Table des matières

Avant-propos 13
René GUINEBRETIÈRE, Philippe GOUDEAU

Chapitre 1. Diffusion diffuse : ordre-désordre, transitions de phase 19
Philippe RABILLER, Céline MARIETTE, Laurent GUÉRIN et Bertrand TOUDIC

1.1. Introduction. 19
1.1.1. Position du problème et hypothèses simplificatrices 20
1.1.2. Différents types de désordre 24
1.2. Désordre de 1re espèce 25
1.2.1. Formalisme 25
1.2.2. Diffusion par les phonons 26
1.2.3. Corrélations de paires 34
1.2.4. Fluctuations critiques – transitions de phase 35
1.2.5. Phases modulées 39
1.3. Désordre de 2e espèce 40
1.3.1. Position du problème 40
1.3.2. Distribution de la densité de diffuseurs 41
1.3.3. Profil de l'intensité diffusée 42
1.4. Composés d'inclusion d'alcanes dans l'urée 44
1.4.1. Introduction. 44
1.4.2. Diagramme de diffusion des rayons X 45
1.4.3. Diffusion diffuse type TDS 46
1.4.4. Diffusion diffuse liée au désordre du sous-réseau d'alcane 47
1.4.5. Diffusion diffuse critique 49
1.5. Bibliographie 50

Chapitre 2. La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante pour l'étude des surfaces et films minces nanostructurés 53
David BABONNEAU

2.1. Introduction 53
2.2. Rayons X en incidence rasante 55
2.2.1. Cas d'un milieu semi-infini 55
2.2.1.1. Indice de réfraction et angle critique 55
2.2.1.2. Coefficient de réflexion et coefficient de transmission. . . . 56
2.2.1.3. Profondeur de pénétration et distribution d'intensité transmise 57
2.2.2. Cas d'un milieu stratifié 58
2.3. Diffusion centrale des rayons X en incidence rasante 59
2.3.1. Généralités 59
2.3.2. Approche cinématique de la diffusion centrale. 60
2.3.3. Théorie DWBA pour un objet supporté 61
2.3.4. Théorie DWBA pour des objets enterrés 63
2.3.4.1. Milieu semi-infini 63
2.3.4.2. Milieu stratifié 64
2.4. Exemples d'application 67
2.4.1. Nanocavités et défauts induits par implantation d'hélium dans le silicium 67
2.4.2. Assemblées bidimensionnelles de nanoparticules d'or noyées dans des films minces de carbone. 70
2.4.3. Croissance auto-organisée de nanoparticules d'argent sur des surfaces nanostructurées par pulvérisation ionique en incidence oblique 73
2.4.3.1. Surfaces nanostructurées par pulvérisation ionique en incidence oblique 73
2.4.3.2. Croissance auto-organisée de nanoparticules d'argent 76
2.5. Conclusion 78
2.6. Remerciements 78
2.7. Bibliographie 79

Chapitre 3. Analyse avancée des contraintes et des gradients d'orientation par microdiffraction Laue des rayons X 83
Odile ROBACH, Jean-Sébastien MICHA, Olivier ULRICH, Benoît DEVINCRE, Thierry HOC, Gaël DAVEAU, Vincent CONSONNI et Johann PETIT

3.1. Avant-propos 83

3.2. La microdiffraction Laue 84
3.2.1. Introduction 84
3.2.2. Intérêt d'un détecteur 2D numérique de grand diamètre 85
3.2.3. Des mesures d'orientation aux mesures de contraintes 86
3.2.4. Distorsion du diagramme de Laue 86
3.2.5. Champs de contraintes résiduelles 88
3.2.6. Construction d'un rayon diffracté, indétermination de la déformation correspondant à la dilatation isotrope 89
3.2.7. Influences de λ et d_{hkl} sur le diagramme de Laue 90
3.2.8. Profondeur d'analyse 90
3.2.9. Mesures de champs de contraintes et champ de précision associé 91
3.2.10. Largeurs des spots et densité locale de défauts plastiques 92
3.2.10.1. Notion de distribution d'intensité dans l'espace réciproque 92
3.2.10.2. Le diagramme de Laue vu comme une projection spécifique de la distribution d'intensité dans l'espace réciproque . . 93
3.2.10.3. Détection de différents arrangements de défauts plastiques 95
3.2.10.4. Obtention des densités de dislocations non appariées ou géométriquement nécessaires (ρ_{GND}) 97
3.2.10.5. Utilisation des cartographies d'orientation pour déterminer les gradients 98
3.2.11. Mesures de contraintes dans des cristaux moins parfaits, mode 3D, Laue-DIC 98
3.2.12. Résumé sur la microdiffraction Laue classique 101
3.2.13. Variantes du micro-Laue pour l'accès à la partie radiale de la distribution d'intensité autour des nœuds du réseau réciproque 102
3.2.13.1. Méthode monochromatique 103
3.2.13.2. Méthode Rainbow ou « diamant tournant » 103
3.3. Analyse automatisée des diagrammes de Laue pour les cartographies (x, y) avec le logiciel LaueTools 104
3.3.1. Préparation de l'analyse en série avec l'interface graphique 105
3.3.1.1. Calibration de la géométrie expérimentale en utilisant le Laue d'un cristal de Ge (111) 105
3.3.1.2. Indexation d'un grain 105
3.3.2. Analyse en série 106
3.3.3. Analyses monograins complémentaires, analyse à un spot 107
3.3.4. Nombre de spots minimal par grain pour la mesure de contraintes, calcul à quatre spots 107
3.3.5. Analyse avec 2 spots d'indices hkl connus 108

3.4. Exemples d'études. 109
3.4.1. CdTe polycristallin 109
3.4.1.1. Introduction 109
3.4.1.2. Propriétés électro-optiques à l'échelle locale 110
3.4.1.3. Mesures micro-Laue 111
3.4.1.4. Conclusion de l'étude sur le CdTe. 122
3.4.2. Plasticité près des joints de grain dans un tricristal de Cu 122
3.4.2.1. Introduction 122
3.4.2.2. Préparation du tricristal exempt de dislocation 124
3.4.2.3. Mesures micro-Laue 125
3.4.2.4. Conclusion de l'exemple sur le tricristal de cuivre 140
3.5. Conclusion générale. 141
3.6. Remerciements. 141
3.7. Bibliographie 142

Chapitre 4. Rayonnement synchrotron à haute énergie et diffraction des rayons X in situ 149
Guillaume GEANDIER, Benoît MALARD et Thomas BUSLAPS

4.1. Le rayonnement X de haute énergie au synchrotron 150
4.2. Instrumentation 154
4.2.1. Sources, monochromateurs et éléments de focalisation. 154
4.2.2. Détecteurs 158
4.2.2.1. Mesures en dispersion d'énergie 158
4.2.2.2. Mesures en dispersion angulaire et détecteurs bidimensionnels (2D) 160
4.3. Exemples d'utilisation de faisceau de rayons X de haute énergie 161
4.3.1. Cartographies – textures 161
4.3.2. Mesures *in situ* en fonction de la température 163
4.3.3. Chargements mécaniques 167
4.3.3.1. Compréhension de l'effet superélastique dans des alliages à mémoire de forme cuivreux 167
4.3.3.2. Ajustement des propriétés superélastiques d'un fil de NiTi lors d'un traitement thermomécanique 169
4.3.3.3. Déstabilisation de l'austénite sous contrainte. 169
4.3.4. Chargements thermomécaniques 170
4.3.4.1. Cas d'une transformation martensitique sous contraintes 171
4.3.5. Cartographie tridimensionnelle par diffraction des rayons X . . . 172
4.3.6. Diffraction en dispersion d'énergie 173

4.3.6.1. Étude de l'ordre à courte distance dans la phase liquide des métaux et observation de la solidification des alliages Ti-Al-Nb. . . 173
4.3.6.2. Relaxation des contraintes dans les matériaux composites à matrice métalliques durant des traitements thermiques 174
4.3.6.3. Étude combinée par tomographie et diffraction 175
4.3.6.4. Mécanique de la fracture. Évolution des champs de contraintes autour des fissures dans un acier bainitique 176
4.3.7. Autres techniques/futurs développements. 177
4.4. Conclusions et perspectives 178
4.5. Bibliographie 178

Chapitre 5. Rayons X et géomatériaux à hautes pressions et hautes températures : une fenêtre ouverte sur l'intérieur de la Terre 193
Daniele ANTONANGELI

5.1. Introduction. 193
5.1.1. Modèle en couches DE l'intérieur de la Terre. 193
5.1.2. Limite de l'échantillonnage direct et approches indirectes. 195
5.2. Minéralogie du manteau inférieur. 198
5.2.1. Limites dans la minéralogie traditionnelle du manteau inférieur 198
5.2.2. Sources de complexité dans la minéralogie du manteau inférieur 199
5.2.2.1. La transition de phase pérovskite/post-pérovskite 199
5.2.2.2. Transitions de spin 200
5.3. Composition et structure du noyau 204
5.3.1. Formation de la Terre, différentiation du noyau et premières indications géophysiques 204
5.3.2. Le noyau solide ou graine 206
5.3.2.1. Structure cristalline du fer et de ses alliages 206
5.3.2.2. Nature et abondance des éléments légers. 207
5.3.3. Le noyau liquide 209
5.3.3.1. Géotherme, transitions de phase et courbes de fusion 209
5.3.3.2. Courbe de fusion du fer et de ses alliages 210
5.3.3.3. Densité et équation d'état des alliages du fer liquide 212
5.4. Remarques finales 213
5.5. Bibliographie 213

Chapitre 6. Imagerie et composition élémentaire par spectrométrie en fluorescence X : exemples d'applications en géosciences 217
Jean CAUZID, Manuel MUNOZ et Julien BONNET

6.1. Introduction. 217
6.2. Principe physique 217
6.2.1. Les interactions photons X–matière 219
6.2.1.1. Modes d'interactions et techniques analytiques 219
6.2.1.2. Atténuation totale et diffusion élastique ou inélastique . . . 219
6.2.1.3. Absorption. 220
6.2.2. La relaxation des atomes photo-ionisés 221
6.3. Les dispositifs expérimentaux 221
6.3.1. Les sources de rayons X 222
6.3.2. Les dispositifs optiques 222
6.3.3. Les dispositifs de détection 223
6.3.4. Les spectromètres de fluorescence X 225
6.4. Composition élémentaire quantitative 225
6.4.1. Relation entre composition et intensité du signal 226
6.4.2. Paramètres fondamentaux 229
6.4.3. Coefficients d'influence 229
6.4.4. Simulations Monte-Carlo 230
6.4.5. Logiciels de traitement des données 230
6.5. Exemples 231
6.5.1. Pistolet de fluorescence X 231
6.5.1.1. But de l'étude 232
6.5.1.2. Le dispositif expérimental 232
6.5.1.3. Résultats 233
6.5.1.4. Discussion 234
6.5.2. Microfluorescence X de laboratoire 235
6.5.2.1. But de l'étude 236
6.5.2.2. Le dispositif expérimental 236
6.5.2.3. Résultats 237
6.5.2.4. Discussion 238
6.5.3. Nanofluorescence X sur ligne synchrotron : imagerie chimique d'inclusions fluides 239
6.5.3.1. But de l'étude 239
6.5.3.2. Le dispositif expérimental 240
6.5.3.3. Résultats 240
6.5.3.4. Discussion 242
6.6. Conclusion 244
6.7. Bibliographie 244

Chapitre 7. La diffraction des rayons X : un outil essentiel pour l'étude et l'optimisation des matériaux d'électrodes pour batteries 251
Claude DELMAS, Dany CARLIER-LARREGARAY, Marie GUIGNARD et Jacques DARRIET

7.1. Introduction. 251
7.2. Hydroxydes de nickel, matériau d'électrode positive des batteries Ni-Cd et Ni-MH 252
7.3. Les oxydes lamellaires Lix(Ni,M)O2 dans les batteries au lithium . . . 256
7.3.1. La stœchiométrie réelle du nickelate de lithium 256
7.3.2. Le système LixNiO2 258
7.3.3. Le système P2-NaxCoO2 261
7.3.4. Le système P2-NaxVO2 263
7.3.5. Le mécanisme de désintercalation du lithium de LiFePO4. 265
7.4. Conclusion 268
7.5. Bibliographie 269

Chapitre 8. Matériaux de gainage pour les réacteurs nucléaires actuels et du futur ; apport des techniques de diffraction 271
Jean-LUC BÉCHADE, Yann DE CARLAN, Denis MENUT et Louise TOUALBI

8.1. Le gainage du combustible en alliage de zirconium des réacteurs actuels à eau pressurisée. 271
8.1.1. Les réacteurs à eau pressurisée (REP) 271
8.1.2. L'assemblage combustible et plus précisément la gaine en alliages de zirconium. 273
8.1.2.1. Quelques éléments de métallurgie des alliages de zirconium 274
8.1.2.2. La tenue mécanique de l'assemblage combustible en alliages de zirconium. 275
8.1.2.3. La diffraction des rayons X et des neutrons pour analyser le comportement mécanique. 278
8.1.2.4. La résistance des gaines en alliages de zirconium vis-à-vis de la corrosion 280
8.1.2.5. La diffraction des rayons X pour analyser l'oxyde formé à la surface des gaines à base de zirconium 281
8.1.2.6. La diffraction des rayons X pour l'analyse des phases précipitées ; apport de la ligne MARS 284

8.2. Les réacteurs du futur de génération IV 288
8.3. La gaine en acier ODS 290
8.3.1. La diffraction pour l'étude des aciers ODS : les analyses de texture 291
8.3.2. La diffraction pour l'étude des aciers ODS : les analyses de contraintes résiduelles. 293
8.3.3. La diffraction pour l'étude des aciers ODS : les analyses des phases précipitées. 295
8.4. Bibliographie 300

Liste des auteurs 303

Index 305