu avec un faisceau qui, sur l'échantillon (aluminium polycristallin), avait 5 mm. de haut; l'effet 'parapluie' est encore très sensible et le temps de pose est déjà de 4 heures.

La situation est bien plus favorable pour les cristaux uniques à de nombreux points de vue. D'abord cet 'effet parapluie' n'existe pas. Quand le plan de réflexion est parallèle à la hauteur du faisceau c'est-à-dire aux génératrices du monochromateur courbé, la finesse de raie est pratiquement indépendante de la hauteur du faisceau.

Ensuite on sait la difficulté que présentent les mesures de paramètres et de profil de raie avec les cristaux uniques: il est facile de constater que bien moins de résultats ont été publiés sur les monocristaux que sur les poudres cristallines.

La source principale des difficultés est la structure mosaïque des cristaux. L'enregistrement correct du profil d'une tache de réflexion d'un cristal unique par photographie exige que le cristal oscille pendant la pose, de part et d'autre de la position de réflexion avec une amplitude telle que tous les blocs de la mosaïque passent par la position de réflexion. Avec un cristal stationnaire, les différents blocs par suite de leur orientation réfléchissent des longueurs d'ondes différentes, donc donnent des taches dispersées, puisque  $\theta$  varie avec  $\lambda$ . Il est bien connu que les diagrammes Debye-Scherrer d'échantillon grossièrement cristallisés ne sont pas utilisables, parce que les raies sont remplacées par des essaims de points non alignés. Avec un diffractomètre à compteur, les résultats ne sont pas corrects si on se contente de placer le monocristal sur le porte échantillon ordinaire tournant à la vitesse moitié du compteur. Il faut que, dans chaque position du compteur, celui-ci intègre l'intensité réfléchie par le cristal oscillant autour de la position moyenne de réflexion. C'est un montage qui n'est pas réalisé dans les appareils courants.

Avec le montage achromatique, les taches de réflexion de tous les blocs de la mosaïque sont rigoureusement alignées sur une même raie. Si la mosaïque est assez fine, le cristal peut être immobile sinon il est préférable de le faire osciller pour intégrer l'action d'un volume du cristal qui reste uniforme dans toute la largeur de la raie de diffraction. Ce mouvement d'oscillation ( $\pm 8^\circ$ ) permet aussi de substituer des cristaux de paramètres légèrement variables sans qu'il soit besoin de refaire à chaque mesure le réglage de l'orientation de l'échantillon; en effet, la position de réflexion se trouvera toujours dans l'angle balayé par l'échantillon. Cette faible rotation de la surface ne perturbe pas sensiblement les conditions de focalisation.

Enfin, l'intensité de la réflexion est très considérable si bien qu'en dépit du long trajet des rayons X et des grands angles de réflexion, tant sur le monochromateur que sur le cristal étudié, les temps de pose varient suivant les échantillons de quelques minutes à une heure.

## Exemples d'utilisation du montage

## 1. Etude de l'évolution d'une raie d'une solution solide sursaturée pendant les processus de pré-précipitation et de précipitation vraie.

Le même problème avait été étudié par Sebilléau (1957) sur l'alliage Al-4% Cu avec les premières raies (111) et (200). Mais il était intéressant de reprendre l'étude avec la raie (333) sur le même métal car d'une part, la précision sur les mesures de paramètre est plus grande, d'autre part, l'on sait que les différents facteurs d'élargissement d'une raie du diffraction, dimension du domaine de cohérence et distorsion du réseau, ont un effet relatif variable avec l'ordre de la réflexion.

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, il est bien préférable de faire la mesure sur des cristaux uniques. En fait il est facile de préparer dans une tôle d'alliage des cristaux de plusieurs milli-

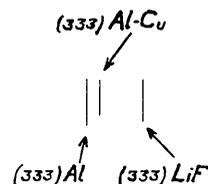


Fig. 6. Raies de diffraction de cristaux Al et Al-Cu et raie de LiF servant de repère. (Diagramme non retouché).

mètres de diamètre. Il faut ensuite en rechercher dont l'orientation soit convenable, c'est-à-dire tels que les plans (111) fassent un angle de quelques degrés avec la surface de la tôle. Cette orientation est déterminée par diagramme de Laue. Quand on a choisi un cristal, on place celui-ci à la position calculée d'après les formules (1) et (2) et on l'oriente en recherchant la

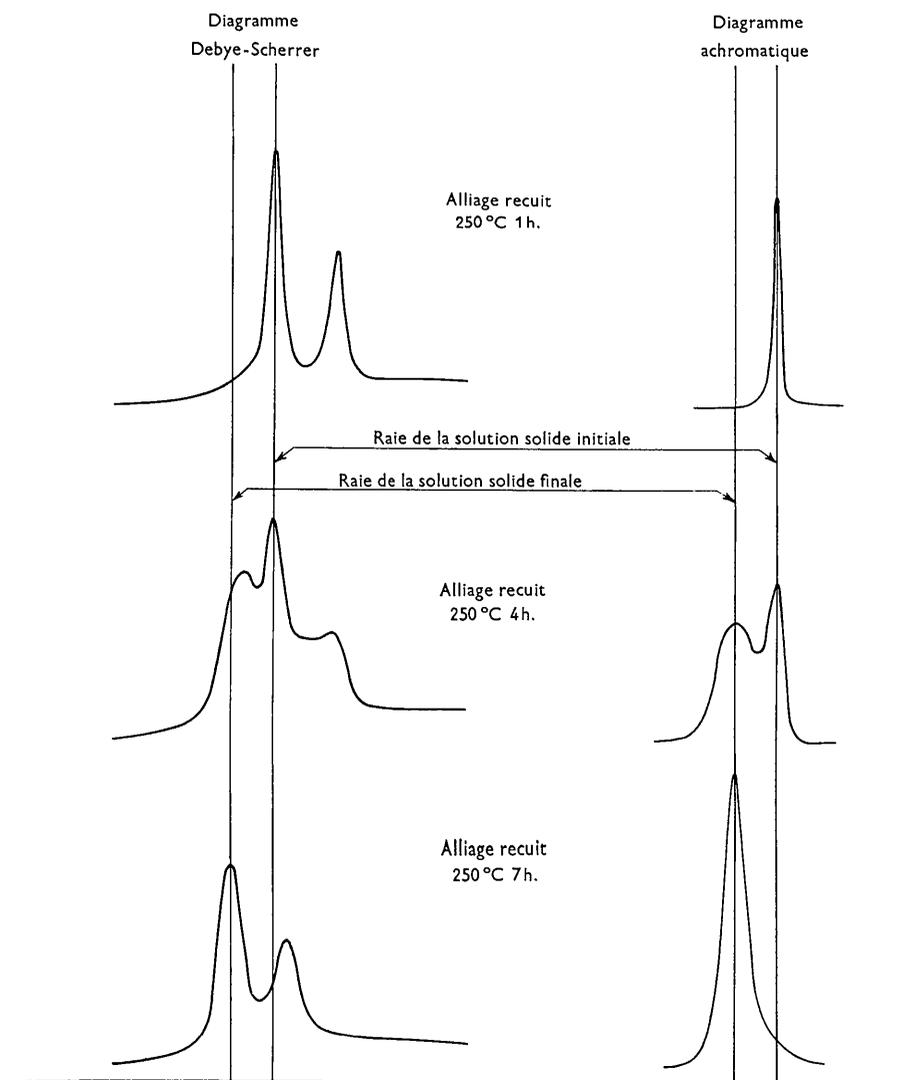


Fig. 7. Comparaison des enregistrements microphotométriques des raies d'un diagramme Debye-Scherrer en retour et des raies achromatiques d'un monocristal. Alliage Al-4%Cu dans trois états différents.

réflexion (333) avec un compteur G.M. On doit aussi s'assurer que la réflexion se produit exactement dans le plan de la Fig. 3. Le repère sur le diagramme est obtenu par une réflexion (333) sur un cristal de FLi, spécialement taillé, qui se trouve en position de focalisation achromatique à la distance 42,4 mm. tandis que le cristal Al-Cu est à la distance de 53,4 mm. Ainsi la raie repère est nettement séparée de la raie étudiée.

A. *Vieillessement à froid.* — Le diagramme de la Fig. 6 montre, enregistrées côte à côte, la raie (333) d'un cristal d'aluminium pur et la raie (333) du cristal Al-Cu ayant subi une trempe à partir de 425 °C. suivi d'un vieillissement prolongé à la température ambiante.

Deux faits résultent de l'observation de l'ensemble des clichés effectués au cours du vieillissement à froid :

1. La raie de la matrice reste toujours aussi fine que celle du cristal d'aluminium pur. Le même résultat avait été trouvé sur (111) par Sebilleau. D'après la Fig. 6 par exemple, on mesure pour les raies du cristal Al-Cu et de Al une largeur de  $9'$ . Si on attribue tout l'élargissement observé à un effet de taille du domaine diffractant de façon cohérente, la dimension de ce domaine est donnée par la formule de Scherrer  $\Delta\theta = \lambda/D \cos \theta$ . Or nos mesures sur (333) donnent une valeur  $D=3000 \text{ \AA}$  en bon accord avec le résultat de Sebilleau sur (111):  $D=3200 \text{ \AA}$ . On peut donc en conclure que la distorsion du réseau n'intervient pas.

2. Le paramètre reste constant pendant le vieillissement et égal au paramètre de la solution solide immédiatement après trempe. La sensibilité de la mesure est bien montrée par la Fig. 6. A partir de la raie de l'aluminium (333) Al,  $a=4,0491 \text{ \AA}$ ,  $\theta=82^\circ 11'$ , une variation de la maille  $\Delta a$  produit un déplacement de la raie de

$$\Delta x (\text{mm.}) = 0,210 \Delta a (10^{-3} \text{ \AA}).$$

Etant donnée la finesse des raies (largeur à mi-intensité 0,15 mm.), une variation de  $10^{-4} \text{ \AA}$  peut-être décelée de façon sûre. Pour une variation de  $10^{-3} \text{ \AA}$ , les raies des 2 réseaux sont parfaitement distinctes, ce qui n'est pas possible avec les meilleurs diagrammes D.S. en retour normaux.

Ces deux résultats expérimentaux apportent une information importante sur la nature de la précipitation (Guinier, 1956b). Les amas, dits zones G.P.I., dans lesquels se rassemble une grande partie des atomes de cuivre sont strictement *cohérents* avec la matrice. Le domaine cristallin qui intervient du point de vue de la diffraction, contient un très grand nombre de zones et le paramètre moyen observé reste le même que si les atomes de cuivre étaient dispersés dans le réseau.

B. *Vieillessement à 250 °C.* — La décomposition de la solution solide sursaturée à cette température se produit par formation progressive d'une phase précipitée,  $\text{Al}_2\text{Cu } \theta'$ . La matrice s'appauvrit en cuivre

autour des précipités. Les raies de la solution solide primitive diminuent progressivement d'intensité sans se déplacer et simultanément il apparaît une raie correspondant à la nouvelle solution solide appauvrie en cuivre, donc de paramètre plus grand. Cette raie est floue parce que la concentration en cuivre est variable et que le réseau est perturbé. Après de très longs revenus, la raie primitive a disparu et la raie nouvelle reste toujours plus large. Cette largeur est due, d'une part à la dimension plus faible des domaines de cohérence qui sont interrompus par les précipités, et d'autre part, aux déformations du réseau.

Tel est le processus qui est évident d'après la Fig. 7, et que Sebilleau avait déjà trouvé en suivant l'évolution de la raie (111). La largeur de raie (333) correspond, après 24 h. de recuit, à une dimension de cohérence de 740 Å. Or Sebilleau avait trouvé 1300 Å. Il existe donc dans le réseau des distorsions qui sont responsables d'environ 50% de l'élargissement de la raie.

Un processus analogue est trouvé aussi au cours des recuits à 150 °C., c'est-à-dire pendant la formation de la phase  $\theta''$ . La largeur de la nouvelle raie apparaissant au cours de la précipitation est plus grande, car les précipités sont plus fins, plus serrés et que la diffusion est plus limitée, si bien que les hétérogénéités de la solution solide sont plus fortes qu'à 250 °C.

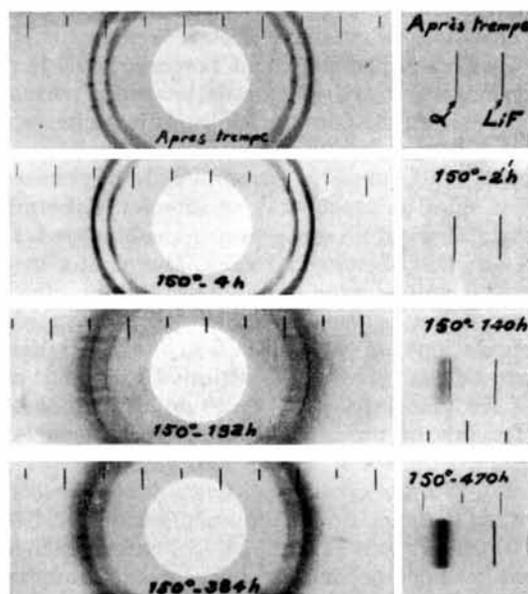


Fig. 8. Raies achromatiques de Al-Cu pendant le vieillissement à 150 °C. et diagramme Debye-Scherrer des mêmes alliages.

Les Figs. 7 et 8 permettent de comparer des séries de diagrammes achromatiques aux diagrammes normaux D.S. Dans ce cas, le doublet  $\alpha_1\alpha_2$  chevauche avec la double raie de l'échantillon et les diagrammes D.S. sont très peu clairs, en particulier, quand la nouvelle raie est floue et faible.

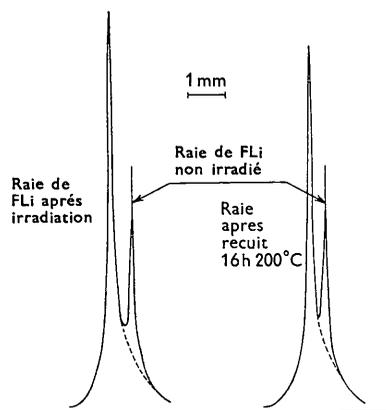


Fig. 9. Enregistrements microphotométriques des raies 333 de FLi irradié à  $5 \cdot 10^{16}$  neutrons/cm.<sup>2</sup>, après irradiation et après guérison partielle.

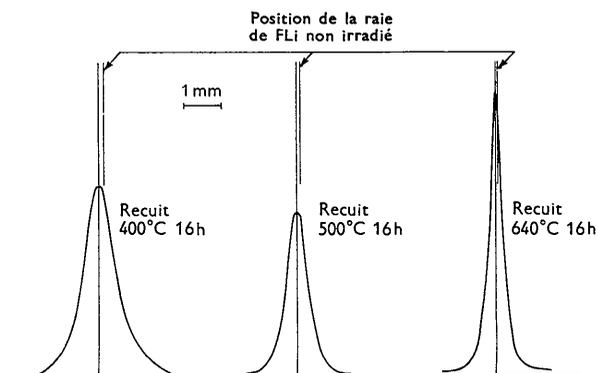


Fig. 10. Raies 333 de FLi irradié à  $10^{19}$  neutrons/cm.<sup>2</sup> après divers recuits de guérison.

## 2. Variation du paramètre d'un cristal de fluorure de lithium par irradiation aux neutrons

On sait que l'irradiation aux neutrons lents de FLi produit deux effets suivant la dose d'irradiation (Lambert, 1958); les raies sont déplacées pour les faibles irradiations en restant fines (c'est-à-dire que le paramètre varie, les déformations du cristal restant faibles). Par contre, pour les doses très fortes, les raies sont très élargies sans être déplacées sensiblement: le cristal est alors profondément perturbé mais le paramètre moyen est très proche de la valeur normale.

Les mesures de paramètres par diagrammes D.S. avec des cristaux réduits en poudre se heurtent à une difficulté inattendue: le paramètre de la poudre non irradiée subit en fonction des traitements thermiques des variations qui ne sont pas négligeables vis-à-vis de celles que l'on cherche à déceler. Quant aux mesures sur cristal unique, comme nous l'avons vu, elles sont rendues délicates par les désorientations du réseau, désorientations qui varient d'ailleurs avec l'irradiation.

Pour utiliser le montage achromatique, nous avons choisi les plans (333), et taillé en conséquence des lamelles faisant un angle de  $5^\circ$  avec les plans (111). Pour le cristal avant irradiation,  $d_{333} = 0,77484 \text{ \AA}$  et  $\theta_{31} = 83^\circ, 77'$ . Le cristal est normal au faisceau incident, la distance de la face au point de focalisation (Fig. 3) est, d'après (1) égale à 42,4 mm. Les mesures se font en superposant sur le même diagramme, les raies d'un cristal irradié et la raie donnée par un fragment de la même lamelle conservée comme témoin. Un cache sur le film interrompt la raie du cristal vierge.

Les Figs. 9 et 10 montrent les deux effets. Numériquement, le déplacement de la raie est donné en fonction de la variation de paramètre par la relation:

$$\Delta x \text{ (mm.)} = 0,205 \Delta a \text{ (} 10^{-3} \text{ \AA)}.$$

Pour une dose d'irradiation de  $5 \cdot 10^{16}$  neutrons/cm.<sup>2</sup>,

la variation de paramètre est de  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ . Elle diminue progressivement avec un recuit, dit de guérison. Elle n'est plus que de  $1,9 \times 10^{-3} \text{ \AA}$  après un recuit de 16 hr. à  $200^\circ \text{ C}$ . et de  $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  après un recuit supplémentaire de 16 hr. à  $250^\circ \text{ C}$ .

Dans le cas d'une forte irradiation ( $10^{19}$  neutrons/cm.<sup>2</sup>), la largeur de la raie est considérable, donc facilement mesurable sur les diagrammes Debye-Scherrer ordinaires. Les diagrammes achromatiques nous ont servi à suivre l'affinement de la raie pendant les recuits de guérison. Le Tableau 2 donne le résultat des mesures ainsi que les déplacements du centre de la raie par rapport à la raie de fluorure de lithium non irradié.

Tableau 2. Guérison du fluorure de lithium irradié à  $10^{19}$  neutrons/cm.<sup>2</sup>

Recuit	Variation du paramètre moyen	Fluctuation de paramètre $\Delta a$ correspondant à la largeur de la raie à mi-intensité
400 °C.-16 h.	$0,65 \times 10^{-3} \text{ \AA}$	$1,15 \times 10^{-3} \text{ \AA}$
500 °C.-16 h.	$0,41 \times 10^{-3}$	$0,77 \times 10^{-3}$
640 °C.-16 h.	$0,23 \times 10^{-3}$	$0,45 \times 10^{-3}$

Nous ne discuterons pas ici la signification de ces résultats qui seront utilisés dans un autre mémoire. Pour juger des possibilités de la technique, il est intéressant de noter sur les enregistrements des diagrammes (Fig. 9) que la raie fine et déplacée du cristal irradié possède un large pied, ce qui indique que même pour cette dose, il y a déjà une petite fraction du cristal qui est perturbée: ce flou disparaît après le recuit de guérison, c'est-à-dire que le réseau s'est réorganisé.

Pour la détermination du profil de ces raies complexes, le progrès réalisé par l'achromatisme est considérable. Le dispositif expérimental, d'autre part, n'est pas plus compliqué que dans le cas des diagrammes de cristal tournant en rayonnement monochromatique.

Si chaque expérience ne permet d'examiner qu'une seule raie de diffraction, en revanche les corrections sont réduites au maximum et l'interprétation est ainsi plus directe et plus précise.

### Bibliographie

GUINIER, A. (1956a). *Théorie et Technique de la Radio-cristallographie*, p. 463. Paris: Dunod.

GUINIER, A. (1956b). *J. Metals*, p. 673.

LAMBERT, M. (1958). Thèse Université, Paris.

SEBILLEAU, F. & GUINIER, A. (1952). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **235**, 888.

SEBILLEAU, F. (1957). *Achromatisme en rayonnement X. — Application à l'étude des raies de diffraction de la solution solide Aluminium-Cuivre à 4% au cours du durcissement structural*. Publication ONERA No. 87, Paris.

STOKES, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **61**, 382.

*Acta Cryst.* (1960). **13**, 339

## Diffuse Streaks in the Diffraction Pattern of Vanadium Single Crystals

BY E. SÁNDOR AND W. A. WOOSTER

*Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England*

(Received 11 May 1959)

Diffuse streaks observed in the diffraction pattern of 99.6% pure vanadium single crystals have been identified as the diffraction pattern of a separate hexagonal phase, which consists of vanadium atoms in hexagonal close packing with nitrogen atoms in octahedral holes. The hexagonal lattice parameters are:

$$a = 2.88 \pm 0.01, \quad c = 4.55_5 \pm 0.01 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.58 \pm 0.01.$$

In most specimens the hexagonal phase has 12 equally probable different orientations relative to the bcc vanadium matrix. The lattice relations of the two phases can be described as follows:

$$(00.1)_{c.p.h.} \parallel \{110\}_{b.c.c.} \quad \text{and} \quad [100]_{c.p.h.} \parallel [111]_{b.c.c.}$$

i.e. the most densely populated planes of the two phases and one of their most densely populated rows coincide. One particular vanadium single crystal has been found, in which the hexagonal lattice has 24 different orientations. Possible explanations of the observed lattice relations are discussed.

### 1. Introduction

During the study of the thermal diffuse scattering of vanadium it has been found that well exposed Laue and oscillation photographs taken from certain 99.6% pure vanadium single crystals showed a number of diffuse streaks in addition to the Laue and Bragg spots due to the b.c.c. vanadium lattice (Sándor & Wooster, 1958). Preliminary studies revealed that the streaks were structural in origin and not connected with the thermal diffuse scattering. Annealing the samples for four hours in a vacuum furnace at 800 °C. did not cause any noticeable change in the appearance of the streaks. Powder samples prepared from the

same specimens gave a normal b.c.c. diffraction pattern. The lattice parameter deduced from the powder photographs was  $a = 3.036 \pm 0.002 \text{ \AA}$ . This value was checked by two single-crystal measurements, namely:

- (i) a back-reflection oscillation photograph on which the 400 Bragg-spots due to Cu  $K\beta$  were recorded,
- (ii) by measuring the separation of the 110 Kossel lines due to the diffraction of the fluorescent V  $K\alpha$  radiation in the specimen. Both methods gave  $a = 3.035 \pm 0.002 \text{ \AA}$ .

The results of the lattice-parameter measurements agree well with recent measurements on vanadium

Table I. *Connection between chemical composition and the diffuse pattern*

Sample type	Average chemical composition in wt.%						Characteristics of the diffuse pattern	Supplier
	V	O	N	H	C	Fe		
1	~ 99.6	0.12	0.21	0.12	0.072–0.080	—	Diffuse streaks present	Mackay Chemicals
2	~ 99.7	0.10–0.13	0.02–0.03	0.004–0.006	0.06	0.05	No diffuse streaks	Vanadium Co. of America