



**HAL**  
open science

# ASPECTS MORPHOLOGIQUES, MECANIQUES ET CHIMIQUES DU COMPORTEMENT ET DES EFFETS DU SOUFRE DANS LES JOINTS DE GRAINS DU NICKEL

Chantal Loier

► **To cite this version:**

Chantal Loier. ASPECTS MORPHOLOGIQUES, MECANIQUES ET CHIMIQUES DU COMPORTEMENT ET DES EFFETS DU SOUFRE DANS LES JOINTS DE GRAINS DU NICKEL. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1979. Français. NNT: . tel-00859678

**HAL Id: tel-00859678**

**<https://theses.hal.science/tel-00859678>**

Submitted on 9 Sep 2013

**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.

**THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT**  
**ès Sciences Physiques**

présentée

à l'Université P. et M. Curie

- Paris 6 -

**ECOLE NATIONALE  
SUPÉRIEURE DES MINES**  
158, cours Fauriel  
42023 SAINT-ÉTIENNE CEDEX

par

**Chantal LOIER**

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

---

Sujet de la thèse :

**ASPECTS MORPHOLOGIQUES, MÉCANIQUES ET CHIMIQUES  
DU COMPORTEMENT ET DES EFFETS DU SOUFRE DANS LES  
JOINTS DE GRAINS DU NICKEL**

Soutenue le 3 Avril 1979

Devant le jury composé de :

M. FAYARD      Président

J. OUDAR

C. GOUX

J. MORLET

J. LE COZE



PL 506. A. A.

**THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT**  
**ès Sciences Physiques**

présentée  
à l'Université P. et M. Curie  
- Paris 6 -

**ÉCOLE NATIONALE  
SUPÉRIEURE DES MINES**  
158, cours Fauriel  
42023 SAINT-ETIENNE CEDEX

par  
**Chantal LOIER**

pour obtenir  
le grade de DOCTEUR ès SCIENCES

---

Sujet de la thèse :

**ASPECTS MORPHOLOGIQUES, MÉCANIQUES ET CHIMIQUES  
DU COMPORTEMENT ET DES EFFETS DU SOUFRE DANS LES  
JOINTS DE GRAINS DU NICKEL**

Soutenue le 3 Avril 1979

Devant le jury composé de :

M. FAYARD      Président  
J. OUDAR  
C. GOUX  
J. MORLET  
J. LE COZE



A MONSIEUR LE PROFESSEUR

JEAN YVES BOOS



Monsieur M.FAYARD, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), a pris une part importante à notre initiation aux démarches de la recherche expérimentale. Après nous avoir guidée vers l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, il a manifesté pour notre travail un intérêt qui ne s'est jamais démenti. Nous le prions d'accepter l'expression de notre plus profonde gratitude.

Monsieur J.ODAR, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), a eu l'obligeance de nous faire bénéficier de sa compétence et d'accepter de participer au jury. Nous lui en sommes très reconnaissante.

Monsieur J.MORLET, chef du Département Etudes et Recherches de Creusot-Loire à Imphy, a bien voulu accepter de participer au jury, et nous l'en remercions vivement.

Monsieur C.GOUX, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, nous a initiée à la métallurgie et nous a fait bénéficier de sa compétence, de son enthousiasme et de sa grande bienveillance. Nous lui sommes extrêmement reconnaissante de l'aide scientifique et morale qu'il a bien voulu nous accorder.

Nous tenons à remercier Messieurs L.VIELLEDENT et G.ARNOUIL, directeurs successifs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, et Monsieur le Professeur J.LEVY, de nous avoir autorisée à effectuer cette étude au Département de métallurgie de l'Ecole.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur M.BISCONDI, Maître de recherche, qui nous a proposé de nous intéresser aux ségrégations intergranulaires. Nous remercions également Monsieur J.LE COZE, Maître de recherche, d'avoir accepté, malgré ses nombreuses occupations, de suivre notre travail.

Que Mademoiselle A.FOURDEUX, Maître de recherche, trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour toutes nos discussions aussi animées que fructueuses, et pour sa collaboration à la résolution des points les plus délicats de notre recherche.

Ce travail n'aurait pas été possible si Monsieur R.TARDY, Maître Assistant n'avait préalablement mis au point et développé la préparation du nickel de haute pureté : nous le remercions du soin et de l'efficacité dont il a toujours fait preuve dans cette activité, ainsi que dans les contrôles analytiques.

Ont participé directement à la réalisation pratique de ce travail :

G.CHERBLANC et J.JULLIEN

pour la production du nickel pur

M.VARILLON et J.ROCHETTE

pour l'élaboration des alliages et la maintenance des fours

P.BENABEN pour les analyses par activation neutronique

A.FRACHON pour les analyses chimiques

M.MAISONNEUVE, le personnel de l'ATELIER et de la CHAUDRONNERIE

pour la réalisation de divers montages et l'usinage des éprouvettes

D.LABELLE pour les observations de M.E.B. et les analyses à la microsonde

C.DUBESSY pour les essais mécaniques

R.FILLIT pour la spectrométrie d'électrons AUGER

F.AVONDO pour les photographies

C. et J.P.LAURENCIN

pour les dessins et la correction de la frappe

M.BONNAFOUX pour ses conseils en dactylographie et la réalisation des tableaux

Nous sommes heureuse de les remercier, ainsi que l'ensemble du personnel du Département de Métallurgie, pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u> .....	11
<u>CHAPITRE 1 : FRAGILITE INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES DILUES ET MOUILLAGE DES JOINTS DE GRAINS DES ALLIAGES CONCENTRES</u>	
<u>Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb</u> .....	17
<u>1. 1. Le système nickel-soufre</u> .....	19
1. 11 Solubilité du soufre dans le nickel.....	19
1. 12 Coefficients de diffusion volumique du soufre dans le nickel.....	19
1. 13 Place du soufre dans le réseau du nickel ses conséquences.....	21
1. 14 Adsorption superficielle du soufre sur le nickel .....	21
1. 15 Croissance des sulfures de nickel.....	25
<u>1. 2. Les systèmes nickel-tellure, nickel-bismuth, nickel-antimoine</u> ...	27
1. 21 Système nickel-tellure.....	27
1. 22 Système nickel-bismuth.....	27
1. 23 Système nickel-antimoine.....	27

<u>1. 3. Principales méthodes d'élaboration, d'observation et d'analyse..</u>	29
1. 31 Pureté des nickels utilisés.....	29
1. 32 Elaboration et traitements thermiques des alliages.....	29
1. 321 Elaboration par fusion au four Haute Fréquence..	29
1. 322 Traitements thermiques en ampoules scellées.....	32
1. 33 Méthodes d'analyse.....	33
1. 331 Dosage global du soufre.....	33
1. 332 Dosage des éléments Te, Bi, Sb et Cu.....	33
1. 34 Principales méthodes d'observation et de détection.....	33
1. 341 Microscopie interférentielle.....	33
1. 342 Microscopie électronique à balayage et microsonde.....	35
<u>1. 4. Fragilités comparées des alliages dilués</u>	
<u>Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb.....</u>	35
1. 41 Critères utilisés; conduite des expériences.....	35
1. 42 Résultats expérimentaux.....	37
1. 421 Alliages bruts d'élaboration.....	37
1. 422 Eprouvettes maintenues 10 j à 1200°C puis trempées.....	39
1. 43 Discussion des résultats.....	41
<u>1. 5. Mouillage des joints de grains dans les alliages concentrés</u>	
<u>Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb.....</u>	41
1. 51 Définitions.....	41
1. 52 Mise en évidence du mouillage des joints de grains du nickel par une phase intergranulaire.....	43
1. 521 Alliages nickel-soufre.....	43

1. 522 Alliages nickel-tellure.....	45
1. 523 Alliages nickel-bismuth.....	45
1. 524 Alliages nickel-antimoine.....	47
1. 525 Résumé des observations et remarques.....	47
1. 53 Comparaison du mouillage des joints de grains du nickel par $Ni_3S_2$ , NiTe, et Bi.....	49
1. 531 Expériences.....	49
1. 532 Résultats.....	51
1. 533 Commentaire.....	53
<u>1. 6. Conclusion.....</u>	53

CHAPITRE 2 : STRIATION ET FACETTAGE DES JOINTS DE GRAINS

<u>D'ALLIAGES DE NICKEL.....</u>	55
<u>2. 1. Théories relatives à la striation et au facettage superficiels des métaux sous l'effet d'éléments étrangers.....</u>	57
2. 11 Théories statiques.....	57
2. 12 Théories dynamiques.....	57
2. 121 Généralités.....	57
2. 122 Impuretés et diffusion.....	59
<u>2. 2. Striation et facettage intergranulaires des alliages biphasés Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb, et Cu-Bi.....</u>	61
2. 21 Striation et facettage intergranulaires des alliages biphasés de nickel à 0,1 % de soufre.....	61
2. 211 Localisation du facettage.....	61
2. 212 Disparition du facettage.....	63

2. 213 Réapparition du facettage.....	63
2. 22 Striation et facettage intergranulaires des alliages biphasés de nickel à 2 % de tellure.....	63
2. 23 Striation et facettage intergranulaires des alliages biphasés de nickel à 1,3 % de bismuth.....	65
2. 24 Absence de striation et de facettage intergranulaires des alliages biphasés de nickel à 1,5 et 25 % d'antimoine.....	69
2. 25 Résumé des observations.....	71
2. 26 Striation et facettage intergranulaires des alliages biphasés de cuivre à 1 % de bismuth.....	71
2. 27 Résumé des conditions d'apparition du facettage intergranulaire dans les alliages biphasés.....	74
<u>2. 3. Striation et facettage intergranulaires des alliages de nickel à moins de <math>450 \cdot 10^{-4}</math> % de soufre.....</u>	<u>75</u>
2. 31 Striation et facettage intergranulaires des alliages bruts d'élaboration par fusion.....	75
2. 32 Destruction du facettage et de la striation intergranulaires par homogénéisation.....	77
2. 321 Traitements thermiques d'homogénéisation.....	77
2. 322 Aspect des joints de grains après le traitement d'homogénéisation.....	79
2. 33 Striation et facettage intergranulaires des alliages monophasés au cours d'un refroidissement lent.....	81
2. 34 Striation et facettage intergranulaires des alliages monophasés par maintien à des températures inférieures à à 1200°C.....	81
2. 341 Traitements thermiques.....	83

2. 342 Observations.....	83
2. 343 Dédutions.....	91
2. 35 Striation et facettage intergranulaires lors de la sulfuration en ampoules scellées.....	93
2. 351 Technique de sulfuration en ampoules scellées...	93
2. 352 Expériences.....	93
2. 353 Résultats.....	94
2. 36 Résumé des conditions d'apparition du facettage intergranulaire dans les alliages susceptibles d'être monphasés.....	95
<u>2. 4. Synthèse des conditions de striation et de facettage intergranulaires; comparaison avec les surfaces libres.....</u>	95
2. 41 Synthèse des conditions de striation et de facettage intergranulaires.....	96
2. 42 Comparaison des striations et des facettages intergranulaires et superficiels.....	96
<u>2. 5. Hypothèse d'interprétation de la formation des facettes intergranulaires.....</u>	97
2. 51 Interprétation en termes de diffusion.....	97
2. 52 Interprétation en termes de croissance cristalline.....	99
2. 521 Base de la théorie des P.B.C.....	99
2. 522 Cas des métaux de structure c.f.c. : application à l'adsorption du soufre sur le nickel.....	101
2. 53 Synthèse des théories et prévisions.....	103
2. 54 Confrontation des observations expérimentales aux hypothèses théoriques.....	109

2. 6. Conclusion..... 115

CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOUFRE AUX JOINTS SUR LA  
FRAGILITE INTERGRANULAIRE A BASSE TEMPERATURE D'ALLIAGES

DE NICKEL A MOINS DE  $450 \cdot 10^{-4}$  % DE SOUFRE..... 117

3. 1. Conduite des expériences..... 119

3. 11 Préparation des éprouvettes..... 121

3. 12 Exécution des essais mécaniques..... 123

3. 121 Essai de résilience..... 123

3. 122 Essai de traction..... 123

3. 2. Problèmes relatifs à la taille des grains..... 125

3. 3. Influence de la teneur globale en soufre sur la fragilité

intergranulaire d'alliages monophasés Ni-S de diverses puretés... 131

3. 31 Influence de la teneur en soufre sur l'énergie absorbée  
par la rupture..... 131

3. 311 Allure générale de la variation de l'énergie  
de rupture avec la teneur en soufre..... 131

3. 312 Rôle de la pureté du nickel..... 133

3. 313 Conclusions des essais de résilience..... 133

3. 32 Influence de la teneur en soufre sur la résistance et  
sur l'allongement..... 135

3. 321 Variations de la résistance et de l'allongement  
d'un alliage de pureté donnée avec la teneur en  
soufre..... 135

3. 322 Rôle de la pureté du nickel..... 135

3. 323 Conclusions des essais de traction..... 137

3. 33 Comparaison des résultats des essais de résilience et de traction.....	137
3. 34 Conclusion.....	138
<u>3. 4. Influences de la vitesse de refroidissement et de la température de maintien sur la fragilité intergranulaire d'alliages dilués Ni-S.....</u>	139
3. 41 Influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques d'un alliage dilué Ni-S.....	139
3. 42 Influence de la température de maintien sur les propriétés mécaniques d'un alliage dilué Ni-S.....	139
3. 43 Conclusion.....	141
<u>3. 5. Evolution, avec le temps de maintien à 1200°C, de la fragilité intergranulaire d'alliages monophasés Ni-S de différentes puretés</u>	141
3. 51 Alliages de nickel INCO.....	143
3. 52 Alliages de nickel pur additionné de $120 \cdot 10^{-4}$ % de cuivre...	145
3. 53 Alliages de nickel pur.....	145
3. 54 Synthèse des résultats.....	147
<u>3. 6. Conclusion.....</u>	148

CHAPITRE 4 : FACIES DE RUPTURE A BASSE TEMPERATURE D'ALLIAGES

<u>DE NICKEL A MOINS DE <math>450 \cdot 10^{-4}</math> % DE SOUFRE.....</u>	151
---	-----

<u>4. 1. Explication de certains résultats par la mise en évidence d'une précipitation intergranulaire parasite lors de la sulfuration de nickel INCO.....</u>	151
--	-----

4. 11	Mise en évidence des précipités.....	155	
4. 12	Identification des éléments constitutifs des précipités.....	155	
4. 13	Origine des éléments constitutifs des précipités.....	161	
4. 14	Circonstances et sites d'apparition des précipités.....	163	
4. 15	Influence du cuivre sur la précipitation.....	165	
4. 16	Conclusion.....	167	
<u>4. 2.</u>	<u>Corroboration de quelques observations par les faciès de rupture.</u>	169	
4. 21	Ruptures ductiles transgranulaires.....	169	
4. 22	Ruptures ductiles intergranulaires.....	169	
4. 23	Aspect des joints de grains en présence d'une ségrégation d'équilibre du soufre.....	173	
4. 24	Facettage et striation des joints de grains des alliages de nickel contenant entre 150 et $260 \cdot 10^{-4}$ % de soufre.....	173	
<u>4. 3.</u>	<u>Questions soulevées par l'examen des faciès de rupture et laissées en suspens.....</u>	175	
4. 31	Aspects particuliers des sulfures intergranulaires.....	175	
4. 32	Stigmates intergranulaires.....	175	
<u>4. 4.</u>	<u>Conclusion.....</u>	178	
 <u>CHAPITRE 5 : ANALYSE DES JOINTS DE GRAINS D'ALLIAGES DE NICKEL</u>			
<u>PAR SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER.....</u>			181

<u>5. 1.</u>	<u>Rappels sur le processus AUGER et sur son utilisation.....</u>	181
5. 11	Le processus AUGER.....	181
5. 12	Utilisation pratique.....	182

5. 13 Application à l'étude de la chimie des joints de grains.....	183
<u>5. 2. Conduite des expériences.....</u>	185
5. 21 Le spectromètre.....	185
5. 22 Tracé des spectres AUGER.....	185
<u>5. 3. Résultats.....</u>	189
5. 31 Résultats expérimentaux bruts.....	189
5. 32 Interprétation quantitative des résultats.....	189
5. 321 Méthodes possibles.....	189
5. 322 Pic du nickel choisi.....	191
5. 323 Méthode d'interprétation adoptée.....	193
5. 324 Application aux résultats expérimentaux.....	195
<u>5. 4. Discussion des résultats.....</u>	195
5. 41 Evolution de la concentration intergranulaire du soufre avec les traitements thermiques.....	195
5. 42 Variation de la concentration intergranulaire du soufre avec la teneur globale en soufre.....	199
5. 43 Analyse AUGER de joints de grains contenant des aluminosilicates de titane et de calcium.....	202
5. 44 Variation de la concentration intergranulaire du soufre avec la pureté du nickel.....	202
<u>5. 5. Conclusion.....</u>	203
<u>CONCLUSION.....</u>	205
<u>BIBLIOGRAPHIE.....</u>	209



## INTRODUCTION

Le Département de Métallurgie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne a organisé ses activités autour de trois thèmes de recherche :

- les oligoéléments dans les alliages de fer et de nickel de haute pureté
- les joints de grains des métaux de structure cubique
- la déformation plastique des milieux anisotropes.

Le sujet qui nous a été donné était étroitement inscrit dans le second d'entre eux et le présent travail aurait dû s'intituler : " Influence de la désorientation des deux cristaux sur la ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel." Il nous est apparu que cette étude était prématurée, car les trois thèmes mentionnés plus haut sont liés : les joints de grains constituent bien souvent les aires d'action des oligoéléments, et les caractéristiques de déformation plastique figurent au premier rang des propriétés sur lesquelles leur influence s'exerce . La disjonction de ces thèmes ne peut donc être improvisée, et doit rester provisoire. Avant d'entreprendre une étude de la ségrégation du soufre dans des bicristaux de nickel, il faut avoir défini les conditions d'obtention d'une ségrégation intergranulaire d'équilibre dans ce système. Cette étape préalable s'est avérée suffisamment importante pour constituer l'essentiel de nos travaux.

Ainsi présentés, ils peuvent apparaître comme des prolégomènes académiques. Ils n'en sont pas pour autant dénués d'intérêt pratique. Le nickel est en effet à la base de divers superalliages employés pour la construction des moteurs à turbines. Résistant au fluage à haute température, ils sont plus particulièrement utilisés dans les étages de combustion, mais s'y trouvent exposés à l'action du soufre que peut contenir le kérozène. Le risque majeur qu'ils encourent à cet égard est celui de la formation de sulfate de sodium en atmosphère marine. Mais celui d'une sulfuration quoique moindre, existe également. Il y a donc un intérêt pratique à connaître le comportement du soufre dans le nickel, et l'influence de cet élément sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du métal.

Le soufre n'est pas le seul élément réputé détériorer les propriétés d'usage du nickel : le tellure, le bismuth et l'antimoine ont également été cités mais font l'objet d'informations contradictoires (1, 2). Tous les auteurs s'accordent, en revanche, pour reconnaître que le soufre, en se rassemblant dans les joints de grains, rend le nickel fragile à partir d'une teneur massique aussi faible que  $20 \cdot 10^{-4} \%$  (3 à 14). La fragilité croît quand la teneur en soufre augmente. Elle diminue (14) par contre, d'une part lorsque la vitesse de trempe s'élève, d'autre part sous l'effet d'additions de lanthane, de zirconium, de hafnium et de magnésium : peu solubles dans le nickel, ces éléments forment à haute température des sulfures stables dispersés dans la matrice (12, 13). Des études ont été faites sur l'influence de traitements thermiques de courte durée, au dessous de  $900^{\circ}\text{C}$ , sur les propriétés mécaniques et les faciès de rupture à basse température d'alliages de nickel industriel à faible teneur en soufre. Ce métal contient de nombreuses impuretés en proportions relativement importantes et en particulier de l'oxygène (9).

Différents auteurs ont tenté de déterminer l'état du soufre dans les joints de grains des alliages fragiles. Les résultats sont très divers et ne concordent pas toujours : ils ont été obtenus par des méthodes d'investigation plus ou moins sensibles et plus ou moins aveugles, avec des alliages de puretés très différentes et n'ayant pas tous la même histoire thermique. Du fait des difficultés expérimentales qu'elles présentent, les études morphologiques et chimiques des joints de grains d'alliages dilués Ni-S apportent peu d'informations indubitables, notamment sur les ségrégations intergranulaires du soufre dans le nickel. Ceci est d'autant plus vrai que des films très minces de sulfure de nickel peuvent précipiter dans les joints de grains (14). Le problème demeure donc de savoir si l'action du soufre sur le nickel est due à une ségrégation d'équilibre, ou hors d'équilibre, du soufre dans les joints de grains, ou encore à la précipitation intergranulaire de sulfure. Pour tenter de le résoudre, il faut d'abord définir les phénomènes de ségrégation intergranulaire.

La ségrégation intergranulaire d'un élément dissous dans un métal est le rassemblement d'atomes de cet élément dans les joints de grains du métal, sans formation de seconde phase. Elle ne peut donc avoir lieu que si la concentration de l'élément étranger est inférieure à sa limite de solubilité dans le métal à la température considérée. Il ne doit pas y avoir de précipitation. La répartition du soluté entre les joints de grains et la matrice peut être régie par des lois cinétiques : tant que l'équilibre n'est pas atteint, la ségrégation est dite hors d'équilibre. Si elle est régie par des lois thermodynamiques, la ségrégation est dite thermique ou d'équilibre (15).

Toutes les fois où l'on ne prend pas garde à obtenir et à conserver l'équilibre, la ségrégation intergranulaire est hors d'équilibre. Elle peut résulter d'apport ou d'enlèvement de matière par oxydation, évaporation... Elle peut provenir d'un flux de lacunes vers ou à partir des joints de grains lors d'un chauffage, d'un refroidissement, de déformations mécaniques, d'une précipitation

ou d'une irradiation. La ségrégation hors d'équilibre peut de ce fait s'étendre sur plusieurs dizaines de microns de part et d'autre du joint.

La ségrégation d'équilibre correspond à une redistribution du soluté qui minimise l'énergie totale du système. Elle peut seule être traitée par la thermodynamique. La répartition de l'élément entre les joints et le coeur des grains est caractérisé par le rapport de ségrégation. Ce rapport est le quotient des concentrations du soluté aux joints et dans la matrice. A l'équilibre, il est fonction de la température mais il ne varie pas avec le temps de maintien après l'obtention de l'équilibre. Le rapport de ségrégation est inversement proportionnel à la limite de solubilité de l'élément dans la matrice à la même température (16, 17). Les forces de répulsion entre l'élément et la matrice se mesurent par l'énergie libre de ségrégation. Les interactions entre le soluté et le joint de grains dépendent de l'orientation des cristaux situés de part et d'autre du joint et des propriétés intrinsèques des atomes de soluté. Ces derniers se placent dans la zone même du joint de manière à relaxer les contraintes que leur présence fait naître dans les grains du métal. La ségrégation intergranulaire d'équilibre s'étend donc sur quelques distances interatomiques de part et d'autre du joint, et au maximum sur 3 nm ( 30 Å). Elle est pour cette raison très difficile à observer.

Les définitions qui précèdent montrent qu'il n'est pas facile de distinguer à posteriori une ségrégation d'équilibre, une ségrégation hors d'équilibre et une précipitation de films très minces, au sein d'alliages élaborés dans des conditions mal définies et dont l'histoire thermique est compliquée. C'est pourquoi nous avons préparé des alliages dans des conditions bien déterminées, et nous leur avons fait subir des traitements thermiques devant conduire respectivement à une ségrégation d'équilibre, à une ségrégation hors d'équilibre et à une précipitation dans les joints de grains. Notre travail porte sur les alliages Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb et surtout Ni-S, monophasés ou biphasés.

Au début du premier chapitre, nous résumons les données bibliographiques relatives aux principaux systèmes abordés. Nous décrivons ensuite les méthodes d'élaboration, d'observation et d'analyse que nous avons utilisées. Nous cherchons alors s'il existe une relation entre la fragilité des alliages dilués et le mouillage des joints de grains des alliages biphasés. Notre objectif est de comparer les comportements des alliages Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi et Ni-Sb.

L'observation des joints de grains, après fracture, est effectuée au Microscope Electronique à Balayage ( M.E.B. ) et fait l'objet du second chapitre. Nous y recherchons les conditions nécessaires et suffisantes du facettage et de la striation intergranulaires dans les alliages biphasés puis dans les alliages de nickel à moins de  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre. Nous comparons les résultats obtenus aux mécanismes connus de striation et facettage des surfaces libres des métaux en présence d'impuretés. Cette comparaison n'est pas dénuée d'intérêt pratique : la métallurgie des poudres, dont l'application aux superalliages se développe, transforme les phénomènes superficiels en phénomènes intergranulaires.

Dans le chapitre 3, nous faisons varier la répartition du soufre entre les joints de grains et la matrice, dans des alliages de nickel à moins de  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre. Dans un premier temps, nous examinons si la fragilité des alliages dilués Ni-S s'accroît quand la concentration du soufre dans les joints de grains augmente. C'est un postulat de la littérature; à notre connaissance, il n'a jamais été systématiquement vérifié. Nous recherchons donc comment certaines propriétés mécaniques de résilience et de traction à basse température évoluent avec la concentration du soufre aux joints de grains dans trois types d'alliages de diverses puretés. Notre but est de mettre en évidence l'influence des impuretés sur la fragilité intergranulaire d'alliages dilués Ni-S. Nous faisons ensuite varier un à un les paramètres dont dépend la concentration intergranulaire du soufre. L'évolution des propriétés mécaniques avec le temps de maintien à  $1200^{\circ}\text{C}$

doit permettre de déterminer les conditions d'obtention de l'équilibre.

Ces informations sont complétées dans le chapitre 4 par l'observation des faciès de rupture au M.E.B., et dans le chapitre 5 par l'analyse des joints de grains de quelques alliages dilués Ni-S au moyen de la spectrométrie d'électrons Auger.

Cette démarche met en évidence quelques aspects du comportement du soufre dans les joints de grains du nickel. Elle vise également à obtenir des informations plus générales sur les phénomènes de ségrégations intergranulaires et sur la possibilité d'obtention d'une ségrégation intergranulaire d'équilibre.

*Les concentrations des éléments d'alliage sont données en pourcentages massiques. Chaque fois qu'il est nécessaire, les pourcentages atomiques leur sont adjoints entre parenthèses .*

## CHAPITRE 1

FRAGILITE INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES DILUES ET  
MOUILLAGE DES JOINTS DE GRAINS DES ALLIAGES CONCENTRES  
Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb.

Des éléments aussi différents que le soufre, le tellure, le bismuth et l'antimoine ont en commun la réputation de détériorer les propriétés mécaniques et les possibilités de mise en forme du nickel (3 à 14). Présents en faibles proportions dans le métal, ils tendent à se concentrer dans les joints de grains qu'ils rendent fragiles. Présents en proportions supérieures à leur limite de solubilité, ils donnent naissance à une seconde phase dont les premiers sites d'apparition sont encore les joints de grains. Nous avons voulu comparer les actions de ces quatre éléments, pour choisir celui qui a la plus forte influence sur les propriétés intergranulaires du nickel.

Ségrégation et précipitation sont difficiles à séparer l'une de l'autre expérimentalement. Elles ne se produisent cependant pas dans les mêmes conditions de composition chimique et de traitement thermique. Bien que la connaissance de ces conditions constitue une aide considérable, elle est souvent négligée dans l'interprétation des phénomènes intergranulaires. Pour nous, elle aura été un

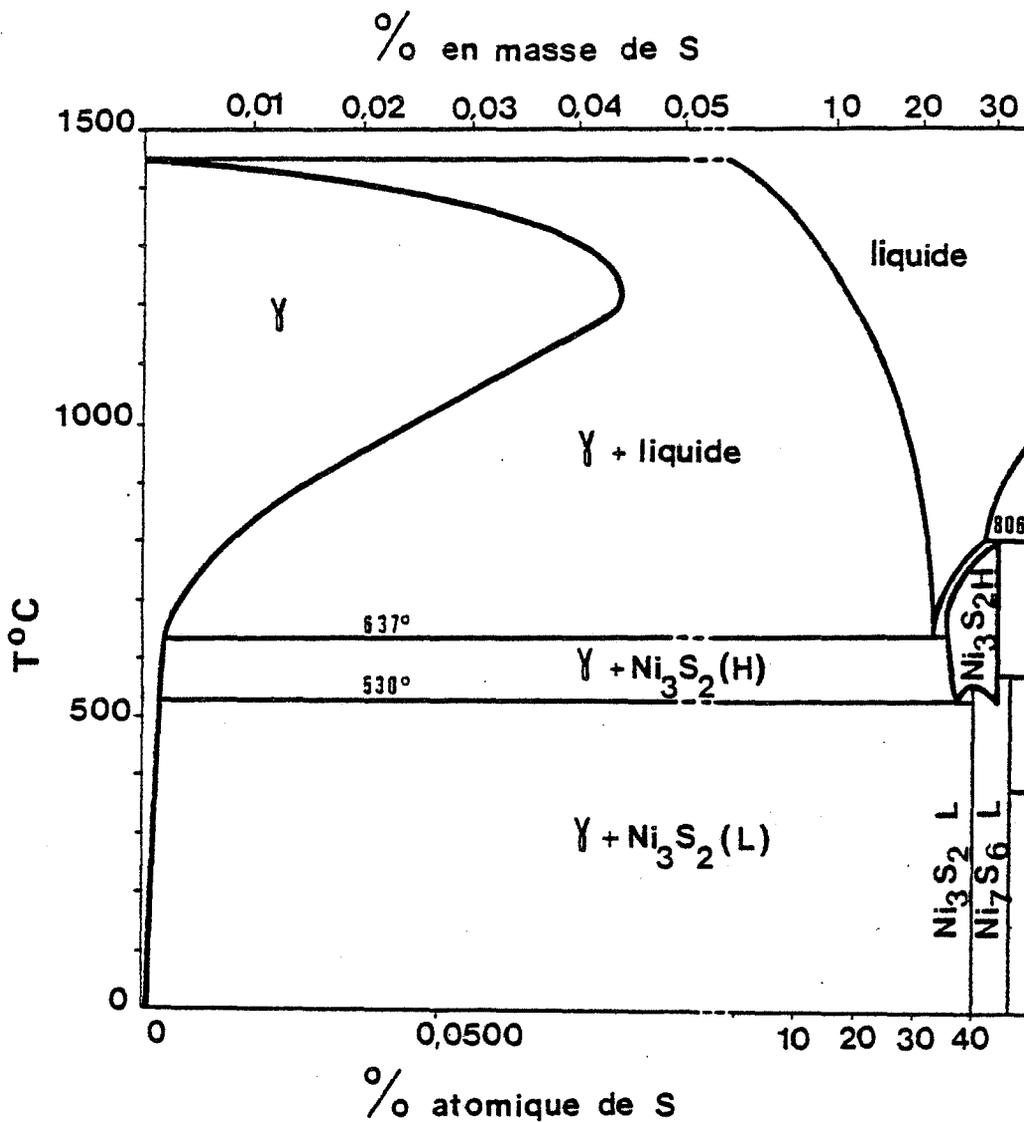


Fig. 1. Diagramme d'équilibre Ni-S, d'après (19-20).

guide constant. Aussi commencerons nous par considérer les données relatives aux systèmes Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb.

Nous indiquerons ensuite les principales techniques d'élaboration, d'observation et d'analyse.

Nous étudierons alors la fragilité des alliages dilués de nickel, puis la morphologie des phases intergranulaires dans les alliages concentrés. Nous examinerons enfin s'il existe une corrélation entre la fragilité et le mouillage des joints de grains.

## 1. 1. LE SYSTEME NICKEL-SOUFRE

### 1. 11 SOLUBILITE DU SOUFRE DANS LE NICKEL

La solubilité du soufre dans le nickel a été étudiée dans des monocristaux de nickel pur (18) et dans des polycristaux (19), par mise à l'équilibre dans des mélanges H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S de compositions connues. Les résultats obtenus sont comparables il existe un maximum de solubilité du soufre dans le nickel à 1200°C, situé au voisinage de 450.10<sup>-4</sup> % (19) ou de 510.10<sup>-4</sup> % (18). La figure 1 représente le diagramme d'équilibre Ni-S (19-20).

### 1.12 COEFFICIENTS DE DIFFUSION VOLUMIQUE DU SOUFRE DANS LE NICKEL

Les coefficients de diffusion volumique du soufre dans le nickel ont été déterminés par analyse couche par couche sur des échantillons marqués au soufre 35. La désulfuration par l'hydrogène d'un alliage polycristallin à 60.10<sup>-4</sup> % de soufre à 1000°C, 1100°C et 1200°C, a donné pour résultats (21) :

$$D = 2,3 \cdot 10^6 \exp - \frac{90000}{RT} \quad \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

La sulfuration de monocristaux de nickel entre 800°C et 1225°C a eu pour résultats (22) :

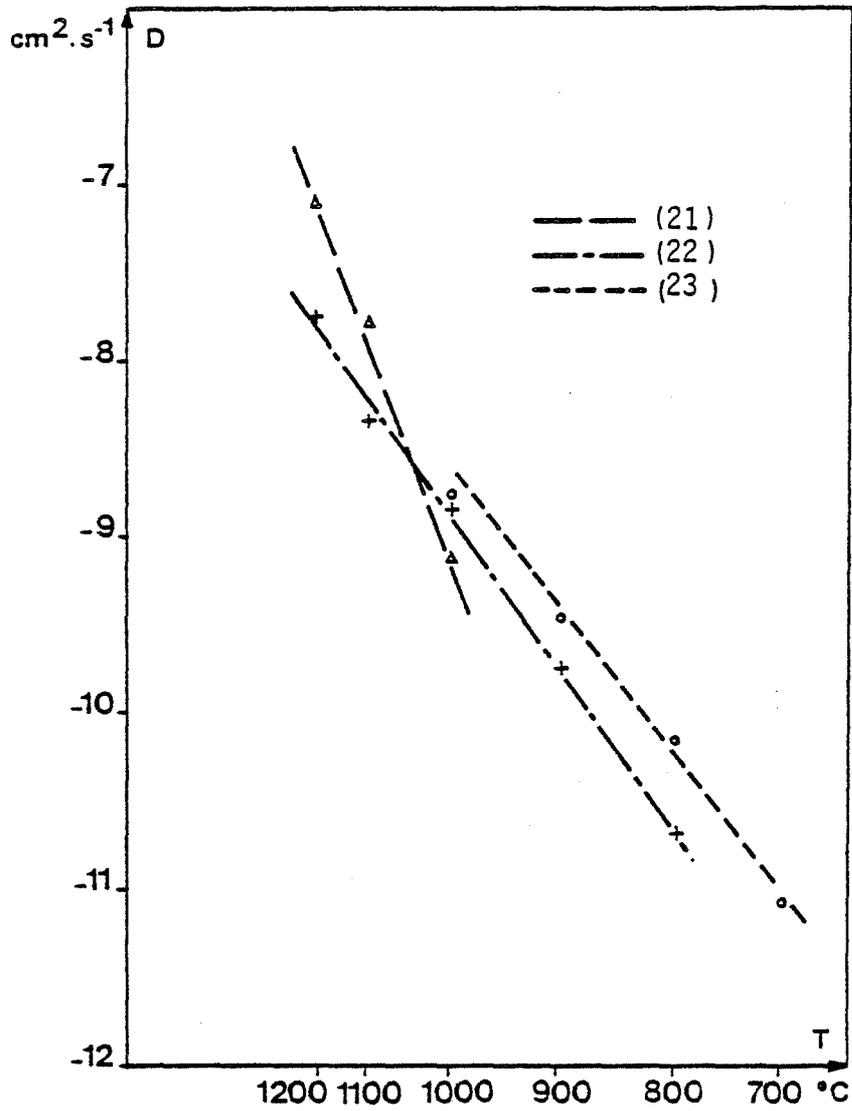


Fig. 2. Coefficients de diffusion volumiques du soufre dans le nickel, d'après (21, 22, 23).

$$D = 1,40 \exp - \frac{52300}{RT} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Des mesures de résistance électrique effectuées sur des couches minces (23) ont donné entre 700°C et 1000°C :

$$D = 0,2 \exp - \frac{46000}{RT} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces résultats constituent une indication mais ne sont pas valables pour des échantillons massifs.

La figure 2 permet de comparer les résultats. Nous avons toujours utilisé les valeurs les plus pessimistes, qui donnent à 1200°C :  $D = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 1. 13 PLACE DU SOUFRE DANS LE NICKEL

Le soufre se place en substitution dans la structure c.f.c. du nickel.

L'atome de soufre est gros par rapport à celui du nickel :

$$r_{\text{S}^{2-}} = 1,84 \text{ \AA} \quad r_{\text{Ni}^{2+}} = 0,78 \text{ \AA} \quad (24)$$

Le soufre a donc tendance à se localiser dans les sites de meilleure accommodation que sont en particulier :

- les joints de grains : la conséquence en est la très grande fragilité intergranulaire des alliages dilués Ni-S.

- les surfaces libres : tout traitement thermique sous vide ou sous circulation de gaz ( argon, hydrogène...) conduit à une purification en soufre du matériau qui est alors en état hors d'équilibre.

### 1. 14 ADSORPTION SUPERFICIELLE

Les mécanismes de sulfuration du nickel, l'adsorption superficielle du soufre sur le nickel dans des mélanges  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ , ainsi que la ségrégation superficielle du soufre contenu dans la masse ont fait l'objet d'études détaillées (24 à 34)

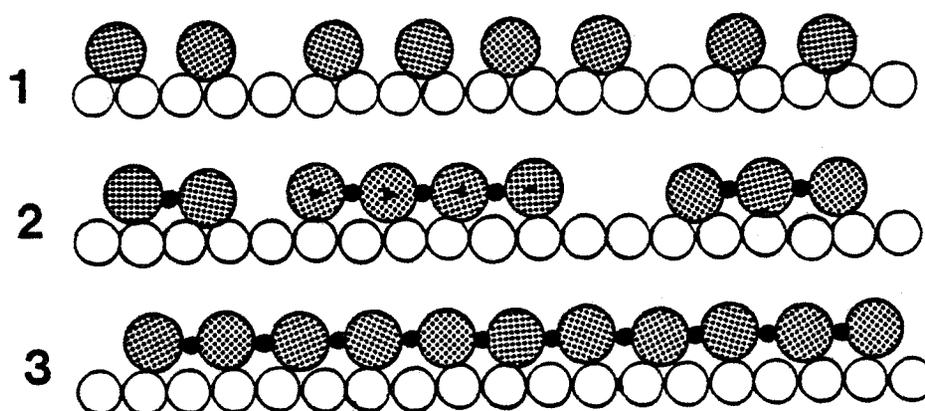


Fig. 3. Adsorption superficielle du soufre sur le nickel, et croissance d'un sulfure bidimensionnel d'après (24) :

1. Etape initiale
2. Reconstruction : nucléation d'un composé bidimensionnel
3. Croissance latérale du sulfure bidimensionnel.

Les mécanismes qui interviennent lors de la sulfuration du nickel sont les suivants :

- adsorption et dissociation des molécules en atomes de soufre
- ionisation du nickel à l'interface métal-couche d'adsorption (ou sulfure) puis transfert d'électrons vers l'interface couche d'adsorption (ou sulfure)-gaz et ionisation des atomes de soufre adsorbés
- diffusion d'ions  $Ni^{2+}$  vers la surface externe, et mouvement concomitant de lacunes vers l'intérieur du métal.

Les premières étapes de la sulfuration concernent l'adsorption du soufre sur le nickel. Nous allons résumer les principaux résultats d'un travail sur la formation et la stabilité de la couche d'adsorption du soufre sur les différentes faces cristallines du nickel (24):

- L'établissement de la monocouche d'adsorption est rapide; les ions  $S^{2-}$  se placent d'abord sur les sites de coordinance maximale et leur arrangement est en relation directe avec la topographie du substrat métallique.

- Il se produit ensuite une reconstruction de la couche superficielle avec insertion d'atomes de nickel. Ceci donne lieu à la formation de sulfures bidimensionnels adsorbés. Cette reconstruction ne nécessite pas d'apport de soufre, elle se fait sous l'action du traitement thermique par nucléation d'ilôts et croissance latérale des sulfures bidimensionnels (Fig. 3).

- Les composés de surface sont très stables. Ils ont une structure cristalline bien définie, conditionnée par le caractère covalent (très directif) des liaisons Ni-S parallèlement au substrat.

- L'influence du substrat sur les deux types de structures formées n'est pas déterminante. Quelle que soit l'orientation du métal sous-jacent, les deux sulfures possèdent une maille carrée avec le même environnement du soufre. La déformation de la maille causée par les contraintes épitaxiales explique les différences de recouvrement maximal des diverses faces cristallines du nickel.

Un phénomène de facettage a été observé sur la face {111} du nickel, d'arrange-



ment hexagonal. Il se produirait quand l'énergie d'interface métal-composé d'adsorption est réduite par l'apparition de nouveaux plans, mieux adaptés à la structure du composé d'adsorption. La face {111} se décomposerait en facettes {100} qui offriraient au soufre des sites d'adsorption quaternaires favorables à l'adaptation du sulfure de maille carrée.

- Les différences principales entre le système Ni-S et les autres systèmes métal-soufre (Cu-S, Pt-S, Ag-S) réside dans la nature des liaisons latérales. Dans le cas particulier du nickel, les transformations dues à la reconstruction modifient les liaisons dans la couche superficielle et sont irréversibles. Les liaisons dans le sulfure adsorbé ont un fort caractère covalent : elles sont de même nature que les liaisons dans les sulfures tridimensionnels de nickel (25).

#### 1. 15 CROISSANCE DES SULFURES DE NICKEL

La croissance des sulfures de nickel exposés à une atmosphère de soufre gazeux ou de  $H_2S$  a également fait l'objet de publications (35 à 38). Un travail récent et complet (35) décrit la formation de couches superposées lors de la sulfuration de polycristaux de nickel par de la vapeur de soufre entre  $380^\circ C$  et  $480^\circ C$ . On observe, à partir du nickel, une couche de  $Ni_3S_2$  à grains fins, une couche de  $Ni_3S_2$  à gros grains, une couche de  $Ni_7S_6$  et enfin une couche de NiS. Il semblerait que la couche de  $Ni_3S_2$  à grains fins n'ait aucune relation d'orientation avec le substrat. En revanche, la couche de  $Ni_3S_2$  à gros grains serait formée par la croissance sélective des grains qui ont, par rapport au substrat, une orientation telle que  $(001)_{Ni_3S_2}$  soit parallèle à  $(001)_{Ni}$ . Cette relation est déduite des diagrammes de rayons X (35). Par ailleurs (38), après action de  $H_2S$  sur du nickel monocristallin, il se formerait une couche de  $Ni_3S_2$  en épitaxie sur les faces {100} du métal. Ces relations d'épitaxie concordent avec les diagrammes de diffraction d'électrons lents obtenus lors des études d'adsorption superficielle précitées (24).

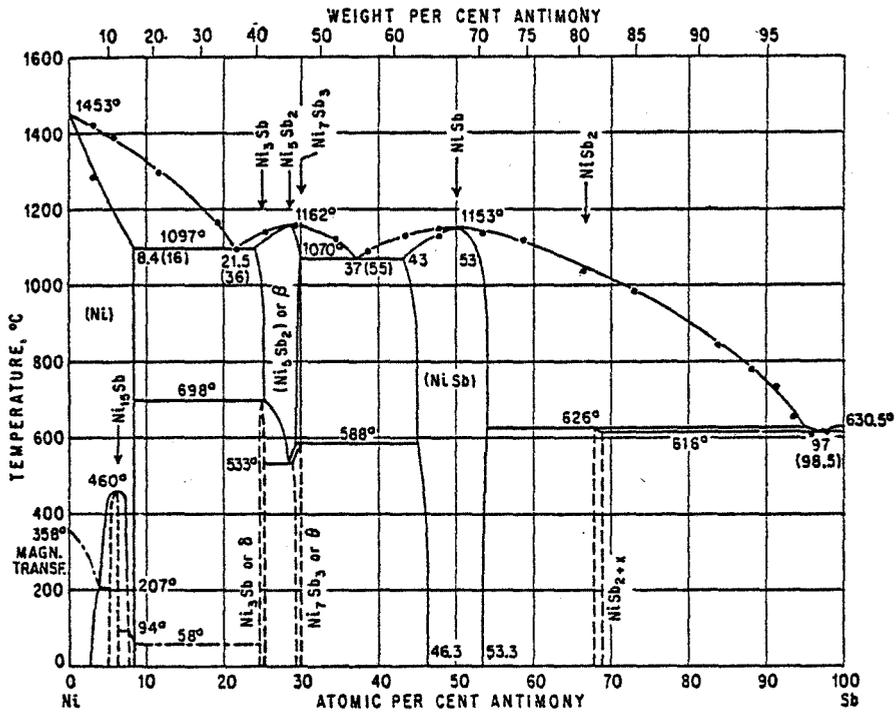
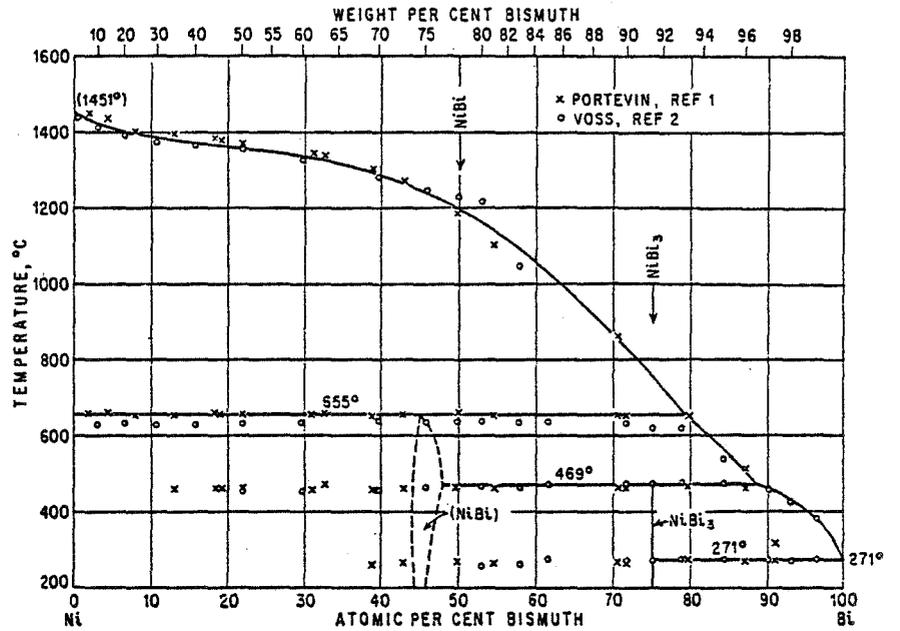
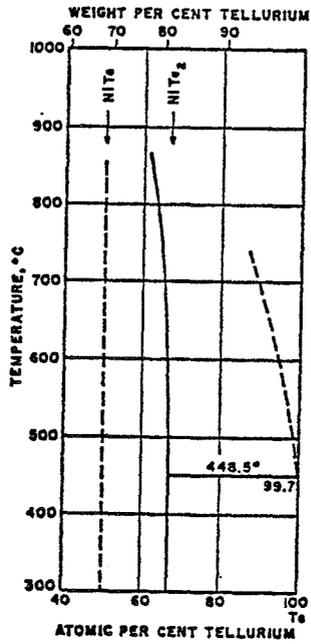


Fig. 4. Diagrammes d'équilibre Ni-Te, Ni-Bi et Ni-Sb, d'après (20)

1. 2. LES SYSTEMES Ni-Te, Ni-Bi et Ni-Sb

1. 21 SYSTEME NICKEL-TELLURE

Le diagramme d'équilibre Ni-Te est très incomplet (Fig. 4). On ne possède de renseignement ni sur les limites de solubilité, ni sur les coefficients de diffusion du tellure dans le nickel.

1. 22 SYSTEME NICKEL-BISMUTH

Le diagramme d'équilibre relatif au système Ni-Bi est représenté sur la figure 4. On ne possède aucun renseignement sur la solubilité et les coefficients de diffusion du bismuth dans le nickel.

1. 23 SYSTEME NICKEL-ANTIMOINE

Le diagramme d'équilibre Ni-Sb est plus complet que les deux précédents; il est représenté sur la figure 4. La solubilité de l'antimoine dans le nickel est élevée : elle est de l'ordre de 16 % à la température eutectique (1097°C).

Les coefficients de diffusion volumique de l'antimoine dans le nickel sont les suivants :

Entre 1020°C et 1220°C on a (39) :

$$D = 1,8 \cdot 10^{-5} \exp - \frac{27000}{RT} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

et entre 930°C et 1400°C (40) :

$$D = 3,85 \exp - \frac{63060}{RT} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ces deux expressions donnent à 1200°C une valeur de l'ordre de  $D = 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

METAUX		NON METAUX
Ag : 1	Mg : 1	As : 10
→ Al : 50	Mn : 1	C : 180
Bi : 0,2	Pb : 10	O : 75
→ Ca : 15	→ Si : 40	P : 10
Cd : 1	Sn : 1	S : 15
Co : 5	Tl : 1	Sb : 10
Cr : 0,3	→ V : 20	Se : 1
Cu : 10	Zn : 1	Te : 0,5
Fe : 200		

Fig. 5 - Teneurs en impuretés résiduelles du nickel INCO, exprimées en  $10^{-4}$  % (massiques). Les éléments marqués d'une flèche ont été dosés au Laboratoire.

1. 3. PRINCIPALES METHODES D'ELABORATION, D'OBSERVATION ET D'ANALYSE

1. 31 PURETE DES NICKELS UTILISES

Pour nos expériences, nous avons utilisé deux types de nickel de puretés différentes.

L'un est un nickel ex-carbonyle commercialisé par la société INCO. L'analyse type en est donnée par la figure 5. Ses principales impuretés sont le fer et le carbone. La teneur en carbone peut être abaissée à  $40$  ou  $60 \cdot 10^{-4}$  % par fusion au four HF sous courant d'hydrogène.

L'autre, est un nickel obtenu par purification du précédent selon un procédé mis au point au Laboratoire (41). Le principe en est schématisé sur la figure 6. La figure 7 donne les teneurs en éléments résiduels de ce nickel pur fondu. Les impuretés majeures sont le silicium, le carbone, l'azote et l'oxygène. Les concentrations indiquées correspondent aux limites de détection des appareils de mesure.

1. 32 ELABORATION ET TRAITEMENT THERMIQUE DES ALLIAGES

1. 321 Elaboration par fusion au four Haute Fréquence

Une méthode de dopage d'un métal pur a été mise au point au Laboratoire pour l'étude des inclusions dans les aciers inoxydables (42). Cette méthode s'applique à de nombreux éléments d'alliages et à tous les métaux susceptibles d'être fondus au four HF. Elle consiste à percer un trou fileté à portée conique, dans un barreau de 5 cm de longueur. La masse calculée d'élément d'alliage est introduite dans ce trou, qui est ensuite fermé par un bouchon fileté de même composition que le barreau. Le cône du bouchon épouse parfaitement celui du trou. Cela permet de limiter les pertes pour les éléments d'alliage les plus volatils. La fusion a lieu dans un four Haute Fréquence sous circulation d'argon à 10 % d'hydrogène, dans une nacelle en argent refroidie par l'eau (43).

Fig. 6. Schéma de purification du nickel mis en oeuvre au Laboratoire (41).

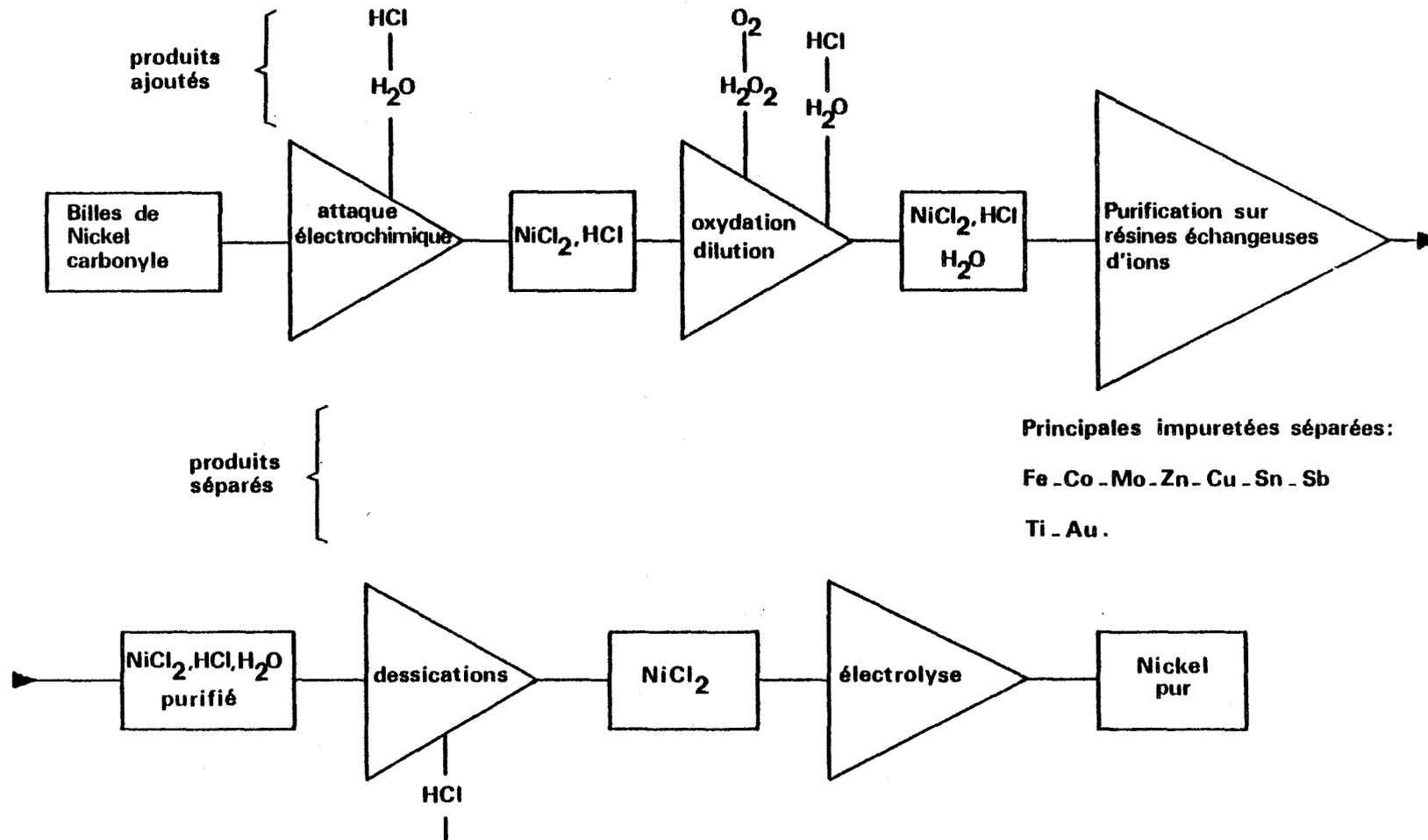
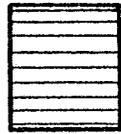


Fig. 7. Teneurs en éléments résiduels du nickel pur fondu, (41).

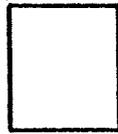
CONCENTRATION MASSIQUE EN  $10^{-4}$  %



<1



<5



NON DOSE

H																	He	
Li	Be											B	C < 15	N < 10	O < 10	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si < 25	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Hb	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U													

Chaque opération d'usinage nécessite l'utilisation d'huile de coupe contenant notamment du carbone et du soufre. Afin de préserver la pureté des matériaux de base, il est indispensable d'effectuer un nettoyage soigné des échantillons, barreau et bouchon ou éprouvettes. Ce nettoyage consiste en des passages successifs aux ultrasons, d'une durée d'environ vingt minutes chacun. Nous employons d'abord deux bains de trichloréthylène, puis un bain d'acétone électrolytique et nous terminons par un bain d'alcool pur.

Un léger décapage chimique, dans un mélange d'acide chlorhydrique ( $d = 1,18$ ) et de 10 % en volume d'eau oxygénée à 36 % élimine toute pollution par le métal des outils. Un décapage prolongé est néfaste aux pas de vis des barreaux et des bouchons; il détériore l'étanchéité de l'ensemble. Après un tel décapage, les éprouvettes sont nettoyées comme précédemment, d'abord à l'eau distillée puis à l'alcool pur.

Cette méthode nous a permis d'élaborer des alliages de nickel de teneurs comprises entre :

- $19.10^{-4}$  % et 0,15 % de soufre
- $100.10^{-4}$  % et 2 % de tellure
- $300.10^{-4}$  % et 1,4 % de bismuth
- $200.10^{-4}$  % et 25 % d'antimoine

#### 1. 322 Traitements thermiques en ampoules scellées

Les traitements thermiques sont effectués en ampoules scellées qui évitent les pertes en élément d'alliage volatil.

La technique de fabrication est la suivante. Les ampoules sont en Vycor, de manière à résister à des maintiens d'un mois à des températures de l'ordre de  $1200^{\circ}\text{C}$ . Après avoir fait un vide primaire, on purge l'installation et le tube avec de l'argon. On remplit le tube d'argon sous une pression de  $10^4$  Pa (100 torr) et on scelle l'ampoule.

Le four de traitement est un four à baguettes de carbure de silicium, avec

une régulation par tout ou rien. La stabilité thermique en un point est de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Ce four a l'avantage de permettre le traitement de trois ampoules à la fois. Elles sont disposées dans une nacelle en alumine, sur un coussin de grains d'alumine qui évite le collage de l'ampoule dans la nacelle. Ce four permet des traitements de très longue durée à  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Après chaque traitement thermique on vérifie que la teneur en élément d'alliage de tous les échantillons placés dans la même ampoule est identique.

### 1. 33 METHODES D'ANALYSE

#### 1. 331 Dosage global du soufre

Le dosage global du soufre est effectué par titrage iodométrique de l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$  obtenu par oxydation d'un gramme d'alliage. La précision est de 3 % sur des mesures comprises entre  $10 \cdot 10^{-4}$  % et 3 % de soufre dans le nickel.

#### 1. 332 Dosage global des éléments Te, Bi, Sb et Cu

Le dosage global des éléments Te, Bi, Sb et Cu est effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les résultats sont exacts à moins de 5 % près dans la gamme des concentrations que nous avons utilisées.

*REMARQUE : Le carbone est dosé systématiquement par conductimétrie après chaque élaboration.*

### 1. 34 PRINCIPALES METHODES D'OBSERVATION ET DE DETECTION

#### 1. 341 Microscopie interférentielle

La morphologie des phases intergranulaires est observée à l'aide d'un microscope optique interférentiel, sur des plaquettes polies.

Les feutres de polissage mécanique et les bains de polissage électrolytiques habituels pour le nickel sont mal adaptés à l'obtention de surfaces correctes

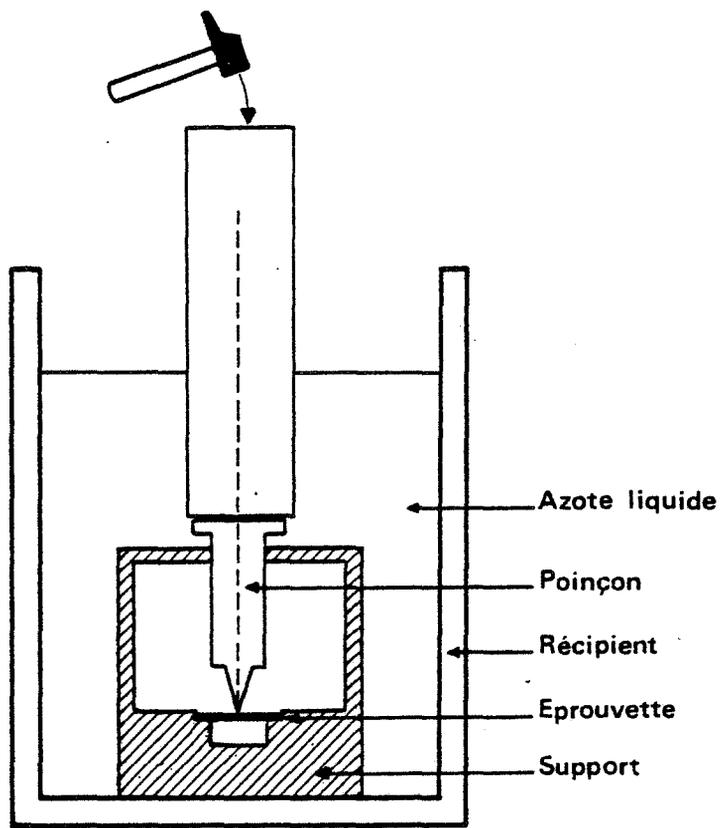


Fig. 8. Dispositif de fracture des éprouvettes dans l'azote liquide.

dans la majorité des alliages que nous avons eus à observer. Les meilleurs états de surface ont été obtenus par les opérations suivantes :

- polissage jusqu'au papier 800
- polissage à l'alumine 3000 Å puis 200 Å sur disques couverts de peau de chamois

Les joints de grains et les précipités sont alors identifiables sans aucune attaque chimique . En cas de nécessité, les zones riches en élément d'alliage peuvent être mises en évidence avec un minimum de destruction, par une courte attaque électrolytique sous 10 V dans un bain contenant en volume :

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d = 1,835) : 18 %
- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (d = 1,675) : 22 %
- H<sub>2</sub>O : 60 %

#### 1. 342 Microscopie électronique à balayage et microsonde

Le microscope à balayage nous a permis d'observer les surfaces de rupture d'éprouvettes de résilience et de traction rompues à la température de l'azote liquide.

L'accessoire de microanalyse par sonde électronique, monté sur le M.E.B. utilise l'émission de raies X caractéristiques des éléments présents dans les échantillons. L'analyseur est un spectromètre à cristaux. L'analyse qualitative est possible si dans une zone de 1  $\mu\text{m}^3$  la proportion de l'élément à détecter est supérieure à 1 %. Pour une analyse quantitative, il faut disposer d'une zone d'analyse d'environ 5  $\mu\text{m}^3$ , ce qui constitue une limitation lorsqu'on veut analyser des précipités fins.

#### 1. 4. FRAGILITES COMPAREES DES ALLIAGES DILUES Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb

##### 1. 41 CRITERES UTILISES. CONDUITE DES EXPERIENCES

Le problème que nous nous posons est le suivant : peut-on classer le soufre, le tellure, le bismuth et l'antimoine suivant l'aptitude qu'ils ont à

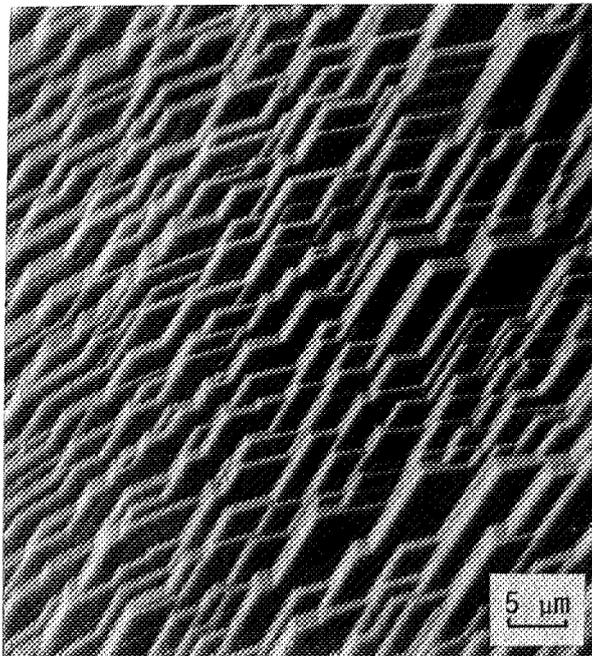
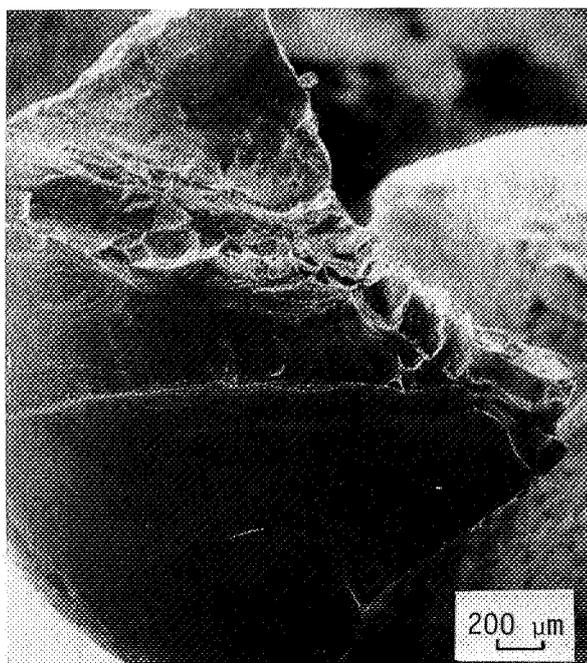


Fig. 9. Surface de rupture intergranulaire d'un alliage de nickel pur à  $50.10^{-4}$  % de soufre, brut d'élaboration.



a - Aspect général



b - Lignes de glissement dans un joint, témoignant de la déformation plastique des grains avant rupture.

Fig. 10. Surface de rupture d'un alliage de nickel pur à  $210.10^{-4}$  % de tellure, brut d'élaboration.

rendre le nickel fragile? Un classement n'est possible qu'à la condition de se fixer un critère précis : celui que nous avons choisi est le pourcentage atomique à partir duquel un élément rend le métal fragile à la température de l'azote liquide.

Des alliages binaires à diverses teneurs en soufre, tellure, bismuth et antimoine ont été élaborés à base de nickel pur par fusion au four HF. Dans les lingotins, ont été découpées des éprouvettes parallélépipédiques de  $20 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ . Elles ont été soumises à un essai de flexion par choc à la température de l'azote liquide, dans le dispositif schématisé sur la figure 8.

## 1. 42 RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 1.421 Alliages bruts d'élaboration

Un alliage de nickel à  $30 \cdot 10^{-4}$  % de soufre ( $55 \cdot 10^{-4}$  % atomique) est fragile. La rupture est intergranulaire. Les joints de grains sont striés et facetés (Fig. 9).

Un alliage de nickel à  $210 \cdot 10^{-4}$  % de tellure ( $100 \cdot 10^{-4}$  % atomique) est à peine fragile. La surface de cassure (Fig. 10) n'est que partiellement intergranulaire; encore les joints de grains présentent-ils de nombreuses lignes de glissement, qui prouvent que la rupture a été précédée d'une déformation plastique. Pour le reste, la surface de cassure présente le faciès à cupules caractéristique d'une rupture ductile.

Un alliage de nickel à  $400 \cdot 10^{-4}$  % de bismuth ( $110 \cdot 10^{-4}$  % atomique) est à peine fragile, bien que de petits précipités de seconde phase soient présents (Fig. 11). Certains joints sont striés mais contiennent des lignes de glissement.

Un alliage de nickel à  $600 \cdot 10^{-4}$  % de bismuth ( $170 \cdot 10^{-4}$  % atomique) est

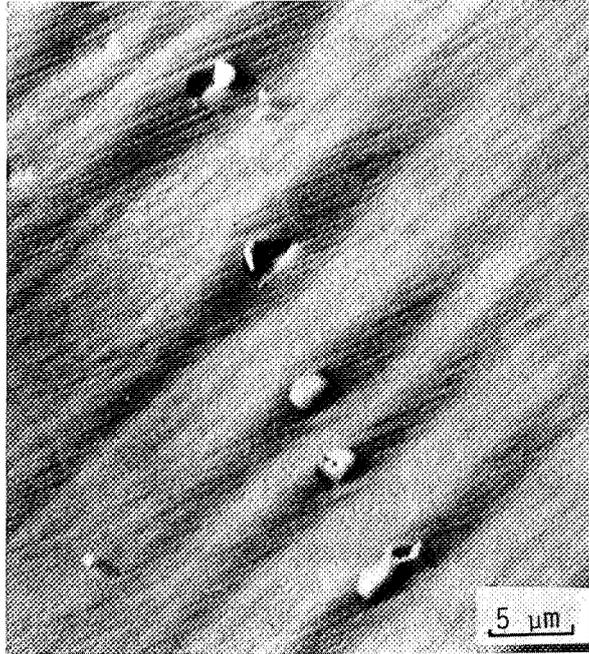
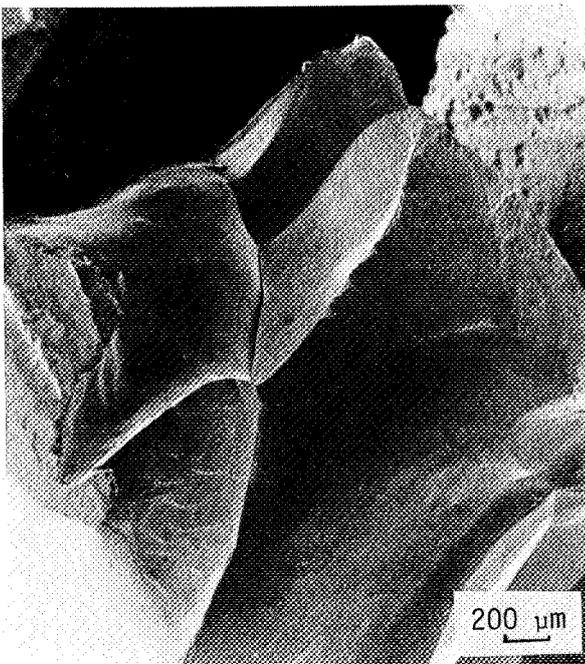
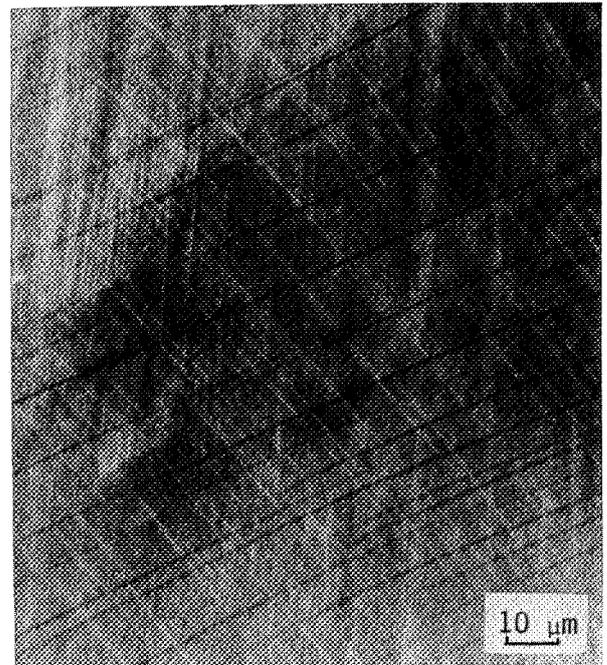


Fig. 11. Surface de rupture intergranulaire d'un alliage de nickel pur à  $400 \cdot 10^{-4}$  % de bismuth, brut d'élaboration.



a - Aspect général.



b - Lignes de glissement dans un joint de grains.

Fig. 12. Surface de rupture d'un alliage de nickel pur à  $880 \cdot 10^{-4}$  % d'antimoine, brut d'élaboration.

fragile ; tous les joints sont facettés et striés et contiennent des précipités de seconde phase.

Des alliages de nickel à  $110 \cdot 10^{-4}$  % d'antimoine ( $53 \cdot 10^{-4}$  % atomique) et  $520 \cdot 10^{-4}$  % d'antimoine ( $250 \cdot 10^{-4}$  % atomique) ne sont pas fragiles : les éprouvettes ne se rompent pas. Quant à un alliage à  $880 \cdot 10^{-4}$  % d'antimoine ( $420 \cdot 10^{-4}$  % atomique) , sur cinq éprouvettes, une seule s'est rompue; dans ce cas la rupture est intergranulaire (Fig. 12) et a été précédée d'une importante déformation plastique des grains (Fig. 12b).

En résumé, les seuils de concentration en oligo-élément à partir desquels le nickel est fragile à l'état brut de solidification sont de l'ordre de :

$50 \cdot 10^{-4}$  % atomique de soufre  
 $100 \cdot 10^{-4}$  % atomique de tellure  
 $150 \cdot 10^{-4}$  % atomique de bismuth  
 $500 \cdot 10^{-4}$  % atomique d'antimoine

1 . 422 Eprouvettes maintenues dix jours à 1200°C puis trempées

Après un maintien de 10 j en ampoule scellée à 1200°C arrêté par une trempe, seuls les alliages Ni-S à plus de  $60 \cdot 10^{-4}$  % ( $110 \cdot 10^{-4}$  % atomique) demeurent fragiles. Les alliages de nickel à  $210 \cdot 10^{-4}$  % de tellure ( $100 \cdot 10^{-4}$  % atomique) et à  $880 \cdot 10^{-4}$  % d'antimoine ( $420 \cdot 10^{-4}$  % atomique) ne le sont plus : ils se comportent comme le nickel non allié. Il en est de même d'un alliage à 0,6 % de bismuth, élaboré en ampoule scellée par diffusion du bismuth pendant 10 j à 1200°C puis trempé.

Un classement complet n'est plus possible, mais ces résultats confirment la place du soufre en tête des éléments responsables de la fragilité du nickel.

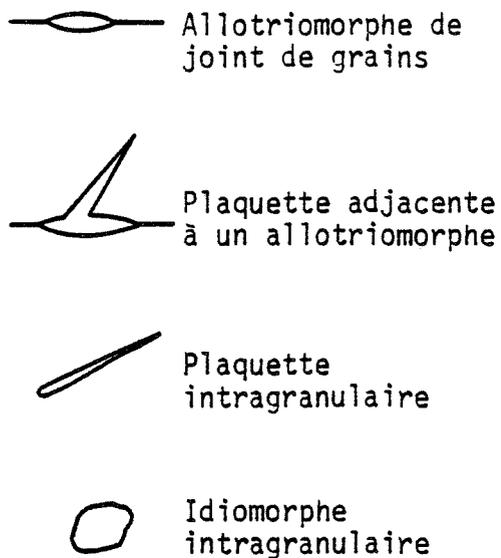


Fig. 13. Morphologie des précipités selon la classification de DUBE, (44).

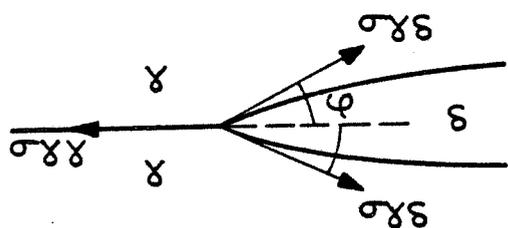


Fig. 14. Equilibre des tensions interfaciales à l'extrémité d'un allotriomorphe, (44).

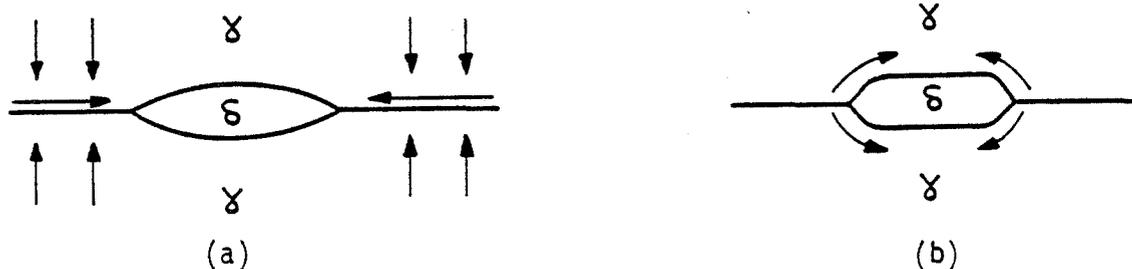


Fig. 15. Modèles d'allongement (a) et d'épaississement (b) d'un allotriomorphe de joint de grains par diffusion interfaciale, (44-45).

### 1. 43 DISCUSSION DES RESULTATS

*Le soufre, le tellure, le bismuth et l'antimoine sont ainsi classés dans l'ordre décroissant d'aptitude à rendre fragile le nickel par ségrégation intergranulaire à l'état brut d'élaboration. Il n'est pas exclu que l'ordre soit différent pour des alliages ayant une autre histoire thermique.*

Divers auteurs proposent en effet un classement différent du nôtre. Les uns donnent l'ordre : soufre, bismuth, tellure et aucun effet de l'antimoine, du plomb, du cuivre et de l'étain (1). Les autres indiquent l'ordre : soufre, antimoine et bismuth (2). L'origine de ces divergences est sans doute à rechercher dans les différences de traitements thermiques, mais également dans les impuretés résiduelles du nickel utilisé. D'une part ces dernières varient d'un travail à l'autre, d'autre part, dans les travaux auxquels nous faisons référence, le soufre figure au nombre des impuretés toujours présentes dans le nickel, en proportion comprise entre 40 et  $60 \cdot 10^{-4}$  %. Cette proportion est suffisante pour rendre le métal fragile.

### 1. 5. MOUILLAGE DES JOINTS DE GRAINS DES ALLIAGES CONCENTRES Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb.

#### 1. 51 DEFINITIONS

Lorsque la concentration d'un élément dépasse sa limite de solubilité, il y a précipitation d'une seconde phase dans le métal. Dans les joints de grains, celle-ci peut apparaître sous diverses formes que schématise la figure 13 (44). A la jonction de la phase intergranulaire  $\delta$  et des grains de matrice  $\gamma$ , les joints d'interphase  $\delta-\gamma$  forment entre eux un angle  $\psi$  qui est relié aux énergies d'interface  $\sigma_{\delta\gamma}$  et  $\sigma_{\gamma\gamma}$ .

Dans le cas simple de la figure 14 la relation s'écrit :

$$2 \sigma_{\delta\gamma} \cos \psi = \sigma_{\gamma\gamma}$$

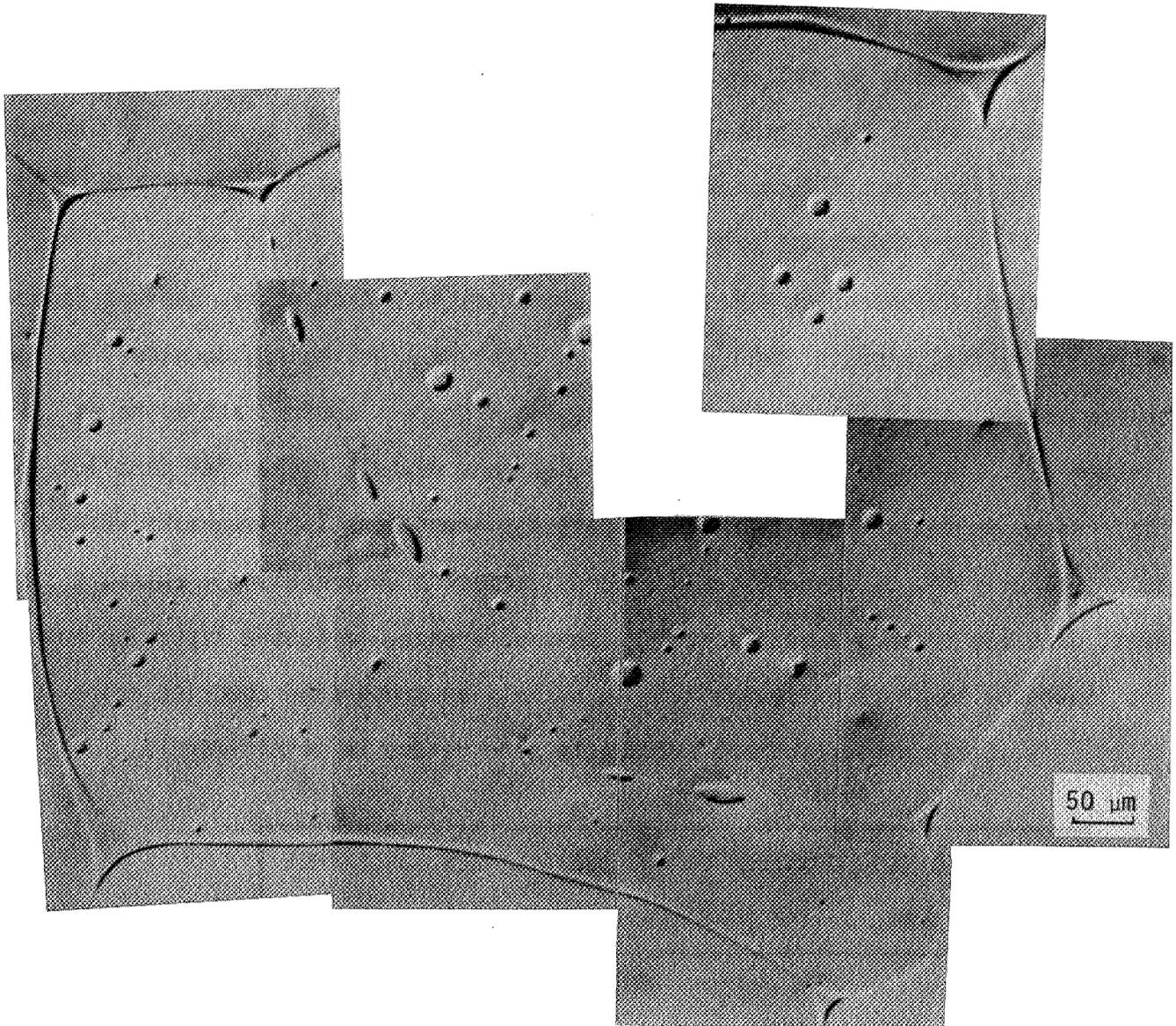


Fig. 16. Sulfures dans un alliage de nickel pur à 0,15 % de soufre, brut d'élaboration :

- Films continus dans les joints
- Allotriomorphes dans un sous-joint
- Idiomorphes dans les grains.

Dans les cas plus compliqués, la relation a une forme analogue (45-46).

Plus l'angle  $\psi$  est faible, plus la phase intergranulaire tend à s'étendre le long des joints de grains : on dit qu'elle mouille le joint. Pour  $\psi = 0$ , il y a dans le joint de grains un film continu de seconde phase. Pour les angles  $\psi$  petits mais non nuls, la seconde phase se présente sous forme d'allotriomorphes. On appelle ainsi un précipité intergranulaire qui croît plus vite le long du joint que perpendiculairement à lui. La croissance d'un allotriomorphe s'interprète par un mécanisme de diffusion interfaciale, schématisé sur la figure 15 (45). L'allongement de l'allotriomorphe est décrit par la diffusion volumique de l'élément étranger vers le joint de grains, suivie de la diffusion très rapide de cet élément le long du joint vers les extrémités de l'allotriomorphe : la cinétique d'allongement est donc contrôlée par la diffusion volumique (47-48).

#### 1. 52 MISE EN EVIDENCE DU MOUILLAGE DES JOINTS DE GRAINS DU NICKEL PAR UNE PHASE INTERGRANULAIRE

Des alliages binaires Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi et Ni-Sb ont été préparés à partir de nickel pur. Ils sont suffisamment concentrés pour que de nouvelles phases apparaissent, notamment dans les joints de grains. La morphologie des phases intergranulaires a été examinée au microscope interférentiel sur des plaquettes polies.

##### 1. 521 Alliages nickel-soufre

Les alliages dont il est question ici ont des teneurs en soufre de l'ordre de 0,1 %. A l'état brut d'élaboration, le sulfure se présente généralement sous forme de films continus qui enrobent les grains (Fig. 16), et parfois sous forme d'allotriomorphes dont l'angle  $\psi$  est inférieur ou égal à 10 degrés (Fig. 17), à quelques exceptions près toutefois (Fig. 16). La formation de films ou d'allotriomorphes dépend essentiellement de la nature du joint.

Très fragiles, ces alliages présentent des surfaces de cassure dont

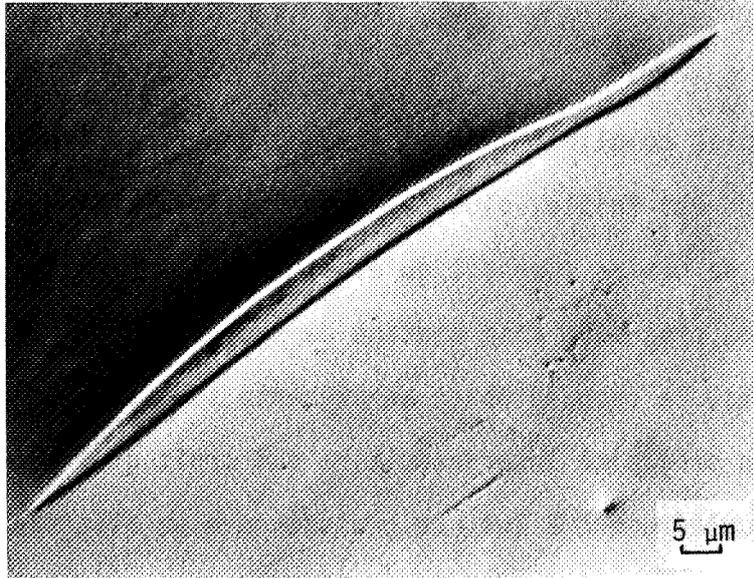


Fig. 17. Sulfure : Allotriomorphe intergranulaire dans un alliage de nickel pur à 0,15 % de soufre, brut d'élaboration.

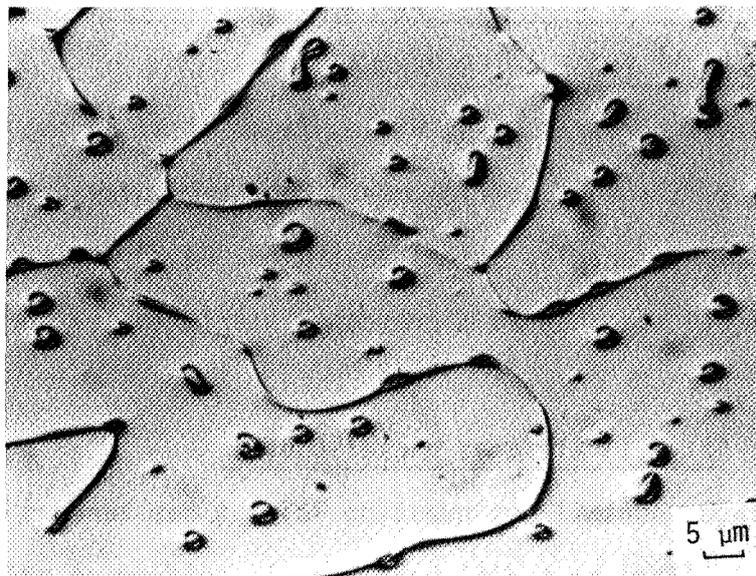


Fig. 18. Tellurures dans un alliage de nickel pur à 2 % de tellure, brut d'élaboration :

- Films et allotriomorphes intergranulaires
- Précipités intragranulaires.

l'examen au M.E.B. confirme l'existence de films et d'allotriomorphes dans les joints de grains.

Un maintien prolongé de ces alliages à 1200°C tend à favoriser la formation d'allotriomorphes aux dépens des films continus, qui sont néanmoins très stables.

En résumé, le sulfure  $Ni_3S_2$  mouille particulièrement bien les joints de grains du nickel.

#### 1. 522 Alliages nickel-tellure

La figure 18 représente un alliage à 2 % de tellure brut d'élaboration par fusion. Outre des précipités intragranulaires, il apparaît dans les joints de grains de cet alliage, une seconde phase sous forme de films minces. Il lui arrive de s'épaissir localement dans l'un des grains, mais nous hésitons à parler d'allotriomorphes. Les angles  $\psi$  sont plus grands que dans les alliages Ni-S.

Très fragiles, cet alliage présente des surfaces de cassure dont l'examen au M.E.B. confirme également l'existence de films et d'allotriomorphes dans les joints de grains.

Un maintien prolongé de cet alliage à 1200°C a peu d'effet sur les films intergranulaires.

En résumé, le tellurure mouille bien les joints de grains du nickel.

#### 1. 523 Alliages nickel-bismuth

La figure 19 montre un alliage à 1,3 % de bismuth, brut d'élaboration. Outre l'existence de précipités intragranulaires, on constate celle de films intergranulaires discontinus, ou de chapelets d'allotriomorphes dans les joints de grains. L'angle de raccordement des allotriomorphes au métal est également plus grand que dans le cas des alliages Ni-S.

Très fragiles, cet alliage présente des surfaces de cassure dont l'examen au M.E.B. confirme l'existence de films discontinus et d'allotriomorphes dans les joints de grains.

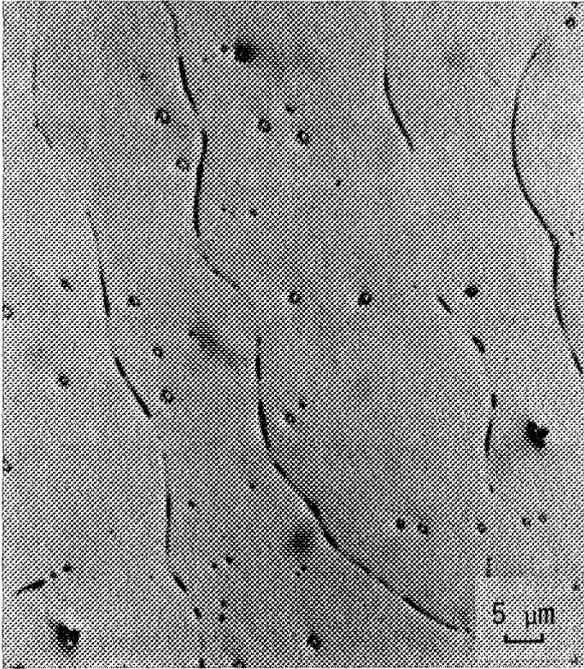


Fig. 19. Précipités dans un alliage de nickel pur à 1,3 % de bismuth, brut d'élaboration.

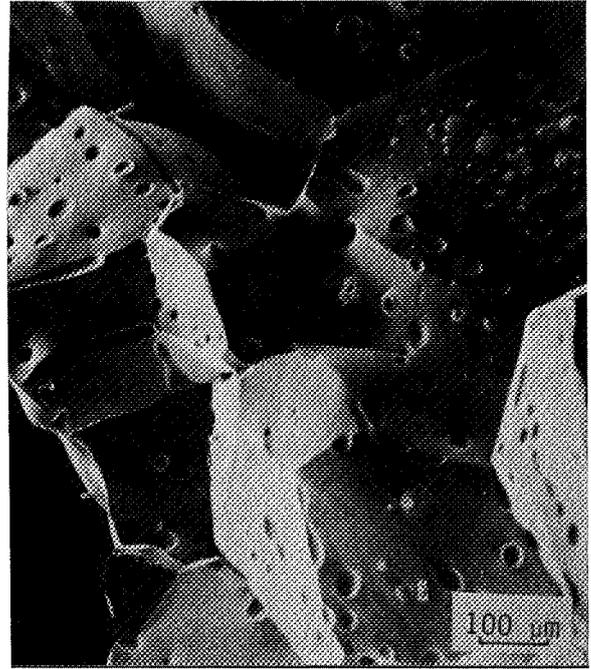


Fig. 20. Surface de rupture intergranulaire d'un alliage de nickel pur à 1,3 % de bismuth maintenu 8 j à 1200°C puis trempé.

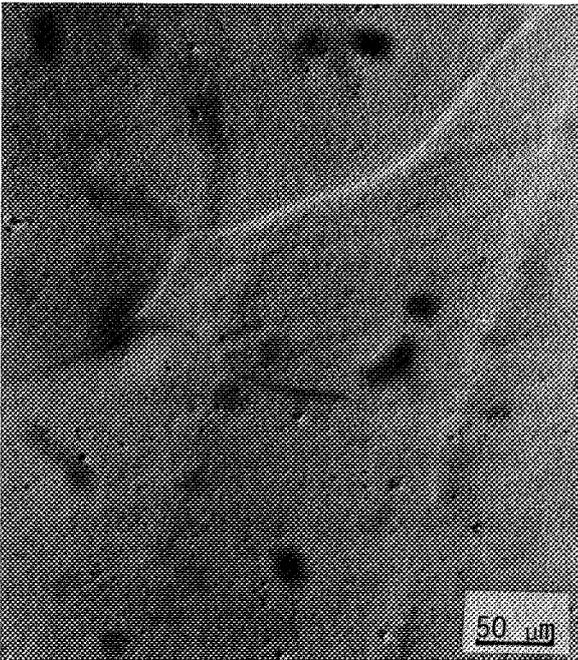


Fig. 21. Alliage de nickel pur à 1,5 % d'antimoine, brut d'élaboration.

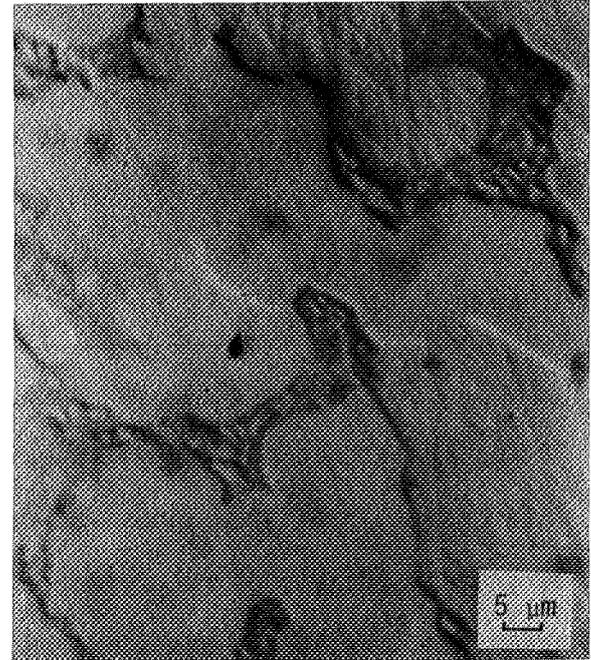


Fig. 22. Alliage de nickel pur à 25 % d'antimoine brut d'élaboration.

Un maintien de 8 j à 1200°C fait presque disparaître les films intergranulaires et ne laisse guère subsister que des allotriomorphes (Fig. 20).

En résumé, la phase riche en bismuth mouille les joints de grains du nickel, mais moins bien que ne le fait le sulfure.

#### 1. 524 Alliages nickel-antimoine

L'antimoine a une haute limite de solubilité dans le nickel : à 1200°C, elle est de l'ordre de 10 % (5,5 % atomique).

Les figures 21 et 36 montrent un alliage à 1,5 % d'antimoine, brut d'élaboration. A l'équilibre, l'alliage est monophasé. L'état brut d'élaboration est un état hors d'équilibre. L'examen au microscope interférentiel montre que cet alliage se présente comme du nickel non allié, sans phase intergranulaire.

Cet alliage est fragile. L'observation des ~~surfaces~~ de cassure au M.E.B. ne révèle aucun film de seconde phase dans les joints de grains. Cependant, des précipités intergranulaires sont présents (Fig. 36). Nous avons vérifié à la sonde électronique qu'ils sont riches en antimoine.

En vue d'une comparaison avec les alliages de nickel à 0,1 % de soufre, nous avons élaboré ensuite, par fusion au four HF, un alliage à 25 % d'antimoine. La figure 22 montre que, dans cet alliage, la seconde phase ne mouille pas du tout les joints de grains. Des îlots d'eutectique apparaissent entre les grains, mais les joints ne contiennent ni films continus, ni allotriomorphes (Fig. 37).

En résumé, la phase riche en antimoine, bien que liquide à 1200°C, ne mouille pas du tout les joints de grains du nickel.

#### 1. 525 Résumé des observations et remarques

Nous avons observé des alliages biphasés Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb à l'état brut d'élaboration par fusion au four HF.

Dans les alliages Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi les secondes phases mouillent bien les joints de grains dans lesquels elles forment des films ou des allotriomorphes.

Dans les alliages Ni-Sb, au contraire, la seconde phase ne mouille pas

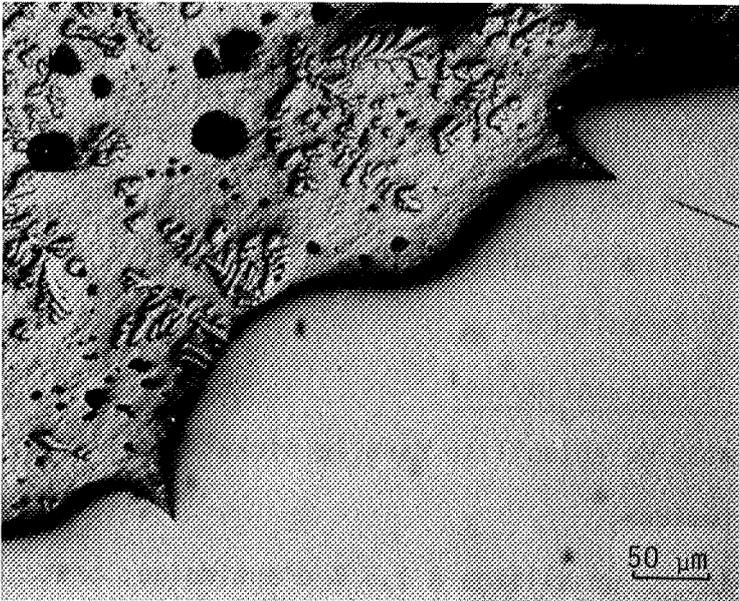
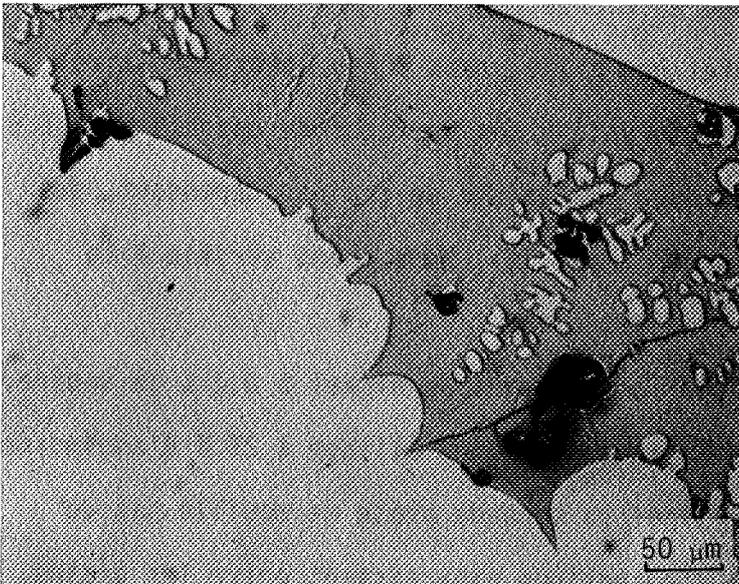
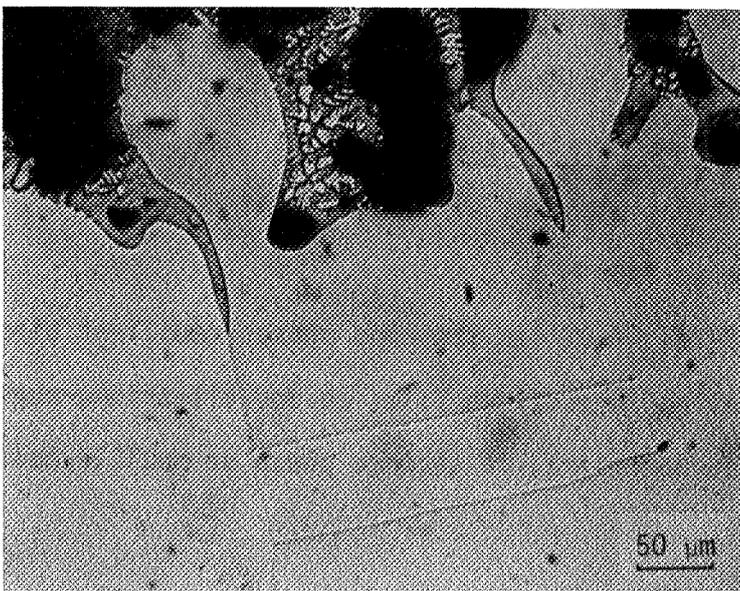


Fig. 23. Mouillage des joints de grains du nickel INCO par diverses phases étrangères après maintien de 4 h à 1200°C puis trempe.

Phase riche en bismuth.



Phase riche en tellure.



Phase riche en soufre.

du tout les joints de grains qui ne contiennent ni films ni allotriomorphes. Elle forme de gros îlots bien séparés entre les grains de nickel.

Ces observations montrent qu'il existe une différence de comportement entre les secondes phases des alliages Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi et celles des alliages Ni-Sb, mais elles ne permettent mal de comparer le mouillage des joints de grains par les phases riches en soufre, tellure et bismuth. D'une part les alliages ne sont pas en état d'équilibre, d'autre part, les divers éléments ont des limites de solubilité différentes. Suivant l'excès de la concentration en chaque élément par rapport à sa limite de solubilité, la morphologie des phases intergranulaires varie. Prenons l'exemple des alliages Ni-S bruts d'élaboration par fusion :

- A une teneur de 0,05 %, seuls les allotriomorphes sont visibles au microscope interférentiel.
- A une teneur de 0,1 %, apparaissent des films continus minces et des allotriomorphes dans la plupart des joints.
- A une teneur de 0,15 %, des films continus épais enrobent les grains, la phase intergranulaire est en évidence partout.

Ces remarques s'appliquent sans doute aux autres alliages, mais pour des teneurs différentes et inconnues. Aussi, pour comparer le mouillage par les différentes phases intergranulaires, vaut-il mieux normaliser les expériences.

## 1. 53 COMPARAISON DU MOUILLAGE DES JOINTS DE GRAINS DU NICKEL

PAR  $Ni_3S_2$ , NiTe, Bi.

### 1. 531 Expériences

Des cylindres de 20 mm de longueur et de 12 mm de diamètre ont été usinés en nickel INCO (cf § 1. 31). Ils sont percés d'un trou borgne de 4 mm de diamètre et de 16 mm de longueur. Après un nettoyage soigné, ce trou est rempli de sulfure  $Ni_3S_2$ , de tellure NiTe, ou de bismuth Bi. Les composés  $Ni_3S_2$  et NiTe ont été

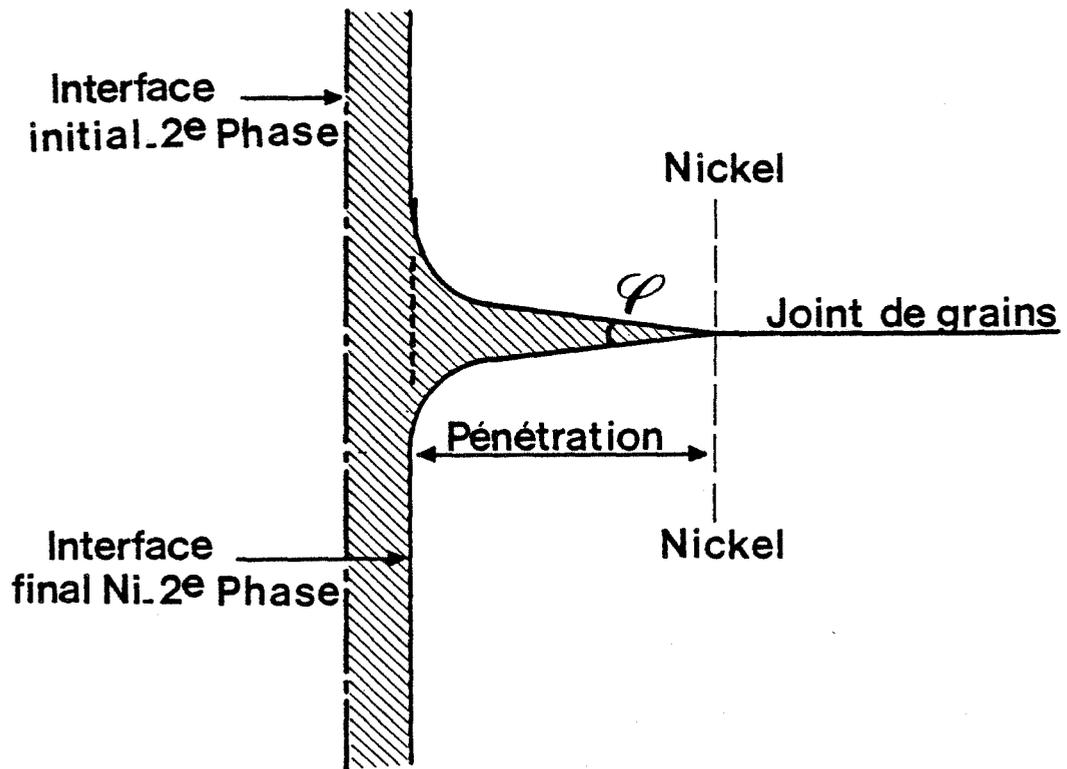


Fig. 24 Schéma de la pénétration de la seconde phase dans les joints et dans les grains.

synthétisés en ampoules scellées. Le trou est fermé par un bouchon fileté dont la tête cônica assure l'étanchéité. L'éprouvette ainsi préparée est placée dans une ampoule scellée sous  $10^4$  Pa (100 torr) d'argon. L'ensemble est maintenu 4 h à  $1200^\circ\text{C}$  puis trempé.

L'observation au microscope optique interférentiel de coupes polies, transversales et longitudinales (Fig. 23) permet alors :

- une évaluation de la différence des profondeurs de pénétration inter et intragranulaires de la phase étrangère (Fig. 24)
- une mesure statistique des angles que fait le front de pénétration de la phase étrangère dans les joints de grains (49)

### 1. 532 Résultats

Les différences  $P$  des pénétrations dans les joints et dans les grains sont approximativement dans les proportions suivantes :

$$P_{\text{Ni}_3\text{S}_2} = 5 P_{\text{NiTe}} = 10 P_{\text{Bi}}$$

Les histogrammes de fréquence des angles, rassemblés sur la figure 25, confirment le classement précédent :

- pour Ni-Bi, 77 % des angles sont supérieurs à 40 degrés, et il n'y a pas d'angles inférieurs à 35 degrés (Fig. 23 et 25)
- pour Ni-NiTe, 86 % des angles sont supérieurs à 30 degrés et parmi eux 41 % des angles sont de l'ordre de 30 degrés (Fig. 23 et 25)
- pour Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, 88 % des angles sont inférieurs ou égaux à 20 degrés (Fig. 23 et 25)

Il est donc permis d'affirmer que :

$$\psi_{\text{Ni}_3\text{S}_2} < \psi_{\text{NiTe}} < \psi_{\text{Bi}}$$

*Le soufre, le tellure, le bismuth sont donc également classés ainsi dans l'ordre décroissant d'aptitude à former une phase mouillant les joints de grains du nickel. Quant à l'antimoine, nous avons vu précédemment qu'il ne donne pas lieu*

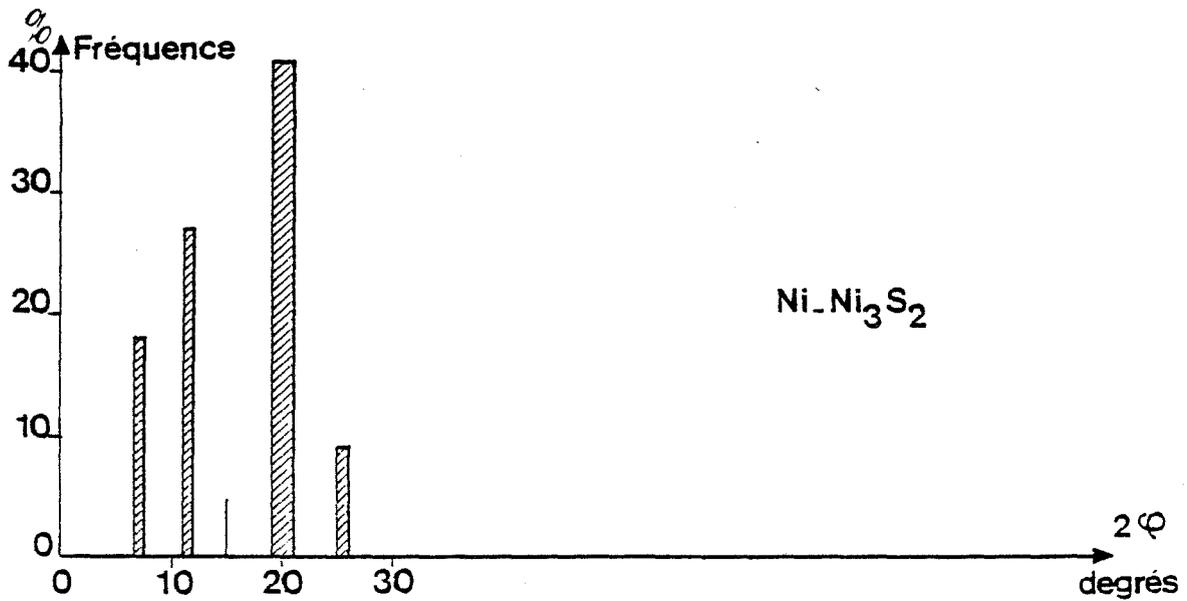
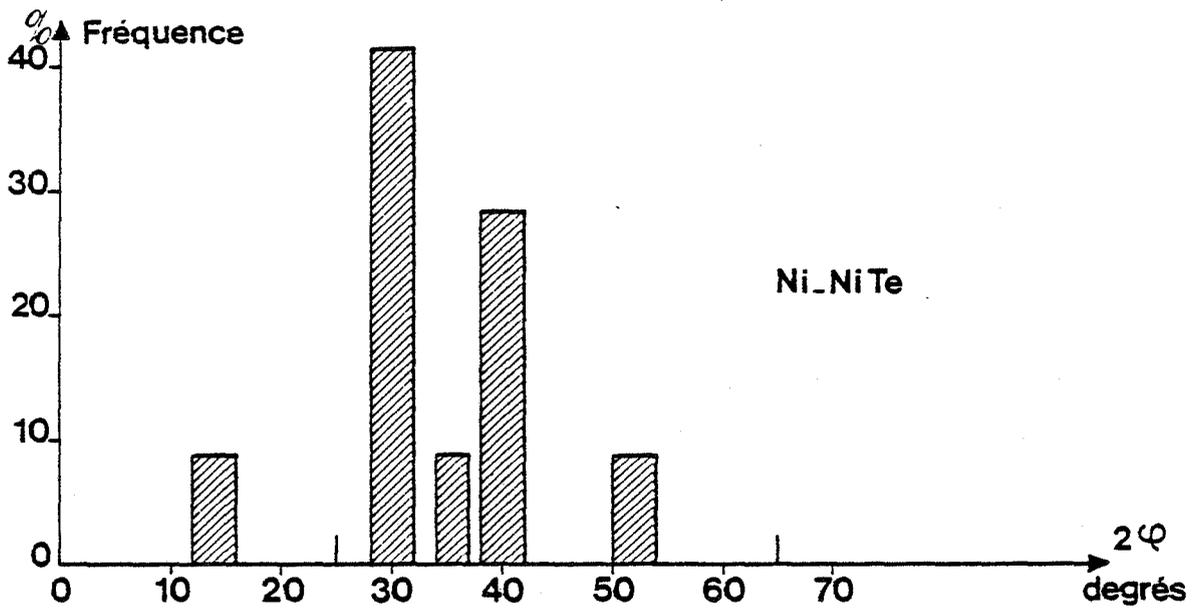
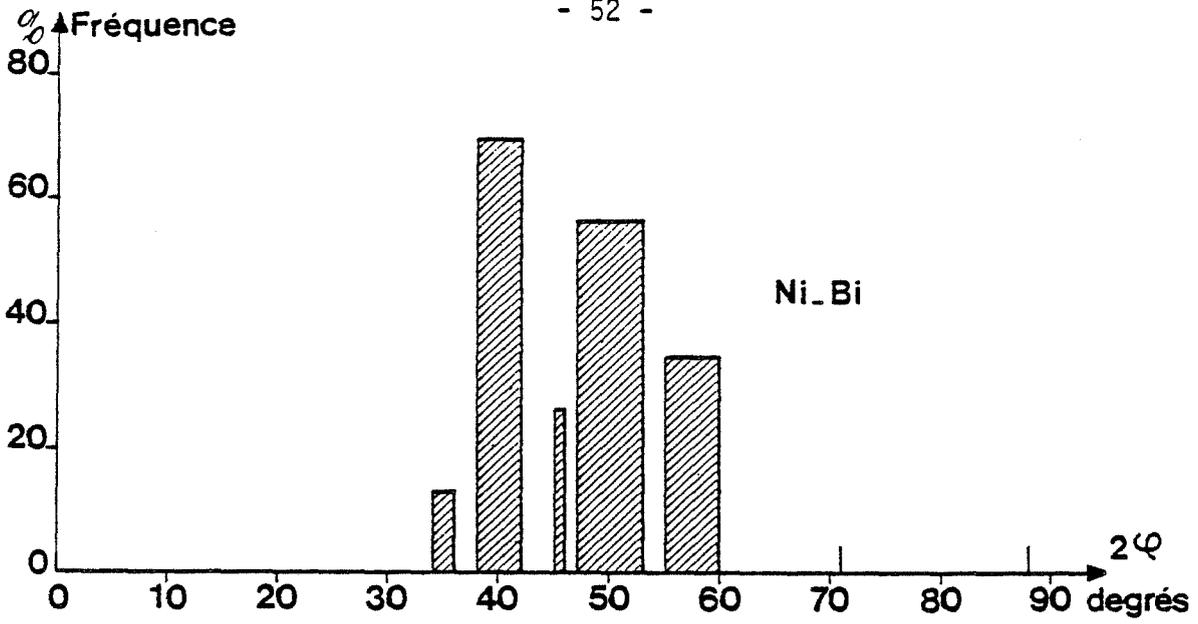


Fig. 25. Histogrammes de fréquence des angles de pénétration de phases étrangères dans les joints de grains du nickel.

au mouillage des joints de grains du nickel par une seconde phase.

### 1. 533 Commentaire

Dans le cas du soufre, on attribue quelques fois la formation de films continus de sulfure intergranulaires au bas point de fusion de l'eutectique Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (50).

A la température de 1200°C, toutes les phases intergranulaires que nous avons considérées sont liquides. Elles mouillent néanmoins très différemment les joints de grains du nickel. L'état physique de la phase intergranulaire ne suffit donc pas à rendre compte des différences observées. Il faut prendre en considération d'autres paramètres.

L'énergie interfaciale vient immédiatement à l'esprit. Ce paramètre nous semble toutefois plus propre à rendre compte d'un état d'équilibre que d'un processus évolutif. Nous suggérons que, dans ce dernier cas, la vitesse de diffusion intergranulaire de l'oligo-élément est un paramètre à ne pas négliger. D'après le mécanisme d'allongement des allotriomorphes, on peut penser que c'est à la rapidité de diffusion intergranulaire du soufre dans le nickel qu'il faut attribuer le bon mouillage des joints de grains par une phase riche en soufre.

### 1. 6 CONCLUSION

Le soufre, le tellure, le bismuth et l'antimoine peuvent être tous quatre à l'origine de ségrégations ou de précipitations dans les joints de grains du nickel. Les données thermodynamiques sont cependant trop incomplètes encore pour permettre une prévision comparative de leur aptitude à la ségrégation ou à la précipitation intergranulaires.

La préparation et l'étude d'alliages binaires dilués nous ont permis de montrer que le soufre, le tellure, le bismuth et l'antimoine sont ainsi classés dans l'ordre décroissant d'aptitude à rendre le nickel fragile.

La préparation et l'examen d'alliages binaires concentrés nous ont permis de montrer que le soufre, le tellure, le bismuth et l'antimoine sont également classés dans l'ordre décroissant d'aptitude à former une phase mouillant les joints de grains du nickel. Nous avons suggéré que cette aptitude dépend moins de l'état physique de la phase formée que de la vitesse de diffusion intergranulaire de l'élément d'addition.

L'identité des deux classements établis laisse entrevoir une corrélation entre la fragilité due à une ségrégation intergranulaire, et la formation de films continus dans les joints de grains. En tête de classement, se trouve le soufre; en fin de classement se trouve l'antimoine. On peut noter que le soufre a une plus faible limite de solubilité mais une plus grande vitesse de diffusion dans le nickel que l'antimoine. Cette remarque est peut-être l'amorce d'autres corrélations qu'il demeure toutefois impossible d'établir en l'absence de données sur les limites de solubilité et sur les vitesses de diffusion du tellure et du bismuth dans le nickel.

Quoi qu'il en soit, le soufre semble bien avoir une influence remarquable sur les propriétés intergranulaires du nickel. Avant d'en faire l'unique objet de notre travail, nous examinerons au M.E.B. l'aspect des joints de grains dans les alliages biphasés auxquels nous nous sommes déjà intéressée.

## CHAPITRE 2

<p>STRIATION ET FACETTAGE DES JOINTS DE GRAINS D'ALLIAGES DE NICKEL</p>
---

Le terme de striation a été introduit par une équipe française (51) vers 1959 pour décrire les modifications de l'orientation des surfaces libres des métaux sous l'effet d'impuretés adsorbées. Ce terme a été traduit en anglais par le mot "facetting" qui en français a redonné facettage.

Nous appellerons facettage la décomposition d'une surface lisse en marches orientées différemment et imbriquées les unes dans les autres comme le montre la figure 26.

Nous appellerons striation l'apparition sur une surface lisse d'un ensemble de lignes fines parallèles, en creux et en relief (Fig. 26).

Comme les surfaces libres, les joints de grains des métaux peuvent subir une striation et un facettage en présence d'impuretés (9, 52 à 54). C'est le cas du nickel, dans certaines conditions que nous allons essayer de définir.

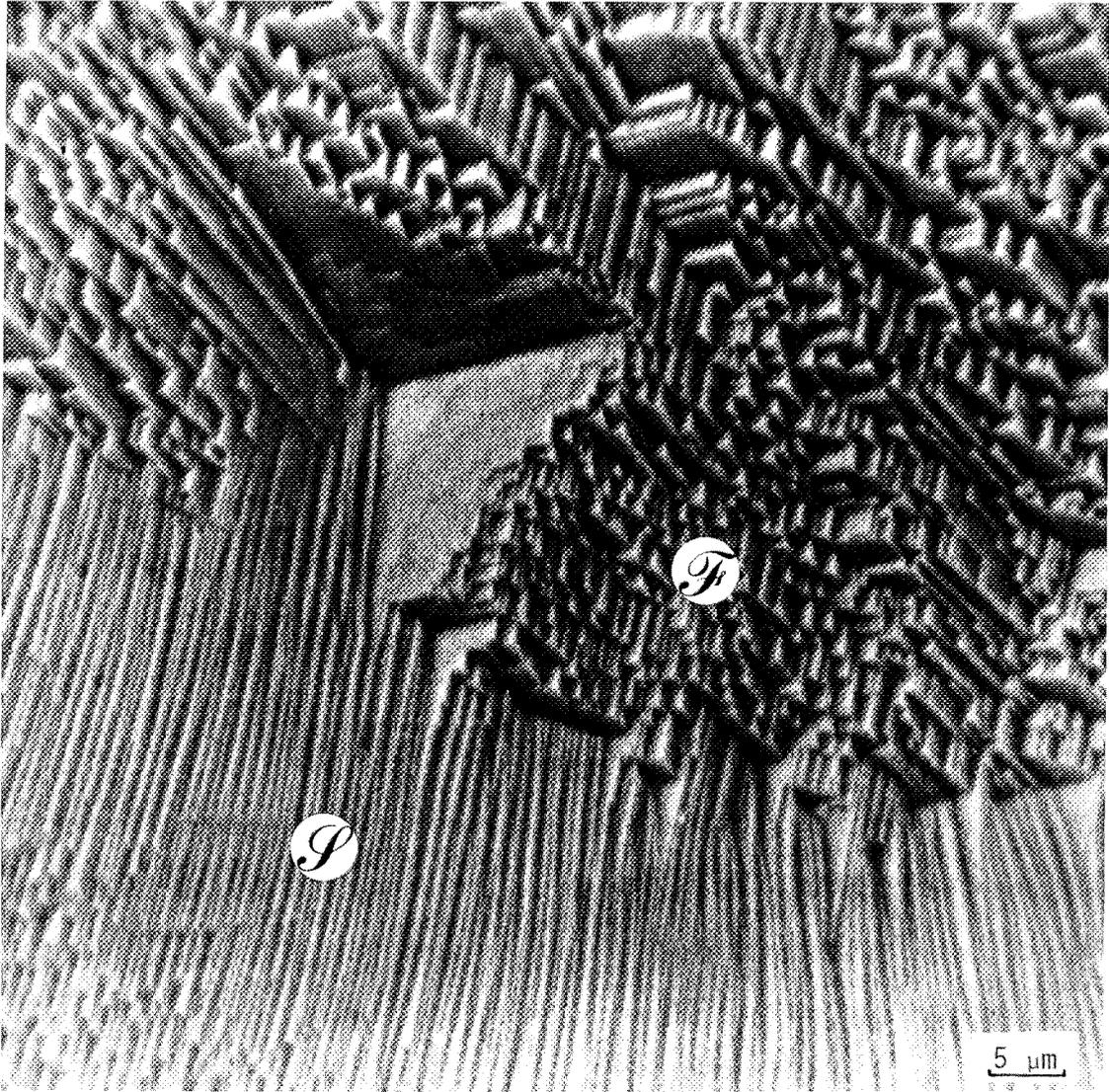


Fig. 26. Striation (*S*) et facettage (*F*) intergranulaires.

2. 1. THEORIES RELATIVES A LA STRIATION ET AU FACETTAGE SUPERFICIELS  
DES METAUX SOUS L'EFFET D'ELEMENTS ETRANGERS

Les interprétations de la striation et du facettage des surfaces libres des métaux se répartissent en deux catégories : les théories statiques et les théories dynamiques, dont les principaux aspects sont résumés ci-après.

2. 11 THEORIES STATIQUES

La striation et le facettage des surfaces libres de métaux en atmosphères oxydantes ou sulfurantes sont souvent attribués à un abaissement de l'énergie superficielle du métal par adsorption chimique d'oxygène ou de soufre (55-57).

Les principales caractéristiques du phénomène sont les suivantes (54 à 56) :

- le facettage est réversible suivant la composition de l'atmosphère et la température du métal
- le facettage apparaît à des pressions partielles inférieures à celles de formation des oxydes ou sulfures, donc en l'absence de seconde phase
- le facettage et la striation correspondent à une forme d'équilibre de la surface en présence de l'impureté adsorbée
- les facettes des métaux de structure cubique à faces centrées sont parallèles à des plans {111} et {100} (58).

2. 12 THEORIES DYNAMIQUES

2. 121 Généralités

Une autre approche du facettage superficiel consiste à considérer le mécanisme de formation des facettes et des stries. L'instabilité de la surface plane est alors expliquée par un transport de matière. Celui-ci peut se produire

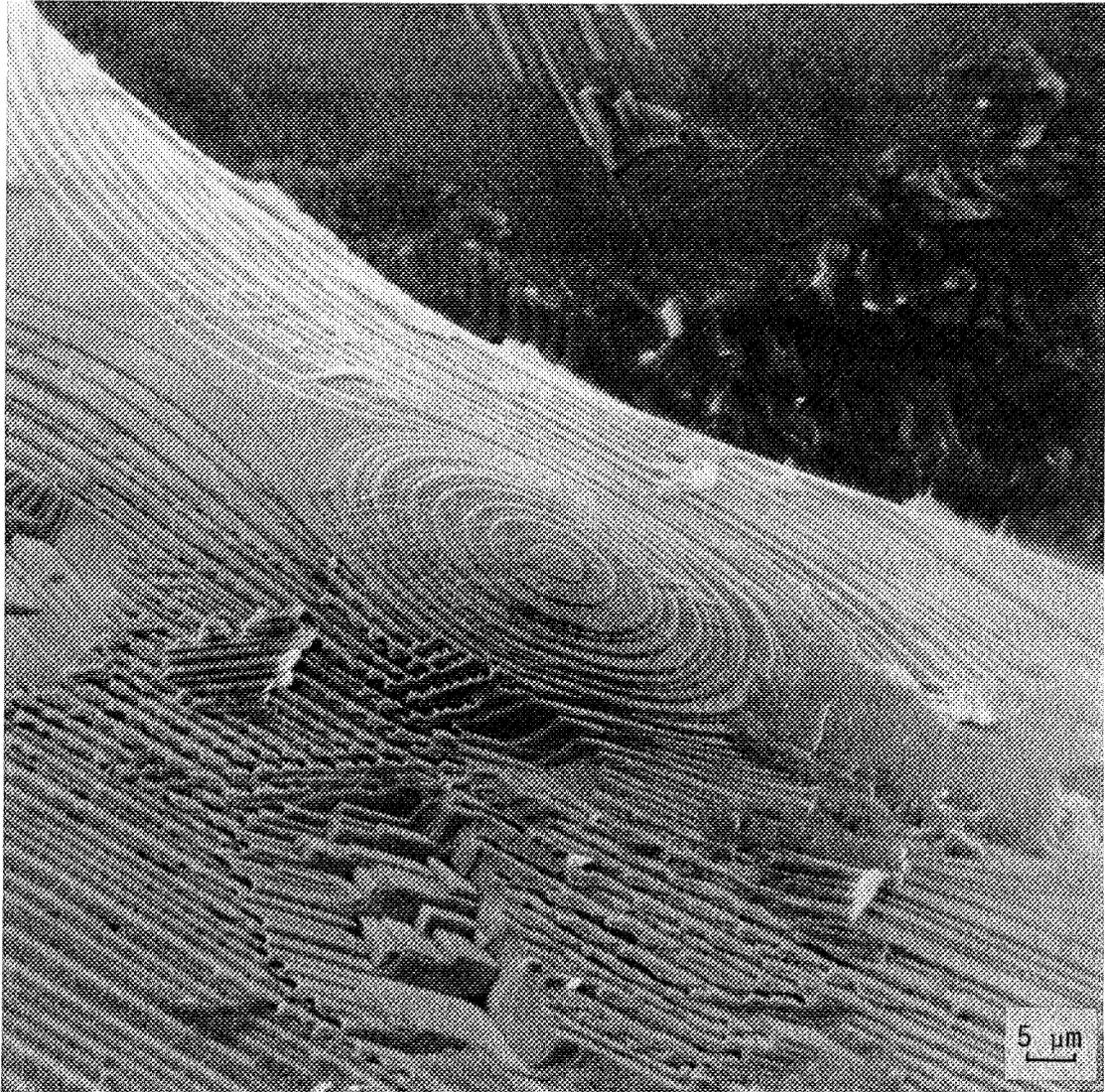
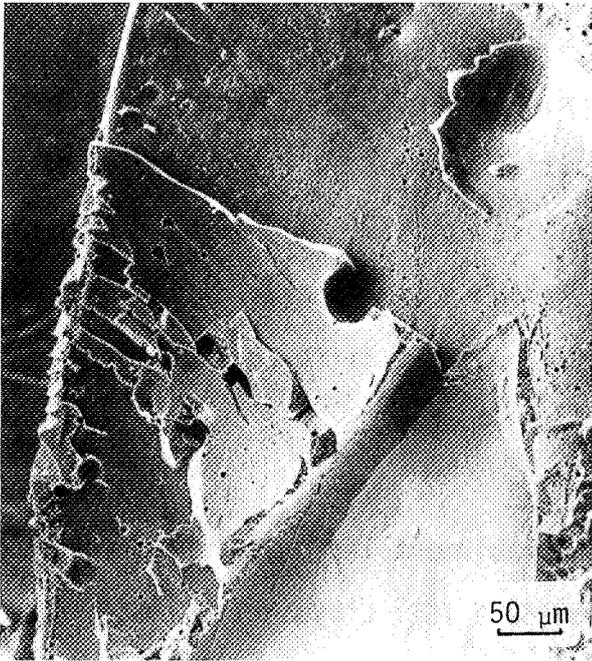


Fig. 27. Joint de grains dans un alliage de nickel INCO à 0,1 % de soufre, brut d'élaboration : facettage d'un joint d'interphase entre le métal et le film intergranulaire de sulfure.

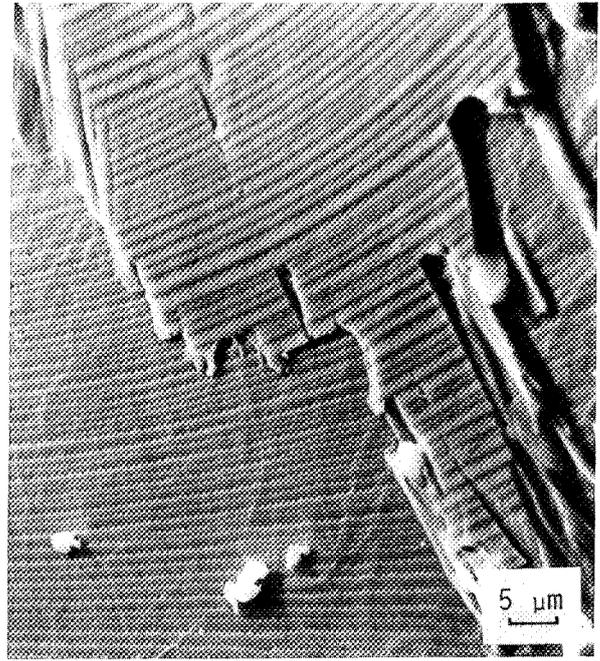
par diffusion, par évaporation-condensation, par électro ou thermomigration superficielles... Ce transport de matière en surface dépend de l'orientation et de la direction. L'apparition de facettes est alors attribuée à une croissance sélective (59-60). La formation de reliefs au dessus d'une zone de diffusion a été mise en évidence expérimentalement (61), et attribué à la différence de coefficients de diffusion superficielle et volumique des éléments.

## 2. 122 Impuretés et diffusion

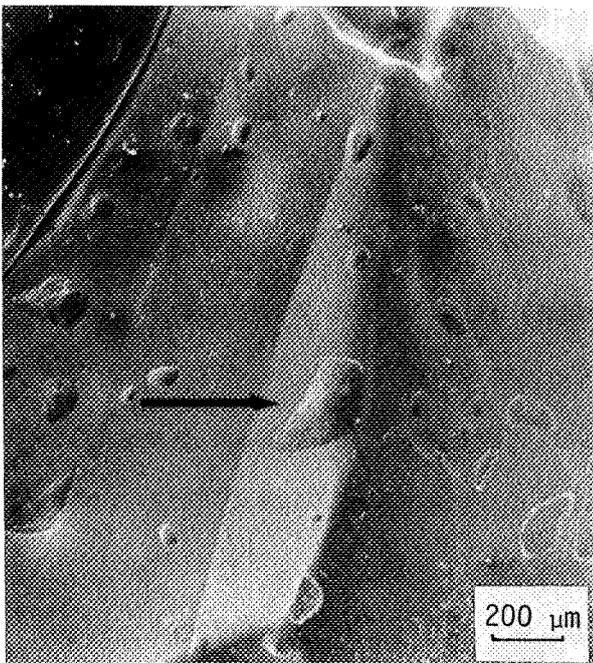
Les impuretés peuvent modifier considérablement les valeurs des coefficients de diffusion superficielle et volumique (62 à 75). L'hypothèse selon laquelle les impuretés qui permettent le facettage sont celles qui favorisent la diffusion superficielle du métal a été émise depuis longtemps (57). Les surfaces d'argent par exemple se facettent sous l'effet de l'adsorption du soufre. Or des expériences ont montré que la vitesse d'autodiffusion d'un isotope dans l'argent est notablement augmentée par la présence de  $20 \cdot 10^{-4}$  % d'oxygène et de  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre (67). De plus, le coefficient d'autodiffusion superficielle de l'argent est multiplié par  $10^4$  en présence de soufre adsorbé (62). Les surfaces de cuivre se facettent sous l'effet de soufre ou d'oxygène (68-69) et celles de nickel se facettent sous l'effet de soufre ou de carbone (70). Les énergies superficielles du cuivre et surtout du nickel dépendent de l'orientation de la surface (68-71). L'autodiffusion superficielle en dépend également et d'autant plus que l'atmosphère est moins propre (69 à 74). Ainsi dans le cas du nickel, la diffusion sur les plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$  est uniforme mais différente pour chacun d'eux. Les mesures relatives à la face  $\{111\}$  sont limitées par un facettage d'autant plus évident que l'atmosphère est moins pure. Sur les plans  $\{110\}$ , la diffusion dépend de la direction considérée (72-73) et  $D_{\langle 1\bar{1}0 \rangle} > D_{\langle 100 \rangle}$ . Les facettes qui ont tendance à se former ont des arêtes parallèles à  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  ou  $\langle 100 \rangle$ , et les terrasses sont des plans  $\{110\}$ . D'un point de vue théorique, on a montré (75) que l'effet des impuretés devrait être plus prononcé sur la diffusion intergra-



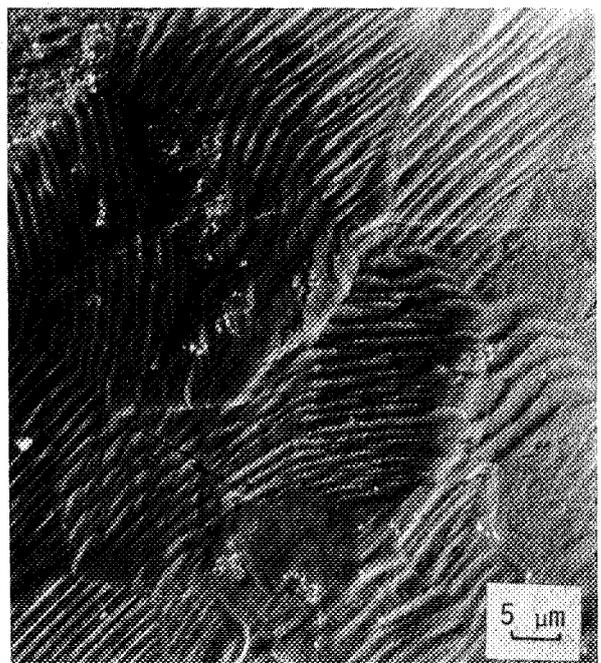
a - Film intergranulaire de sulfure.



b - Joint d'interphase strié entre le nickel et le film intergranulaire de sulfure.



c - Allotriomorphes de sulfure



d - Surface striée de l'allotriomorphe fléché.

Fig. 28. Joints de grains d'un alliage de nickel pur à 0,1 % de soufre, maintenu 48 h à 1200°C puis trempé.

nulaire que sur la diffusion volumique.

2. 2. STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES BIPHASES  
Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi, Ni-Sb ET Cu-Bi.

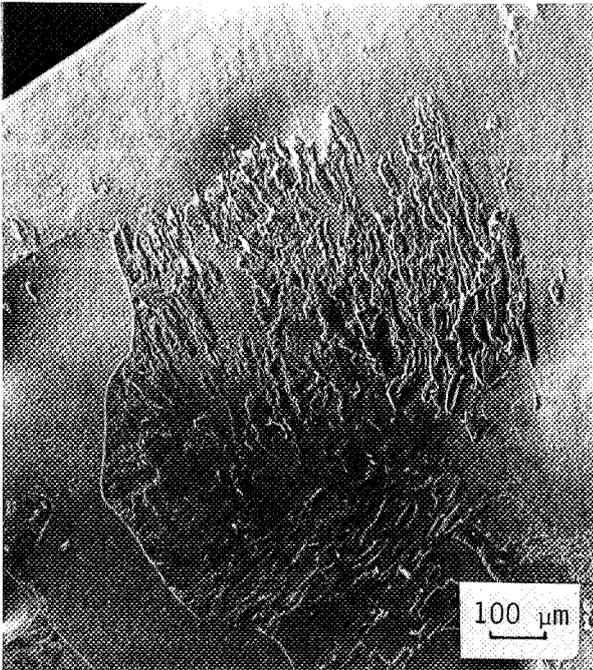
Les alliages biphasés de nickel à 0,1 % de soufre, 2 % de tellure, 1,3 % de bismuth et 25 % d'antimoine, élaborés pour les expériences de mouillage, sont fragiles. Leur rupture est intergranulaire. Les joints de grains de ces alliages peuvent ainsi être observés et analysés au M.E.B., sur des éprouvettes rompues par choc à la température de l'azote liquide.

2. 21 STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES BIPHASES  
DE NICKEL A 0,1 % DE SOUFRE

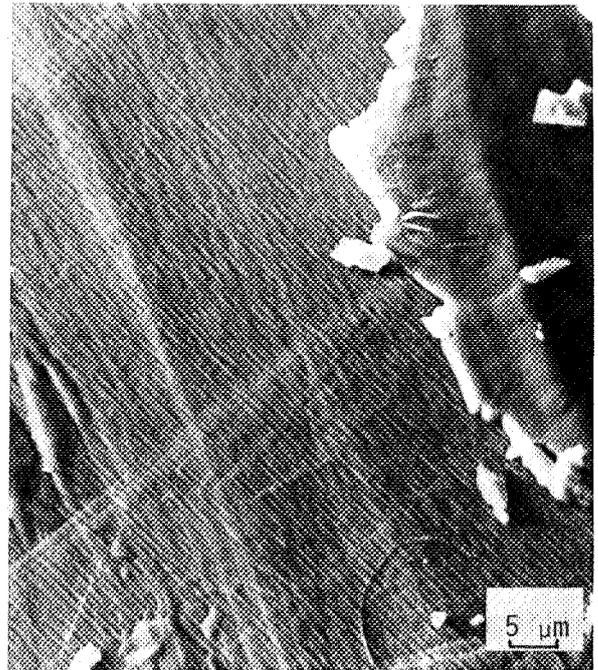
2. 211 Localisation du facettage

La figure 27 montre l'aspect des joints de grains d'un alliage de nickel à 0,1 % de soufre, brut d'élaboration au four HF. Nous avons cherché à détecter le soufre, sachant par les observations relatées au chapitre précédent, que les joints de grains contiennent du sulfure de nickel. Or la détection du soufre n'est pas systématique : nous avons pris soin de vérifier que ce n'est pas un effet de l'orientation de la surface par rapport au spectromètre.

L'observation d'éprouvettes ayant subi, après élaboration, un maintien de 48 h à 1200°C en ampoule scellée, arrêté par une trempe, révèle que le facettage subsiste et qu'il se situe à l'interface métal-sulfure. Sur la figure 28a, il apparaît que le film de sulfure s'est brisé lors de la fracture : on voit que le film est strié ainsi que l'interface nickel-film (Fig. 28b). On comprend alors que le soufre puisse être détecté ou non suivant que l'analyse est faite sur le

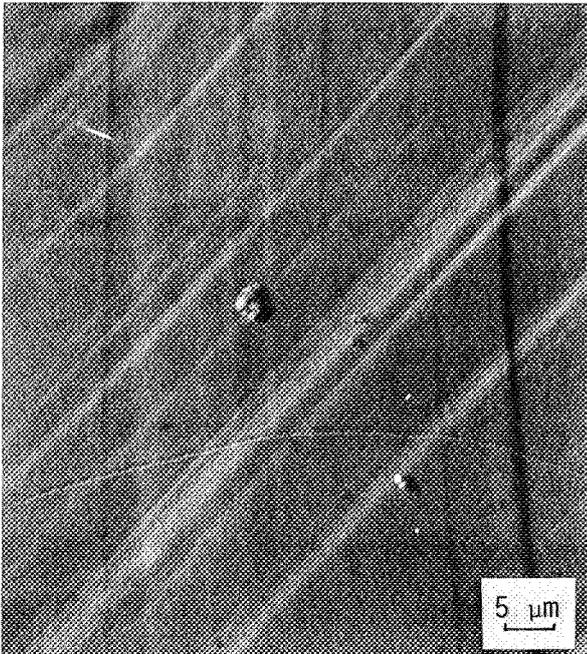


- a -



- c -

Fig. 29. Joints de grains d'un alliage de nickel pur à 0,1 % de soufre, maintenu 8 j à 1200°C puis trempé : une zone exempte de film est lisse (b); un joint d'interphase entre le métal et le film de sulfure est finement strié (c).



- b -

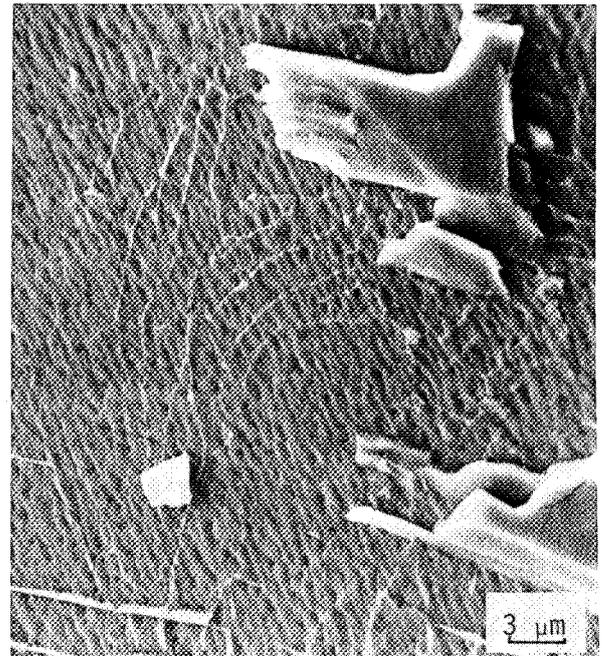


Fig. 30. Joint d'interphase strié entre le métal et le film intergranulaire de sulfure dans un alliage de nickel pur à 0,1 % de soufre, maintenu 35 j à 1200°C puis trempé.

nickel ou sur le sulfure. La figure 28d montre la striation de l'allotriomorphe flêché sur la figure 28c.

#### 2. 212 Disparition du facettage

La striation et le facettage intergranulaires s'estompent lentement au cours d'un maintien à 1200°C arrêté par une trempe. La proportion de films de sulfures reste importante dans les joints (cf § 1. 521). Après un maintien de 8 j il reste une striation extrêmement fine des interfaces séparant le métal des films ou des allotriomorphes (Fig. 29). En dehors des zones de contact entre le nickel et le sulfure, les surfaces de joints sont parfaitement lisses. Après un maintien de 35 j à 1200°C, arrêté par une trempe, presque toutes les stries ont disparu, mais il reste quelques traces entre le métal et le film (Fig. 30).

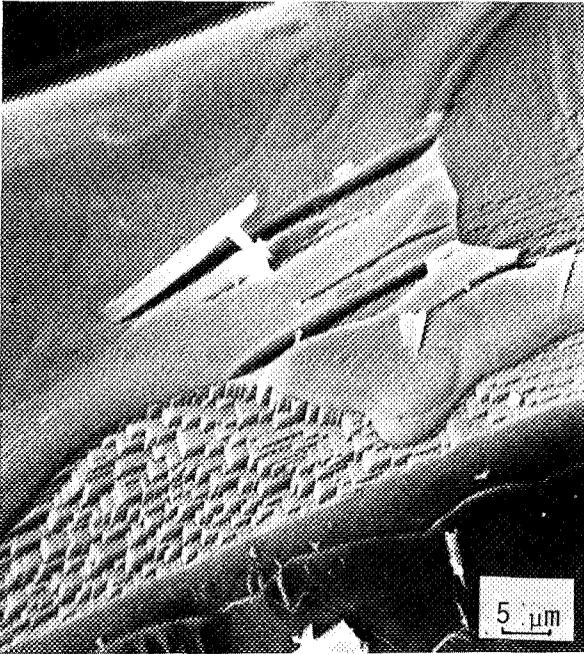
Les maintiens prolongés à haute température tendent à reporter l'alliage à l'équilibre, en permettant la diffusion du soufre des joints vers l'intérieur des grains. Ces traitements ont tendance à effacer le facettage et la striation : les facettes disparaissent et font place à des stries de plus en plus fines, pour ne laisser enfin qu'une surface lisse entre le métal et le sulfure.

#### 2. 213 Réapparition du facettage

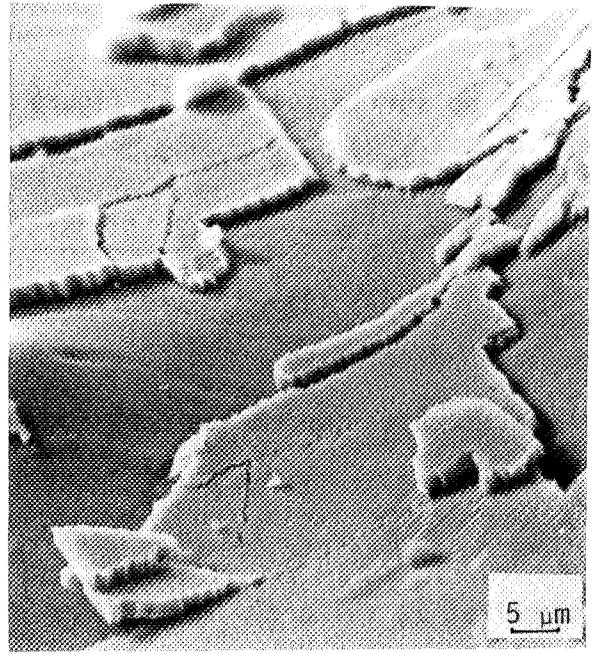
Dans les alliages biphasés, les joints lisses redeviennent facettés par refroidissement lent. Ils le redeviennent également par maintien à basse température dans des domaines du diagramme d'équilibre où le sulfure est aussi bien solide que liquide. Ces traitements provoquent la diffusion du soufre de la matrice vers les joints de grains.

### 2. 22 STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES BIPHASES DE NICKEL A 2 % DE TELLURE

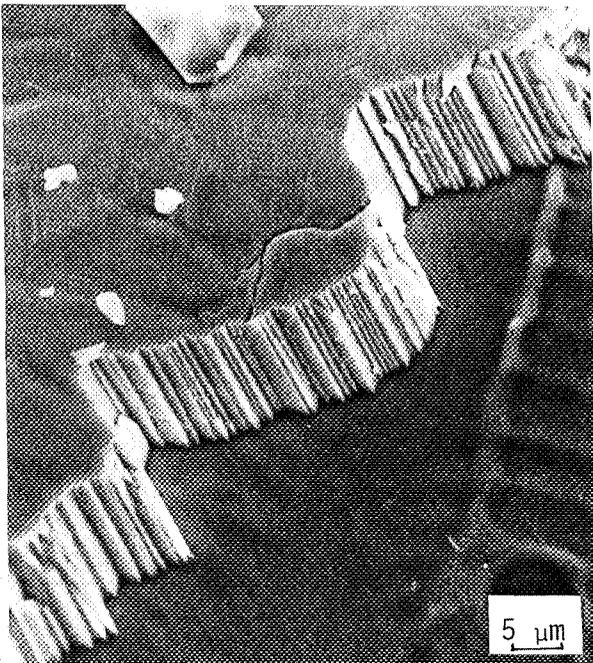
La figure 31 montre l'aspect des joints de grains d'un alliage de nickel pur à 2 % de tellure, brut d'élaboration. Les uns sont facettés, les autres sont lisses. Sur la figure 31a, on remarque le facettage du métal à l'endroit où le



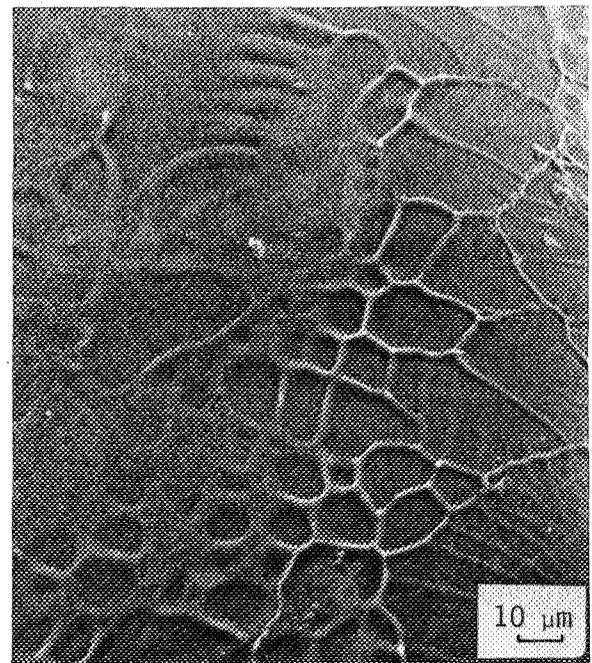
a - Joint d'interphase facetté entre le métal et le film intergranulaire dans l'alliage brut d'élaboration.



b - Joints d'interphase lisses entre le métal et le film intergranulaire dans l'alliage brut d'élaboration.



c - Rupture par clivage d'un film intergranulaire lisse après maintien de 4 j à 1150°C puis trempe



d - Empreinte d'une structure de type eutectique dans un joint, après maintien de 4 j à 1150°C puis trempe.

Fig. 31. Joints de grains d'un alliage de nickel pur à 2 % de tellure.

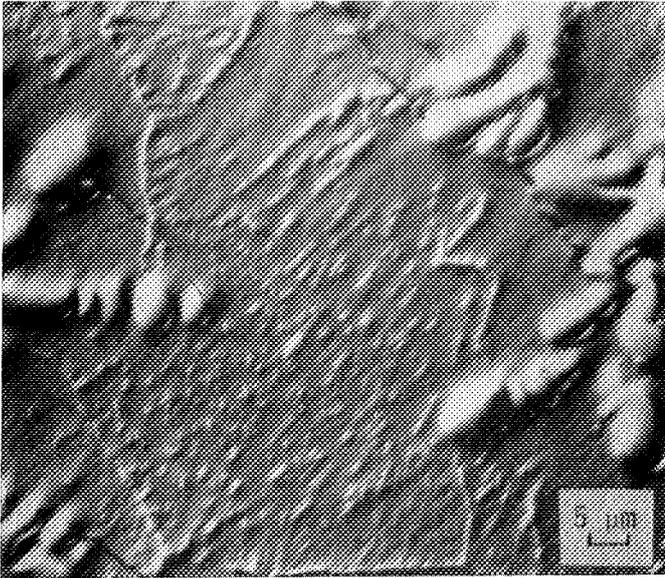


Fig. 32. Structure de type eutectique observée au microscope interférentiel dans les expériences relatées au paragraphe 1. 531.

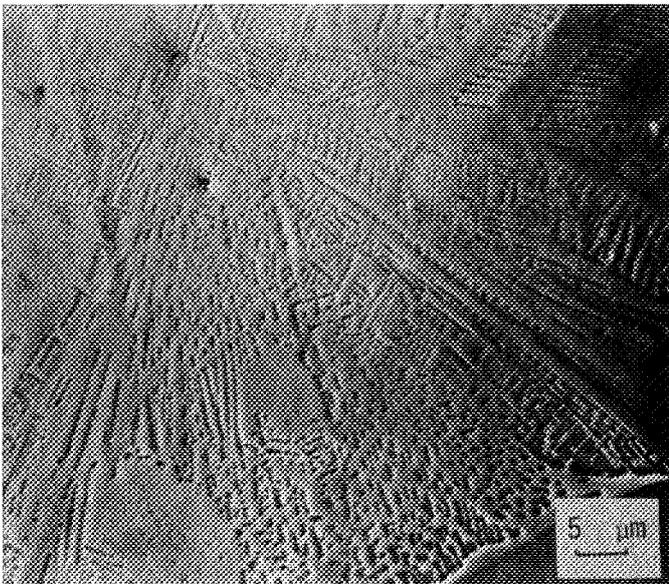


Fig. 33. Empreinte de structure eutectique à l'interface entre le métal et le film intergranulaire, dans un alliage de nickel pur à 2 % de tellure, après maintien de 4 j à 1200°C puis refroidissement lent.

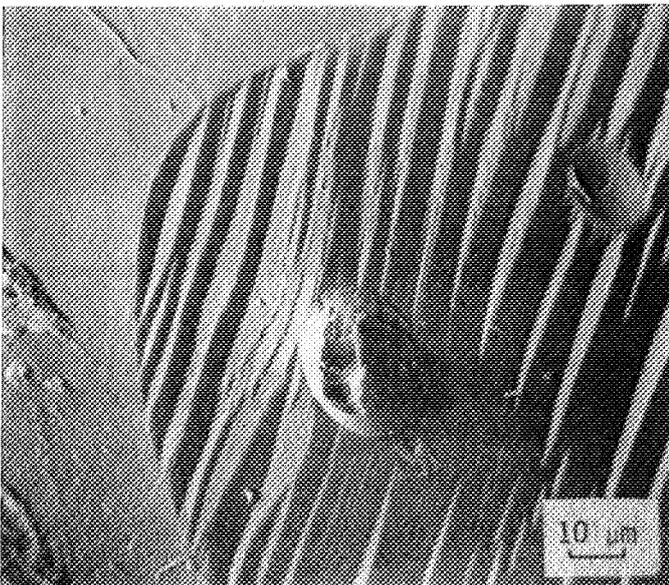
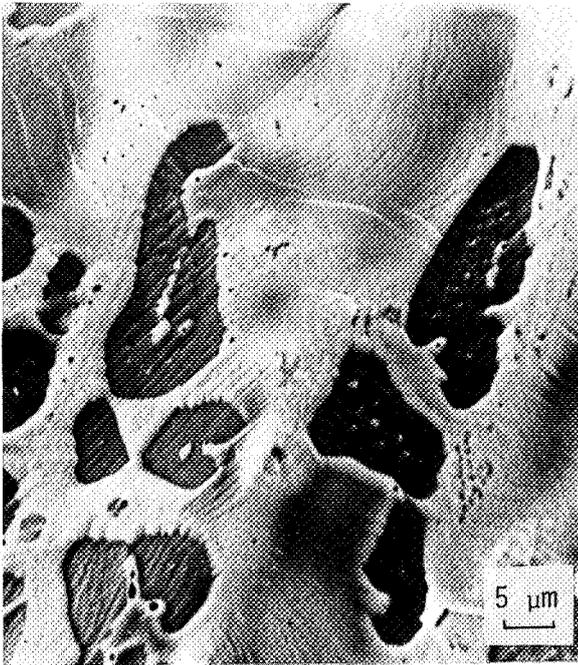
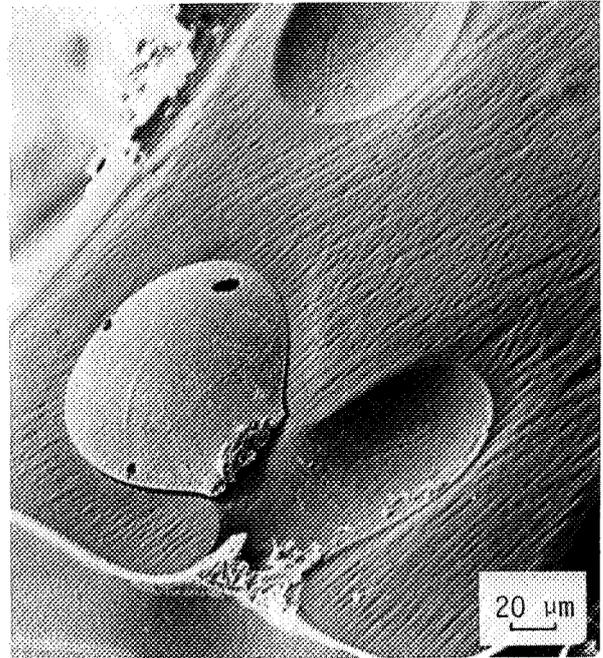


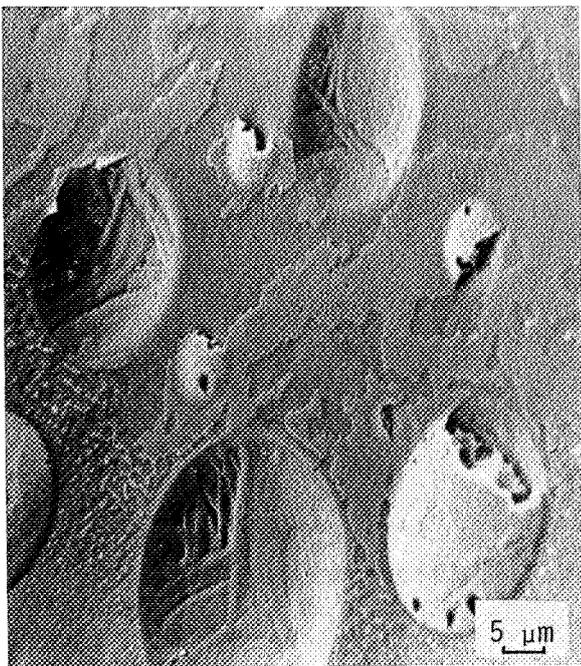
Fig. 34. Allotriomorphe dans un joint strié d'un alliage de nickel pur à 2 % de tellure, après maintien de 4 j à 1200°C puis refroidissement lent.



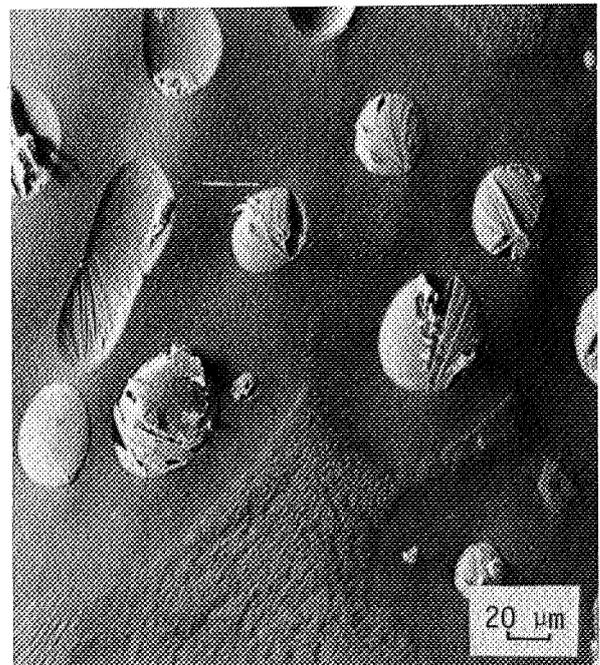
a - Joint d'interphase strié et facetté entre le métal et le film intergranulaire dans l'alliage brut d'élaboration.



b - La striation demeure après maintien de 4 h à 1150°C puis trempe.



c - Films et allotriomorphes après maintien de 4 j à 1150°C puis trempe.



d - Zones striées et allotriomorphes après maintien de 8 j à 1200°C puis trempe.

Fig. 35. Joints de grains d'un alliage de nickel pur à 1,3 % de bismuth.

film intergranulaire s'est décollé; l'autre face du film est lisse. Sur la figure 31b, on n'observe ni facettage ni striation.

Après un maintien de 4 j à 1150°C, arrêté par trempe, il n'y a plus aucun facettage. La morphologie de l'interface métal-seconde phase traduit sans doute la formation d'un eutectique (Ni-NiTe) dans les joints de grains (Fig. 31c et d). L'eutectique est particulièrement visible sur la figure 31d illustrant le paragraphe 1. 53. Il a été identifié dans les joints de grains par comparaison avec les observations faites au microscope interférentiel (Fig. 32). Le film de seconde phase se rompt par clivage, qui ne doit pas être confondu avec le facettage (Fig. 31c). Au terme d'un refroidissement lent, après le même traitement, l'eutectique est plus marqué (Fig. 33). La morphologie de l'interface entre le métal et la phase intergranulaire, zone de diffusion privilégiée, caractérise l'évolution de cette phase qu'un refroidissement lent fait croître. Sur d'autres joints, on trouve des allotriomorphes dans des zones striées et facettées, d'où il semblerait qu'un film ait été décollé (Fig. 34). La coexistence des allotriomorphes et du film s'explique par le refroidissement lent : l'allotriomorphe existait à haute température, et le film s'est déposé lors du refroidissement lent par diffusion du tellure de la matrice vers les joints.

## 2. 23 STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES BIPHASES DE NICKEL A 1,3 % DE BISMUTH

L'aspect des joints de grains d'un alliage de nickel à 1,3 % de bismuth, brut d'élaboration apparaît sur la figure 35a. On constate systématiquement le facettage de l'interface métal-seconde phase.

Un maintien de 4 j à 1150°C arrêté par trempe, tend à effacer le facettage. Les films intergranulaires diminuent au profit des allotriomorphes. La surface

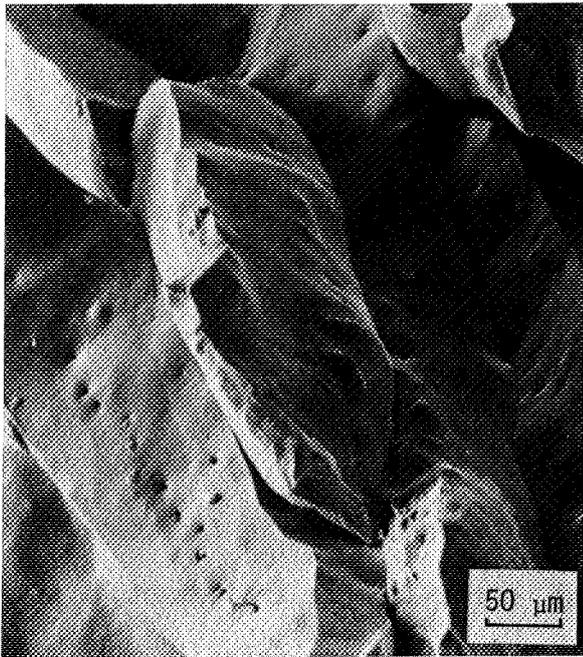


Fig. 36. Joints de grains d'un alliage de nickel pur à 1,5 % d'antimoine, brut d'élaboration.

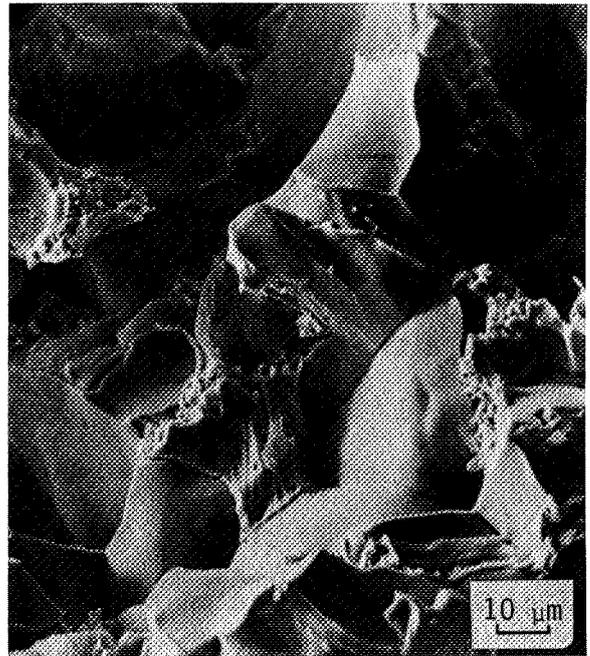


Fig. 37. Joints de grains d'un alliage de nickel pur à 25 % d'antimoine, brut d'élaboration.

de ces derniers présente souvent un aspect facetté particulier (Fig. 35b et c). La surface des joints entre les allotriomorphes reste généralement striée. Sur la figure 35c, on remarque la présence simultanée d'allotriomorphes et d'un film dans la même zone de joint. Les allotriomorphes sont presque toujours troués.

Un maintien de 8 j à 1200°C arrêté par trempe élimine complètement les films intergranulaires (Fig. 35d). Il ne reste plus que les allotriomorphes troués dont la surface présente le même aspect qu'après le traitement précédent. La figure 35d prouve que la croissance des allotriomorphes se fait aux dépens du film : à sa place, il reste une zone à facettes et stries sur laquelle on ne détecte pas de bismuth. Il existe des zones lisses autour des allotriomorphes. Ces zones sont probablement appauvries en bismuth par croissance des précipités. La striation et le facettage sont des vestiges du film intergranulaire en voie de disparition.

Comme dans le cas des alliages Ni-S, un maintien de 8 j à 1200°C arrêté par trempe ne suffit pas à éliminer totalement la striation. Le refroidissement lent fait réapparaître la striation et le facettage.

## 2. 24 ABSENCE DE STRIATION ET DE FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES BIPHASES DE NICKEL A 1,5 ET 25 % D'ANTIMOINE

Nous avons vu au chapitre précédent, que les joints de grains des alliages de nickel à 1,5 et 25 % d'antimoine ne contiennent pas de films intergranulaires de seconde phase.

Dans l'alliage à 1,5 % d'antimoine, qui à l'état brut d'élaboration est hors d'équilibre, des précipités isolés riches en antimoine sont présents dans les joints de grains (Fig. 36). Ils peuvent être bien caractérisés ou ressembler à des replis de la surface du joint.

Dans l'alliage de nickel à 25 % d'antimoine, on trouve des îlots d'eutectique entre les grains mais les joints sont exempts de film et tout à fait lisses

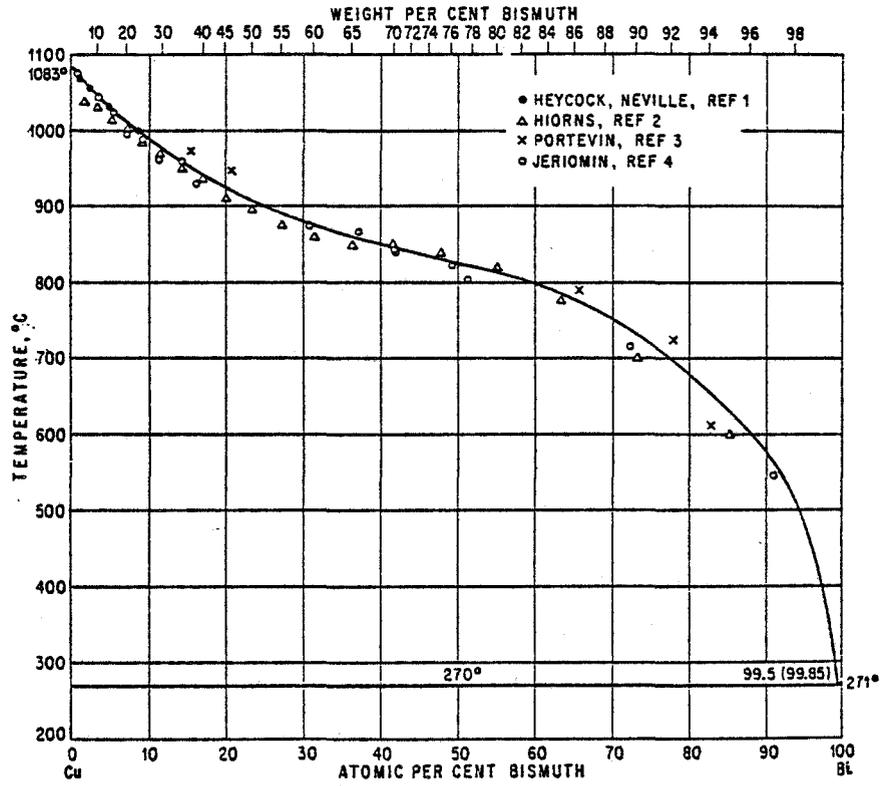


Fig. 38. Diagramme d'équilibre cuivre-bismuth, (20).

(Fig. 37).

Comme l'avaient montré les expériences de mouillage, les alliages Ni-Sb se comportent donc de façon particulière. Ceci est dû à la grande limite de solubilité de l'antimoine dans le nickel, qui ne devrait même pas permettre la formation de seconde phase dans les alliages de nickel à 1,5 % d'antimoine (Fig. 4).

### 2.25 RESUME DES OBSERVATIONS

Les alliages de nickel à 0,1 % de soufre, 2 % de tellure, 1,3 % de bismuth et 25 % d'antimoine sont biphasés. Leurs joints de grains sont, sauf dans le dernier cas, des sites préférentiels de formation de seconde phase, au contact de laquelle ils peuvent, dans certaines conditions, présenter un facettage.

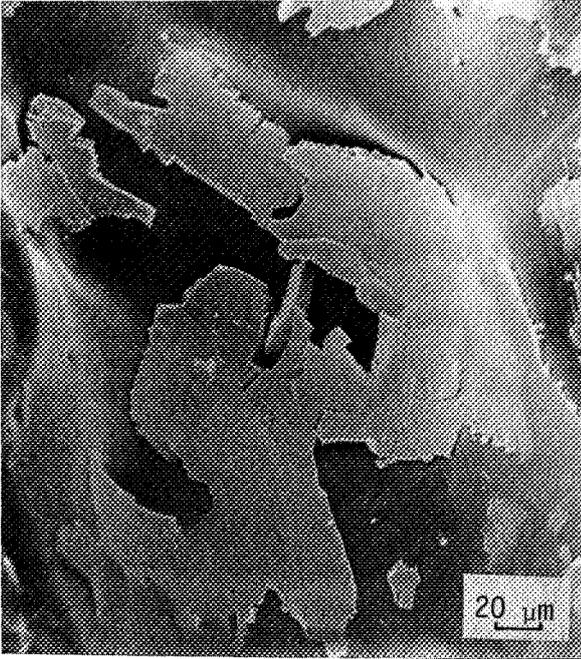
Le facettage apparaît dans les nuances brutes d'élaboration plus ou moins systématiquement suivant l'alliage.

Il disparaît progressivement au cours de maintiens prolongés à 1200°C, température à laquelle chacune des secondes phases est liquide. Le facettage fait place à une striation qui devient de plus en plus fine jusqu'à disparaître complètement. Cette évolution est plus ou moins rapide suivant l'élément d'alliage : il suffit de 4 j pour lisser les joints de l'alliage de nickel à 2 % de tellure, mais il faut entre 8 et 35 j pour lisser les joints de l'alliage de nickel à 0,1 % de soufre.

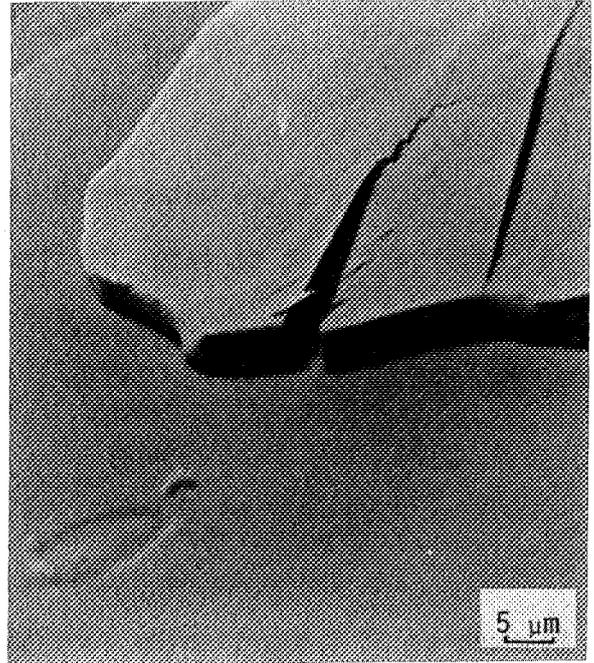
Le facettage réapparaît au cours d'un refroidissement lent. Il réapparaît également au cours d'un maintien à plus basse température, dans des domaines du diagramme d'équilibre où la phase intergranulaire peut être aussi bien solide que liquide.

### 2. 26 STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES BIPHASES DE CUIVRE A 1 % DE BISMUTH

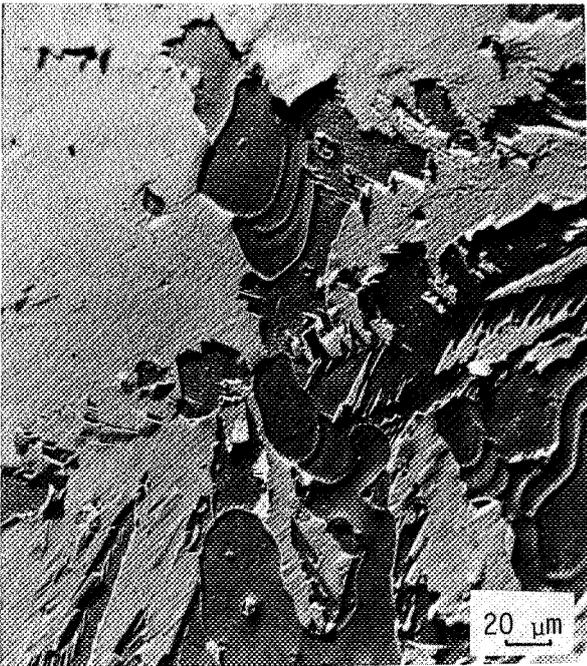
On peut se demander si les phénomènes que nous venons de résumer sont



a - Joints d'interphase lisses entre le cuivre et le film intergranulaire, après trempe à partir de l'état liquide.



b - Joints d'interphase lisses, après maintien de 24 h à 600°C puis trempe.



c - Joints d'interphase facettés et joints de grains lisses en l'absence de seconde phase, après maintien de 24 h à 600°C puis refroidissement lent.

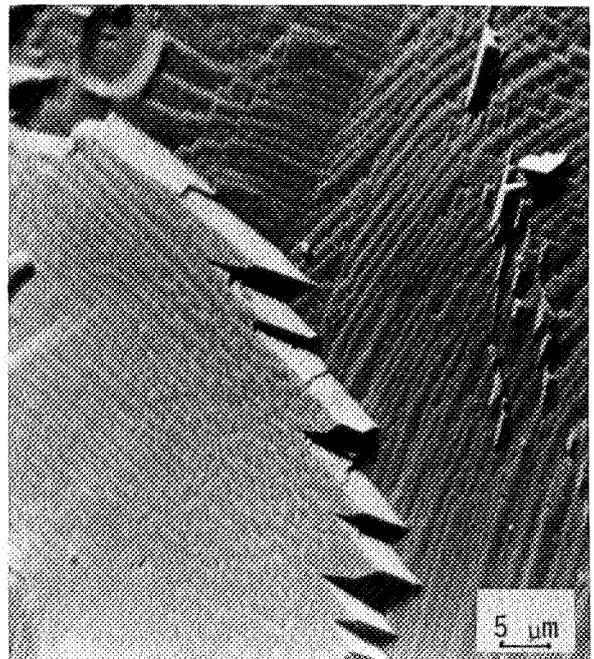


Fig. 39. Joints de grains d'un alliage de cuivre à 1 % de bismuth.

propres au nickel ou s'ils s'observent dans d'autres métaux.

On sait que les alliages dilués Cu-Bi refroidis lentement après fusion sont fragiles; les joints de grains sont striés et facettés (76). Nous avons pensé qu'il pouvait en être de même des alliages biphasés, d'autant plus que le diagramme d'équilibre Cu-Bi (Fig. 38) présente certaines analogies avec le diagramme Ni-Bi (Fig. 4). Des alliages de cuivre à 1 % de bismuth ont donc été élaborés par fusion en ampoules scellées.

Après trempe à partir de l'état liquide, l'alliage Cu-Bi est fragile. Les joints de grains contiennent une phase riche en bismuth, visible à l'oeil nu sur les surfaces de fracture : elle apparaît blanche sur le cuivre rose. L'interface entre le métal et la seconde phase est alors lisse (Fig. 39a). Il en est de même au terme d'une trempe après maintiens de 24 h à 900°C, 600°C (Fig. 39b), et jusqu'à 380°C.

Des maintiens aux mêmes températures suivis d'un refroidissement lent font apparaître le facettage et la striation de l'interface métal-film intergranulaire. Sur la figure 39c, on observe que toutes les surfaces de joints qui n'ont pas été en contact avec le film intergranulaire discontinu sont parfaitement lisses. Par contre, les zones de joints mises à nu qui ont été en contact avec la phase intergranulaire sont striées et facettées.

Un alliage brut d'élaboration dont les joints sont initialement lisses :

- traité 75 h à 270°C (température de fusion du bismuth) présente un facettage de l'interface cuivre-phase intergranulaire
- traité 8 j à 250°C, présente sur certains joints un facettage de l'interface cuivre-phase intergranulaire

Comme ceux des alliages de nickel, les joints de grains des alliages biphasés de cuivre à 1 % de bismuth se facettent lors d'un refroidissement lent ou d'un maintien à basse température.

Les résultats obtenus pour les alliages biphasés cuivre-bismuth sont donc en tous points semblables à ceux obtenus pour les alliages biphasés nickel-soufre, nickel-tellure et nickel-bismuth.

## 2. 27 RESUME DES CONDITIONS D'APPARITION DU FACETTAGE INTERGRANULAIRE DANS LES ALLIAGES BIPHASES

Le facettage des joints de grains est souvent attribué, par analogie avec celui des surfaces libres, à une ségrégation intergranulaire (4, 9, et 52 à 54).

Nous avons montré que la striation et le facettage intergranulaires peuvent exister en présence de seconde phase dans les joints de grains : ces phénomènes se produisent aux joints d'interphase. Contrairement à l'opinion souvent admise, *la striation et le facettage intergranulaires ne caractérisent pas de façon biunivoque l'adsorption ou la ségrégation d'un élément dans les joints de grains du métal.*

Des traitements thermiques prolongés peuvent faire disparaître la striation et le facettage sans éliminer la phase intergranulaire. *La striation et le facettage intergranulaires ne caractérisent pas de façon biunivoque la présence d'une seconde phase dans les joints de grains.*

Les sulfures intergranulaires deviennent lisses au cours de maintiens à haute température, alors qu'ils sont liquides. Ce n'est donc pas parce que la phase intergranulaire est liquide, que les joints d'interphase deviennent facettés et striés. Il en est de même pour les alliages cuivre-bismuth. De plus, les alliages biphasés à joints lisses, portés dans un domaine de température où le sulfure est solide, présentent à nouveau un facettage intergranulaire. *La striation*

*et le facettage intergranulaires ne caractérisent pas de façon biunivoque l'existence d'une phase liquide dans les joints de grains.*

La striation et le facettage des joints d'interphase se produisent par refroidissement lent ou par maintien à des températures plus basses que celle à laquelle les joints de grains ont été lissés. Ce sont les conditions de croissance de la phase intergranulaire. S'il est vrai que la présence de l'élément d'alliage dans les joints de grains est une condition nécessaire à la striation et au facettage, elle n'en est pas pour autant une condition suffisante. Il faut de plus qu'il y ait diffusion de cet élément vers les joints de grains. *La striation et le facettage sont des phénomènes transitoires qui accompagnent un transport de matière de la matrice vers les joints. Ils sont réversibles.*

Le problème qui se pose alors est de savoir s'ils coexistent toujours avec la croissance d'une phase intergranulaire, ou s'ils peuvent accompagner la ségrégation hors d'équilibre d'un élément dans les joints du métal. Pour répondre à cette question, nous allons étudier les conditions d'apparition du facettage dans les alliages Ni-S dont l'état d'équilibre à 1200°C est monophasé.

2. 3. STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES DE NICKEL  
A MOINS DE  $450 \cdot 10^{-4}$  % DE SOUFRE

Les alliages de nickel contenant entre 30 et  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre sont fragiles. Leur rupture est intergranulaire. Les joints de grains de ces alliages peuvent donc être observés et analysés au M.E.B., sur des éprouvettes rompues par choc à la température de l'azote liquide. Nous avons utilisé des éprouvettes de flexion mesurant  $2 \times 2 \times 20 \text{ mm}^3$  découpées à la scie électrolytique.

2.31 STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES

BRUTS D'ELABORATION PAR FUSION

Tout alliage Ni-S élaboré par fusion entre en se solidifiant dans un

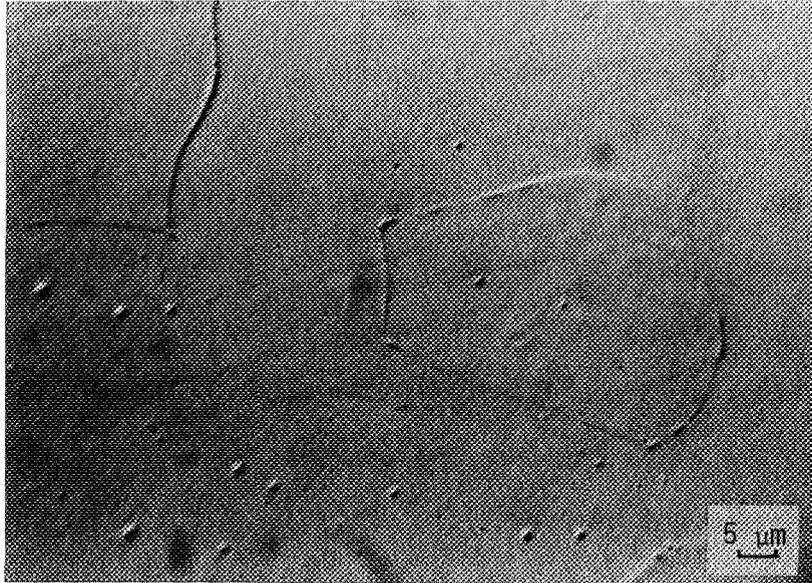


Fig. 40. Sulfures dans les grains et allotriomorphes dans les joints d'un alliage de nickel INCO à  $240 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, brut d'élaboration.

domaine à deux phases du diagramme d'équilibre : solution solide  $\gamma$  + liquide (Fig. 1). On peut donc s'attendre à trouver des sulfures dans les alliages bruts d'élaboration, même lorsqu'ils contiennent moins de  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre.

Pour des teneurs en soufre supérieures à  $100 \cdot 10^{-4}$  %, des précipités dans les grains et des allotriomorphes ou des films dans les joints sont effectivement visibles au microscope optique interférentiel (Fig. 40), d'autant mieux que la teneur en soufre est plus grande.

Pour des teneurs en soufre inférieures à  $100 \cdot 10^{-4}$  %, le microscope interférentiel ne permet pas de déceler la présence de précipités, et la microsonde ne permet pas de détecter de soufre dans les joints de grains. Ceux-ci sont cependant très corrodés par attaque électrolytique.

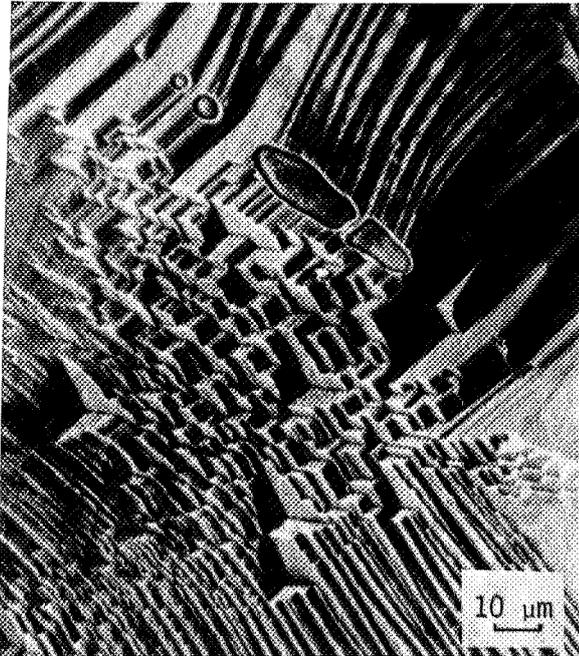
Dans tous les alliages de nickel, bruts d'élaboration, contenant entre 30 et  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, les joints de grains sont striés et facettés (Fig. 9 et 41a).

## 2. 32 DESTRUCTION DU FACETTAGE ET DE LA STRIATION INTERGRANULAIRES PAR HOMOGENEISATION

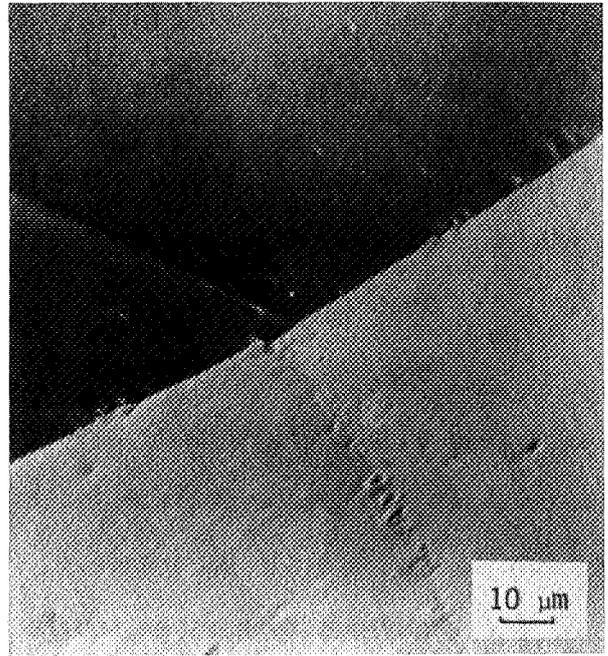
L'état d'équilibre des alliages de nickel à moins de  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre peut être monophasé dans un certain domaine de température. Ces alliages peuvent donc être homogénéisés par traitement thermique.

### 2. 321 Traitement thermique d'homogénéisation

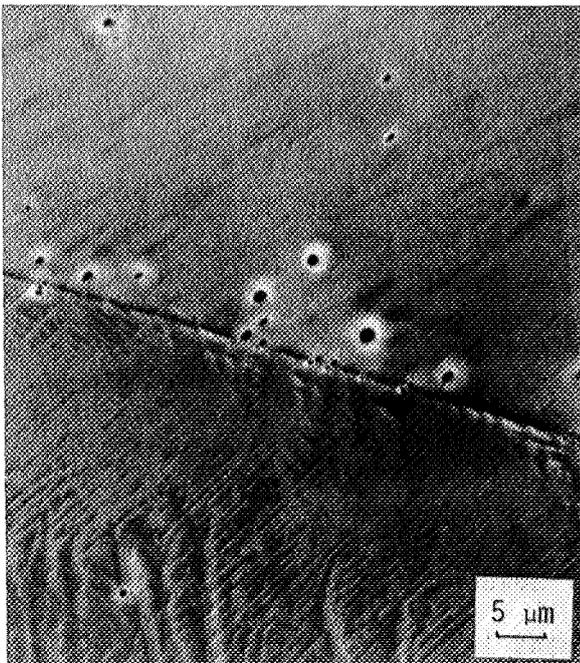
L'homogénéisation est d'autant plus rapide que la solubilité et le coefficient de diffusion volumique du soufre dans le nickel sont plus grands. D'après la figure 1 ou 43, la solubilité maximale correspond à la température de  $1200^{\circ}\text{C}$ . La durée du traitement peut être évaluée à partir des équations de diffusion (78). Soit  $D$  le coefficient de diffusion volumique du soufre dans le nickel à la



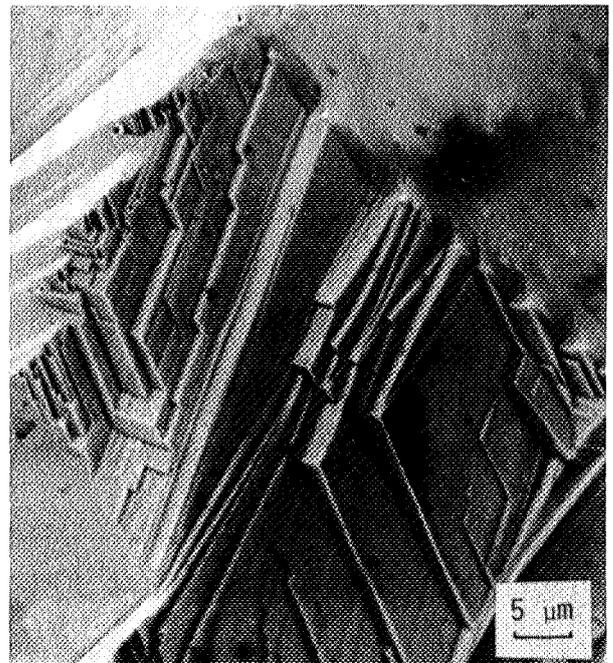
a - Etat brut d'élaboration



b - Après maintien de 20 j à 1200°C puis trempe dans de l'eau à 5 % d'Ucon A.



c - Après maintien de 20 j à 1200°C puis trempe à l'huile.



d - Après maintien de 20 j à 1200°C puis refroidissement à l'air.

Fig. 41. Joints de grains d'un alliage de nickel INCO à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre.

température T, soit L le demi diamètre du grain. Le temps minimal de maintien t pour que la diffusion puisse être complète est donné par la relation :

$$t = \frac{L^2}{D}$$

A 1200°C, D peut être pris égal à  $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour L = 0,1 cm on obtient alors t = 5 j. Pour L = 0,2 cm on obtient t = 20 j. D'une manière plus générale, la durée du maintien est fonction de la taille des grains et de la température de traitement. La figure 42 donne sa variation avec la température pour une taille de grains de 0,4 cm (L = 0,2 cm). La validité de cette détermination a priori de la durée du maintien de mise à l'équilibre sera discutée au chapitre 3.

L'équilibre ne peut être atteint que si l'atmosphère assure au potentiel chimique du soufre une valeur constante au cours du maintien. Les traitements thermiques sont effectués en ampoules scellées de vycor. Leur atmosphère interne est de l'argon dont la pression est de  $10^4$  Pa (100 torr) à la température ambiante. Le traitement est arrêté par une trempe rapide dans une solution aqueuse à 5 % en volume d'Ucon A.

## 2. 322 Aspect des joints de grains après le traitement d'homogénéisation

Après un maintien de 8 j à 1200°C arrêté par une trempe rapide, les joints de grains d'un alliage de nickel pur à  $90 \cdot 10^{-4}$  % de soufre ne sont plus ni facettés ni striés. Aucune trace de soufre n'y est détectable à la microsonde. Le traitement d'homogénéisation efface donc la striation et le facettage intergranulaires d'un alliage brut d'élaboration. Nous avons observé ce fait pour tous les alliages contenant entre 30 et  $260 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, quelle que soit la pureté du nickel de base. La surface lisse des joints de grains présente quelques lignes de glissement qui témoignent de la déformation plastique des grains avant rupture. Elle présente également quelques irrégularités qui ont l'aspect d'empreintes : ces dernières s'observent dans tous les alliages dilués Ni-S homogénéisés et fragiles, quelles que soient la pureté du nickel de base, la technique de sulfuration et la teneur en soufre ( cf § 4.6).

TEMPERATURE °C	COEFFICIENT DE DIFFUSION D cm <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup>	DUREE DU MAINTIEN $t_{(j)} = \frac{L^2}{D}$ pour L = 0,2 cm	LIMITE DE SOLUBILITE 10 <sup>-4</sup> % en masse
1200	25000.10 <sup>-12</sup>	19	450
1100	6600.10 <sup>-12</sup>	71 = 2,5 mois	350
1000	1500.10 <sup>-12</sup>	309 = 1 an	250
900	250.10 <sup>-12</sup>	1852 = 5 ans	150
800	30.10 <sup>-12</sup>	15433 = 43 ans	80

Fig. 42 - Durée du maintien nécessaire à la mise en équilibre de l'alliage, dans l'hypothèse où la cinétique de son évolution est régie par la diffusion du soufre dans le nickel pur.

## 2. 33 STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES MONOPHASES AU COURS D'UN REFROIDISSEMENT LENT

Après un maintien de 8 j à 1200°C arrêté cette fois par une trempe à l'huile ou un refroidissement à l'air, les joints de grains des mêmes alliages sont à nouveau facettés et striés. Le fait est général : il ne dépend pas de la pureté du nickel utilisé. La figure 41 en est l'illustration pour un alliage de nickel INCO à  $100.10^{-4}$  % de soufre. Après trempe à l'huile, quelques stries apparaissent, ainsi que de nombreux trous (Fig. 41c). Après refroidissement à l'air, des marches et des stries apparaissent d'abord sur les noeuds triples, puis sur quelques surfaces de joints (Fig. 41d).

Si les alliages à joints facettés par refroidissement lent sont reportés à 1200°C pendant quelques jours, puis trempés rapidement dans de l'eau à 5 % d'Ucon A les joints de grains sont à nouveau lisses.

Le maintien à 1200°C tend à uniformiser les concentrations du soufre dans la matrice et dans les joints de grains. Le refroidissement lent permet au contraire une accumulation intergranulaire du soufre, car il diminue la limite de solubilité de cet élément dans le métal tout en lui laissant le temps de diffuser de la matrice vers les joints de grains. C'est donc l'enrichissement en soufre des joints qui provoque le facettage et la striation intergranulaires. Aucun sulfure n'a pu être détecté à la microsonde : Cela ne suffit pas toutefois à exclure la précipitation de films très minces de sulfure dans les joints de grains facettés pendant le refroidissement lent.

## 2. 34 STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES DES ALLIAGES MONOPHASES PAR MAINTIEN A DES TEMPERATURES INFERIEURES A 1200°C

Les expériences relatées ici ont consisté à maintenir à des températures inférieures à 1200°C un alliage, initialement monophasé, de nickel pur à  $90.10^{-4}$  % de soufre. Cette concentration est la limite de solubilité du soufre dans le nickel

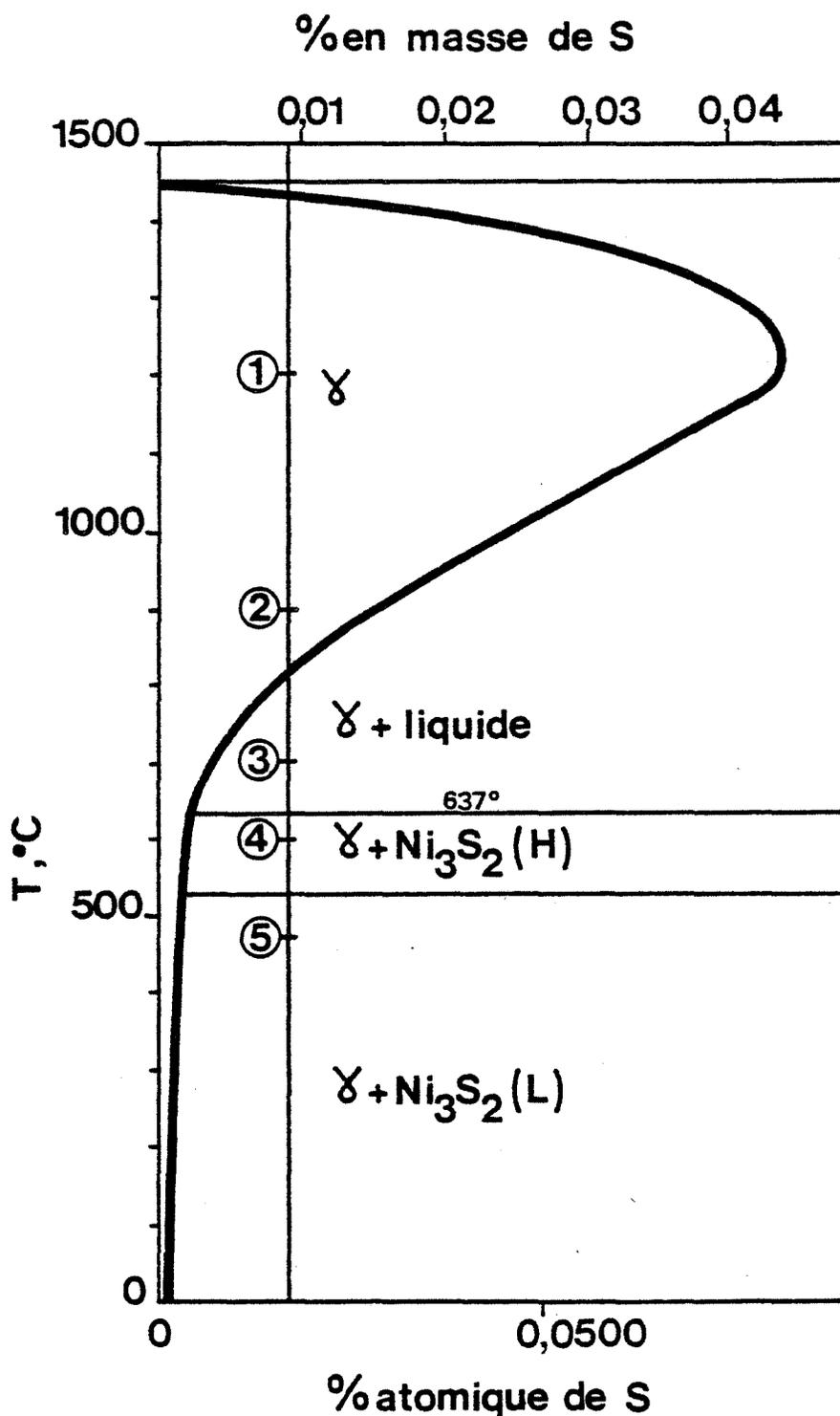


Fig. 43. Températures des traitements d'homogénéisation et de diffusion du soufre vers les joints de grains d'un alliage de nickel pur à  $90 \cdot 10^{-4}$  % de soufre.

à 810°C. Leur but est de déterminer les conditions d'apparition du facettage en relation avec les données du diagramme d'équilibre.

### 2. 341 Traitements thermiques

L'état initial des éprouvettes est représenté par le point 1 de la figure 43. C'est l'état de référence, obtenu par le traitement thermique d'homogénéisation défini au paragraphe 2. 321. Dans l'état de référence, les joints de grains sont lisses (Fig.44). Après homogénéisation, les éprouvettes ont subi des maintiens de durées variables à quatre températures indiquées par les points 2 à 5 de la figure 43. Les maintiens ont été arrêtés par une trempe rapide dans de l'eau à 5 % d'Ucon A. Tous ces traitements entraînent une diffusion du soufre de la matrice vers les joints de grains :

- A 900°C, (point 2), l'alliage se trouve dans le domaine  $\gamma$ , et aucun sulfure ne peut apparaître.
- A 700°C, (point 3), l'alliage est dans le domaine  $\gamma$  + liquide, et une diffusion en phase liquide peut intervenir
- A 600°C, (point 4), et 475°C, (point 5), les alliages se trouvent dans le domaine  $\gamma$  +  $Ni_3S_2$ , et la diffusion en phase solide peut seule intervenir.

### 2. 342 Observations

#### *Après maintiens à 900°C (point 2)*

Après un maintien de 5 min à 900°C, les joints de grains sont striés et facettés (Fig. 45).

Après un maintien de 15h, il ne reste presque plus de joints striés.

Après un maintien de 8 j, les joints de grains ont le même aspect que dans l'état de référence : ils sont lisses avec quelques lignes de glissement (Fig. 46). Aucune trace de soufre n'est détectable à la microsonde.

#### *Après maintiens à 700°C (point 3)*

Dès 6 h de maintien, tous les joints de grains sont striés et facettés (Fig. 47 et 48). Aucune trace de soufre n'est détectable à la microsonde.

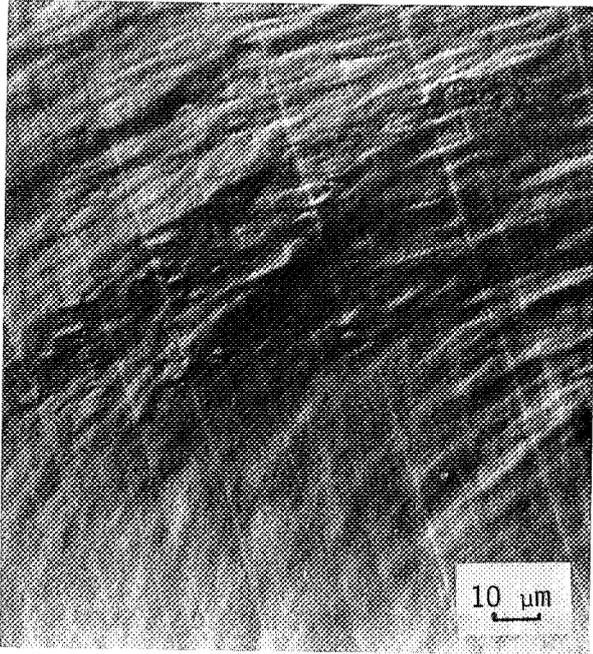


Fig. 44. Après maintien d'homogénéisation de 8 j à 1200°C puis trempe : le joint est lisse mais s'est déformé avant rupture.

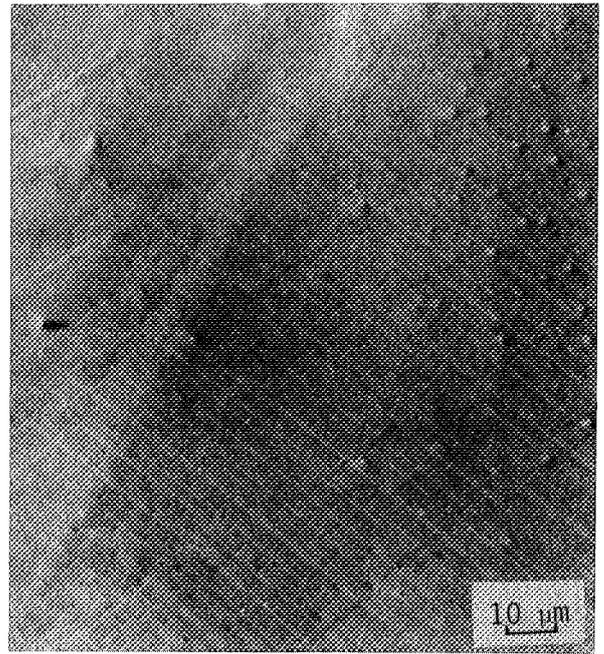


Fig. 46. Après homogénéisation et revenu de 8 j à 900°C.

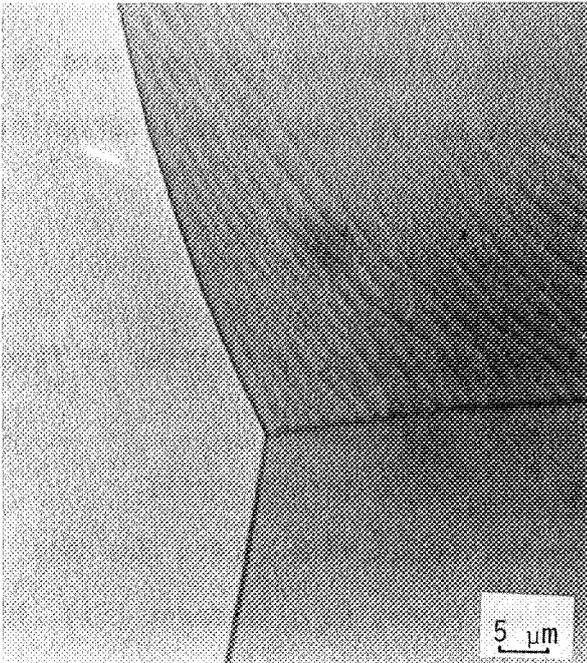
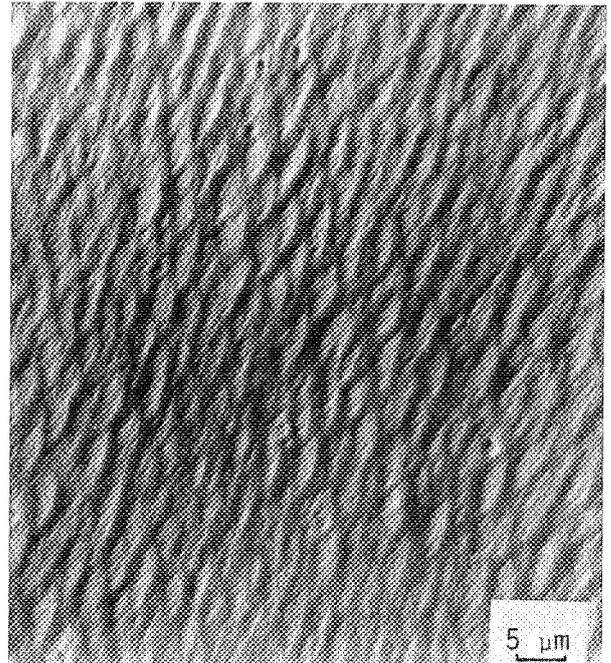


Fig. 45. Après homogénéisation et revenu 5 min à 900°C.



← Joints de grains d'un alliage de nickel pur à  $90 \cdot 10^{-4}$  % de soufre.

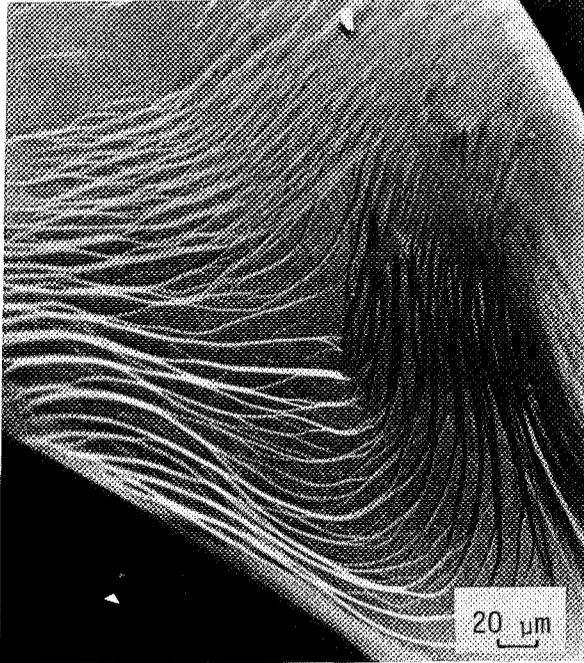


Fig. 47. Après homogénéisation et revenu de 6 h à 700°C.

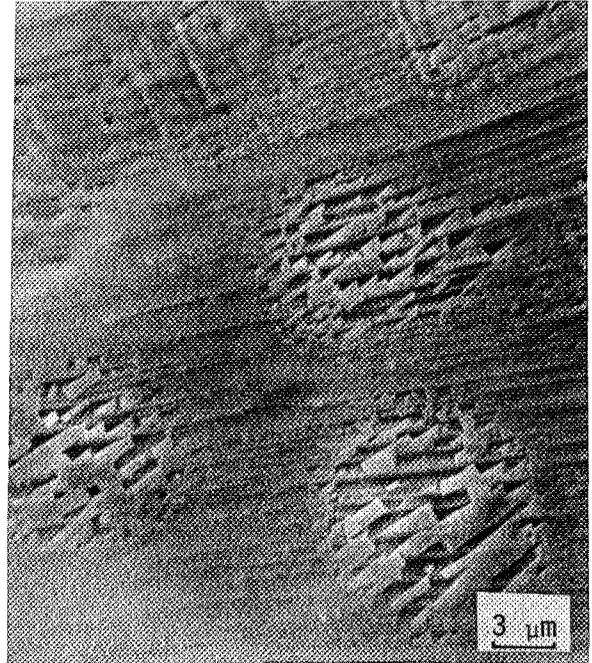
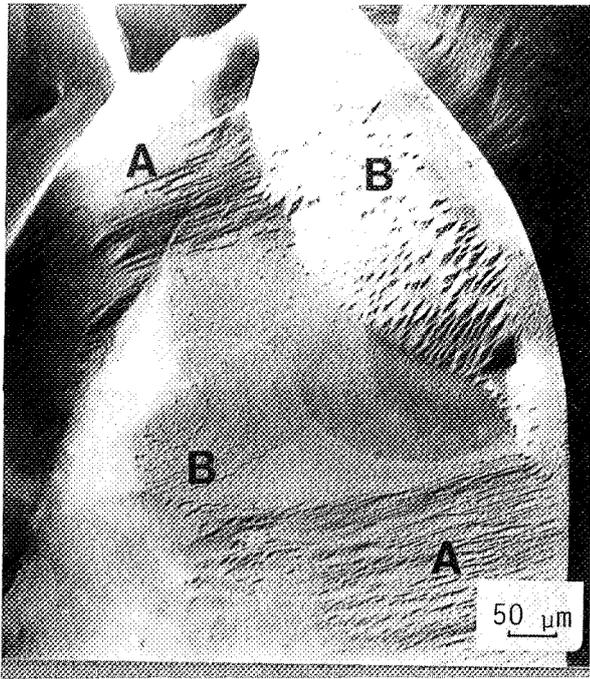
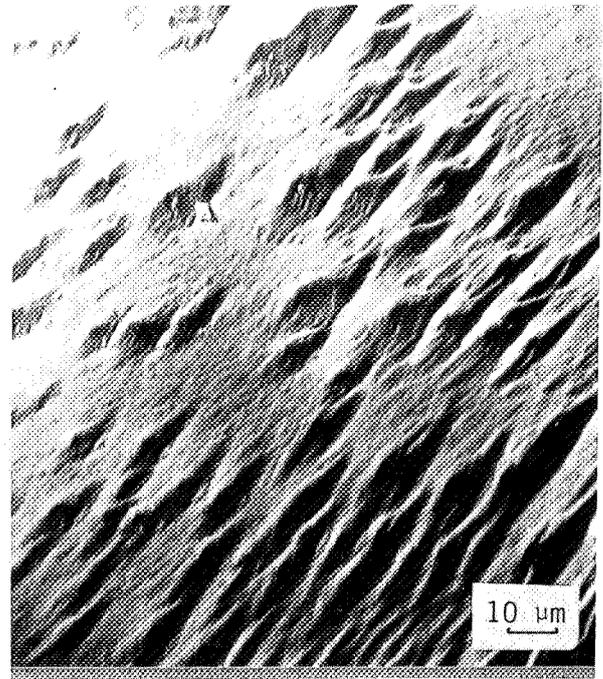


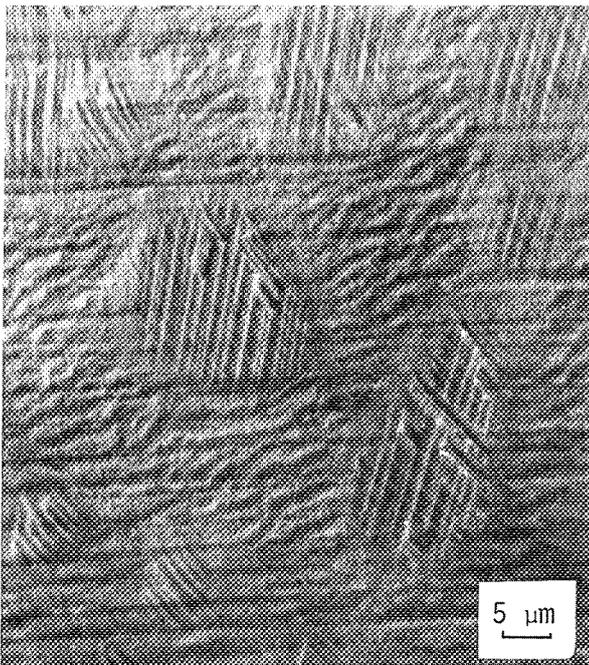
Fig. 48. Après homogénéisation et revenu de 6 h à 700°C : film et allotriomorphe en cours de croissance.



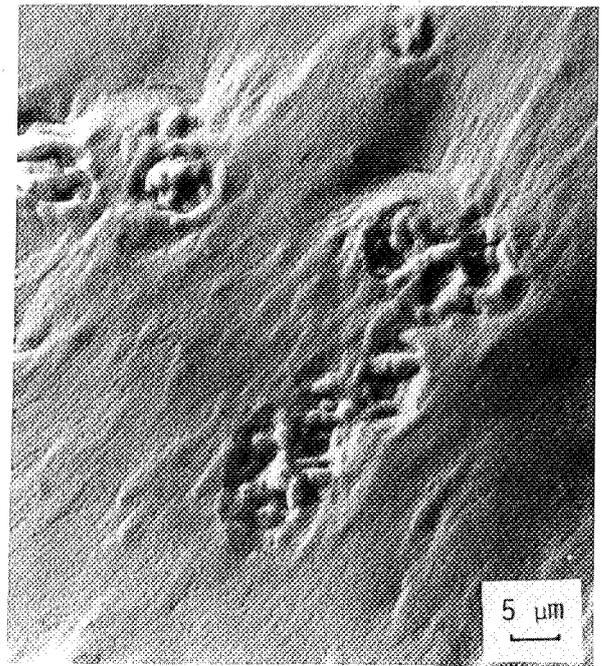
a - Joint de grains strié A contenant des sulfures B.



b - Sulfures B inclus dans une zone striée.

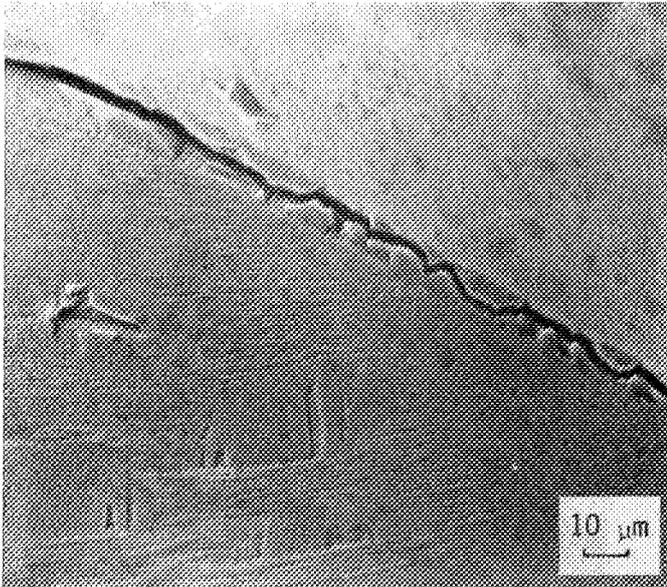


c - Allotriomorphes striés.

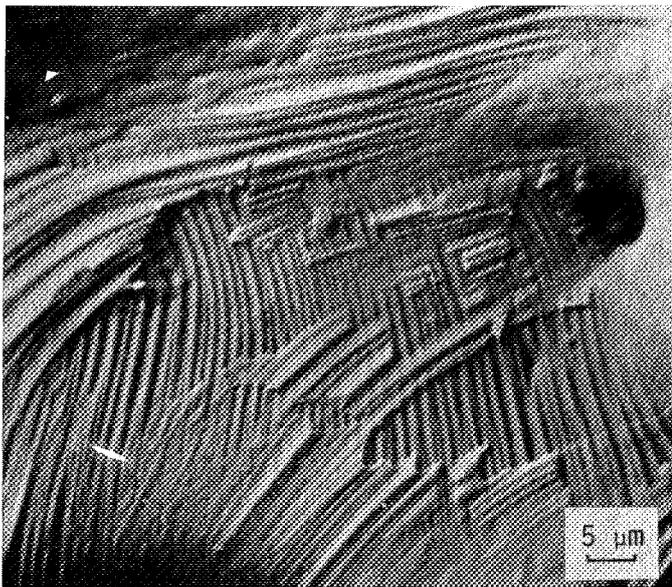


d - Autre aspect des sulfures.

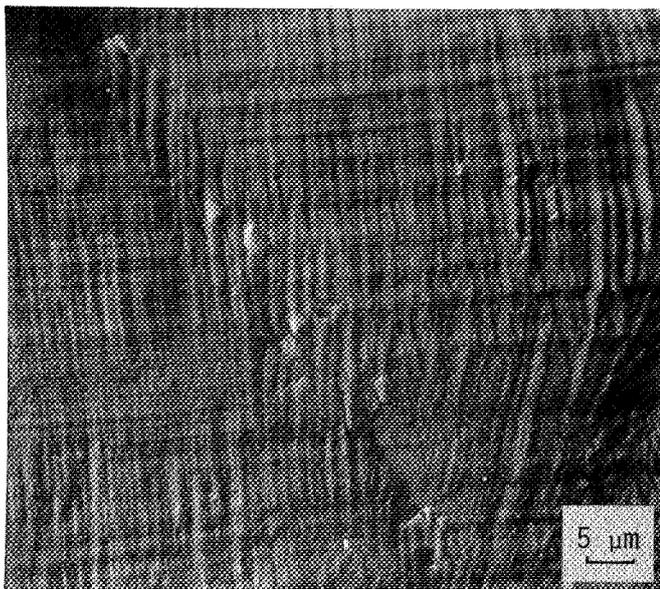
Fig. 49. Différents aspects des sulfures intergranulaires dans un alliage de nickel pur à  $90 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, après maintien de 15 h à  $700^{\circ}\text{C}$  puis trempe.



e - Film de sulfure fissuré dans un joint qui rencontre la surface de rupture.



f - Film intergranulaire de sulfure partiellement arraché : les stries sont orientées différemment sur les deux faces du film.



g - Film continu de sulfure couvrant le joint situé dans le plan de figure.

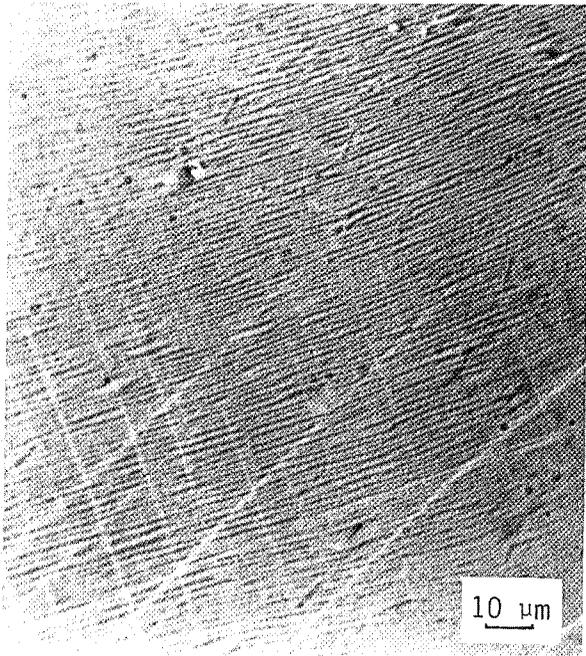


Fig. 50. Joint strié dans un alliage de nickel pur à  $90.10^{-4}$  % de soufre, homogénéisé puis revenu 2 h à  $600^{\circ}\text{C}$ .

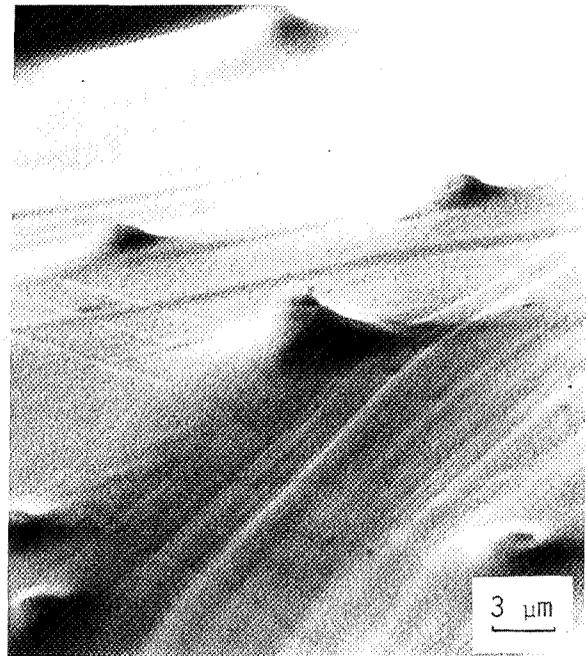


Fig. 51. Sulfures dans un joint lisse d'un alliage de nickel pur à  $90.10^{-4}$  % de soufre, homogénéisé puis revenu 6 h à  $600^{\circ}\text{C}$ .

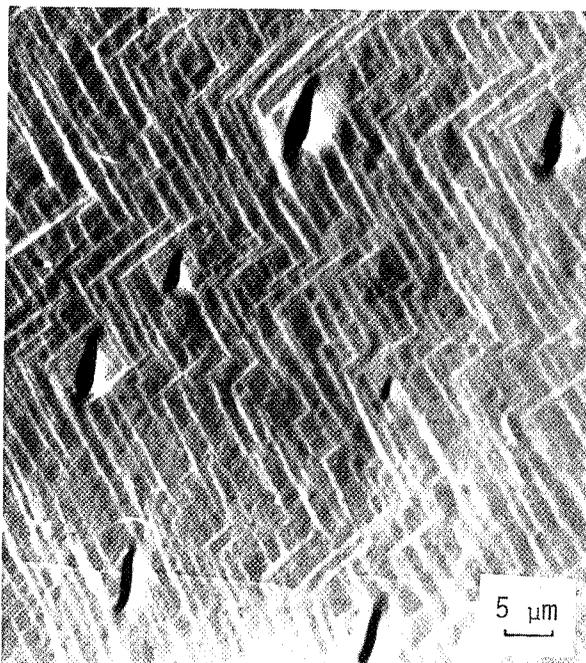
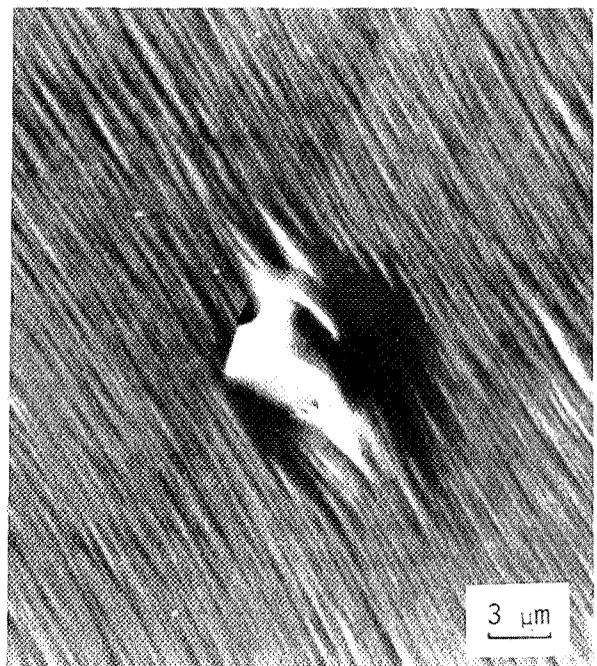


Fig. 52. Plaquettes de sulfure dans des joints de grains striés et facettés d'un alliage de nickel pur à  $90.10^{-4}$  % de soufre, homogénéisé puis revenu 15 h à  $600^{\circ}\text{C}$ .



Après 15 h de maintien, en plus du facettage et de la striation, apparaissent des sulfures intergranulaires qui présentent divers aspects.

Ils peuvent apparaître sous forme d'allotriomorphes striés inclus dans des joints facettés. Le soufre n'est détecté que sur les allotriomorphes (Fig. 49c).

Les sulfures peuvent aussi se manifester sous la forme de zones à stries très fines localisées dans un joint à stries plus larges (Fig. 49b).

Les sulfures peuvent encore être bien individualisés (Fig. 49d) ou former des films continus. La figure 49e représente un joint contenant un film de sulfure fissuré qui rencontre la surface de rupture. Sur la figure 49f, la surface de rupture est partiellement recouverte d'un film de sulfure. Il a été arraché lors de la fracture et l'on constate que les directions des stries sur les deux faces du film sont différentes. Sur la figure 49g, par contre, le film de sulfure strié est resté intact et couvre toute la surface du joint observé.

*Après maintiens à 600°C (point 4)*

Dès 2 h de maintien à 600°C, des stries très fines apparaissent sur certains joints (Fig. 50). Les autres demeurent lisses.

Après 6 h de maintien, il reste une proportion notable de joints lisses. Des sulfures sont détectables sur les joints lisses (Fig. 51) comme sur les joints striés.

Après 15 h de maintien, des joints facettés apparaissent et la proportion de joints lisses diminue. Les sulfures atteignent une taille moyenne de 6  $\mu\text{m}$  et revêtent généralement la forme de plaquettes (Fig. 52).

Après 8 j de maintien, il ne reste plus de joints lisses; les sulfures dont la taille peut dépasser 10  $\mu\text{m}$  sont bien individualisés (Fig. 53). Il arrive aux facettes de former des pyramides (Fig. 54), dans lesquelles on ne détecte pas le soufre.

*Après maintiens à 475°C (point 5)*

A une température aussi basse que 475°C, il faut 8 j de maintien pour voir apparaître les premières stries près des noeuds triples (Fig. 55). Le soufre n'est pas décelable à la microsonde.

Jointes de grains d'un alliage de nickel pur à  $90 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, homogénéisé puis revenu.

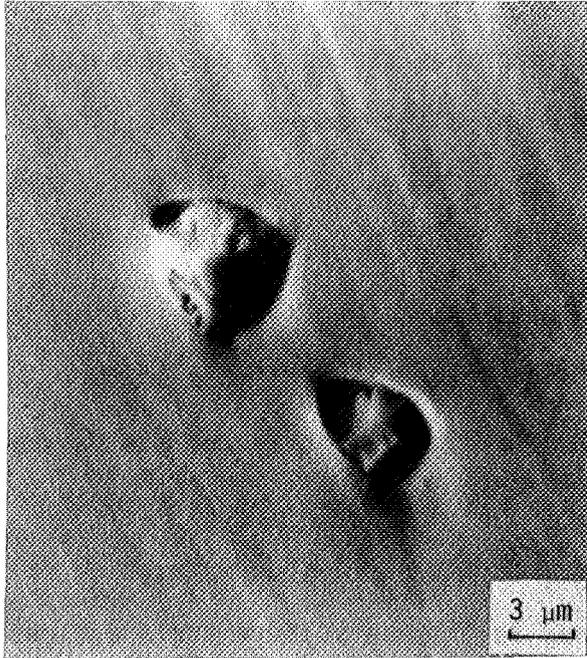


Fig. 53. 8 j à 600°C : sulfures intergranulaires.

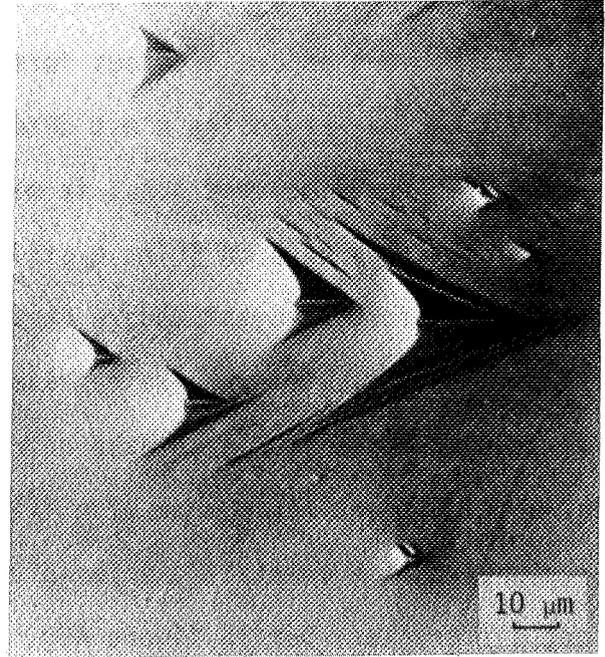


Fig. 54. 8 j à 600°C : pyramides intergranulaires.

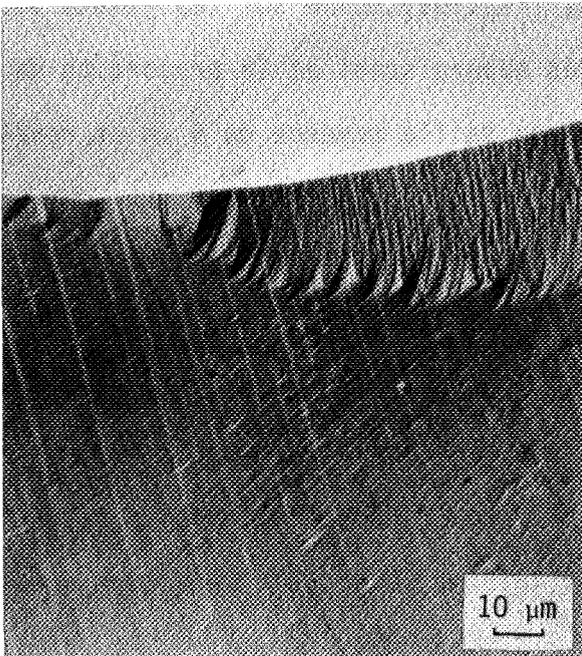


Fig. 55. 8 j à 475°C : stries au voisinage d'un noeud triple.

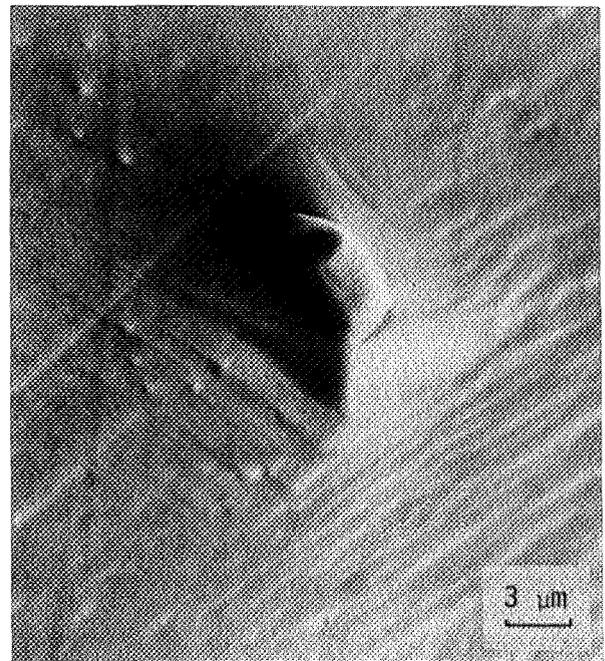


Fig. 56. 21 j à 475°C : sulfures au sommet d'une bosse.

Après 21 j de maintien , la proportion des joints striés et facettés augmente. De gros sulfures apparaissent dans les joints aux sommets de bosses facettées (Fig. 56)

### 2. 343 Dédutions

Les observations qui précèdent mettent en évidence plusieurs aspects de la précipitation d'une part, du facettage et de la striation intergranulaires d'autre part.

Le sulfure de nickel précipite très vite dans les joints de grains puisque, pour une teneur globale de  $90.10^{-4}$  % en soufre, 6 h de maintien à  $600^{\circ}\text{C}$  suffisent à faire précipiter les sulfures intergranulaires. La limite de solubilité à cette température est d'environ  $30.10^{-4}$  % .

La précipitation est précédée de la striation et du facettage des joints de grains. Ils se produisent à des températures auxquelles l'état d'équilibre du sulfure est aussi bien solide que liquide.

Le facettage et la striation apparaissent en domaine monophasé pour un maintien de 5 min à  $900^{\circ}\text{C}$  mais disparaissent au cours d'un maintien de 8 j à cette température. Cela montre que la striation et le facettage intergranulaires sont des phénomènes transitoires qui accompagnent le transport de soufre de la matrice vers les joints de grains, même s'il n'y a pas formation de seconde phase. A l'équilibre à  $900^{\circ}\text{C}$ , les joints de grains sont lisses.

Aux températures plus basses, pour lesquelles l'état d'équilibre de l'alliage serait biphasé, le facettage et la striation apparaissent avant la précipitation, mais au bout de quelques heures voire de quelques jours. Quand le temps de maintien augmente, la striation et le facettage ne disparaissent pas. Cependant, à ces températures, la diffusion est si lente, qu'on ne peut espérer voir une évolution complète des phénomènes intergranulaires. L'équilibre est

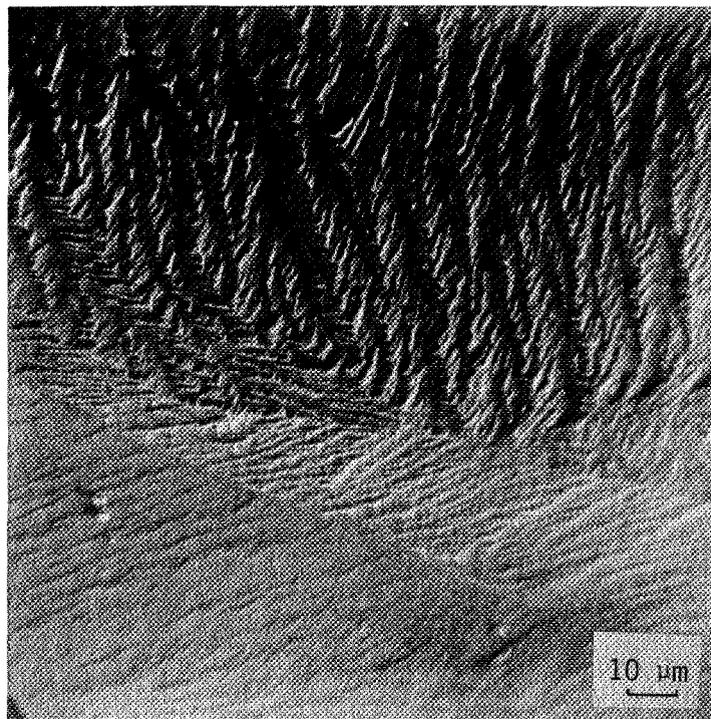


Fig. 57. Joints de grains striés et facettés d'un alliage de nickel pur à  $250 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, préparé en ampoule scellée par un maintien de 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  arrêté par trempe.

beaucoup trop long à atteindre, et dans ce cas, on ne peut pas dire si les stries et les facettes sont des profils d'équilibre des joints de grains. On sait toutefois qu'elles sont apparues alors que l'alliage n'était pas dans son état d'équilibre.

Le facettage et la striation intergranulaires sont des phénomènes réversibles en ce sens qu'ils apparaissent et disparaissent suivant les traitements thermiques et les teneurs en soufre, mais ils caractérisent des états hors d'équilibre.

## 2. 35 STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES LORS DE LA SULFURATION EN AMPOULES SCELLEES

### 2. 351 Technique de sulfuration en ampoules scellées

Une des méthodes d'élaboration des alliages dilués Ni-S consiste à sulfurer des éprouvettes de nickel par déplacement d'équilibre en ampoules scellées. On place dans la même ampoule des éprouvettes de nickel de masse connue, et une charge d'alliage concentré Ni-S de composition déterminée. On calcule la masse de cet alliage de manière à obtenir, à l'équilibre, la teneur en soufre voulue dans tous les échantillons contenus dans l'ampoule : les éprouvettes initialement pures et les morceaux d'alliage "mère". On utilise ici la propriété qu'à le soufre de s'échapper du nickel à haute température. Lorsque le potentiel chimique du soufre est le même dans tous les échantillons et dans la phase gazeuse, le processus de sulfuration est terminé; on peut alors poursuivre, dans la même ampoule, un traitement thermique d'homogénéisation. Les deux opérations s'effectuent à la même température de 1200°C. La technique de fabrication des ampoules est décrite dans le chapitre 1. 322. Cette méthode de sulfuration du nickel présente deux avantages :

- elle s'applique aux mono et bicristaux
- elle permet la réalisation d'éprouvettes calibrées d'alliages Ni-S trop

fragiles pour être usinées mécaniquement à partir des alliages bruts d'élaboration.

### 2. 352 Expériences

Nous avons sulfuré par déplacement d'équilibre en ampoules scellées des microéprouvettes de résilience de  $4 \times 4 \times 20 \text{ mm}^3$  décrites au chapitre 3. Les maintiens à  $1200^\circ\text{C}$  ont été poursuivis pendant une durée totale de 20 j, qui correspond pour cette taille d'éprouvettes au traitement d'homogénéisation décrit au paragraphe 2. 321. Ils sont arrêtés par trempe dans une solution aqueuse à 5 % d'Ucon A. Les éprouvettes sont soumises à un essai de résilience à la température de l'azote liquide, et les surfaces de ruptures intergranulaires sont observées au M.E.B.

### 2. 353 Résultats

Pour des teneurs en soufre inférieures à  $150 \cdot 10^{-4} \%$ , les joints de grains des alliages à base de nickel pur sont lisses.

Pour des teneurs supérieures à  $150 \cdot 10^{-4} \%$  de soufre, les joints de grains des alliages à base de nickel pur sont striés et facettés (Fig. 57).

La teneur critique à partir de laquelle les éprouvettes sulfurées en ampoules scellées présentent un facettage et une striation intergranulaires, dépend de la pureté du nickel, mais il en existe une quelle que soit cette pureté.

L'ensemble des expériences relatées au chapitre 3 montre que, lors du déplacement d'équilibre, le soufre pénètre dans le nickel par les joints de grains; il a tendance à s'y concentrer et ne diffuse que lentement dans les grains. Le facettage et la striation intergranulaires se produisent lors de la sulfuration du nickel, quand il y a une forte concentration du soufre dans les joints de grains, et une diffusion du soufre des joints vers le coeur des grains.

2. 36 RESUME DES CONDITIONS D'APPARITION DU FACETTAGE INTERGRANULAIRE  
DANS LES ALLIAGES SUSCEPTIBLES D'ETRE MONOPHASES

La striation et le facettage intergranulaires des alliages de nickel à moins de  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre se produisent en domaine monophasé quand la concentration intergranulaire du soufre est forte, et qu'il y a diffusion du soufre vers ou à partir des joints de grains.

La striation et le facettage intergranulaires de ces alliages sont détruits par un traitement thermique d'homogénéisation qui dissout dans les grains le soufre concentré aux joints : après un maintien de plusieurs jours arrêté par une trempe rapide, les joints sont lisses.

L'ensemble des expériences sur les alliages de nickel à moins de  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre permet d'énoncer la condition nécessaire et suffisante à la striation et au facettage intergranulaires :

- *la concentration en soufre dans les joints de grains doit être voisine de sa valeur à saturation*
- *un transport de soufre doit être en cours vers ou à partir des joints de grains*

C'est parce qu'ils sont liés à des questions de concentration et de diffusion que la striation et le facettage intergranulaires sont des phénomènes réversibles. Ce sont des phénomènes transitoires qui peuvent apparaître en domaine monophasé . Nous attribuons la striation et le facettage intergranulaires des alliages Ni-S à une ségrégation hors d'équilibre du soufre dans les joints de grains du nickel.

2. 4. SYNTHÈSE DES CONDITIONS DE STRIATION ET DE FACETTAGE INTERGRANULAIRES  
COMPARAISON AVEC LES SURFACES LIBRES

Dans les alliages biphasés Ni-S, Ni-Te, Ni-Bi et Cu-Bi, comme dans les alliages Ni-S susceptibles d'être monophasés, les joints de grains sont striés et

facettés dans certaines conditions qui viennent d'être analysées. Il importe maintenant d'en faire la synthèse.

#### 2. 41 SYNTHÈSE DES CONDITIONS DE STRIATION ET FACETTAGE INTERGRANULAIRES

Pour qu'il y ait striation et facettage des joints de grains d'un métal contenant un élément étranger, *il faut d'abord que la concentration intergranulaire de cet élément soit voisine de sa valeur à saturation, il faut ensuite qu'un transport de cet élément soit en cours vers ou à partir des joints de grains ou des joints d'interphase.*

La striation et le facettage intergranulaires ne caractérisent de façon biunivoque ni une ségrégation et une adsorption, ni une précipitation intergranulaires.

*Nous attribuons la striation et le facettage des joints de grains du nickel additionné de soufre à la ségrégation hors d'équilibre de cet élément :*

- *dans les joints de grains des alliages monophasés juste avant la précipitation*
- *dans les joints d'interphase entre le métal et les sulfures intergranulaires des alliages biphasés.*

#### 2. 42 COMPARAISON DES STRIATIONS ET DES FACETTAGES INTERGRANULAIRES ET SUPERFICIELS

Les principales caractéristiques du facettage et de la striation des surfaces libres sous l'effet d'impuretés ont été rappelées au paragraphe 2. 1. Les phénomènes intergranulaires et superficiels présentent des analogies et des différences que nous allons résumer.

Comme la striation et le facettage des surfaces libres, le facettage et la striation des joints de grains sont dûs à des oligo-éléments. Le soufre figure au nombre de ceux qui provoquent ces phénomènes dans le nickel.

La striation et le facettage intergranulaires sont des phénomènes réversibles qui disparaissent avec la cause qui les produit. Ils peuvent apparaître pour des potentiels chimiques de l'oligo-élément inférieurs à ceux de précipitation, c'est à dire en l'absence de seconde phase.

Contrairement à la striation et au facettage des surfaces libres, la striation et le facettage des joints de grains correspondent à des états hors d'équilibre. Ils peuvent exister en présence d'une seconde phase dans les joints de grains du métal; ils se produisent alors aux joints d'interphase.

Il reste à comparer les facettes superficielles et intergranulaires d'un point de vue cristallographique. Rien ne permet de penser qu'elles diffèrent à cet égard. Nous allons tenter d'interpréter la formation de facettes intergranulaires parallèles aux plans {100} et {111} du nickel.

## 2. 5. HYPOTHESE D'INTERPRÉTATION DE LA FORMATION DES FACETTES INTERGRANULAIRES

La formation de stries et de facettes dans les joints de grains est moins facile à interpréter que sur les surfaces libres, car l'on a moins de degrés de liberté. Mais nous ne chercherons pas à expliquer pourquoi des reliefs complémentaires apparaissent à la frontière de deux grains qui n'ont aucune relation d'épitaxie. Nous raisonnerons donc sur les phénomènes intergranulaires par analogie avec les phénomènes superficiels. Nous le ferons d'abord en termes de diffusion, puis en terme de croissance cristalline.

### 2. 51 INTERPRÉTATION EN TERMES DE DIFFUSION

Nous venons de montrer que l'existence de stries et de facettes intergranulaires accompagne celle d'un transport de matière vers ou à partir des joints de grains. Il est inutile de préciser s'il s'agit d'un transport de soufre ou de nickel

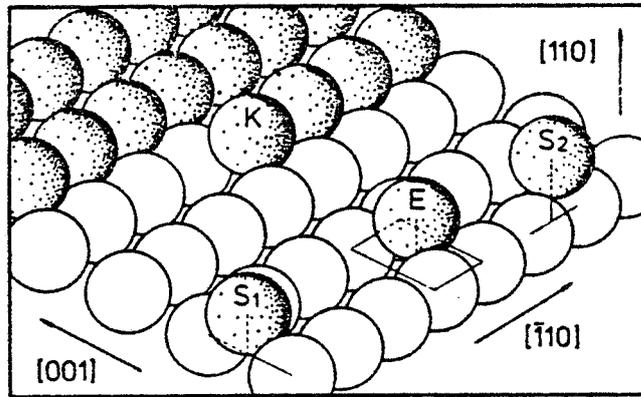


Fig. 58. Arrangement atomique d'une surface (110) de nickel contenant une marche, d'après (72-73)

K est un atome du bord de la marche  
E est un site d'adsorption d'équilibre  
S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> sont des positions intermédiaires

Le mouvement des atomes est plus facile le long d'une rangée de type  $\langle 110 \rangle$  que d'une rangée  $[1\bar{1}0]$  à l'autre.

puisque les mouvements atomiques des deux éléments sont liés.

Un métal de structure cubique à faces centrées, comme le nickel, peut être considéré comme isotrope pour la diffusion en volume. Mais il n'en va pas de même pour la diffusion superficielle : il a été montré que l'autodiffusion superficielle du nickel se fait préférentiellement le long des directions  $\langle 110 \rangle$  (Fig. 58) en présence de soufre adsorbé (72-73).

Par analogie, nous admettrons que les directions  $\langle 110 \rangle$  sont aussi des chemins préférentiels pour la diffusion intergranulaire du nickel ou du soufre. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que les directions  $\langle 110 \rangle$  sont les plus denses et les plus "transparentes" d'une structure cubique à faces centrées. On conçoit dès lors qu'un transport de matière s'accompagne d'un réarrangement atomique faisant apparaître les plans qui contiennent les directions  $\langle 110 \rangle$  : ce sont les plans  $\{111\}$  qui en contiennent trois, les plans  $\{100\}$  qui en contiennent deux, et enfin les plans  $\{110\}$  qui n'en contiennent qu'une seule.

Les mouvements atomiques décomposent ainsi une surface intergranulaire quelconque en facettes liées à la structure du métal : on est donc ramené à un problème de croissance cristalline.

## 2. 52 INTERPRETATION EN TERMES DE CROISSANCE CRISTALLINE : THEORIE DES P.B.C.

### 2. 521 Base de la théorie des P.B.C.

Les faces d'un cristal peuvent être classées suivant le nombre de chaînes de liaisons fortes qu'elles contiennent (78-79). Une chaîne de liaisons fortes, appelée en anglais periodic bond chain (P.B.C.), est constituée d'unités structurales faites d'atomes très fortement liés entre eux.

- Les faces  $F$  contiennent deux ou plusieurs chaînes dans une couche d'épaisseur  $d_{hkl}$  ; elles croissent couche par couche.

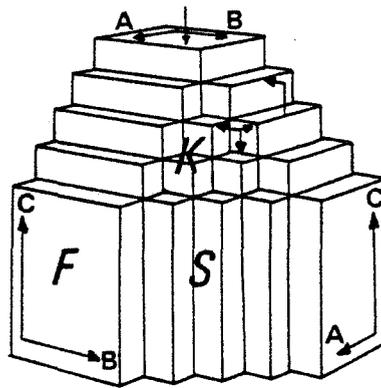


Fig. 59. Faces F, S, K, prévues par la théorie des chaînes de liaisons fortes (P.B.C.), d'après (78-79).

- Les faces S contiennent une seule chaîne dans une couche d'épaisseur  $d_{hkl}$ ; elles croissent rangée par rangée.

- Les faces K ne contiennent aucune chaîne et croissent atome par atome. Ces trois types de faces sont représentés sur la figure 59. On distingue de plus les chaînes  $\vec{p}$  parallèles à la surface et les chaînes  $\vec{s}$  qui percent la surface. Sur un matériau pur, l'adsorption superficielle est d'autant plus forte que la densité de vecteurs  $\vec{s}$  est plus grande : elle conduit à l'apparition d'une face K. L'adsorption d'un élément peut empêcher la croissance normale et transformer une face K en une face F, si elle fournit plusieurs chaînes en surface. L'avancement des couches se fait alors plus rapidement dans les directions parallèles aux chaînes que dans la direction perpendiculaire au plan qu'elles définissent : cela conduit à l'apparition de faces F. Cette croissance couche par couche est d'autant plus probable que les liaisons latérales entre atomes sont fortes. Les marches dans ces couches ont des arêtes parallèles aux chaînes imposées par l'élément adsorbé.

Si l'élément fournit une seule chaîne, dans une direction différente de celle du cristal, il y a création d'une face S.

La structure de la face n'est pas nécessairement une structure d'équilibre, puisqu'elle est en cours de croissance. De plus la couche d'adsorption peut être un composé mixte adsorbant-adsorbat.

## 2. 522 Cas des métaux de structure c.f.c. : application à l'adsorption du soufre sur le nickel

Un métal de structure cubique à faces centrées n'admet qu'une seule chaîne : les rangées  $\langle 110 \rangle$ . En effet, la plus courte distance entre atomes vaut  $1/2 \langle 110 \rangle$  soit 0,2488 nm (2,488 Å) dans le nickel.

Les faces F définies par plusieurs chaînes sont les faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$

Les faces S sont les plans  $\{hhl\}$  et en particulier  $\{110\}$

Par adsorption du soufre sur le nickel, il peut se former des sulfures bidimensionnels dont les liaisons latérales entre atomes de nickel et de soufre

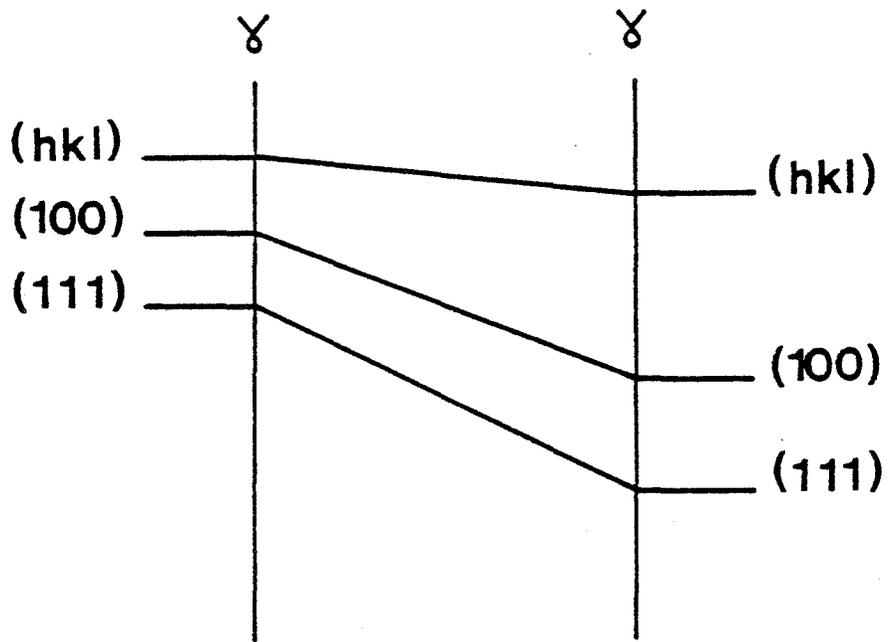


Fig. 60. Abaissement schématique des énergies superficielles  $\gamma$  par chimisorption (56).

sont très fortes, et analogues à celles des sulfures tridimensionnels. Par ailleurs, l'une des distances entre atomes de nickel et de soufre de chacun des sulfures bidimensionnels est proche de  $1/2 \langle 110 \rangle$  soit 0,2488 nm ( $2,488 \text{ \AA}$ ) à moins de 3 % près. Le composé d'adsorption superficiel a toujours une chaîne du même type que le métal. Si la longueur de liaison Ni-S est du même ordre de grandeur que la plus courte liaison Ni-Ni dans le métal, la liaison Ni-S est la plus forte. En effet, l'atome de soufre est plus gros que l'atome de nickel, et à longueur de liaison égale, plus l'un des atomes est gros, plus la liaison est forte, la différence d'électronégativité entre le soufre et le nickel intervient certainement dans la force de la liaison Ni-S.

On en conclut facilement au rôle prépondérant des directions  $\langle 110 \rangle$  dans le changement de faciès des surfaces de nickel en présence de soufre adsorbé. Il n'y a aucune raison pour que les processus soient fondamentalement modifiés dans les joints de grains. Considérons une surface de joint quelconque au départ. L'adsorption intergranulaire du soufre crée de nouvelles chaînes le long desquelles a lieu la croissance. Le soufre renforce le rôle prépondérant des directions  $\langle 110 \rangle$  du nickel en créant des liaisons fortes dans ces directions. Ainsi, l'ordre des énergies des faces cristallines est le même que pour le nickel pur, mais l'écart entre les énergies des différentes faces se creuse, comme le montre la figure 60.

## 2. 53 SYNTHÈSE DES THÉORIES ET PRÉVISIONS

Les deux théories sont complémentaires. Elles affirment le rôle privilégié des directions  $\langle 110 \rangle$  du nickel dans la diffusion intergranulaire en présence de soufre et dans l'établissement des liaisons fortes Ni-S. Elles prévoient la formation de faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$ .

Nous allons déterminer les probabilités d'existence de faces données, leurs probabilités de facettage et les faciès auxquels on peut s'attendre.

Dans le système cubique, il existe six directions  $\langle 110 \rangle$ .

Les plans  $\{111\}$  en contiennent chacun trois. La probabilité d'existence d'une

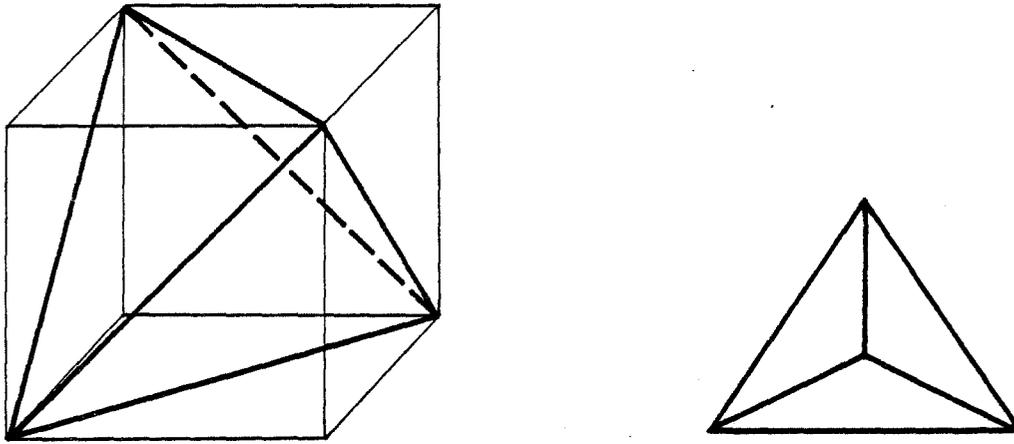


Fig. 61. Tétrahédres des directions  $\langle 110 \rangle$  : les faces sont les plans  $\{111\}$  .

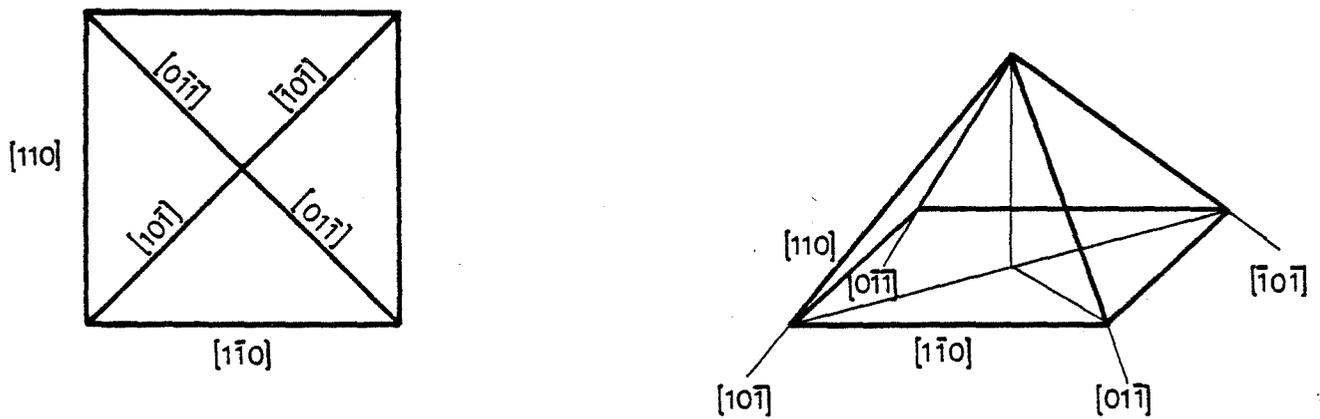
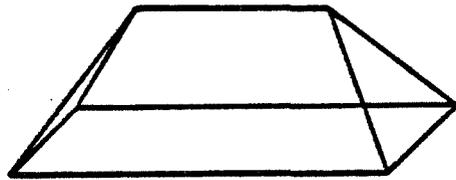
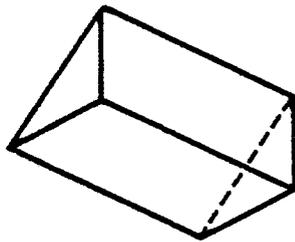
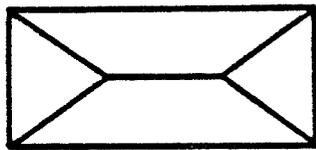


Fig. 62. Position des directions  $\langle 110 \rangle$  par rapport au plan de base  $(001)$  : les faces de la pyramide sont des plans de type  $\{111\}$ .



Plan de base (001)  
Faces {111}



Plan de base (111)  
Faces {100}

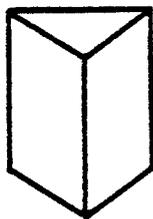


Fig. 63. Formation de stries et de facettes.

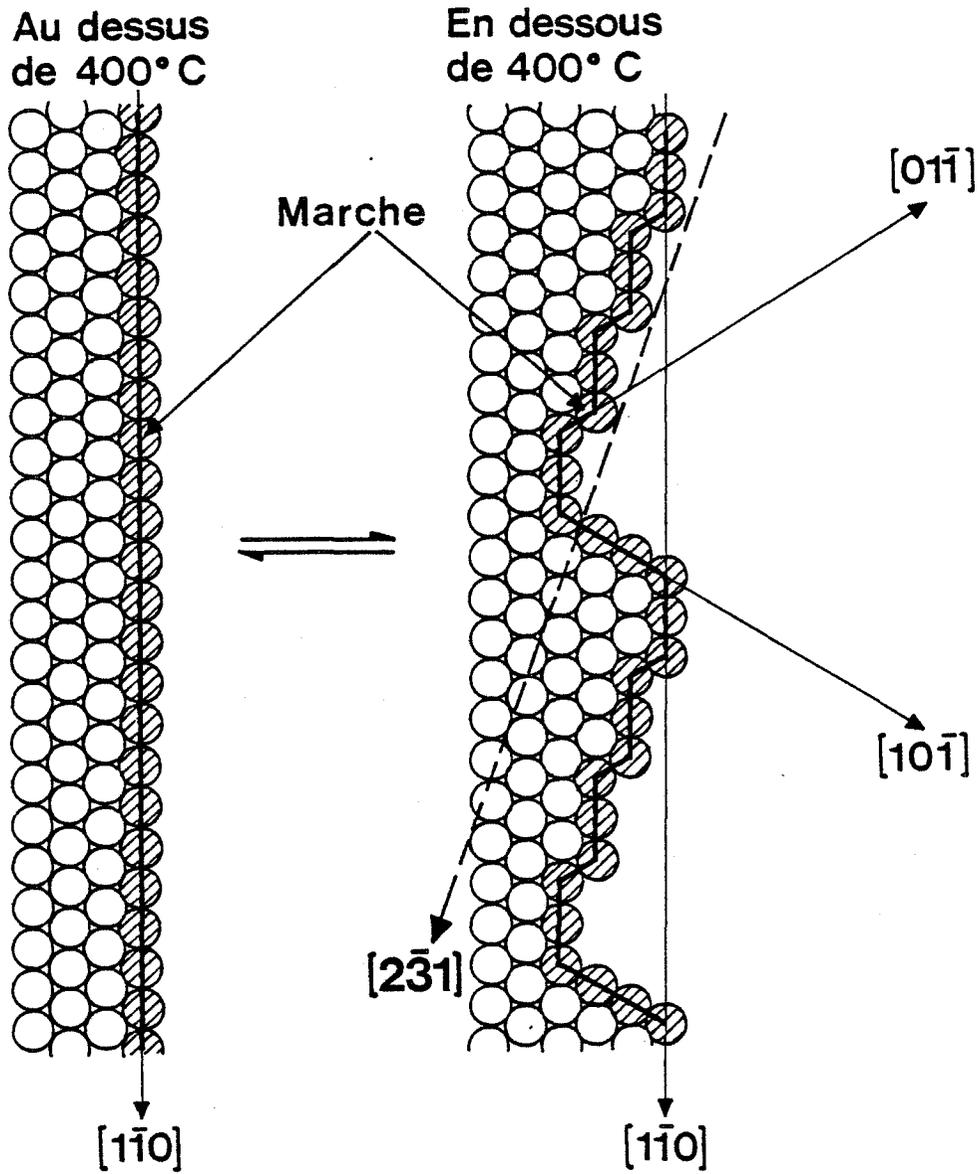


Fig. 64. Reconstruction du bord d'une marche sur une surface de nickel inclinée de 5 degrés par rapport à un plan (111), d'après (70).

des faces  $\{111\}$  est de 50 %. Elle peut se transformer par diffusion-croissance le long de trois autres directions  $\langle 110 \rangle$  en autres faces de type  $\{111\}$  (Fig. 61). La probabilité de facettage d'une des faces  $\{111\}$  est de 50 %.

Les plans  $\{100\}$  contiennent chacun deux des six directions  $\langle 110 \rangle$ . La probabilité d'existence d'une des faces  $\{100\}$  est de 33 %. Elle peut se transformer par diffusion-croissance le long d'une des quatre autres directions  $\langle 110 \rangle$  en faces  $\{111\}$  (Fig. 62). La probabilité de facettage d'une des faces  $\{100\}$  est de 67 %.

Les plans  $\{110\}$  contiennent chacun une des six directions  $\langle 110 \rangle$ . La probabilité d'existence d'une des faces  $\{110\}$  est de 17 %. Elle peut se transformer par diffusion-croissance le long d'une des cinq autres directions  $\langle 110 \rangle$ , soit en faces  $\{100\}$  avec une probabilité de 17 % par face, soit en faces  $\{111\}$  avec une probabilité de 67 % par face.

Les plans  $\{hk\}$  ou les surfaces courbes ne contiennent aucune des directions  $\langle 110 \rangle$ . Ils ont 100 % de chances de se transformer en facettes d'orientations  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ , elles mêmes susceptibles de se transformer à leur tour par facettage.

Le raisonnement que nous venons de développer, suppose que la diffusion ou la croissance aient lieu pendant un temps suffisamment long pour que la réorganisation des atomes puisse faire apparaître des facettes observables et non des microfacettes contenant quelques atomes seulement. Dans ce dernier cas, bien que la diffusion se fasse le long des directions de type  $\langle 110 \rangle$ , elle peut conduire à l'observation de facettes complexes. L'exemple nous en est fourni par des travaux sur le facettage superficiel du nickel(70). L'orientation des facettes a été déterminée par diffraction d'électrons lents sur une surface écartée de 5 degrés du plan  $(111)$  (Fig. 64). Les

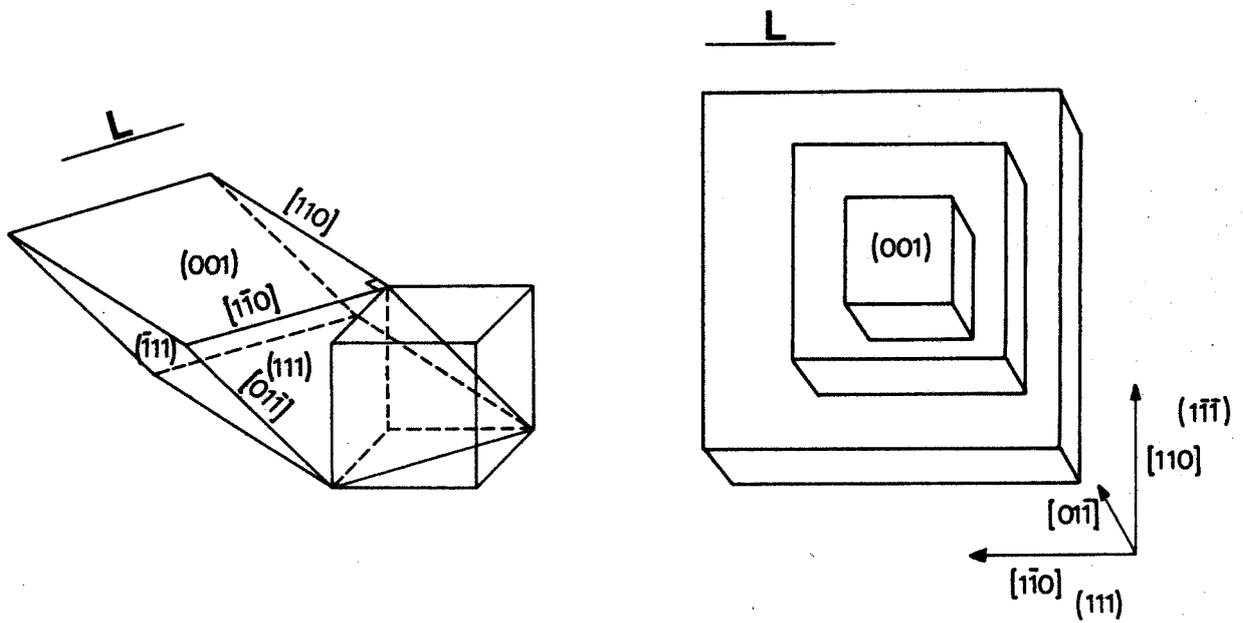


Fig. 65. Facettes formant des carrés.

marches sont parallèles à  $[1\bar{1}0]$  mais également à  $[01\bar{1}]$  et  $[10\bar{1}]$ . Les faces parallèles à (111) sont stables, mais les crans atomiques donnent lieu à un plan complexe qui contient  $[2\bar{3}1]$  : or  $[2\bar{3}1]$  n'est autre que  $2[1\bar{1}0] + [0\bar{1}1]$  comme le montre la figure 64. Malheureusement, le plan des marches n'a pas été déterminé.

Des phénomènes analogues peuvent très bien se produire dans les joints de grains. La présence du deuxième grain modifie les probabilités présentées très schématiquement ci-dessus. Selon l'orientation relative des grains, certaines directions  $\langle 110 \rangle$  de l'un d'eux sont en effet privilégiées par rapport aux autres, et vice versa. Mais le mécanisme de base reste le même. Aussi, allons nous examiner si notre hypothèse est plausible et si les théories sont vérifiées par l'expérience.

## 2. 54 CONFRONTATION DES OBSERVATIONS EXPERIMENTALES

### AUX HYPOTHESES THEORIQUES

Nous n'avons pas déterminé l'orientation cristallographique des facettes intergranulaires, grâce à des méthodes de diffraction par exemple. Nous nous sommes bornée à observer au microscope interférentiel les surfaces de rupture intergranulaires facettées. La précision de cet instrument pour la mesure des angles est limitée par le fait qu'on observe en relief. En cours d'observation, il faut essayer d'orienter la surface du joint perpendiculairement à la direction d'observation; mais il n'est pas possible d'indexer formellement le plan des facettes ni celui du joint par cette méthode. Nous rapportons ici quelques observations de microscopie interférentielle que nous avons pu interpréter à partir des considérations précédentes. La médiocrité des images est imputable à deux causes : d'une part nous observons en relief, d'autre part les diapositives en couleur ont dû être reproduites en noir et blanc. Elles concernent un alliage de nickel INCO à  $120 \cdot 10^{-4}$  % de soufre refroidi lentement après un maintien de 20 j à  $1200^\circ\text{C}$  et un alliage de nickel INCO à  $50 \cdot 10^{-4}$  % de soufre homogénéisé puis maintenu 8 j à  $600^\circ\text{C}$  et trempé.

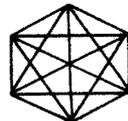
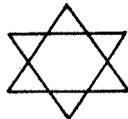
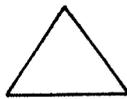
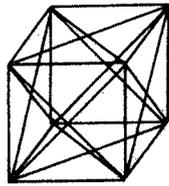
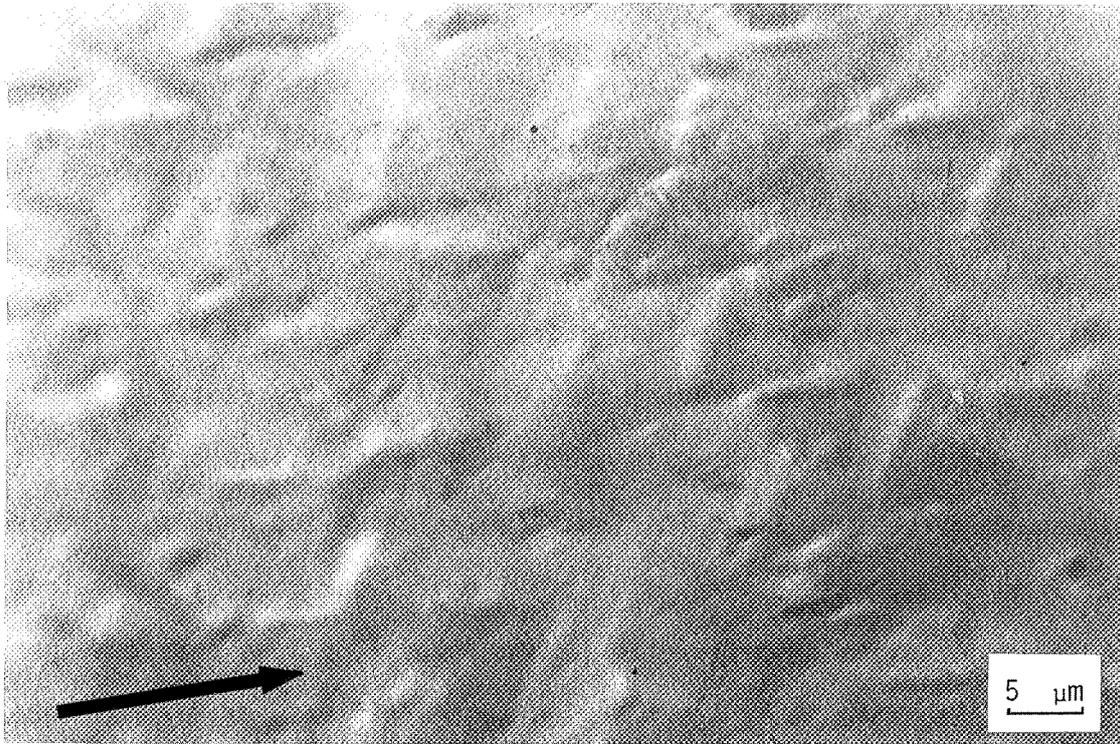


Fig. 66. Facettes formant des triangles équilatéraux.

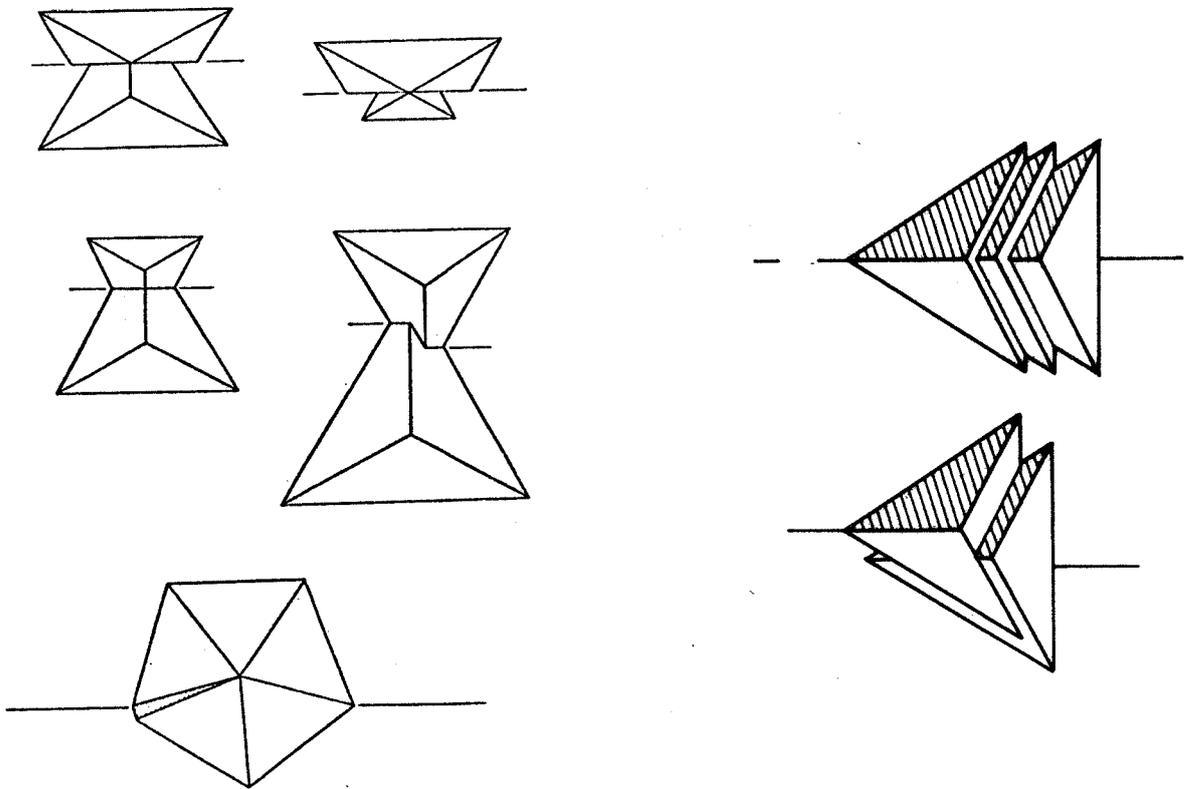
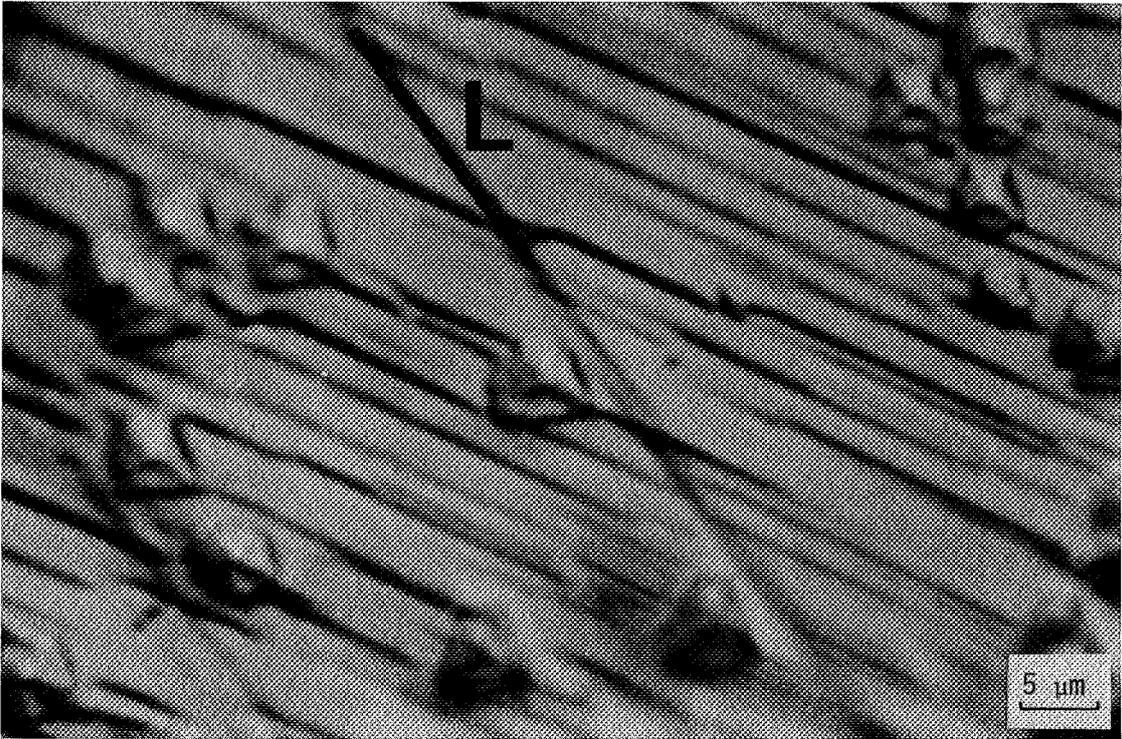


Fig. 67. Facettes formant des stries parallèles et des tétraèdres.

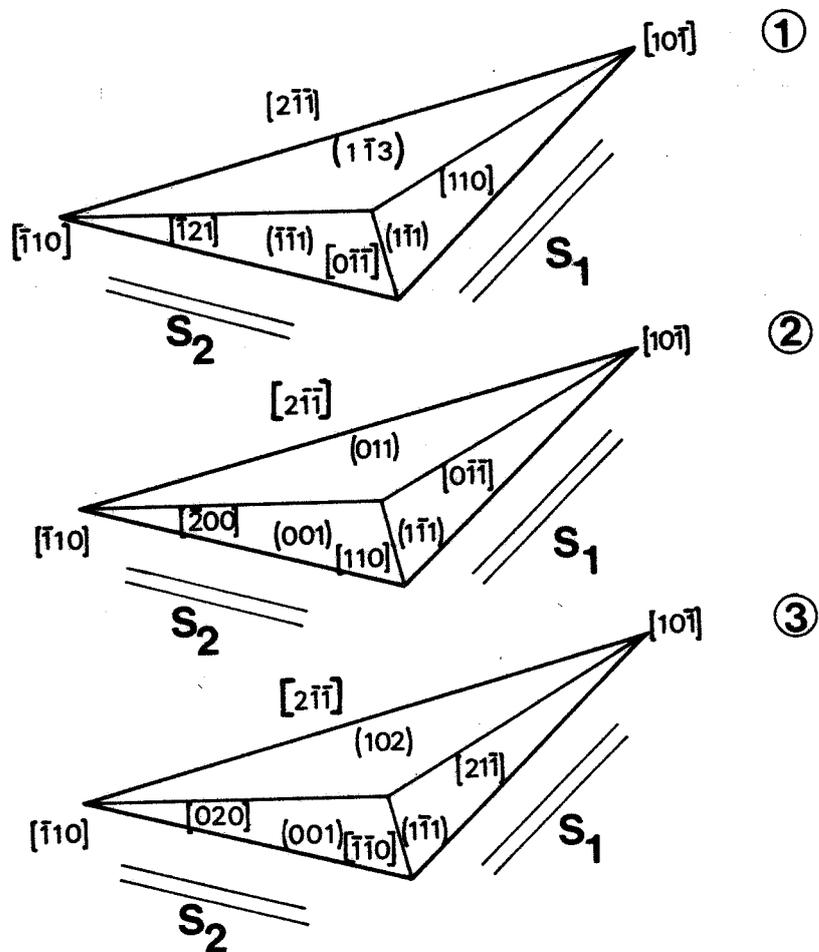
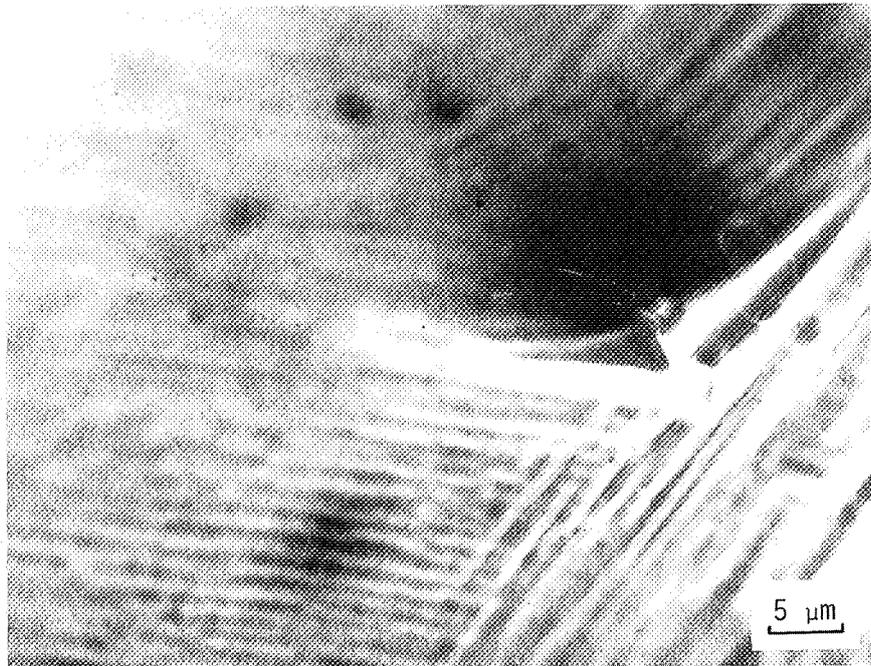


Fig. 68. Facettes à la jonction de deux systèmes de stries.

Sur la figure 65, les facettes forment des carrés. Les stries sont parallèles aux côtés du carré et aux lignes de glissement L. Ces dernières sont contenues dans des plans  $\{111\}$ . Nous pensons que l'orientation du joint est voisine de (001). Les arêtes sont alors les directions  $[110]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Les carrés croissent selon une direction  $\langle 110 \rangle$  non contenue dans le plan (001) : sur le schéma nous avons choisi la direction  $[01\bar{1}]$ .

Sur la figure 66, les facettes forment des triangles équilatéraux voire une étoile à six branches. Les arêtes sont les directions de type  $\langle 110 \rangle$  contenues dans le plan (111). Le plan du joint est sans doute proche du plan (111).

Sur la figure 67, les stries sont toutes parallèles. De leur direction par rapport aux lignes de glissement et de la formation de tétraèdres, nous déduisons que les marches coïncident avec un plan du type  $\{111\}$ . Les différents aspects des tétraèdres imbriqués sont expliqués sur le schéma.

Sur la figure 68, à la jonction de deux systèmes de stries, apparaissent des pyramides à base triangulaire et à faces lisses. Le triangle de base, contenu dans la surface du joint, est isocèle. Son angle au sommet est l'angle entre les stries : il vaut 120 degrés. Il n'y a qu'une possibilité d'indexation des côtés du triangle, mais il existe plusieurs possibilités d'indexation des plans de la pyramide. Sur le schéma, nous avons représenté trois éventualités dans l'ordre des probabilités décroissantes.

Sur la figure 69, d'autres types de pyramides sont observés dans des stries. Une face triangulaire de la pyramide est lisse, les autres sont striées. Un système de stries  $S_1$  est parallèle à la base du triangle; ce triangle sort de la surface du joint. Il est isocèle d'angles à la base égaux à 30 degrés. Le raccordement

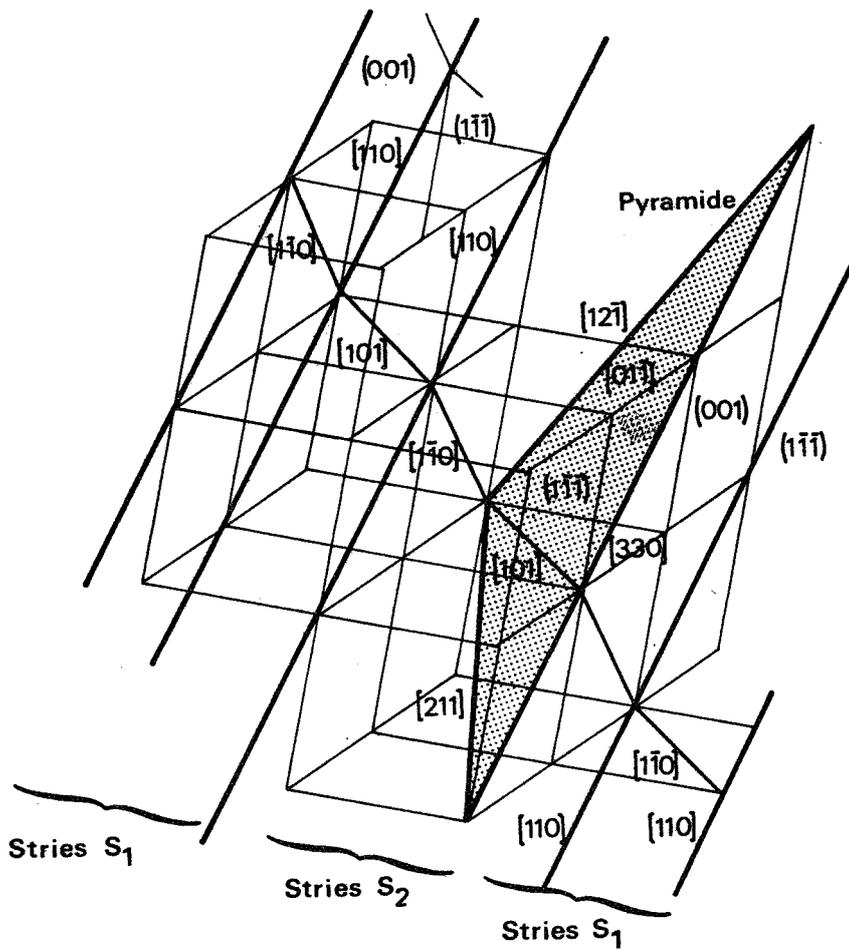


Fig. 69. Facettes à la jonction de trois systèmes de stries.

entre les stries  $S_1$  et l'un des côtés du triangle s'effectue grâce à un système de stries  $S_2$ . Si les stries  $S_1$  sont dans la direction  $[110]$ , la face du triangle est le plan  $(1\bar{1}\bar{1})$ . Les autres côtés du triangle sont des directions du type  $\langle 112 \rangle$ . Il reste trois des directions  $\langle 110 \rangle$  hors du plan  $(1\bar{1}\bar{1})$ , directions dans lesquelles les stries  $S_2$  peuvent se développer. Sur le schéma nous avons choisi la direction de croissance  $[1\bar{1}0]$ . Le plan défini par  $[1\bar{1}0]$  et  $[211]$  est le plan  $(11\bar{3})$  : c'est un plan complexe du type  $\{hhl\}$  qui peut se facetter en  $\{111\}$  et  $\{100\}$ , et former ainsi les stries  $S_2$ . On retrouve périodiquement des faces de stries parallèles à la face en triangle de la pyramide, soit au plan  $(111)$ . On constate même la succession de pyramides identiques à celle que nous venons de décrire. Les faces des stries  $S_1$  correspondent à des plans  $(1\bar{1}\bar{1})$  et  $(001)$ .

Ces observations ne contredisent pas l'interprétation théorique du facettage que nous avons présentée. Elles la confirmeraient toutefois plus sûrement si elles étaient étayées par l'indexation précise des plans et directions.

## 2. 6. CONCLUSION

La présence dans le nickel d'oligo-éléments comme le soufre, le tellure ou le bismuth peut entraîner une striation et un facettage des joints de grains. La condition nécessaire et suffisante à l'apparition du phénomène est double :

- la concentration de l'élément étranger dans les joints est voisine de sa valeur à saturation

- un transport de matière est en cours vers ou à partir des joints de grains

Striation et facettage intergranulaires sont donc des phénomènes transitoires : ils accompagnent une ségrégation hors d'équilibre de l'élément étranger dans les joints de grains d'un alliage monophasé, ou dans les joints d'interphase d'un alliage biphasé.

Il est loisible de supposer que la diffusion intergranulaire se fait préférentiellement le long des directions  $\langle 110 \rangle$  du nickel puisque ce sont les plus denses d'une structure c.f.c. : un transport de matière peut dès lors faire apparaître les plans qui contiennent les directions  $\langle 110 \rangle$ , c'est à dire les plans  $\{111\}$  et  $\{100\}$ . Les observations expérimentales ne contredisent pas cette hypothèse.

## CHAPITRE 3

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOUFRE AUX JOINTS  
SUR LA FRAGILITE INTERGRANULAIRE A BASSE TEMPERATURE  
D'ALLIAGES DE NICKEL A MOINS DE  $450 \cdot 10^{-4}$  % DE SOUFRE

C'est en se concentrant dans les joints de grains que le soufre est réputé rendre le nickel fragile. Il est donc permis de penser que les facteurs dont dépend la concentration du soufre aux joints sont aussi ceux qui déterminent les propriétés mécaniques du métal. L'objet du présent chapitre est d'examiner la validité de cette proposition.

Les facteurs qui régissent la concentration intergranulaire du soufre sont au nombre de cinq :

- la pureté du nickel
- la teneur globale en soufre
- la température du traitement thermique et la vitesse de refroidissement
- la durée du traitement thermique

Nous regarderons le premier d'entre eux comme un paramètre. Quant aux quatre suivants, nous les ferons varier un à un, en maintenant les autres constants.

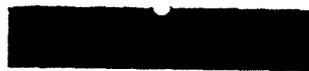
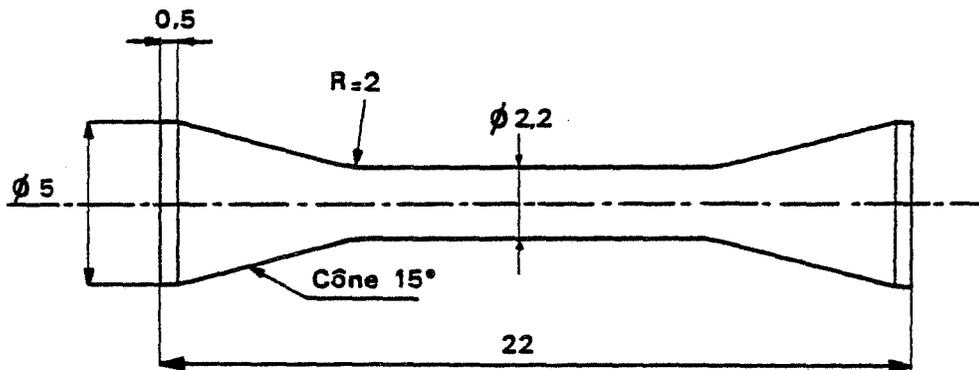
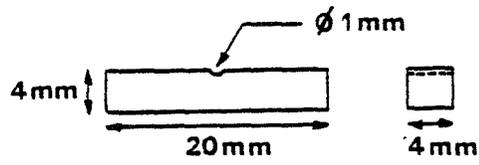


Fig. 70. Epruvettes de traction et de résilience.

Nous considérerons des alliages de trois puretés différentes, élaborés à partir de trois nuances de base :

- du nickel ex-carbonyle INCO
- du nickel pur préparé au Laboratoire
- du nickel pur additionné de  $120 \cdot 10^{-4}$  % de cuivre

La prise en considération de la dernière nuance a été suscitée par la mise en évidence d'une pollution en cuivre au cours du traitement de sulfuration du nickel INCO (cf § 4. 41).

La teneur en soufre restera inférieure à  $450 \cdot 10^{-4}$  %, limite de solubilité du soufre dans le nickel à  $1200^{\circ}\text{C}$ . Notre étude se bornera donc à des alliages qu'un traitement adéquat est susceptible de rendre monophasés.

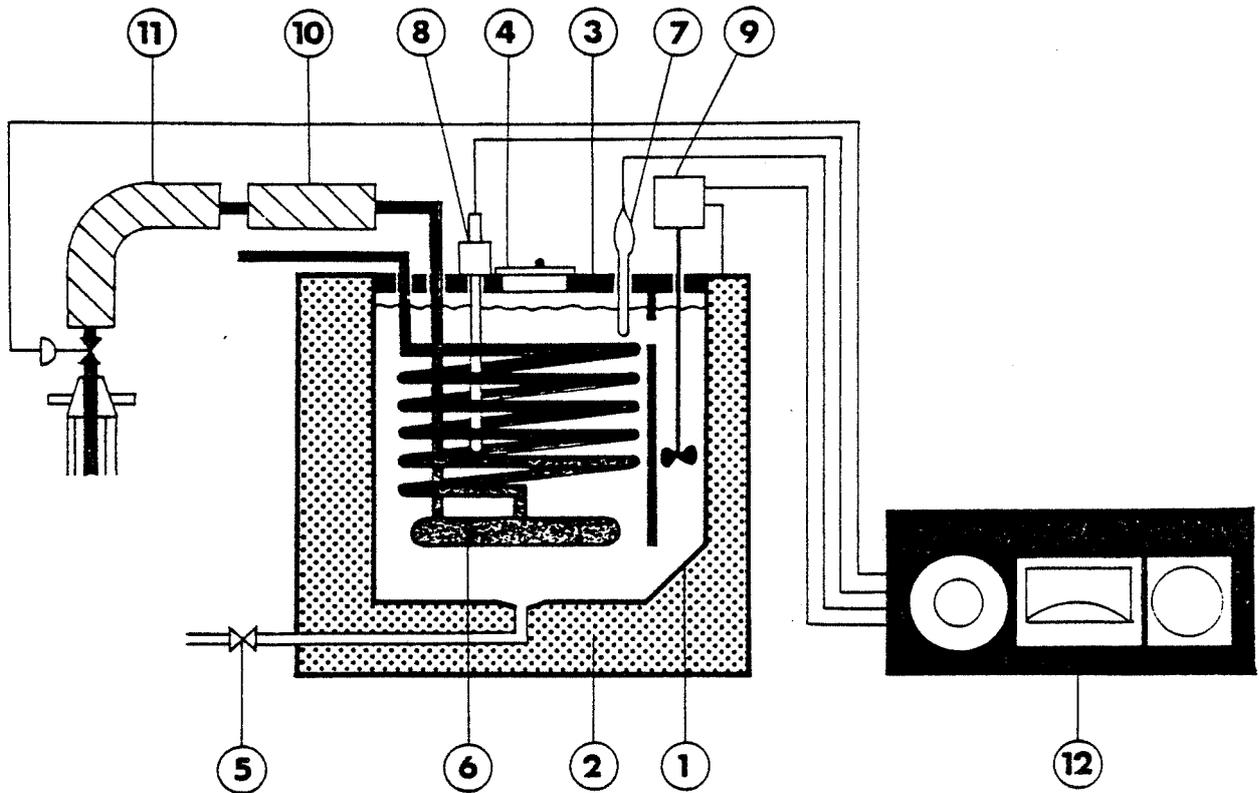
La température de traitement sera généralement de  $1200^{\circ}\text{C}$ , mais pourra varier jusqu'à  $600^{\circ}\text{C}$ . Les traitements seront le plus souvent arrêtés par trempe rapide dans de l'eau à 5 % d'Ucon A, mais ils pourront aussi être arrêtés par trempe à l'huile ou par refroidissement à l'air.

La durée du traitement, dont la température sera - sauf indication contraire - fixée à  $1200^{\circ}\text{C}$ , variera de 6 à 43 j. L'objectif visé est l'obtention d'une ségrégation d'équilibre du soufre dans les joints de grains du nickel.

### 3. 1. CONDUITE DES EXPERIENCES

C'est par des essais mécaniques de résilience et de traction à basse température que nous avons choisi de caractériser la fragilité intergranulaire des alliages dilués Ni-S.

Ces essais requièrent des éprouvettes calibrées. Or les alliages Ni-S sont généralement trop fragiles pour être usinés mécaniquement. Les éprouvettes doivent donc être usinées dans du nickel et sulfurées ensuite. Ce dernier traitement peut se faire par déplacement d'équilibre en ampoules scellées : pour ne pas prendre un temps prohibitif, il exige toutefois que les éprouvettes soient de petites dimensions.



**1 - Cuve en acier inoxydable peinte extérieurement.**

Dimensions hors tout :  
35 × 35 × 35 cm ;  
dimensions utiles : Ø 19 cm,  
profondeur : 20 cm,  
capacité : 12 litres.

**2 - Isolation thermique par Perlite.**

**3 - Semi-couvercle d'acier inoxydable, en deux parties emboîtables.**

**4 - Couvercle amovible en plexiglas pour protection du bain au repos.**

**5 - Robinet de vidange.**

**6 - Echangeur d'azote liquide, en acier inoxydable, avec bouilleur et serpentín, utilisant au mieux les frigories. Simplement emboîté dans la cuve, il est démontable.**

**7 - Sonde de température à résistance de platine.**

**8 - Résistance blindée de chauffage de 1 kW.**

**9 - Agitateur à hélice.**

**10 - Embout d'alimentation en azote liquide de l'échangeur, relié à un siphon par un raccord fileté démontable manuellement.**

**11 - Siphon souple isolé dans une gaine plastique avec électrovanne et gicleur d'azote liquide interchangeable en fonction du débit souhaité.**

**12 - Coffret de régulation indépendant relié : à la sonde (7), à la résistance (8), à l'agitateur (9), à l'électrovanne (11) et au secteur (220 volts).**

Fig. 71. Schéma du bain thermostatique.

### 3. 11 PREPARATION DES EPROUVETTES

Des barreaux de nickel commercial, de nickel pur et de nickel pur à  $120.10^{-4}$  % de cuivre sont préparés au four HF. Leur masse est d'environ un kilogramme. Par pilonnage à froid, ils sont mis en forme de barres rondes ou carrées dans lesquelles sont usinées les éprouvettes d'essais mécaniques. Celles-ci sont représentées sur la figure 70. Les éprouvettes de résilience sont des barreaux de  $4 \times 4 \times 20 \text{ mm}^3$ , à entaille demi circulaire dont la forme est vérifiée au projecteur de profil.

Après usinage, les éprouvettes sont dégraissées selon la méthode décrite plus haut (cf § 1. 321). Elles sont ensuite placées en ampoules scellées (cf § 1.322)

Chaque ampoule contient :

- deux éprouvettes de traction
- deux éprouvettes de résilience
- deux éprouvettes polycristallines de  $3 \times 3 \times 20 \text{ mm}^3$
- une plaquette à polir destinée à l'observation au microscope interférentiel
- des morceaux de nickel destinés à l'analyse
- la charge voulue d'alliage concentré Ni-S

L'ensemble subit un traitement thermique de sulfuration suivi de différents traitements d'homogénéisation.

Compte tenu de la taille des éprouvettes, le traitement thermique de mise à l'équilibre serait théoriquement le suivant :

- maintien de 20 j à  $1200^\circ\text{C}$
- trempe dans une solution aqueuse à 5 % d'Ucon A

La figure 42 montre l'évolution de la température de maintien, pour cette épaisseur des éprouvettes.

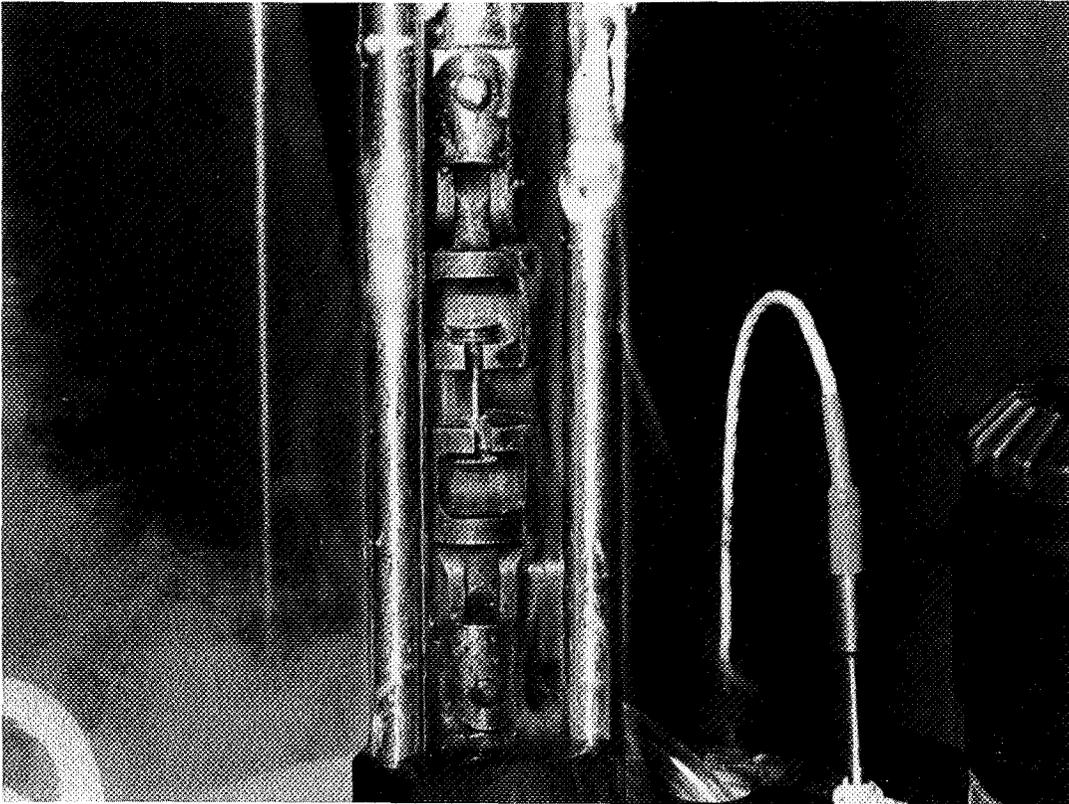


Fig. 72. Montage de l'éprouvette de traction dans les mordaches.

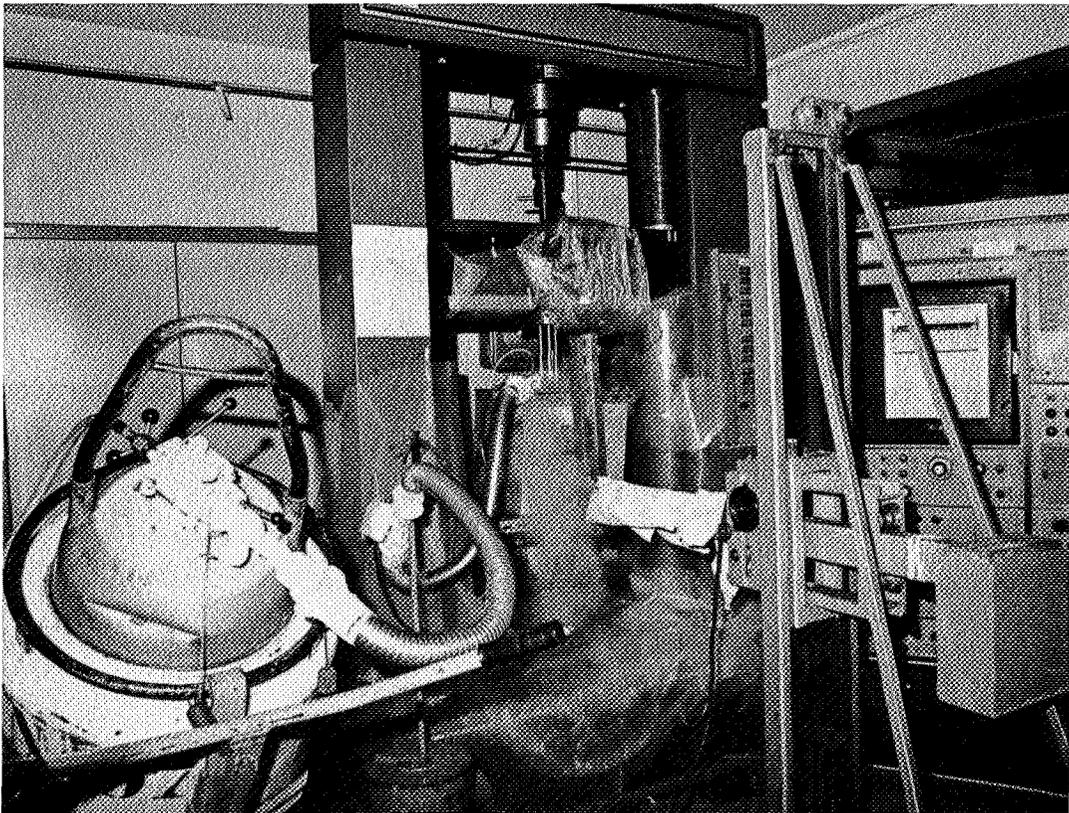


Fig. 73. Machine de traction munie du bain thermostatique.

### 3. 12 EXECUTION DES ESSAIS MECANIQUES

#### 3. 121 Essai de résilience

Les essais de résilience visent à caractériser la fragilité des alliages. L'éprouvette est préalablement refroidie à  $-196^{\circ}\text{C}$  par maintien de 20 min dans un bain d'azote liquide. Elle est mise en place, aussi rapidement que possible sur la machine d'essai, qui est un mouton pendule du type 100 kg.cm présentant les caractéristiques suivantes :

- masse du marteau : 1 kg
- vitesse du marteau au moment du choc :  $3,8 \text{ m.s}^{-1}$

L'énergie absorbée par la rupture de l'éprouvette est lue directement sur une échelle graduée en kg.cm, puis convertie en joules.

Lorsqu'elle a lieu, la rupture est intergranulaire; Chaque surface de cassure est observée au M.E.B. (cf § 4.).

#### 3. 122 Essais de traction

Les essais de traction ont pour but de comparer la résistance des différents alliages ainsi que leur ductilité.

Le montage de l'éprouvette dans la machine (INSTRON 1126) est représenté sur la figure 72. Le déplacement de la traverse peut s'effectuer à une vitesse comprise entre  $10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$  et  $25 \text{ cm.min}^{-1}$ . Nous avons choisi  $0,2 \text{ cm.min}^{-1}$ . La charge varie dans une échelle dont le maximum peut aller de 100 kgf à 25 tonnes selon la cellule choisie. Nous n'avons pas dépassé l'échelle des 500 kgf. La variation de la force en fonction du déplacement de la traverse est enregistrée sur du papier qui se déroule à une vitesse de  $10 \text{ cm.min}^{-1}$ . La mesure de l'allongement avec un extensomètre est exclue par la petite taille des éprouvettes, et surtout par la température de l'essai. Celle-ci est en effet fixée à  $-150^{\circ}\text{C}$  grâce à un bain thermostatique (Fig. 71) qui permet le maintien de la température à  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  près entre 0 et  $-200^{\circ}\text{C}$ . Il s'agit d'un bain de forane, refroidi par un courant d'azote liquide

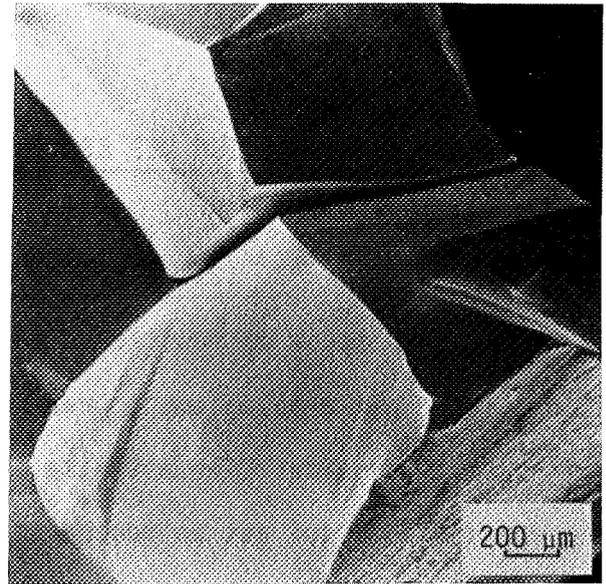
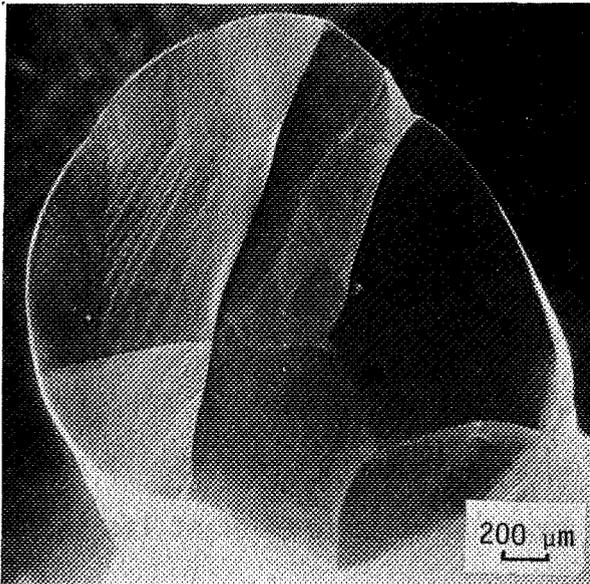


Fig. 74. Surfaces typiques de rupture intergranulaire à basse température d'éprouvettes de traction et de résilience d'un alliage de nickel INCO à moins de  $450.10^{-4}$  % de soufre.

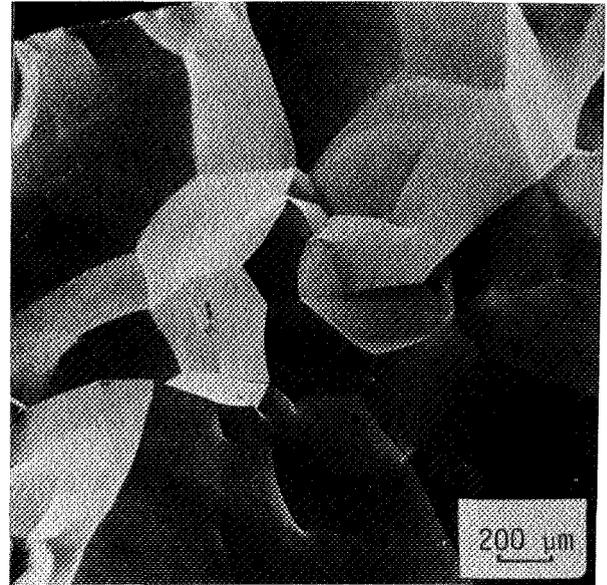
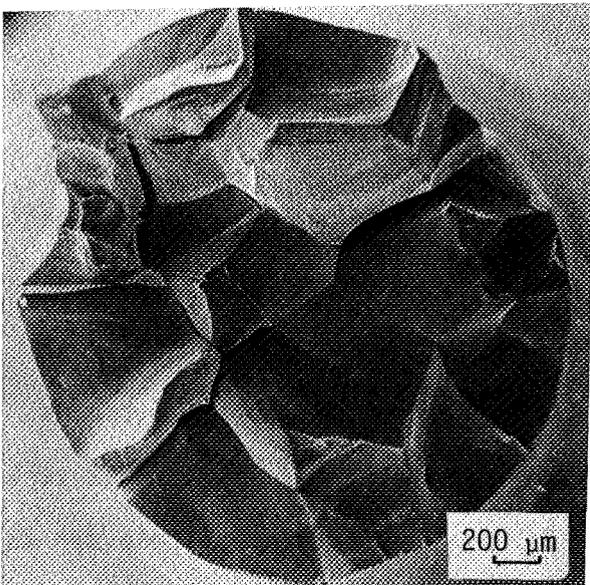


Fig. 75. Surfaces typiques de rupture intergranulaire à basse température d'éprouvettes de traction et de résilience d'un alliage de nickel pur à  $120.10^{-4}$  % de cuivre et à moins de  $450.10^{-4}$  % de soufre.

dont le débit est réglé par une électrovanne. L'ensemble de la machine de traction et du bain thermostatique est représenté sur la figure 73.

3. 2. PROBLEMES RELATIFS A LA TAILLE DES GRAINS. CRITERES DE FRAGILITE ADOPTES

Les éprouvettes des essais mécaniques sont petites; la section utile d'une éprouvette de traction est de  $3,8 \text{ mm}^2$ , celle d'une éprouvette de résilience est de  $14 \text{ mm}^2$ . Or les traitements du métal comportent :

- un écrouissage important lors de la mise en forme et de l'usinage, qui entraîne une recristallisation au cours de la mise en température ultérieure
- une sulfuration par diffusion qui ne s'accompagne pas d'un blocage des joints de grains
- un maintien prolongé à une température élevée qui favorise le grossissement des grains, dont la taille devient importante par rapport à celle de l'échantillon : les éprouvettes de traction ont souvent une structure "bambou"

Pour une pureté donnée du nickel, la taille des grains ne dépend pas du traitement thermique, ni de la teneur en soufre, dans la gamme de celles qui ont été considérées. Une différence de taille des grains n'est pas sensible entre les alliages de nickel pur et ceux de nickel commercial : elle varie dans ces deux cas entre 2 et  $14 \text{ mm}^2$ , avec prédominance de très gros grains (Fig. 74). Par contre, les alliages de nickel pur à  $120.10^{-4}$  % de cuivre ont des grains plus petits : leur taille descend jusqu'à  $0,3 \text{ mm}^2$ , mais se situe en moyenne autour de  $3 \text{ mm}^2$  (Fig. 75).

Le premier problème que pose la taille des grains est celui de la signification et de la validité des caractéristiques mécaniques mesurées.

Pour l'éprouvette de traction à structure "bambou", le problème se ramène à celui de la signification de la résistance R, mesurée au moment de la rupture. L'éprouvette se rompt en effet par décohésion suivant un ou quelques joints de



grains, *au cours de la montée en charge*, dans le domaine plastique. Il n'apparaît de striction qu'exceptionnellement, et même pas nécessairement dans la zone où intervient ensuite la rupture. La contrainte maximale  $R$  supportée par l'éprouvette doit donc être considérée comme la contrainte de décohésion d'un joint de grains. Elle constitue à ce titre un critère de fragilité intergranulaire du métal. Une preuve supplémentaire en est qu'elle varie toujours dans le même sens que l'allongement  $A$ . Le métal est d'autant plus fragile que  $R$  est plus faible.

Pour l'éprouvette de résilience, le problème se pose en termes un peu différents. Ne contenant pas forcément de joint de grains au droit de l'entaille, elle peut se tordre ou au contraire se casser en trois ou quatre morceaux. Il en résulte des valeurs d'énergie de rupture assez dispersées, qui ne permettent de déceler que des différences relativement importantes de fragilité. De plus, l'aire de la surface intergranulaire de décohésion n'a souvent rien à voir avec celle de la section utile de l'éprouvette. C'est pour cette raison que nous préférons ne pas rapporter l'énergie absorbée par la rupture à l'unité de section du barreau.

Le second problème est celui de la comparaison des propriétés mécaniques de matériaux dont les tailles de grains diffèrent. Depuis les travaux de Petch sur les aciers ferritiques, on sait en effet que la résistance des métaux augmente quand la taille de grains diminue. Il importera donc d'examiner si l'influence éventuelle du cuivre sur la fragilité intergranulaire passe ou non par l'intermédiaire de la taille des grains du métal.

NICKEL DE BASE	TENEUR EN SOUFRE	DUREE DU MAINTIEN A 1200°C	W (J)	OBSERVATIONS	R (N.mm <sup>-2</sup> )	A (%)	RUPTURES	
Nickel INCO	15.10 <sup>-4</sup> %	0			790	25	Z	
	Ecroui				760	20		
						470	33,5	
	15.10 <sup>-4</sup> % Recristallisé 2 h à 900°C				440	35	Z	
					510	42		
					450	35		
	15.10 <sup>-4</sup> %	15 j	9,8	Non rompue	390	48	Z	
					490	44		
	100.10 <sup>-4</sup> %	15 j	3 5	Non rompues totalement	240	14	Inter	
					180	4		
	24.10 <sup>-4</sup> %	20 j			360	40	Z	
					400	32		
	30.10 <sup>-4</sup> %	20 j	9 9,8	Non rompues	440	30	Z	
					300	26		
	60.10 <sup>-4</sup> %	20 j	8,5 4	Non rompues totalement	430	39	Z, Inter	
					370	32		
				190	17			
100.10 <sup>-4</sup> %	20 j	2 - 2 2,4 - 2,4 2,6 - 3,8		150	12	Inter		
				200	15			
				210	18			
120.10 <sup>-4</sup> %	20 j	4,5 2,2		190	14	Inter		
				180	34			
150.10 <sup>-4</sup> %	20 j	0,5 5	Polycristal à grains fins Bicristal	140	9	Inter		
				140	8			
260.10 <sup>-4</sup> %	20 j	3,5 6	Cassée en trois morceaux	90	4	Inter		
				90	3			
360.10 <sup>-4</sup> %	20 j			70	1,5	Inter		
60.10 <sup>-4</sup> %	35 j	7 9	Non rompues	410	28	Inter		
				370	36			
150.10 <sup>-4</sup> %	32 j	5,4 5,8 0,7 3	Cassée en trois morceaux	130	7	Inter		
				100	5			
				120	8			
				120	4			
120.10 <sup>-4</sup> %	43 j	0,5 1,3 0,8 3,6	Non rompue totalement	130	13	Inter		
				150	11			
				120	6			
				100	7			
Nickel pur à 120.10 <sup>-4</sup> % de cuivre	30.10 <sup>-4</sup> %	35 j	9,8 9,8	Non rompue Non rompue	450	47	Z	
					430	46		
	70.10 <sup>-4</sup> %	35 j	9,5 8	Inter Inter	380	30	Inter	
					330	27,5		
	100.10 <sup>-4</sup> %	35 j	2,7 4,3	Inter Inter	370	23	Inter	
					300	21,5		
	70.10 <sup>-4</sup> %	20 j	5,1 5,4	Inter Inter	380	29	Inter	
				230	12			
100.10 <sup>-4</sup> %	20 j	9,8 9,8	Inter Inter, Arrêt du couperet	190	13	Inter		
				200	17			
175.10 <sup>-4</sup> %	20 j	9,8 9,8	Inter, Arrêt du couperet Inter, Arrêt du couperet	110	4	Inter		
				100	0,5			
300.10 <sup>-4</sup> %	20 j	9,8	Inter, Arrêt du couperet	100	4	Inter		

NICKEL DE BASE	TENEUR EN SOUFRE	DUREE DU MAINTIEN A 1200°C	W (J)	OBSERVATIONS	R (N.mm <sup>-2</sup> )	A (%)	RUPTURES	
Nickel pur	Pur écroui				700	18	Z	
					640	20		
	Pur recristallisé	2 j				350	35	Z
						360	38,5	
	40.10 <sup>-4</sup> %	15 j				470	42	Z, Inter
						400	36,5	
	70.10 <sup>-4</sup> %	15 j		9,8 4,5	Non totalement rompue	250	16,5	Inter
						200	10	
	20.10 <sup>-4</sup> %	20 j				330	39	Z
						390	40	
	100.10 <sup>-4</sup> %	20 j		9,8 9,7	Inter Inter	100	3	Inter
						280	16	
	150.10 <sup>-4</sup> %	20 j		9,8 9,8	Inter, Restée sur le couperet Inter	200	11	Inter
						190	12	
230.10 <sup>-4</sup> %	20 j		9,8	Arrêt du couperet	100	4	Inter	
					100	7		
40.10 <sup>-4</sup> %	35 j		9,8 7	Fissurée Inter	330	40	Z, Inter	
					400	37		
60.10 <sup>-4</sup> %	35 j				330	41	Z, Inter	
					390	37		
70.10 <sup>-4</sup> %	35 j		9,3 9,3	Inter, Restée sur le couperet Inter	300		Inter	
					310			
80.10 <sup>-4</sup> %	35 j				230		Inter	
					280			
100.10 <sup>-4</sup> %	35 j		9,8 5	Inter, Bicristal Inter	220	17	Inter	
					250			
					310	23		
					230	15		

Fig. 76 - Résultats d'essais mécaniques à basse température d'alliages de nickel à moins de 450.10<sup>-4</sup> % de soufre.

Inter = rupture intergranulaire  
Z = rupture précédée d'une striction

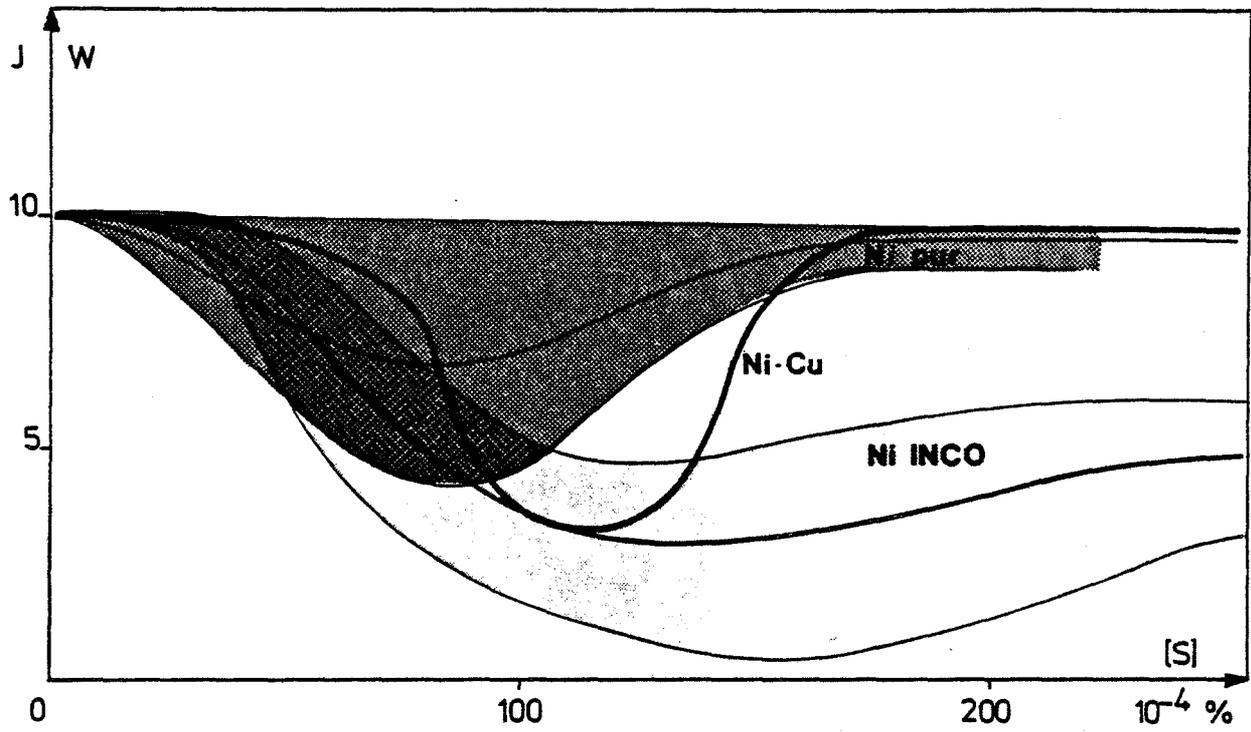


Fig. 77. Variation de l'énergie de rupture à froid avec la teneur en soufre d'alliages de nickel de diverses puretés.

3. 3. INFLUENCE DE LA TENEUR GLOBALE EN SOUFRE SUR LA FRAGILITE INTERGRANULAIRE  
D'ALLIAGES MONOPHASES Ni-S DE DIVERSES PURETES

On sait depuis longtemps qu'un alliage nickel-soufre est d'autant plus fragile qu'il est plus concentré. On explique ce fait en admettant qu'une élévation de la teneur en soufre de l'alliage provoque une augmentation de la concentration en soufre dans les joints de grains. Mais cette augmentation dépend aussi des traitements thermiques. Pour étudier la fragilité d'alliages de nickel en fonction de leur teneur en soufre, il est donc nécessaire de fixer les autres paramètres. Pour chaque pureté du nickel, nous examinerons des alliages contenant entre 0 et  $360 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, maintenus 20 ou 35 j à 1200°C puis trempés dans une solution aqueuse à 5 % d'Ucon A.

Les résultats des essais mécaniques sont consignés dans le tableau de la figure 76. Les courbes correspondantes sont tracées sur les figures 77 à 81.

3. 31 INFLUENCE DE LA TENEUR EN SOUFRE SUR L'ENERGIE ABSORBEE PAR  
LA RUPTURE

3. 311 Allure générale de la variation de l'énergie de rupture  
avec la teneur en soufre

Quelle que soit la pureté du nickel, lorsque la teneur en soufre de l'alliage augmente à partir d'une valeur nulle, l'énergie  $W$  absorbée par la rupture d'une éprouvette de résilience commence par décroître, passe par un minimum, puis croît à nouveau pour atteindre un palier. Il apparaît donc dans tous les cas, lors d'une flexion par choc, un maximum de fragilité pour une teneur en soufre donnée (Fig. 77).

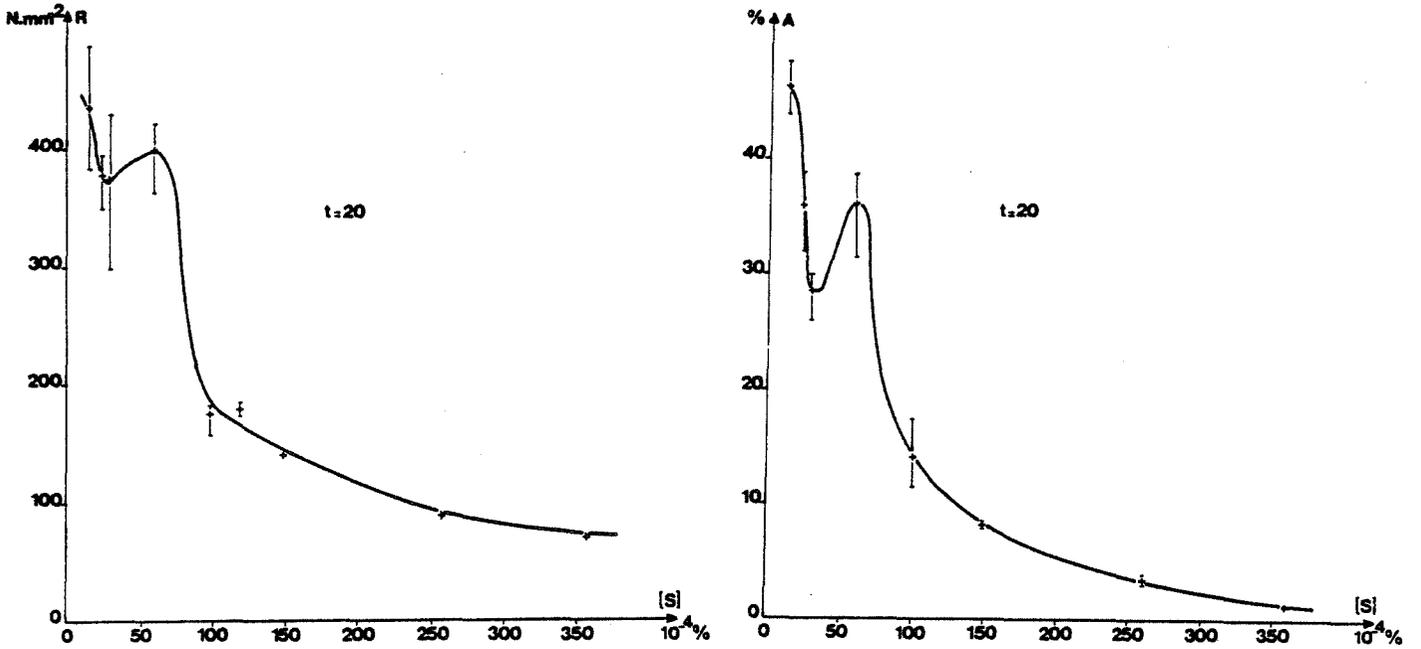


Fig. 78. Variations de la résistance et de l'allongement à - 150°C avec la teneur en soufre d'alliages de nickel INCO, maintenus 20 j à 1200°C puis trempés.

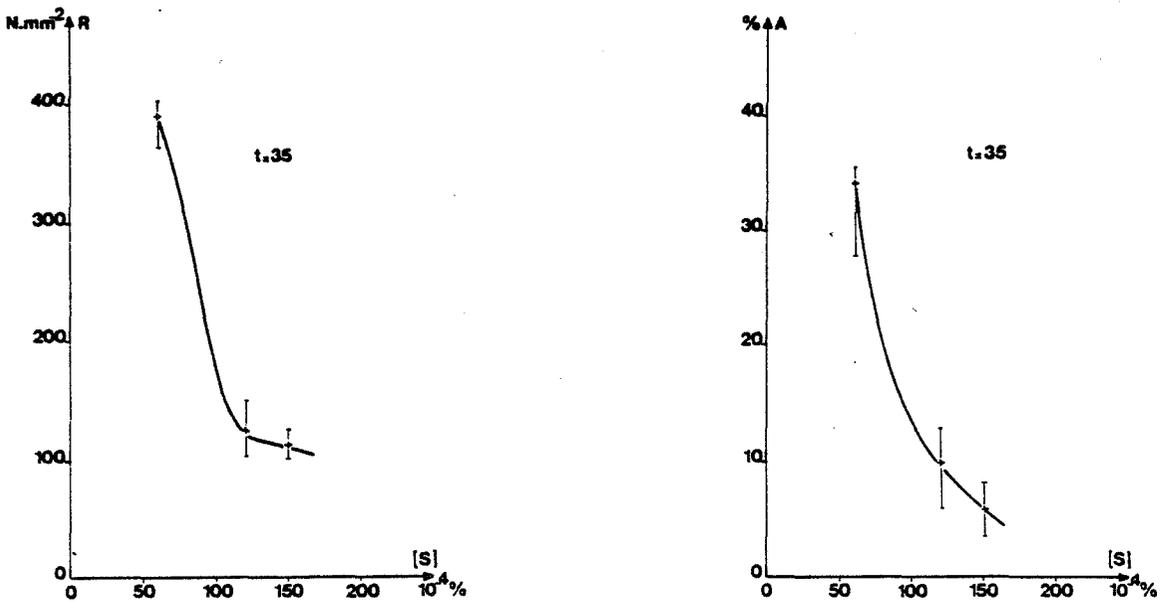


Fig. 79. Variations de la résistance et de l'allongement à - 150°C avec la teneur en soufre d'alliages de nickel INCO, maintenus 35 j à 1200°C puis trempés.

### 3. 312 Rôle de la pureté du nickel

Les valeurs de l'énergie  $W$  relatives à des alliages de nickel pur et de nickel INCO sont très dispersées : nous avons préféré tracer des fuseaux plutôt que des courbes pour représenter leurs variations avec la teneur en soufre (Fig. 77). Les mesures de  $W$  relatives à des alliages Ni-S à  $120.10^{-4}$  % de cuivre sont, par contre, assez reproductibles pour permettre de tracer une courbe. L'examen de la figure 77 amène les constatations suivantes :

Au dessous de  $80.10^{-4}$  % de soufre, les alliages de nickel pur sont les plus fragiles. On ne peut rien dire du rôle direct du cuivre car il diminue la taille des grains. Par contre, on peut affirmer que les alliages de nickel commercial sont moins fragiles que ceux de nickel pur.

A partir de  $80.10^{-4}$  % de soufre, les alliages de nickel pur sont, au contraire, les moins fragiles. Le cuivre, en particulier les fragilise.

Au delà de  $160.10^{-4}$  % de soufre, les valeurs de  $W$  sont trop élevées pour être significatives, et il est difficile de tirer des conclusions des essais de résilience. Les alliages à base de nickel commercial restent tout de même les plus fragiles.

### 3. 313 Conclusions des essais de résilience

Les essais de résilience font apparaître un maximum de fragilité du nickel, pour une teneur en soufre qui se situe entre 80 et  $160.10^{-4}$  % de soufre suivant la pureté du métal en autres éléments. Ils conduisent également à penser que parmi les impuretés résiduelles du nickel commercial, il en est qui diminuent la fragilité des alliages à moins de  $80.10^{-4}$  % de soufre, et qui augmentent la fragilité des alliages à plus de  $80.10^{-4}$  % de soufre. Le cuivre pourrait être l'une de ces impuretés.

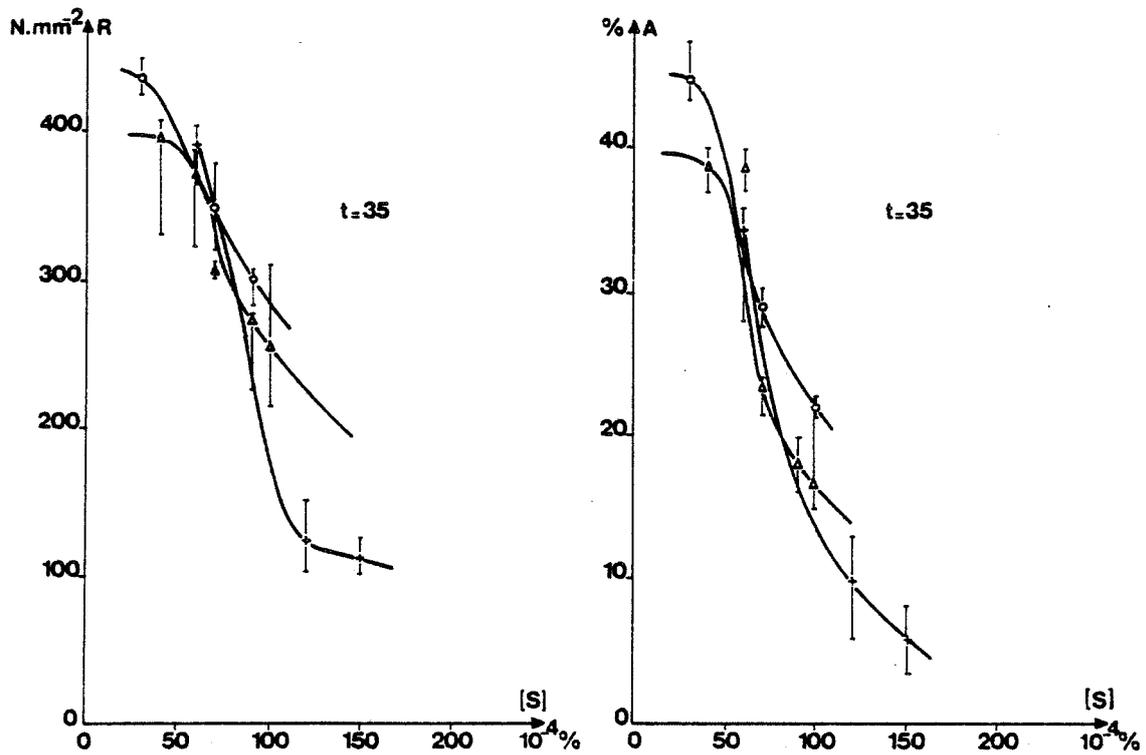


Fig. 80. Variations des caractéristiques de traction à  $-150^{\circ}C$ , avec la teneur en soufre d'alliages de :

- + nickel INCO
- o nickel pur à  $120 \cdot 10^{-4}\%$  de cuivre
- $\Delta$  nickel pur

maintenus 35 j à  $1200^{\circ}C$  puis trempés.

### 3. 32 INFLUENCE DE LA TENEUR EN SOUFRE SUR LA RESISTANCE ET SUR L'ALLONGEMENT

#### 3. 321 Variations de la résistance et de l'allongement d'un alliage de pureté donnée avec la teneur en soufre

Pour chaque durée de maintien, et quelle que soit la pureté du nickel, la résistance et l'allongement varient dans le même sens.

Pour ce qui est des alliages de nickel INCO, maintenus 20 j à 1200°C puis trempés, la résistance et l'allongement (Fig. 78) :

- diminuent entre 0 et  $30.10^{-4}$  % de soufre
- augmentent entre 30 et  $60.10^{-4}$  % de soufre
- diminuent à nouveau quand la teneur en soufre augmente

Il y a donc une décroissance de la fragilité des alliages de nickel INCO quand la teneur en soufre passe de 30 à  $60.10^{-4}$  %. La fragilité de l'alliage à  $60.10^{-4}$  % est comparable à celle de l'alliage à  $20.10^{-4}$  % de soufre, c'est à dire faible.

Nous n'avons pas examiné les propriétés mécaniques après maintien de 35 j à 1200°C des alliages de nickel INCO à moins de  $60.10^{-4}$  % de soufre. A partir de cette teneur, une élévation de la teneur en soufre entraîne une diminution de la résistance et de l'allongement (Fig. 79), c'est à dire une augmentation de la fragilité intergranulaire.

La variation des caractéristiques mécaniques de traction avec la teneur en soufre des alliages de nickel pur, ou de nickel additionné de  $120.10^{-4}$  % de cuivre, est au contraire monotone : une augmentation de la teneur en soufre provoque systématiquement une diminution de la résistance et de l'allongement, c'est-à-dire un accroissement de la fragilité intergranulaire.

#### 3. 322 Rôle de la pureté du nickel

Les courbes de la figure 80 ont été obtenues après maintien de 35 j à 1200°C puis trempe, celles de la figure 81 après maintien de 20 j. Dans les deux

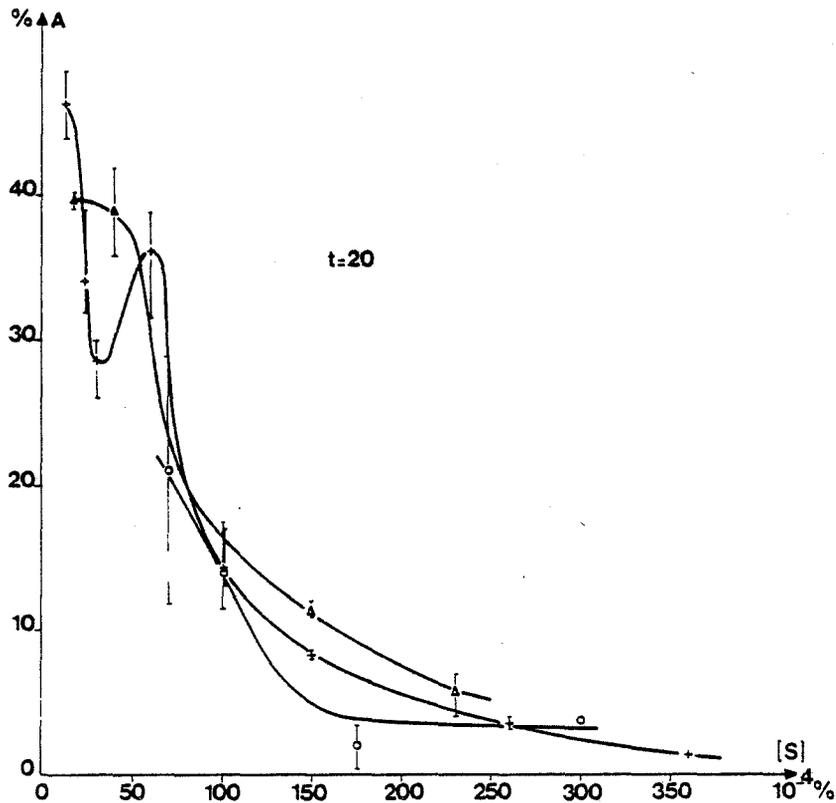
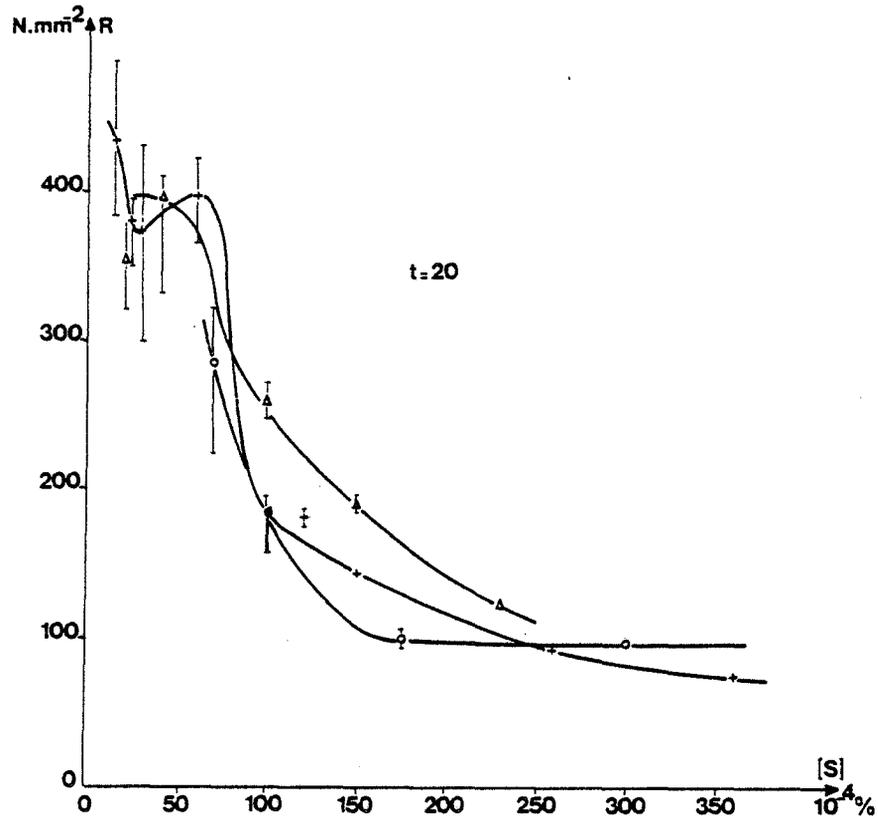


Fig. 81. Variations des caractéristiques de traction à - 150°C avec la teneur en soufre d'alliages de :

- + nickel INCO
  - o nickel pur à 120.10<sup>-4</sup> % de cuivre
  - Δ nickel pur
- maintenus 20 j à 1200°C puis trempés.

cas, pour une teneur globale en soufre donnée, les valeurs de la résistance et de l'allongement des divers alliages se placent dans le même ordre : elles sont donc cohérentes.

Quelle que soit la durée du maintien, on constate qu'en dessous de  $80.10^{-4}$  % de soufre, les alliages de nickel pur sont les plus fragiles. Du fait de la différence de taille de grains, on ne peut rien dire de l'influence directe du cuivre. Par contre, on observe que les alliages de nickel INCO sont moins fragiles que ceux de nickel pur.

Au dessus de  $80.10^{-4}$  % de soufre, il apparaît que les alliages de nickel commercial sont plus fragiles que ceux de nickel pur. Le cuivre augmente la fragilité des alliages de nickel pur après des maintiens inférieurs à 20 j mais diminue cette fragilité après des maintiens de 35 j.

### 3. 323 Conclusions des essais de traction

Les essais de traction font apparaître un accroissement de la fragilité des alliages monophasés nickel-soufre quand la teneur en soufre augmente. La seule exception à ce comportement concerne les alliages de nickel commercial contenant entre 30 et  $60.10^{-4}$  %. Parmi les impuretés du nickel commercial, il en est qui diminuent la fragilité des alliages à moins de  $80.10^{-4}$  % de soufre et qui provoquent l'anomalie de comportement observée. Elles augmentent, par contre, la fragilité des alliages à plus de  $80.10^{-4}$  % de soufre. Le cuivre pourrait être l'une de ces impuretés.

### 3. 33 COMPARAISON DES RESULTATS DES ESSAIS DE RESILIENCE ET DE TRACTION

Les essais de résilience et de traction donnent des résultats identiques en ce qui concerne l'influence de la pureté du métal de base. Par contre, le maximum de fragilité et le palier consécutif montrés par les essais de résilience, ne sont pas confirmés par les essais de traction.

L'objectif de ces essais mécaniques est de caractériser la fragilité intergranulaire des alliages Ni-S; nous pensons que l'essai de résilience y est

mal adapté. D'une part, les valeurs de  $W$  relatives à un même alliage sont très dispersées; d'autre part, des éprouvettes fragiles, rompues intergranulairement, et des éprouvettes ductiles, non rompues mais tordues, ne sont pas différenciables par la seule valeur de  $W$  puisque celle-ci peut être identique dans les deux cas (Fig. 76).

Les essais de traction donnent au contraire des résultats cohérents. Les éprouvettes ductiles s'allongent beaucoup et subissent une striction avant rupture; la courbe effort-déformation s'incurve dans le domaine plastique. Les éprouvettes fragiles - à rupture intergranulaire - s'allongent peu et se rompent en charge sans subir de striction; la courbe effort-déformation reste linéaire dans le domaine plastique; c'est la résistance au moment de la rupture que l'on appelle alors  $R$  : elle varie toujours comme l'allongement  $A$  (Fig. 78 à 81).

Il semble par conséquent raisonnable de caractériser la fragilité intergranulaire des alliages monophasés Ni-S par les paramètres  $R$  et  $A$ , et d'abandonner les essais de résilience qui ne sont pas significatifs de ce type de fragilité. Dans la suite, nous nous en tiendrons donc à des essais de traction.

### 3. 34 CONCLUSION

Les alliages Ni-S sont d'autant plus fragiles que leur teneur globale en soufre est plus grande; les alliages de nickel INCO font exception à cette règle lorsque leur teneur en soufre passe de 30 à  $60 \cdot 10^{-4}$  %, puisque leur fragilité diminue alors.

Aux teneurs en soufre inférieures à  $80 \cdot 10^{-4}$  %, ce sont les alliages de nickel pur qui sont les plus fragiles. Aux teneurs en soufre supérieures à  $80 \cdot 10^{-4}$  %, ce sont les alliages de nickel pur qui sont en revanche les moins fragiles. Cela prouve que certaines impuretés résiduelles du nickel interfèrent avec le soufre dans le comportement mécanique des alliages Ni-S. Il est possible que le cuivre figure parmi elles.

3. 4. INFLUENCES DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT ET DE LA TEMPERATURE DE MAINTIEN SUR LA FRAGILITE INTERGRANULAIRE D'ALLIAGES DILUES Ni-S

Nous avons vu au chapitre 2 qu'un refroidissement lent ou un maintien à basses températures provoquent une diffusion du soufre vers les joints de grains et même une précipitation intergranulaire de sulfures. Ces évolutions structurales sont susceptibles d'influer sur les propriétés mécaniques des alliages.

3. 41 INFLUENCE DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT SUR LES PROPRIETES MECANQUES D'UN ALLIAGE DILUE Ni-S

C'est un alliage de nickel INCO à  $100.10^{-4}$  % de soufre qui a été choisi pour l'examen systématique de l'influence de la vitesse de refroidissement. Les éprouvettes ont été sulfurées en ampoules scellées et maintenues à  $1200^{\circ}\text{C}$  pendant 20 j. Les maintiens ont été arrêtés soit par trempe rapide dans de l'eau à 5 % d'Ucon A, soit par trempe à l'huile, soit par refroidissement à l'air.

Le tableau de la figure 82 montre qu'une diminution de la vitesse de refroidissement entraîne un abaissement de la résistance et de l'allongement, c'est-à-dire une augmentation de la fragilité intergranulaire.

D'autres essais ont montré que ce comportement ne dépend pas de la pureté du nickel.

3. 42 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE MAINTIEN SUR LES PROPRIETES MECANQUES D'UN ALLIAGE DILUE Ni-S

C'est un alliage de nickel pur à  $110.10^{-4}$  % de soufre qui a été choisi pour l'examen de l'influence de la température de maintien. Des éprouvettes de traction ont été sulfurées et homogénéisées pendant 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempées. Certaines de ces éprouvettes ont ensuite été portées pendant 7 j à  $840^{\circ}\text{C}$  puis trempées dans l'eau à 5 % d'Ucon A. La température de  $840^{\circ}\text{C}$  a été choisie parce

MODE DE REFROIDISSEMENT	R (N . mm <sup>-2</sup> )	A (%)
Trempe à l'eau à 5 % d'UCON A	190	17
	150	12
	200	15
	200	18
Trempe à l'huile	90	3
	80	3
Refroidissement à l'air	60	3
	120	11

Fig. 82 - Influence de la vitesse de refroidissement après maintien de 20 j à 1200°C, sur les caractéristiques de traction à - 150°C d'un alliage de nickel pur à 110.10<sup>-4</sup> % de soufre.

TRAITEMENT THERMIQUE	R (N . mm <sup>-2</sup> )	A (%)
1200°C (480 h) + trempe	170	15
840°C (168 h) + trempe	100	4
	80	5
600°C (86 h) + trempe	60	3

Fig. 83 - Influence de la température de maintien sur les caractéristiques de traction à - 150°C d'un alliage de nickel pur à 110.10<sup>-4</sup> % de soufre.

que  $110 \cdot 10^{-4}$  % est la limite de solubilité du soufre dans le nickel à cette température. D'autres éprouvettes ont été soumises à un maintien de 86 h à 600°C. Les observations rapportées au chapitre 2 laissent présager alors l'existence de sulfures dans les joints de grains.

Le tableau de la figure 83 présente les résultats d'essais de traction. La fragilité de l'alliage augmente quand la température de maintien diminue, puisque l'allongement et la résistance décroissent dans ces conditions.

D'autres essais ont montré que ce comportement ne dépend pas de la pureté du nickel.

### 3. 43 CONCLUSION

L'abaissement de la température de maintien, ou de la vitesse de refroidissement provoque un enrichissement des joints de grains en soufre (la teneur globale reste évidemment constante) et une augmentation concomitante de la fragilité intergranulaire des alliages dilués Ni-S. L'apparition de sulfures dans les joints de grains accroît encore cette fragilité. Ces résultats ne dépendent pas de la pureté du nickel.

### 3. 5. EVOLUTION, AVEC LE TEMPS DE MAINTIEN A 1200°C, DE LA FRAGILITE INTERGRANULAIRE D'ALLIAGES MONOPHASES Ni-S DE DIFFERENTES PURETES

C'est en vue de préciser la cinétique de mise à l'équilibre du métal que nous avons suivi l'évolution, avec le temps de maintien à 1200°C, des propriétés mécaniques de plusieurs alliages de pureté et de teneur en soufre données.

La comparaison des résultats relatifs à diverses nuances contenant la même proportion de soufre a pour but de montrer les influences des impuretés, et notamment du cuivre, sur cette cinétique.

Les maintiens de durées variables à 1200°C ont tous été arrêtés par des trempes rapides dans de l'eau à 5 % d'Ucon A. Les résultats des essais de traction

NICKEL DE BASE	TENEUR EN SOUFRE	t	R (N.mm <sup>-2</sup> )	A (%)
Nickel INCO	100.10 <sup>-4</sup> %	6 j	370	14
			250	18
		15 j	230	14
			180	4
			180	17
		20 j	150	12
	200		15	
	200		18	
	120.10 <sup>-4</sup> %	20 j	190	14
			180	34
		43 j	130	13
			150	11
	150.10 <sup>-4</sup> %	20 j	140	9
			140	8
			130	7
32 j		100	5	
		120	8	
120	4			
Nickel à 120.10 <sup>-4</sup> % de cuivre	70.10 <sup>-4</sup> %	20 j	380	29
			230	12
		35 j	380	30
	330	28		
	100.10 <sup>-4</sup> %	20 j	190	13
			200	17
35 j		270	23	
300	22			
Nickel pur	40.10 <sup>-4</sup> %	15 j	460	42
			400	36,5
		35 j	330	42
			410	37
	70.10 <sup>-4</sup> %	15 j	250	16,5
			200	10
		20 j	300	21,5
			310	24
	100.10 <sup>-4</sup> %	20 j	100	3
			280	16
35 j		220	17	
		260	23	
310	23			
240	15			

Fig. 84 - Evolution, avec le temps de maintien t à 1200°C, des caractéristiques de traction à - 150°C d'alliages monophasés Ni-S de différentes puretés.

sont consignés dans le tableau de la figure 84.

### 3. 51 ALLIAGES DE NICKEL INCO

Une observation préalable doit être faite : un maintien de 6 j suffit à l'obtention d'une teneur en soufre de  $100.10^{-4}$  % dans des éprouvettes polycristallines. D'autres expériences ont montré qu'en fait, il ne faut que trois jours pour introduire la proportion globale de soufre que l'on veut. Cet élément pénètre donc facilement dans les polycristaux de nickel.

Les alliages de nickel commercial et de soufre présentent une résistance R et un allongement A dont les valeurs décroissent, à partir d'une teneur en soufre de  $60.10^{-4}$  %, lorsque la durée du maintien à 1200°C s'allonge : la fragilité intergranulaire augmente au cours du maintien d'homogénéisation. Cela est paradoxal. La rapidité d'obtention de la teneur globale visée laisse en effet penser que le soufre pénètre par les joints de grains, puis diffuse à partir d'eux vers le cœur des grains. Dans ce cas, sa concentration aux joints diminue au cours du maintien et l'on s'attend à ce qu'il en aille de même de la fragilité. Ce n'est pas ce qui se produit et l'origine de cette anomalie est peut-être à rechercher dans les impuretés du métal de base.

Un alliage à  $60.10^{-4}$  % de soufre a un comportement moins paradoxal. Après un maintien de 20 j, il est susceptible d'une rupture par choc, ou tout au moins, d'une fissuration intergranulaire. Après un maintien de 35 j, il ne l'est plus, bien que ses caractéristiques de traction n'aient pas varié. De nombreuses expériences ont été réalisées pour confirmer ce fait qui est contraire aux résultats présentés dans la littérature. Il est donc possible de défragiliser du nickel à teneur en soufre aussi élevée que  $60.10^{-4}$  % par un maintien de 35 j à 1200°C arrêté par une trempe rapide. La constance des propriétés mécaniques à partir de cette durée de maintien permet de penser que l'équilibre a été atteint. Il ne peut l'être dans les alliages plus riches en soufre, qu'après des durées au moins égales c'est-à-dire

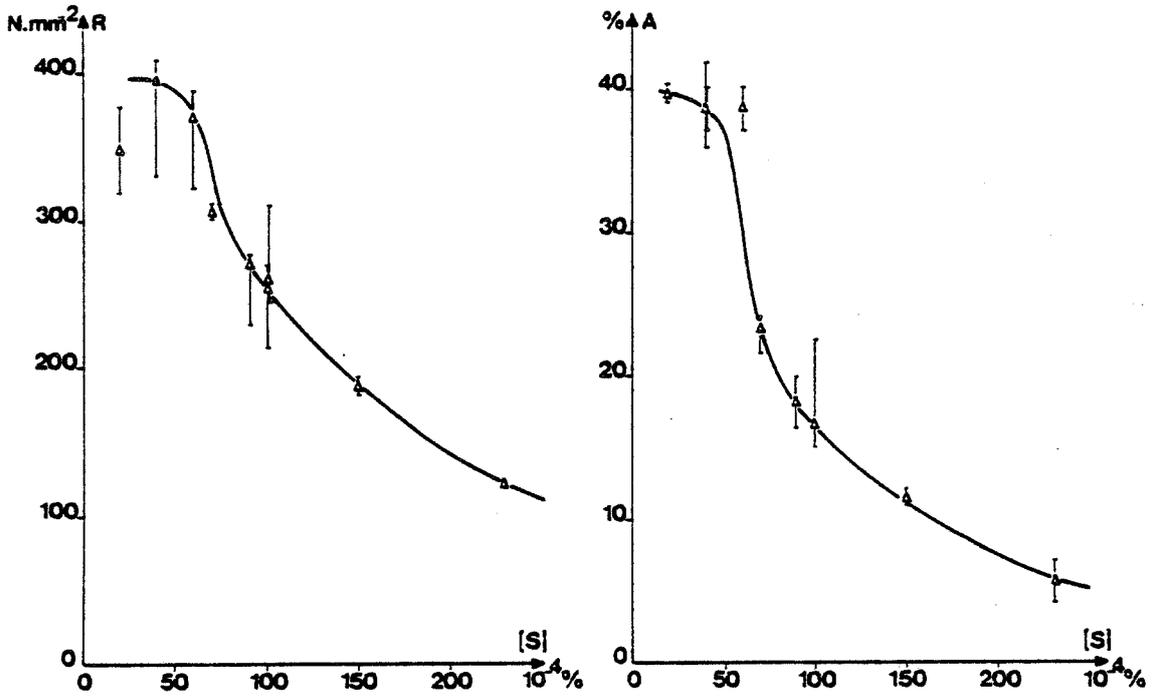


Fig. 85 - Variations des caractéristiques de traction, à - 150°C avec la teneur en soufre d'alliages de nickel pur maintenus 20 j ou 35 j à 1200°C puis trempés.

TENEUR EN SOUFRE (10 <sup>-4</sup> %)	R (N . mm <sup>-2</sup> )	A (%)
20	400	40
40	390	39
60	330	30
80	280	20
100	260	16

Fig. 86 - Valeurs à l'équilibre, déterminées d'après les courbes de la figure 85, des caractéristiques de traction à - 150°C d'alliages de nickel pur à diverses teneurs en soufre.

deux fois moins vite que prévu par la théorie.

### 3. 52 ALLIAGES DE NICKEL PUR ADDITIONNE DE $120.10^{-4}$ % DE CUIVRE

Les analyses ont montré que des éprouvettes d'alliages à base de nickel pur et de  $120.10^{-4}$  % de cuivre, traitées dans une même ampoule, n'ont pas tout à fait la même teneur en soufre après 10 j de maintien. Il y a donc des difficultés de diffusion du soufre dans ces alliages.

A des teneurs en soufre inférieures ou égales à  $70.10^{-4}$  %, les propriétés mécaniques sont constantes après 20 j de maintien.

A des teneurs en soufre plus élevées, telles que  $100.10^{-4}$  %, la résistance et l'allongement augmentent avec la durée du maintien. La variation se fait en sens inverse de celle des propriétés mécaniques des alliages de nickel INCO. Le cuivre n'est donc pas directement responsable de l'augmentation de la fragilité des alliages de nickel INCO avec la durée du maintien. L'équilibre n'est pas atteint au bout de 20 j ni même au bout de 35 j. Cette lenteur peut être imputée à la diffusion du soufre dans les alliages Ni-Cu : les analyses chimiques, l'évolution des propriétés mécaniques avec le temps de maintien et la présence de trous sur les surfaces de fracture laissent en effet penser qu'il existe des interactions entre le soufre, le cuivre et le nickel.

### 3. 53 ALLIAGES DE NICKEL PUR

Les caractéristiques mécaniques de traction des alliages de nickel pur à  $40.10^{-4}$  % de soufre atteignent un palier au bout de 15 j de maintien.

Celles des alliages de nickel pur à 70 et  $100.10^{-4}$  % de soufre augmentent jusqu'à 20 j de maintien puis restent constantes. La durée nécessaire à la stabilisation des caractéristiques mécaniques de traction augmente donc avec la teneur en soufre, mais l'équilibre est néanmoins atteint en 20 j de maintien à  $1200^{\circ}\text{C}$  comme le prévoit la théorie.

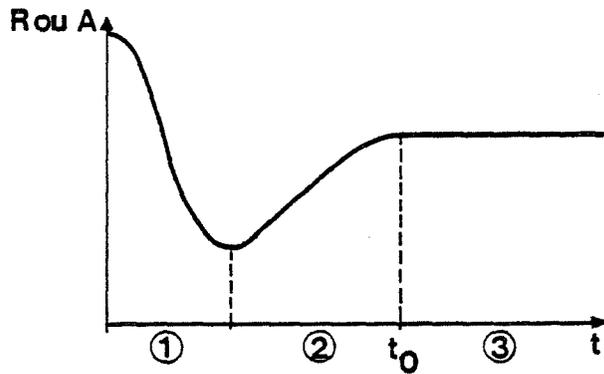
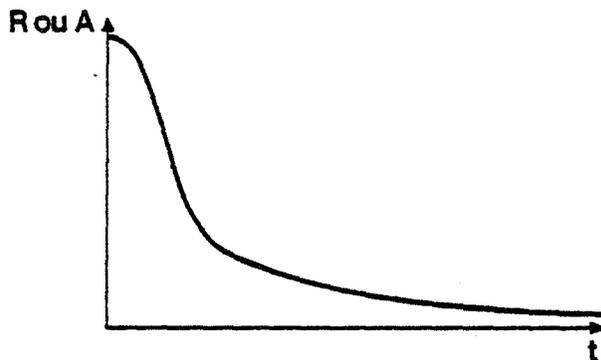


Fig. 87.

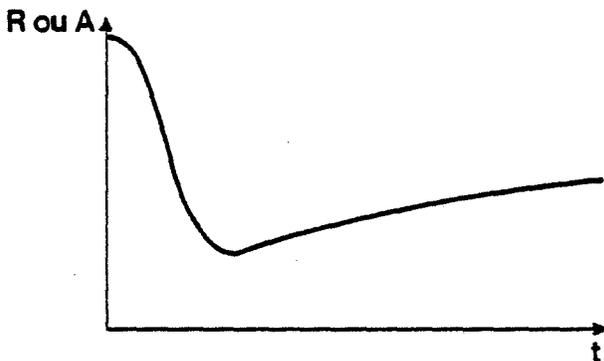
a - Evolution prévisible des propriétés mécaniques à froid d'un alliage de nickel avec le temps de maintien à 1200°C

- 1 - Sulfuration
- 2 - Homogénéisation
- 3 - Equilibre

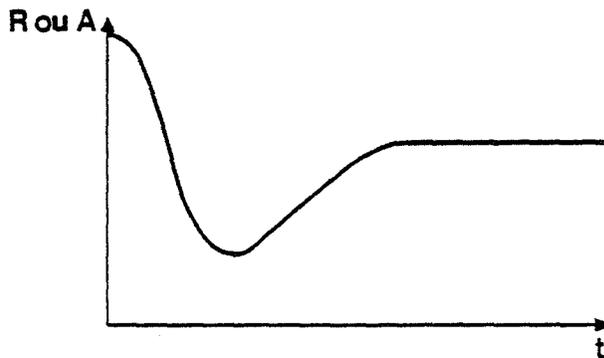


Evolution observée des propriétés mécaniques à froid avec le temps de maintien à 1200°C :

b - des alliages de nickel INCO.



c - des alliages de nickel pur à  $120 \cdot 10^{-4} \%$  de cuivre.



d - des alliages de nickel pur.

Les valeurs à l'équilibre de la résistance et de l'allongement sont consignées dans le tableau de la figure 86. Déduites des courbes de la figure 85, elles sont entachées d'une incertitude relative de 20 %.

Aucun essai n'a été effectué sur des alliages à plus de  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre.

*La stabilisation des caractéristiques mécaniques permet de considérer que la ségrégation d'équilibre du soufre dans les joints de grains d'alliages de nickel pur, contenant jusqu'à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, est obtenue par un maintien de 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  arrêté par une trempe rapide. La ségrégation d'équilibre du soufre dans les joints de grains du nickel rend le nickel fragile, mais moins que ne le fait la ségrégation hors d'équilibre qui la précède.*

### 3. 54 SYNTHÈSE DES RESULTATS

Les évolutions avec le temps de maintien à  $1200^{\circ}\text{C}$ , des propriétés mécaniques à froid des trois types d'alliages monophasés sont différentes (Fig. 87).

- La fragilité des alliages de nickel INCO s'accroît continûment quand on augmente le temps de maintien jusqu'à 40 j.
- La fragilité des alliages de nickel à  $120 \cdot 10^{-4}$  % de cuivre diminue continûment quand on augmente le temps de maintien jusqu'à 35j.
- La fragilité des alliages de nickel pur diminue et atteint un palier au bout de 20 j de maintien.

Cela prouve que les impuretés résiduelles du nickel interfèrent avec le soufre dans le comportement mécanique et dans les conditions de mise à l'équilibre des alliages Ni-S.

Dans les alliages de nickel INCO, l'équilibre n'est pas atteint après 40 j de maintien. L'évolution des propriétés mécaniques est contraire à celle qu'on peut attendre d'une homogénéisation. La fragilité de ces alliages n'est donc pas uniquement déterminée par la teneur en soufre des joints de grains.

Dans les alliages de nickel à  $120.10^{-4}$  % de cuivre, l'équilibre n'est pas atteint après 35 j de maintien. L'évolution des propriétés mécaniques laisse penser qu'il le serait après des maintiens plus longs. Il y a en tout cas des interactions entre le soufre, le cuivre, et le nickel.

Dans les alliages de nickel pur, l'équilibre est atteint après 20 j de maintien conformément à ce que prévoit le calcul à partir des lois de la diffusion (cf § 2.321).

La ségrégation intergranulaire d'équilibre du soufre dans des alliages de nickel, contenant jusqu'à  $100.10^{-4}$  % de soufre, peut donc être obtenue après 20 j de maintien à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempe, à la condition que le nickel soit très pur. Ces exigences sont si sévères que la fragilité du nickel est, en pratique, plus sûrement imputable à une ségrégation hors d'équilibre qu'à une ségrégation d'équilibre du soufre dans les joints de grains.

L'ensemble des résultats autorise à penser que, quelle que soit la pureté du nickel, sa sulfuration en ampoules scellées se fait en deux étapes. Dans un premier temps, le soufre qui se trouve à l'état de vapeur dans l'atmosphère pénètre dans le métal par les joints de grains. La teneur globale visée est atteinte rapidement. Dans un second temps, le soufre diffuse des joints vers le coeur des grains. L'enrichissement des grains en soufre peut aboutir à un état d'équilibre défini par la constance du rapport  $C_j / C_v$  des concentrations du soufre aux joints et en volume. Le processus se complique cependant dès que le nickel contient une autre impureté que le soufre.

### 3. 6. CONCLUSION

Les paramètres dont dépend la concentration intergranulaire du soufre déterminent également les propriétés mécaniques des alliages de nickel à moins de  $450.10^{-4}$  % de soufre.

S'ils sont élaborés à partir de nickel pur ou de nickel à  $120.10^{-4}$  % de cuivre, leur fragilité s'accroît quand la concentration du soufre dans les joints de grains augmente. Cela est conforme à ce que l'on peut attendre. La ségrégation intergranulaire d'équilibre du soufre a été obtenue dans le nickel pur; elle rend le métal fragile mais moins que ne le fait la ségrégation hors d'équilibre qui la précède.

Si les alliages sont élaborés à partir de nickel commercial, par contre, leur fragilité n'est pas nécessairement atténuée par des traitements censés faire diminuer la concentration intergranulaire du soufre. Les impuretés résiduelles du nickel INCO interfèrent avec le soufre dans le comportement mécanique des alliages Ni-S : elles provoquent une diminution de la fragilité quand la teneur en soufre passe de 30 à  $60.10^{-4}$  %, et une augmentation de la fragilité, au delà de  $80.10^{-4}$  % de soufre, quand la durée du maintien s'accroît. L'équilibre n'est pas atteint après 40 j de maintien.

La compréhension totale des phénomènes intergranulaires responsables de la fragilité des alliages dilués Ni-S nécessite des compléments d'informations sur le contenu des joints de grains. C'est pourquoi nous allons examiner les surfaces de rupture au M.E.B. et en analyser quelques unes par spectrométrie d'électrons Auger.



## CHAPITRE 4

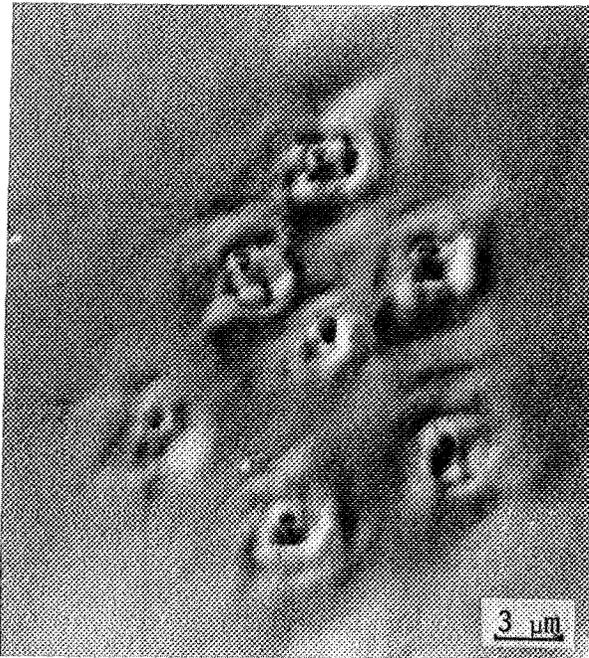
FACIES DE RUPTURE A BASSE TEMPERATURE D'ALLIAGES  
DE NICKEL A MOINS DE  $450.10^{-4}$  % DE SOUFRE

La fragilité d'un matériau est l'inverse de sa ductilité, c'est-à-dire de sa capacité de déformation plastique avant rupture. Elle peut être caractérisée par des propriétés mécaniques, comme cela vient d'être fait. Mais elle peut aussi être appréciée par le faciès de rupture : cette caractéristique qualitative est susceptible d'éclairer les résultats purement quantitatifs des essais mécaniques, bien que certains faciès se retrouvent dans des conditions différentes.

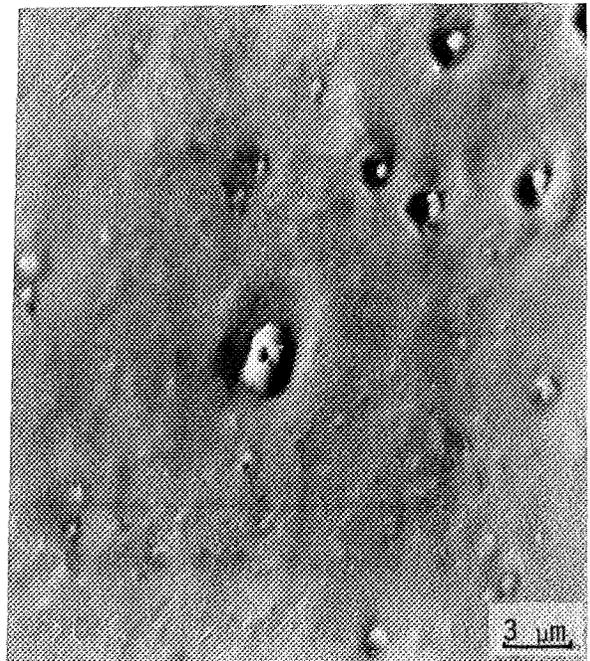
Nous nous proposons donc de passer en revue les divers faciès de rupture que nous avons observés dans les alliages de nickel à moins de  $450.10^{-4}$  % de soufre.

4. 1. EXPLICATION DE CERTAINS RESULTATS PAR LA MISE EN EVIDENCE D'UNE  
PRECIPITATION INTERGRANULAIRE PARASITE LORS DE LA SULFURATION  
DU NICKEL INCO

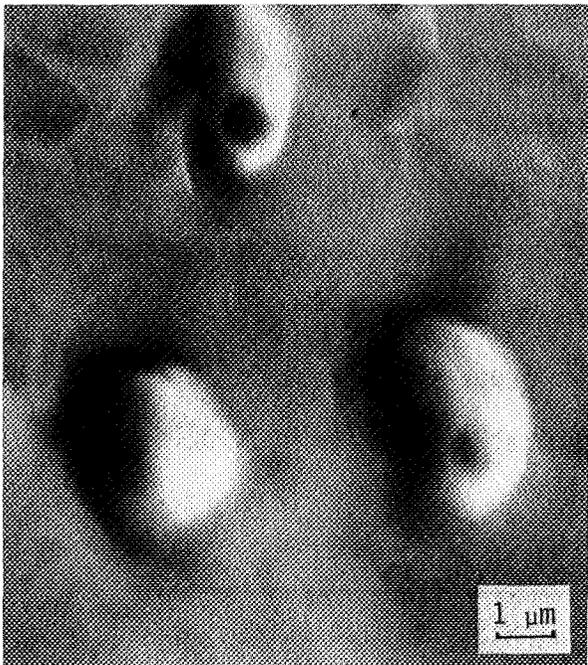
A partir d'une teneur en soufre voisine de  $80.10^{-4}$  % , et jusqu'à une teneur de  $260.10^{-4}$  % au moins, les alliages de nickel INCO sont plus fragiles



a - Précipités dans un alliage à  $100.10^{-4}$  % de soufre traité pendant 20 j.



b - Précipités dans un alliage à  $150.10^{-4}$  % de soufre traité pendant 20 j.



c - Précipités et leurs empreintes sur les faces d'un joint en regard, dans un alliage à  $150.10^{-4}$  % de soufre traité pendant 20 j.

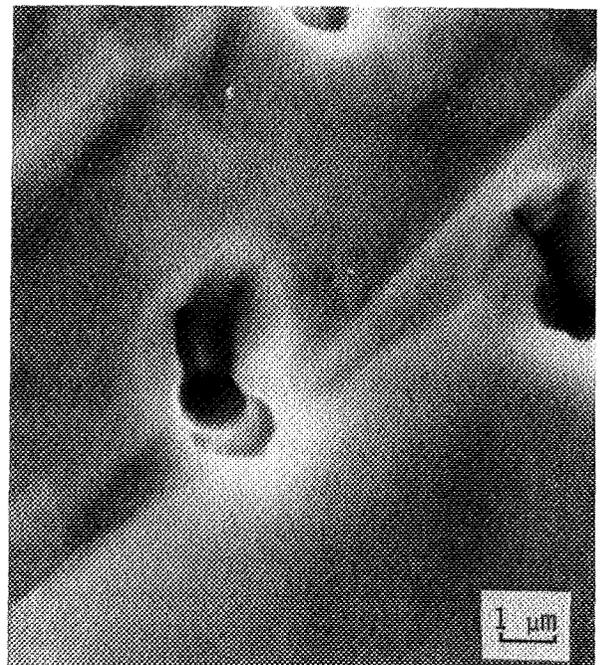
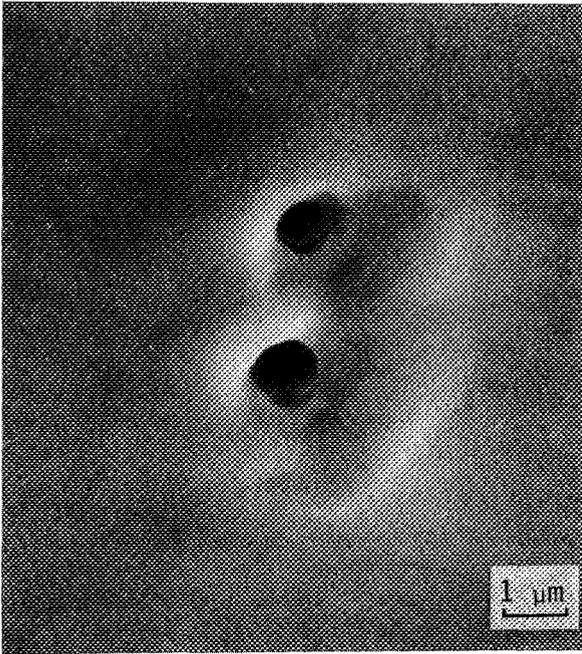


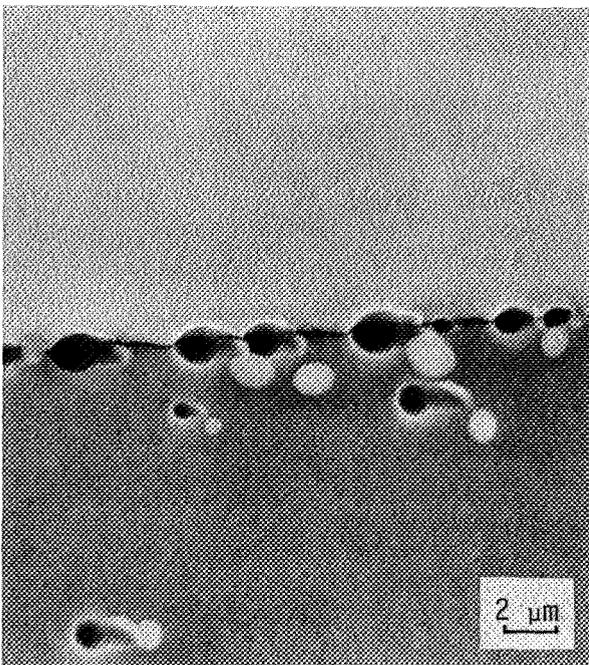
Fig. 88. Divers aspects de précipités intergranulaires dans des alliages de



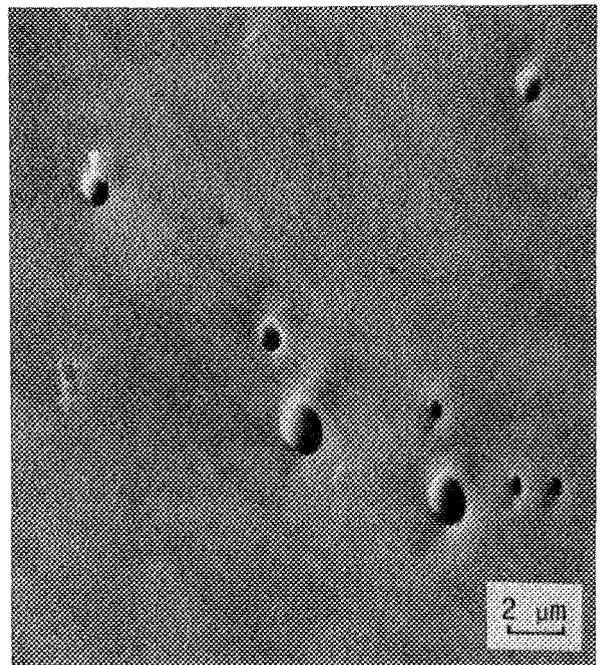
d - Précipités dans un alliage à  $120 \cdot 10^{-4}$  % de soufre traité pendant 23 j.



e - Précipités dans un alliage à  $150 \cdot 10^{-4}$  % de soufre traité pendant 20 j.



f - Précipités déchaussés d'un noeud triple et d'un joint, dans un alliage à  $140 \cdot 10^{-4}$  % de soufre traité pendant 30 j.



g - Précipités dans un alliage à  $130 \cdot 10^{-4}$  % de soufre traité pendant 43 j.

nickel INCO à plus de  $80 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, traités à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempés.

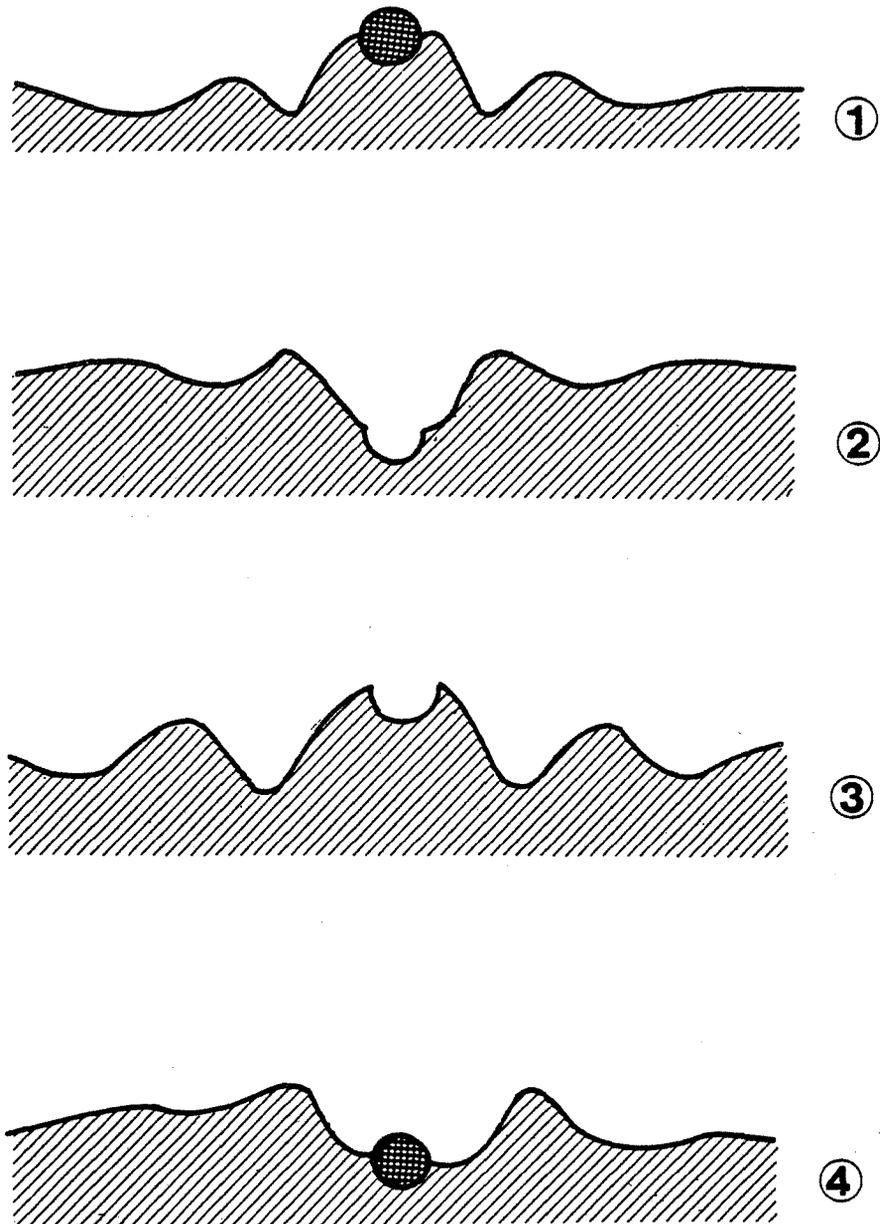


Fig. 89. Configurations possibles d'une surface de décohésion intergranulaire au voisinage d'un précipité.

- 1 - Précipité au sommet d'une bosse
- 2 - Empreinte de précipité extrait d'une excavation
- 3 - Empreinte de précipité arraché au sommet d'une bosse
- 4 - Précipité présent au fond d'une excavation.

que les alliages de nickel pur (cf § 3. 322). L'observation des surfaces de cassure au M.E.B. révèle qu'entre 80 et  $260 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, les alliages de nickel INCO, et eux seulement, contiennent des précipités dans les joints de grains.

#### 4. 11 MISE EN EVIDENCE DES PRECIPITES

Les différents aspects des précipités intergranulaires dans les alliages de nickel INCO apparaissent sur la figure 88.

Après des maintiens d'une vingtaine de jours, le joint contient de tout petits précipités autour desquels sa surface est perturbée. Leur taille est inférieure au micron. De nombreuses observations nous ont permis d'imaginer le profil de la surface du joint au niveau des précipités. Quatre configurations sont possibles, que schématise la figure 89 :

- 1- précipité au sommet d'une bosse (Fig. 88a et d)
- 2- empreinte de précipité extrait d'une excavation
- 3- empreinte de précipité arraché au sommet d'une bosse (Fig. 88b, c face 1 et 88e)
- 4- précipité présent au fond d'une excavation (Fig. 88c face 2)

La perturbation de la surface au voisinage des précipités peut avoir lieu lors de la décohésion du joint.

Après des maintiens prolongés, au delà de 20 j, la taille des précipités dépasse le micron, et la surface qui les entoure est exempte de perturbations. La figure 88f montre des précipités déchaussés le long d'un noeud triple et dans un joint de grains. Ils sont plus durs que la matrice qu'ils ont éraflée en se déchaussant. La figure 88g montre des précipités qui sont restés dans le joint sans se déchausser lors de la fracture.

#### 4. 12 IDENTIFICATION DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DES PRECIPITES

Les éléments constitutifs des précipités sont difficiles à identifier à la microsonde, pour deux raisons : la surface de cassure n'est pas plane, et la

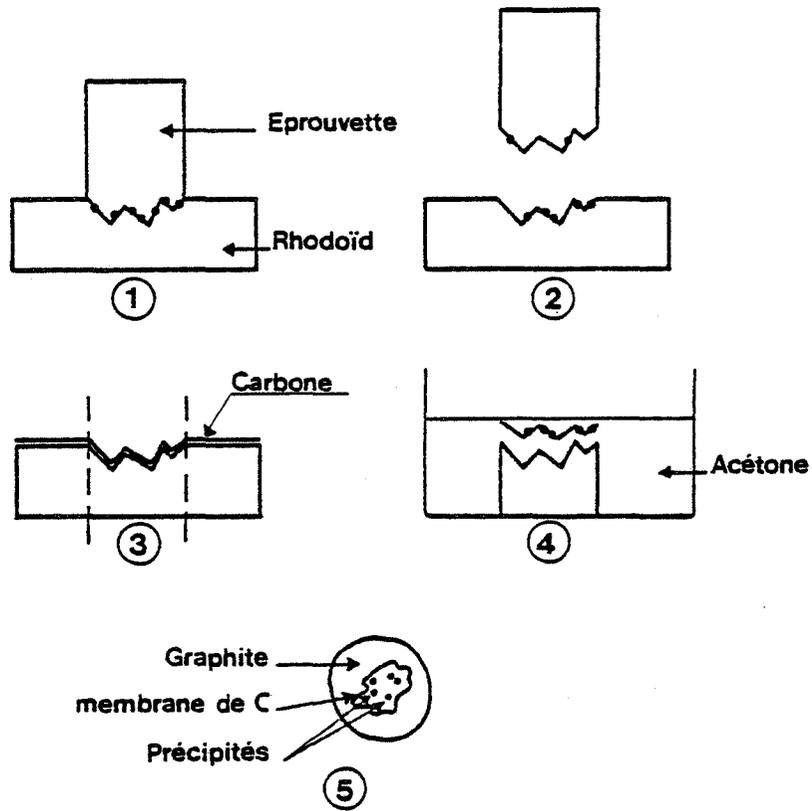


Fig. 90. Méthode d'extraction des précipités intergranulaires.

taille des précipités n'excède pas 3  $\mu\text{m}$ .

Nous avons donc été amenée à extraire les précipités de la surface de fracture à l'aide de rhodoïd. Le procédé est schématisé par la figure 90. Sur un morceau de rhodoïd immergé dans de l'acétone, qui l'amolit, on applique la surface de rupture de l'éprouvette, puis on évacue l'acétone. On fait sécher le tout pendant 48 h à l'air puis on décolle l'éprouvette du rhodoïd, dans lequel les précipités restent ancrés. Pour les récupérer, on dépose une couche mince de carbone sur le rhodoïd. On découpe ensuite l'empreinte de la fracture et l'on dissout le rhodoïd dans de l'acétone. La couche mince de carbone se décolle et on la recueille sur une fine lame de graphite. Ce support a été choisi car le carbone est conducteur et, n'étant pas détecté à la microsonde, il ne perturbe pas l'analyse comme le font les grilles habituelles en cuivre ou en nickel. Cette méthode d'extraction présente l'avantage de ne mettre les précipités en contact avec aucun autre réactif que l'acétone. En prenant soin de choisir de l'acétone électrolytique, on évite les risques de pollution ou de modification des précipités auxquels on s'expose en dissolvant la matrice métallique dans des mélanges d'acides.

Les précipités fixés sur la membrane de carbone peuvent être observés au M.E.B. et analysés à la microsonde. Nous avons balayé le spectre des éléments détectables et nous avons trouvé les éléments suivants : silicium, titane, aluminium, calcium et oxygène. La figure 91 montre pour un même précipité, l'image électronique secondaire et les images X des éléments précipités à l'exception du titane et du calcium. Le titane forme difficilement une image X mais donne un pic très net sur le spectre. La distinction entre le calcium et le nickel a été faite par comparaison des spectres d'un témoin en nickel et d'un précipité isolé sur réplique. La figure 92 montre les spectres obtenus à l'aide du même cristal analyseur. Les figures 93 et 94 représentent l'image électronique secondaire et l'image X obtenue avec la raie  $K_{\alpha_1}$  du calcium sur un précipité dans un alliage ne contenant pas de cuivre et sur un précipité dans un alliage contenant  $65.10^{-4}$  % de cuivre. Nous avons pris soin de vérifier que *le soufre et le cuivre n'entrent pas dans la composition des précipités.*

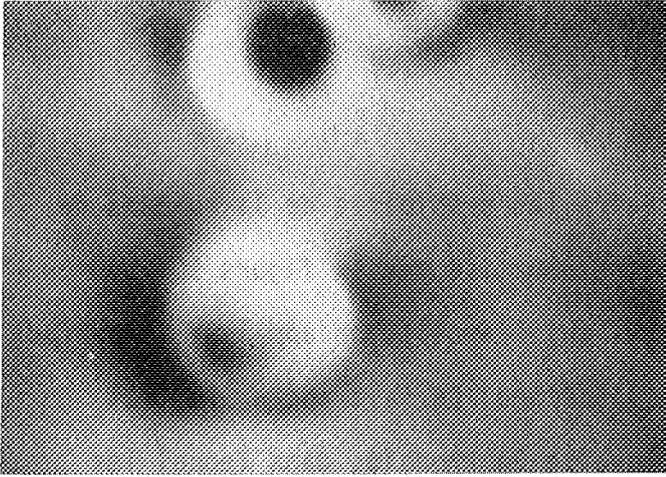
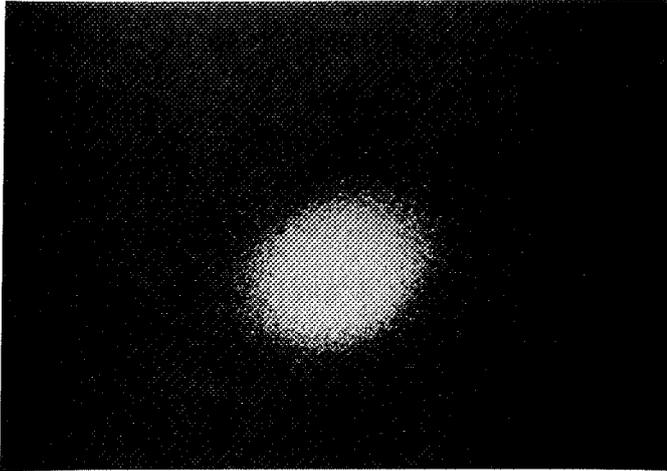
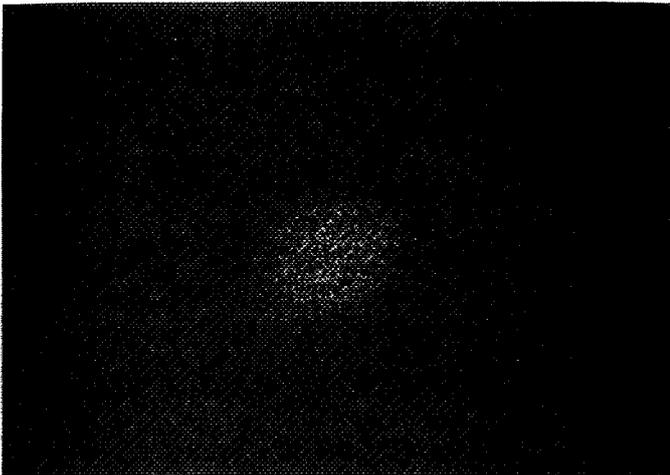


Fig. 91. Images d'un précipité intergranulaire dans un alliage de nickel INCO à  $150 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, maintenu 30 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

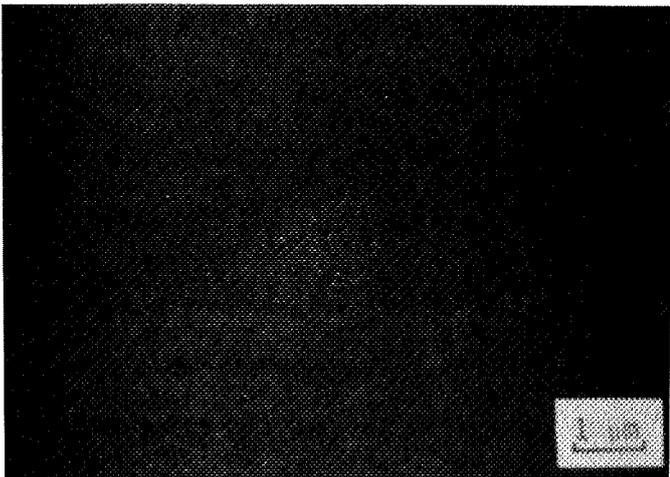
a - Image électronique secondaire.



b - Image X du silicium.



c - Image X de l'aluminium.



d - Image X de l'oxygène.

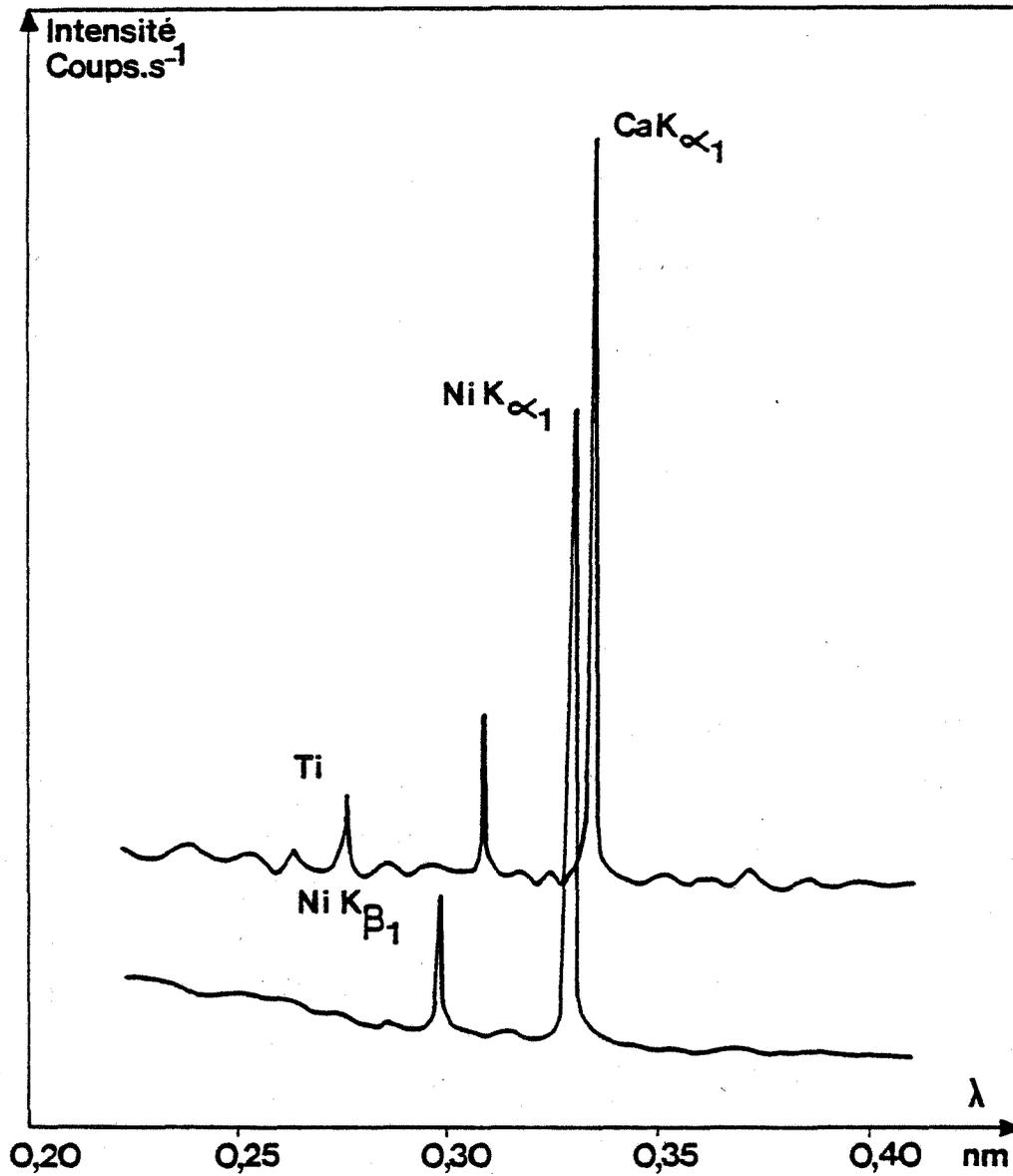


Fig. 92. Mise en évidence du calcium dans un précipité intergranulaire par comparaison des spectres d'émission X d'un témoin de nickel pur et d'un précipité isolé sur réplique de carbone.

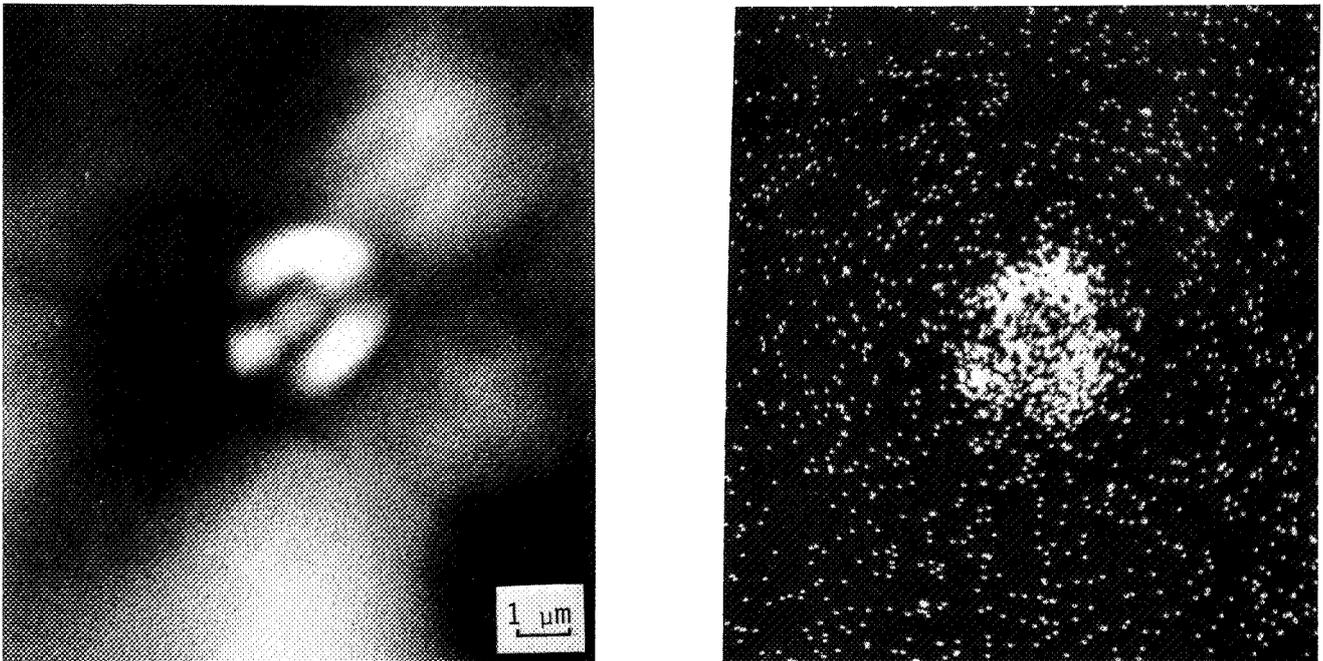


Fig. 93. Image électronique secondaire et image X du calcium d'un précipité intergranulaire, dans un alliage de nickel INCO à  $120 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

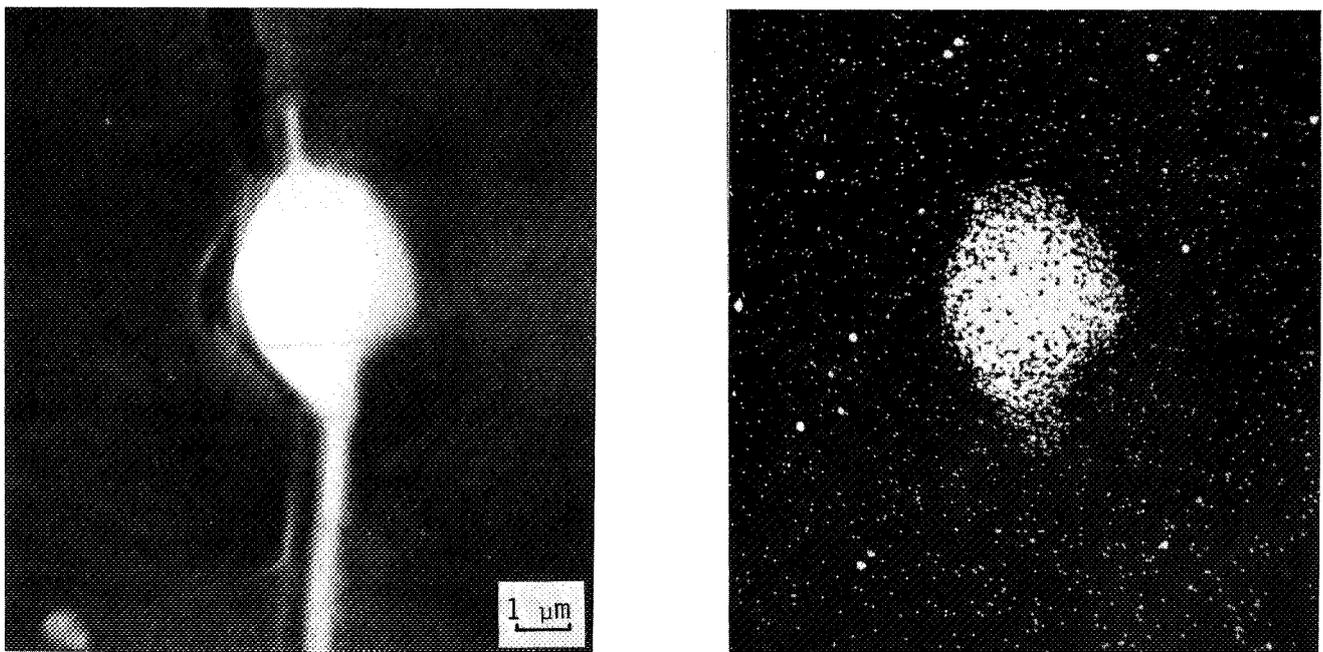


Fig. 94. Image électronique secondaire et image X du calcium d'un précipité intergranulaire, dans un alliage de nickel INCO à  $65 \cdot 10^{-4}$  % de cuivre et  $400 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

Les éléments ainsi décelés ont ensuite été mis directement en évidence sur de très nombreuses surfaces de rupture. Les précipités sont donc des aluminosilicates de titane et de calcium, dont la petite taille rend toute analyse quantitative impossible.

#### 4. 13 ORIGINE DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DES PRECIPITES

Le problème qui se pose alors est de savoir si les éléments constitutifs des précipités proviennent du métal lui-même ou d'une pollution en cours de manipulation. Pour le préciser, nous avons eu recours au dosage global des éléments en question dans le nickel INCO de départ, et dans les éprouvettes qui sont le siège d'une précipitation. La spectrophotométrie d'absorption atomique a été utilisée pour doser l'aluminium, le titane et le calcium. Le silicium est dosé par colorimétrie, l'oxygène par chromatographie en phase gazeuse, et le cuivre par activation neutronique. Les résultats concernant le titane, l'aluminium et le calcium correspondent à la limite de détection de l'appareil utilisé. Ils ne peuvent, pas plus que le silicium être dosés par activation neutronique, parce qu'ils interfèrent avec le nickel ou ont des périodes trop courtes.

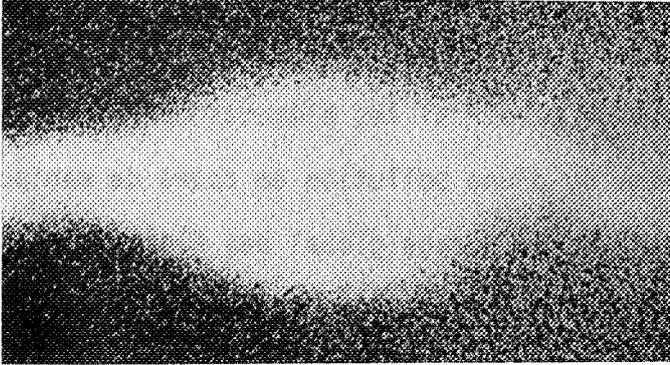
Les résultats d'analyse sont identiques pour le nickel INCO, et pour les échantillons ayant subi le traitement de sulfuration après lequel on constate la précipitation. Ceci prouve que le silicium, l'aluminium, le titane et le calcium ne proviennent pas d'une pollution en cours de manipulation, mais que ce sont des impuretés résiduelles du nickel de départ. Leurs concentrations massiques sont les suivantes :

Si	<	$40 \cdot 10^{-4}$	%
Al et $Al_2O_3$	$\leq$	$50 \cdot 10^{-4}$	%
Ti	$\ll$	$100 \cdot 10^{-4}$	%
Ca	$\leq$	$15 \cdot 10^{-4}$	%
O	<	$20 \cdot 10^{-4}$	%

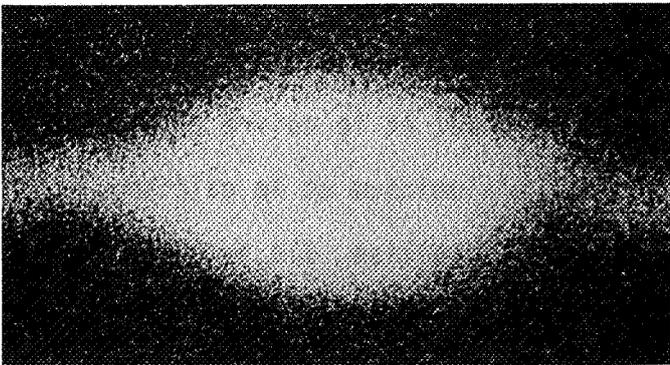


Fig. 95. Images d'un précipité intergranulaire dans un alliage de nickel INCO à  $65.10^{-4}$  % de cuivre et  $400.10^{-4}$  % de soufre, maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

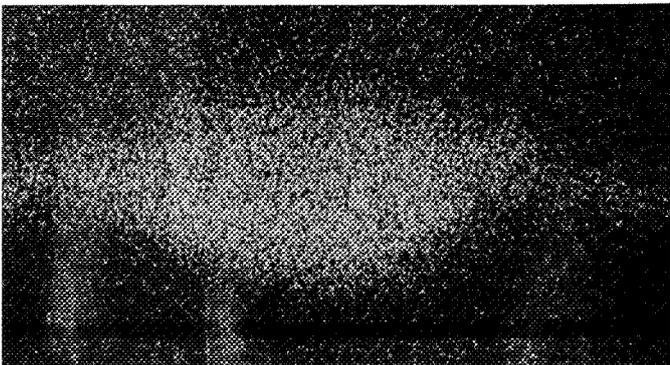
a - Image électronique secondaire.



b - Image X de l'aluminium.



c - Image X du silicium.



d - Image X de l'oxygène.



e - Image X du titane.

Les alliages contiennent en outre du carbone :

$$C \leq 140.10^{-4} \%$$

Ils contiennent enfin du cuivre, dont la concentration passe de  $10.10^{-4} \%$  avant sulfuration à  $30.10^{-4} \%$  après sulfuration : cet élément provient donc, au moins en partie d'une pollution dont l'origine n'a pas pu être précisée.

#### 4. 14 CIRCONSTANCES ET SITES D'APPARITION DES PRECIPITES

Les précipités existent-ils dans le nickel commercial ou apparaissent-ils lors du traitement thermique? Sont-ils exclusivement localisés aux joints de grains?

La petite taille des précipités rend difficile leur observation au microscope optique. Ne contenant par ailleurs que  $15.10^{-4} \%$  de soufre, le nickel commercial n'est pas fragile et ses joints de grains ne peuvent pas être observés au M.E.B. Cependant, les alliages dilués de nickel commercial et de soufre et les alliages de nickel commercial et de tellure qui sont fragiles, présentent des joints de grains exempts de précipités visibles au M.E.B.

D'autre part, la taille des précipités augmente avec la durée du maintien. Bien sûr, on trouve des précipités de tailles différentes dans un même joint, mais après un maintien de 20 j, les précipités ont une taille inférieure à  $1 \mu\text{m}$ , et sont à peine décelables. Après 30 et 40 j de maintien, il y a essentiellement de gros précipités dont la taille peut atteindre  $3 \mu\text{m}$ . Leur taille ne semble pas dépendre de la teneur en soufre dans l'intervalle - peu étendu, il est vrai - où les précipités s'observent.

Ces constatations permettent de dire que les précipités observés ne sont pas des inclusions présentes dans le nickel commercial, mais qu'ils apparaissent lors du traitement de sulfuration.

Nous avons vérifié le caractère essentiellement intergranulaire de cette précipitation par une méthode indirecte. Pour effectuer le dosage global des impuretés, il faut fragmenter les échantillons. Les alliages sont fragiles et se cassent

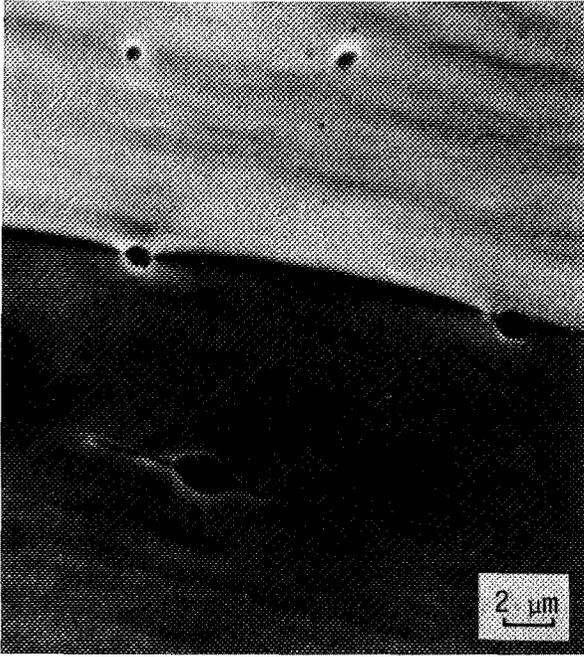


Fig. 96. Précipités intergranulaires dans un alliage de nickel INCO à  $65.10^{-4}$  % de cuivre et  $120.10^{-4}$  % de soufre, maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.



Fig. 97. Précipités intergranulaires dans un alliage de nickel INCO à  $65.10^{-4}$  % de cuivre et  $400.10^{-4}$  % de soufre, maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

aux joints de grains lorsqu'on les coupe à la cisaille. Si l'on décape les fragments obtenus dans un réactif constitué des volumes égaux d'acide nitrique ( $d = 1,413$ ) et d'eau oxygénée (à 36 %), on attaque alors essentiellement les zones intergranulaires. Le dosage du silicium a été effectué dans des fragments d'une même éprouvette après et sans décapage. Il donne moins de  $10 \cdot 10^{-4}$  % de silicium après décapage et jusqu'à  $40 \cdot 10^{-4}$  % sans décapage. La mise en évidence, toujours simultanée du silicium, du titane, du calcium, de l'aluminium et de l'oxygène nous autorise à extrapoler le résultat relatif au silicium aux autres éléments, et à conclure que les précipités sont localisés aux joints de grains.

En résumé, le traitement de sulfuration du nickel commercial conduit certaines impuretés résiduelles du métal à se concentrer dans les joints de grains, sous forme de précipités finement dispersés d'aluminosilicates de titane et de calcium. Ce traitement s'accompagne aussi d'une pollution en cuivre; quelle qu'en soit l'origine, il importe d'examiner le rôle éventuel de ce dernier élément dans la précipitation.

#### 4. 15 INFLUENCE DU CUIVRE SUR LA PRECIPITATION

Pour examiner l'éventuelle influence du cuivre sur le comportement de certaines impuretés résiduelles du nickel commercial lors des traitements de sulfuration, nous avons élaboré un alliage de nickel INCO à  $65 \cdot 10^{-4}$  % de cuivre. Il n'est pas fragile. L'observation au M.E.B. de plaquettes polies ne permet pas de conclure à l'existence de précipités dans les joints ni dans les grains. Cet alliage a été sulfuré en ampoules scellées. Les nuances obtenues sont alors fragiles et l'on observe sur les surfaces de rupture, la présence de précipités intergranulaires, qui contiennent encore du silicium, du titane, du calcium, de l'aluminium et de l'oxygène (Fig. 94 et 95). Ces précipités revêtent toutefois un autre aspect que dans les nuances non additionnées de cuivre (Fig. 96 et 97). A teneur en soufre égale, ils ne sont pas plus nombreux, mais ils sont plus gros; leur épaisseur



n'exède pas 5  $\mu\text{m}$  dans la partie renflée. Ils sont enfin d'autant plus nombreux que la teneur en soufre est plus grande. La présence de cuivre tend à effacer le facettage et la striation intergranulaires, et des précipités sont visibles dans des alliages contenant jusqu'à  $400 \cdot 10^{-4}$  % de soufre. Le soufre et le cuivre agissent donc tous deux sur la précipitation intergranulaire d'aluminosilicates.

#### 4. 16 CONCLUSION

L'introduction de soufre dans du nickel INCO amène, à partir d'une proportion de  $80 \cdot 10^{-4}$  %, certaines impuretés résiduelles du métal à se concentrer dans les joints de grains, dans lesquels elles forment des précipités finement dispersés d'aluminosilicates de titane et de calcium. Le traitement de sulfuration s'accompagne d'une pollution en cuivre, qui est susceptible d'influer sur la forme et la taille des précipités. Ce phénomène de précipitation peut expliquer plusieurs des observations qui ont été faites précédemment.

Si l'on admet d'abord que les précipités d'oxydes accroissent la fragilité des joints de grains, on comprend que la teneur en soufre de  $80 \cdot 10^{-4}$  soit le seuil à partir duquel les alliages de nickel commercial présentent une plus grande fragilité intergranulaire que les alliages de nickel pur.

Si l'on admet ensuite que la cinétique de précipitation des aluminosilicates est plus lente que celle de la diffusion du soufre dans le nickel, on comprend que la mise en équilibre d'alliages de nickel impur exige un temps plus long que celui qui avait été calculé.

Les influences respectives du soufre et du cuivre sur la formation de précipités dans la composition desquels ils n'entrent ni l'un, ni l'autre, prouve enfin l'existence d'interactions entre ces deux éléments et les impuretés résiduelles du métal. Elles rendent nécessaires l'utilisation de matériaux de très haute pureté dans des études fondamentales de diffusion, de ségrégation ou de précipitation intergranulaires.

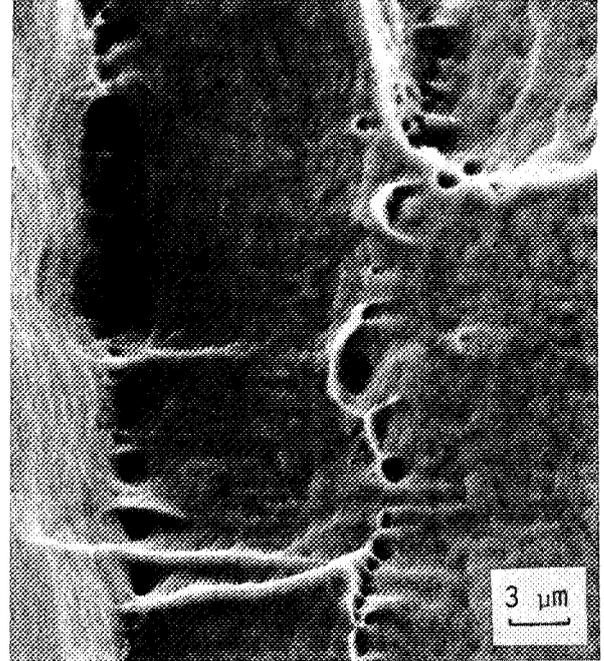
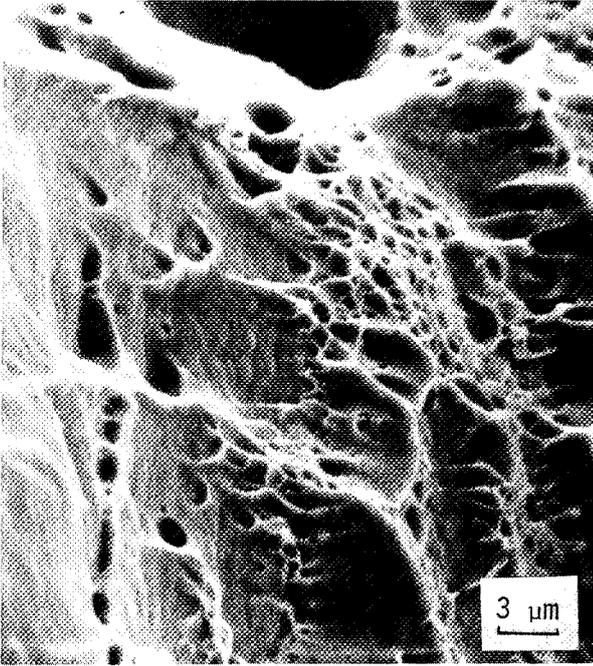


Fig. 98. Surfaces de rupture intergranulaires d'éprouvettes de traction de nickel pur -ductile- maintenu 48 h à 1200°C puis trempé.

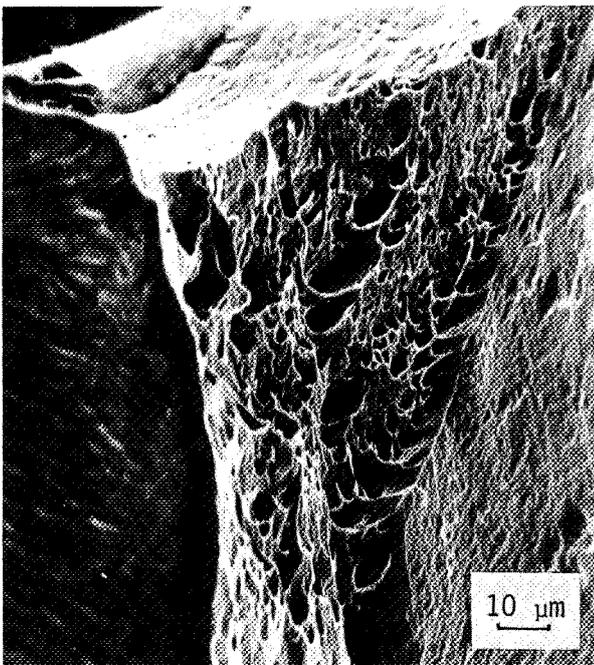


Fig. 99. Surface de rupture transgranulaire d'une éprouvette de traction d'un alliage de nickel pur à  $40 \cdot 10^{-4}$  % de soufre -ductile- maintenu 15 j à 1200°C puis trempé.

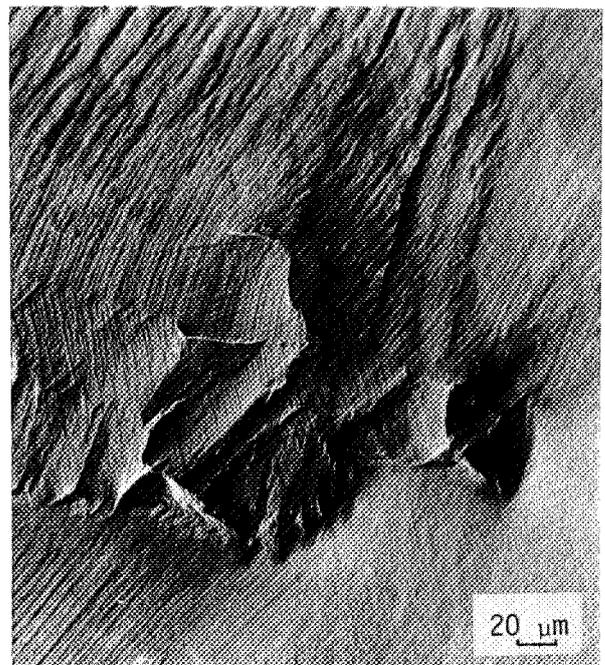


Fig. 100. Surface de rupture intergranulaire d'un alliage de nickel pur à  $40 \cdot 10^{-4}$  % de soufre -ductile- maintenu 15 j à 1200°C puis trempé.

#### 4. 2. CORROBORATION DE QUELQUES OBSERVATIONS, PAR LES FACIES DE RUPTURE

##### 4. 21 RUPTURES DUCTILES TRANSGRANULAIRES

Les éprouvettes de traction d'alliages à faibles teneurs en soufre (après des maintiens courts ou longs), présentent une striction importante mais non mesurable. Leur surface de fracture, comme celle d'éprouvettes de résilience, présente un faciès à cupules (Fig. 101 et 103 à 105). Il est généralement admis que les cupules sont amorcées par des précipités ou des inclusions (80). Comme nous partons de nickel plus ou moins pur et que nous le sulfurons, nous ne pouvons exclure à priori que les cupules contiennent des précipités ou inclusions. Nous avons donc recherché à l'aide de la microsonde des particules au fond des cupules. Nous n'avons rien détecté. La sensibilité de la méthode d'analyse ne nous permet cependant pas d'affirmer qu'il n'y a pas de particule lorsque nous ne détectons rien.

Aussi, nous a-t-il semblé plus simple d'effectuer des essais de traction sur du nickel très pur, non dopé en soufre. On sait que ce métal est particulièrement ductile. Les éprouvettes de nickel pur ont subi un traitement de recristallisation de 48 h à 1200°C en ampoules scellées sous  $10^4$  Pa d'argon. L'examen des surfaces de fracture révèle une striction importante et un faciès à cupules (Fig. 98 et 99). Observables sur des surfaces de rupture du nickel pur, les cupules ne sont donc pas toujours dues à une précipitation. D'autres auteurs (80) ont remarqué des cupules sur les surfaces de rupture de métaux purs.

##### 4. 22 RUPTURES DUCTILES INTERGRANULAIRES

Les alliages à teneur en soufre inférieure à  $80 \cdot 10^{-4}$  %, après des maintiens longs, peuvent présenter une ductilité importante. La rupture intergranulaire peut se produire mais la surface des joints est très perturbée. Les figures 100, 102 et 105 montrent que les grains de part et d'autre des joints sont déformés, quelques fois, il n'en résulte que l'apparition de lignes de glissement (Fig. 102). Ces faciès s'observent aussi bien sur les éprouvettes de résilience que sur les éprouvettes de traction.

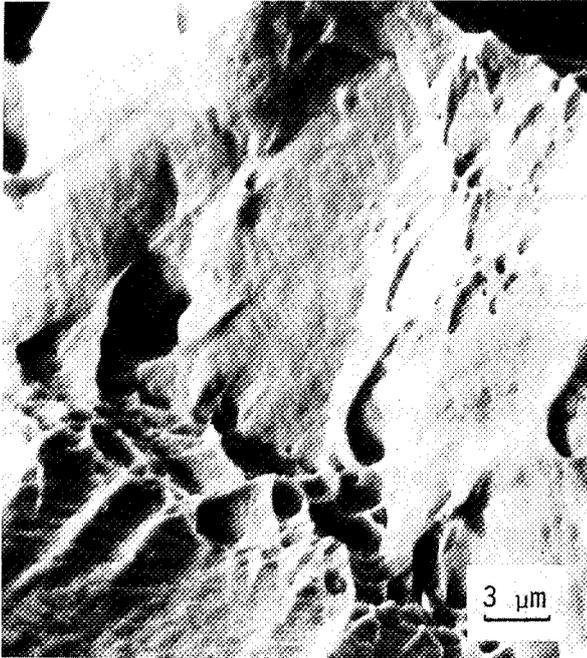


Fig. 101. Surface de rupture transgranulaire d'une éprouvette de résilience d'un alliage de nickel INCO à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre -ductile- maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

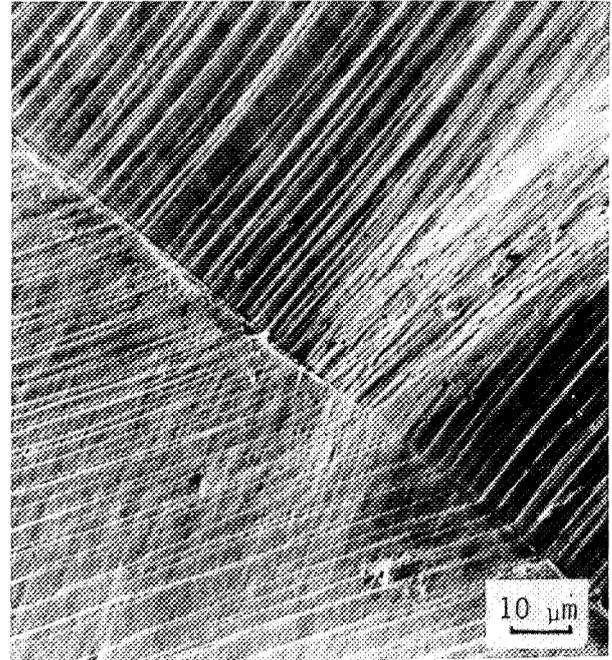
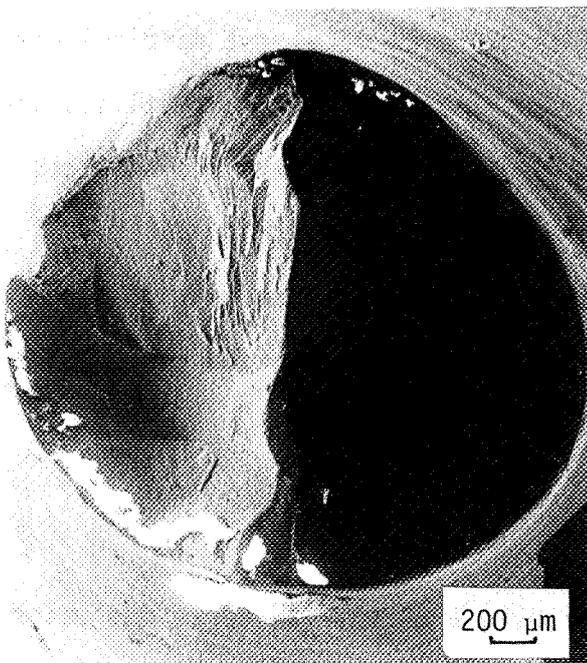
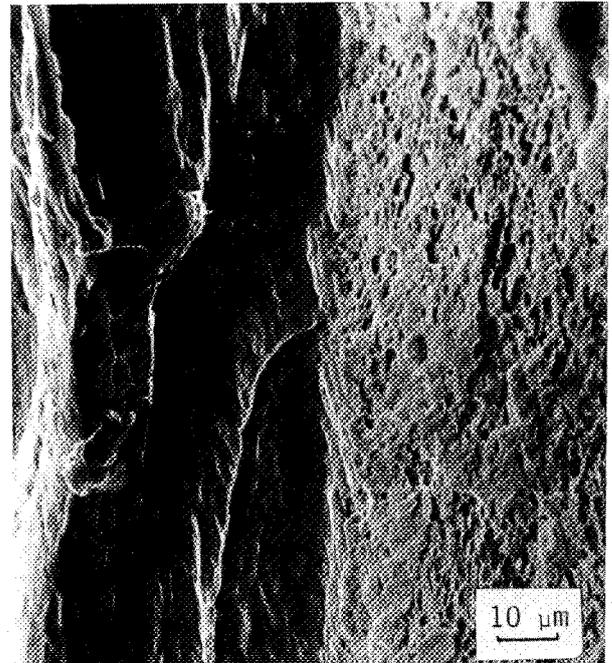


Fig. 102. Lignes de glissement dans des joints de grains d'un alliage de nickel INCO à  $60 \cdot 10^{-4}$  % de soufre -ductile- maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.



a - Aspect général



b - Cupules

Fig. 103. Surface de rupture d'une éprouvette de traction d'un alliage de nickel INCO à  $60 \cdot 10^{-4}$  % de soufre -ductile- maintenu 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

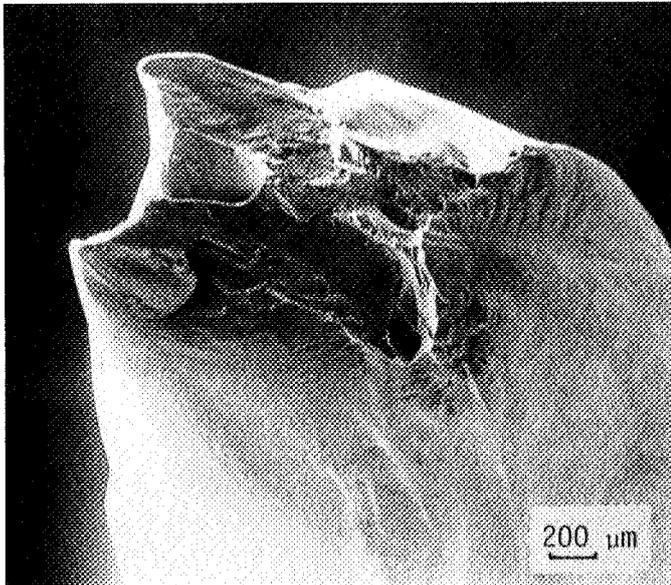
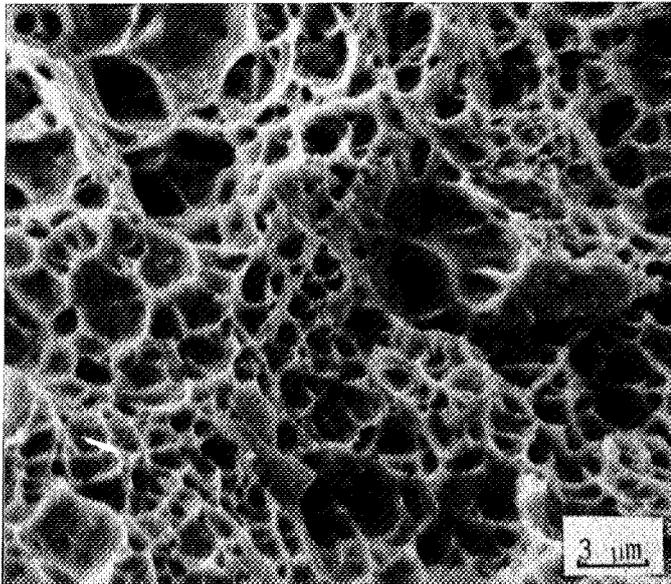


Fig. 104. Surface de rupture par traction d'un alliage de nickel pur à  $120 \cdot 10^{-4}$  % de cuivre et  $30 \cdot 10^{-4}$  % de soufre -ductile- maintenu 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

a - Aspect général.



b - Cupules.

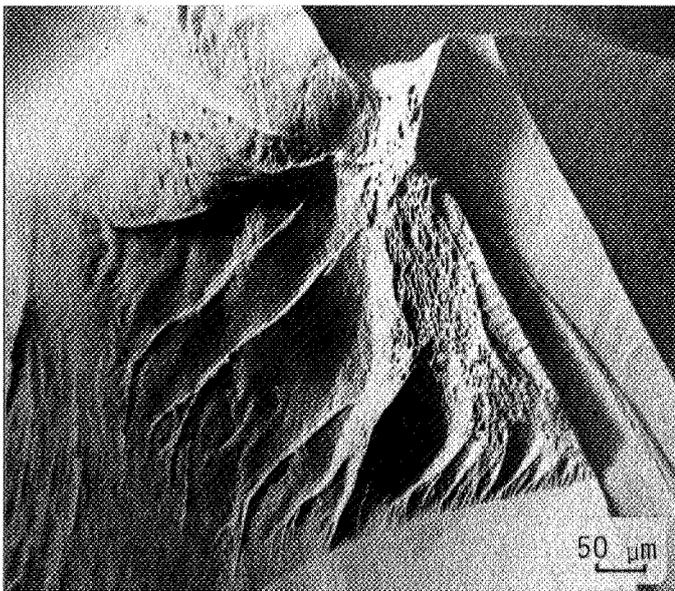


Fig. 105. Surface de rupture par choc d'un alliage de nickel pur à  $120 \cdot 10^{-4}$  % de cuivre et  $70 \cdot 10^{-4}$  % de soufre -ductile- maintenu 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

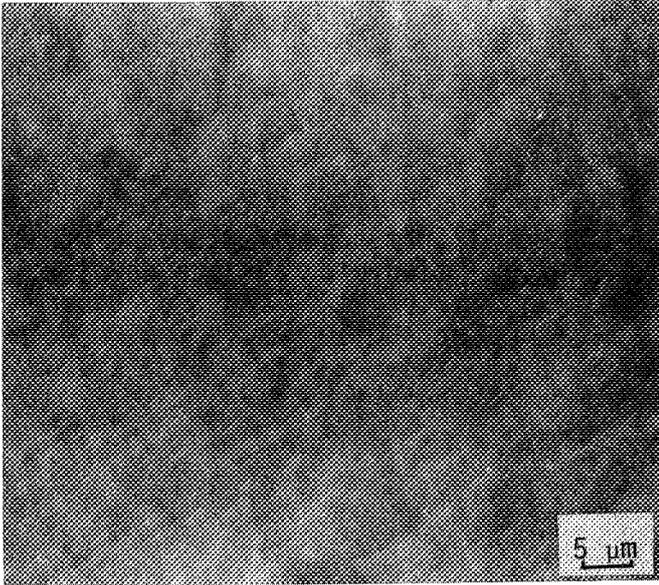


Fig. 106. Joint de grains d'un alliage de nickel pur à  $100.10^{-4}$  % de soufre, maintenu 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé, donc fragilisé par une ségrégation intergranulaire d'équilibre du soufre.

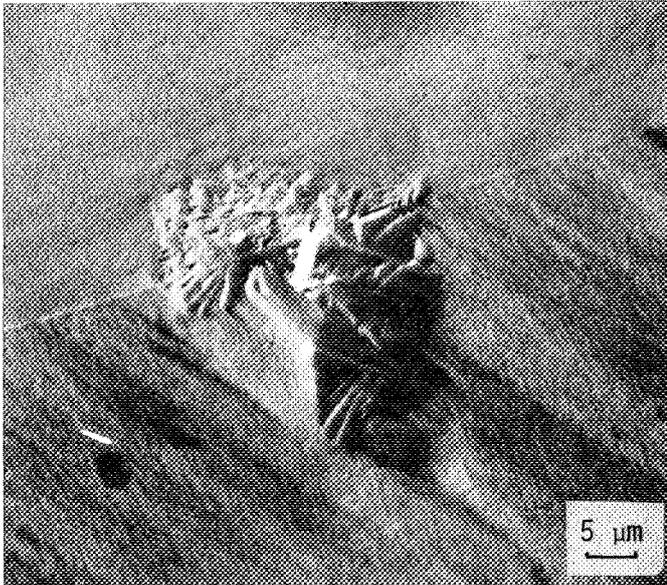


Fig. 107. Sulfure intergranulaire d'aspect particulier, dans un alliage de nickel INCO à  $110.10^{-4}$  % de soufre, maintenu 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$ , trempé puis revenu 86 h à  $600^{\circ}\text{C}$ .

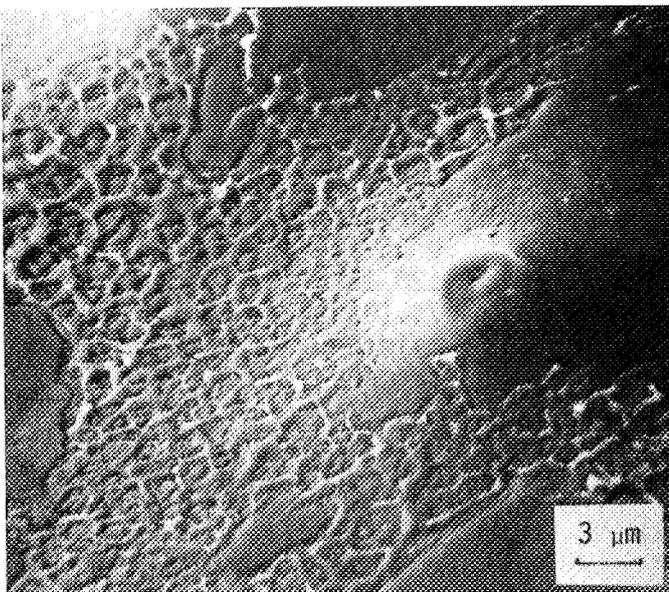


Fig. 108. Formation d'hexagones par un film intergranulaire de soufre, dans un alliage de nickel INCO à  $150.10^{-4}$  % de soufre, homogénéisé puis revenu 8 h à  $650^{\circ}\text{C}$ .

4. 23 ASPECT DES JOINTS DE GRAINS EN PRESENCE D'UNE  
SEGREGATION D'EQUILIBRE DU SOUFRE

Les propriétés mécaniques des alliages de nickel pur à moins de  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre sont constantes après un maintien de 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  : on peut en déduire que l'équilibre thermodynamique est atteint. Le nickel pur n'étant pas fragile, c'est à la ségrégation d'équilibre du soufre dans les joints de grains que nous avons donc imputé la fragilité de ces alliages. La définition de la ségrégation d'équilibre implique qu'aucune précipitation intergranulaire n'ait lieu. L'observation au M.E.B. des surfaces de fracture d'alliages de nickel pur contenant moins de  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre et maintenues 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$ , montre que les joints de grains sont effectivement très propres (Fig. 106). Ils sont exempts de toutes irrégularités telles que trou ou protubérance. Les joints ne contiennent que quelques lignes de glissement dues à la déformation plastique avant la rupture.

4. 24 FACETTAGE ET STRIATION DES JOINTS DE GRAINS DES ALLIAGES DE  
NICKEL CONTENANT ENTRE 150 ET  $450 \cdot 10^{-4}$  % DE SOUFRE

Quelle que soit leur pureté, les alliages de nickel élaborés en ampoules scellées, contenant entre 150 et  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, se rompent, après maintien de 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempe, par décohésion suivant des joints de grains qui sont encore striés et facettés (Fig. 57). Il a été montré au chapitre 2 que le facettage et la striation accompagnent un transport de matière vers ou à partir des joints de grains

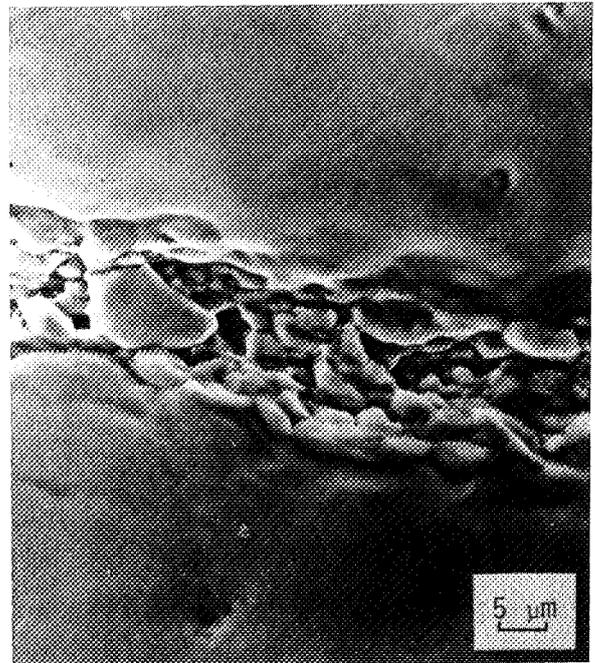
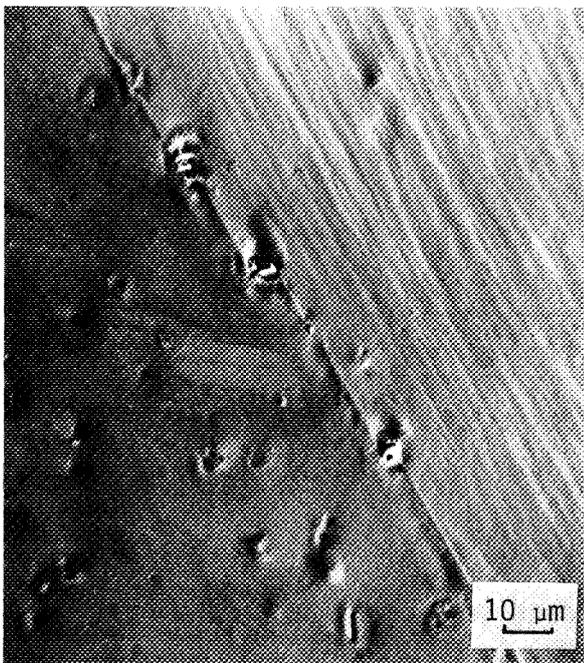


Fig. 109. a - Joint de grains ancré par des stigmates intergranulaires, dans un alliage de nickel pur à  $150 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé. b - Joint de grains tapisé

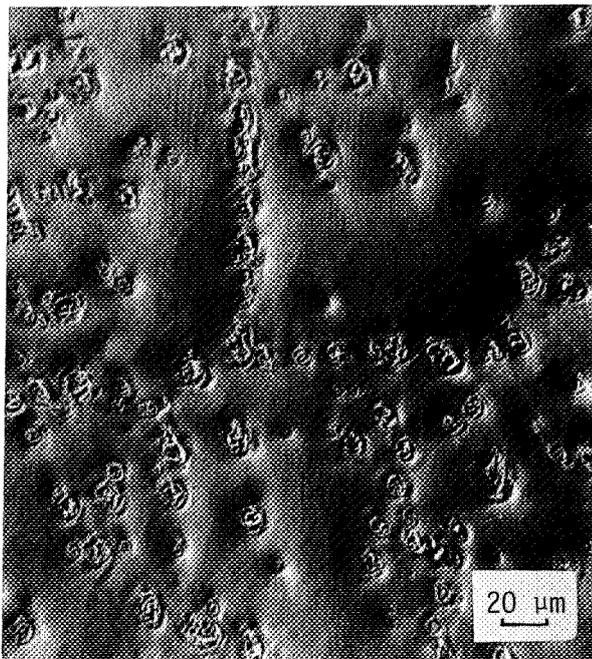


Fig. 110. Stigmates intergranulaires disposés en cellules, dans un alliage de nickel pur à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

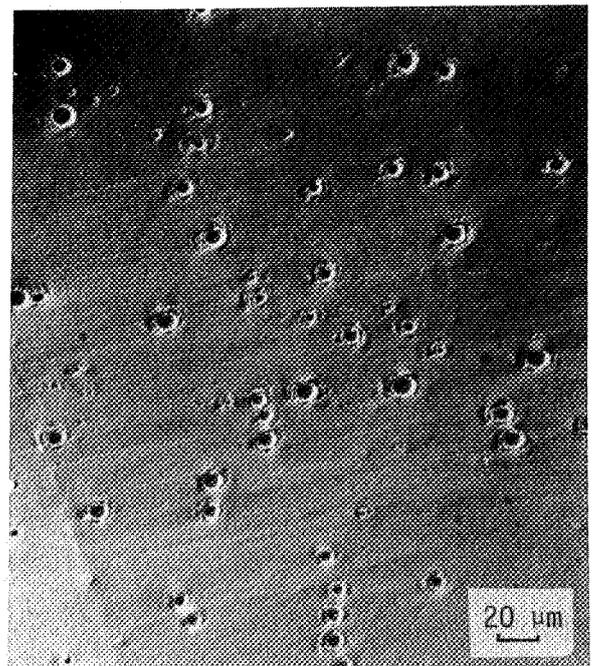


Fig. 111. Trous associés aux stigmates intergranulaires dans un alliage de nickel pur à  $120 \cdot 10^{-4}$  % de cuivre et  $175 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, maintenu 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempé.

4. 3. QUESTIONS SOULEVEES PAR L'EXAMEN DES FACIES DE RUPTURE  
ET LAISSEES EN SUSPENS

4. 31 ASPECTS PARTICULIERS DES SULFURES INTERGRANULAIRES

Un premier aspect particulier des sulfures intergranulaires a été observé dans un alliage de nickel INCO à  $110.10^{-4}$  % de soufre qui, après homogénéisation à  $1200^{\circ}\text{C}$ , a été maintenu 86 h à  $600^{\circ}\text{C}$  puis trempé. Le soufre a été détecté sur les surfaces de ruptures bien qu'aucune particule de seconde phase ne soit visible. Les zones riches en soufre ont l'aspect d'amas de facettes enchevêtrées, disséminées sur une surface lisse (Fig. 107).

Un autre aspect particulier des sulfures intergranulaires a été observé dans un alliage de nickel INCO à  $150.10^{-4}$  % de soufre qui, après homogénéisation à  $1200^{\circ}\text{C}$ , a été maintenu 8 h à  $650^{\circ}\text{C}$  puis trempé. La figure 108 montre un film de sulfure dont la croissance a entraîné l'apparition de figures en hexagones. Or le sulfure de nickel  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  possède une structure hexagonale. Il est donc permis de penser que la croissance du film intergranulaire de sulfure s'est faite en épitaxie sur le nickel. Ce cas spectaculaire est rare puisqu'il suppose une orientation particulière de la surface du joint.

4. 32 STIGMATES INTERGRANULAIRES

L'aspect d'empreintes des irrégularités qui apparaissent sur les figures 109 à 111 leur a valu le nom de stigmates intergranulaires, que nous leur avons donné faute de mieux. Il s'agit de perturbations locales de la surface du joint, sur lesquelles nous n'avons jamais pu détecter un quelconque élément. Nous nous bornerons à énumérer les constatations relatives à ce phénomène.

Les stigmates intergranulaires apparaissent sur les surfaces de rupture des alliages Ni-S, qu'ils soient élaborés au four HF puis homogénéisés en ampoules

scellées, ou qu'ils soient élaborés par déplacement d'équilibre :

- les stigmates intergranulaires ne sont pas caractéristiques du mode de sulfuration
- les stigmates intergranulaires peuvent être caractéristiques du mode d'homogénéisation

Les stigmates intergranulaires se rencontrent quelle que soit la pureté du nickel qui a servi à élaborer l'alliage et sont même d'autant plus gros que le métal est plus pur. Leur taille est comprise entre 2 et 20  $\mu\text{m}$ .

- les stigmates intergranulaires ne sont pas dus à la présence de cuivre ou de quelque autre oligo-élément.

Les reliefs complémentaires se retrouvent sur les deux faces de la fracture. On peut penser qu'ils se forment lors de la rupture. On les trouve aussi bien sur les éprouvettes de résilience que sur les éprouvettes de traction.

- les stigmates intergranulaires ne sont pas liés au mode de déformation

La figure 109a montre que les stigmates intergranulaires peuvent ancrer des joints et la figure 109b révèle que certains joints sont entièrement tapissés de stigmates:

- à supposer qu'ils se forment lors de la rupture, les stigmates intergranulaires sont amorcés par des singularités préexistantes.

L'ancrage et le recouvrement des joints par les stigmates s'observent pareillement dans les alliages de nickel INCO à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, et dans des alliages de nickel pur à  $150 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, traités tous deux 20 j à  $1200^\circ\text{C}$  puis trempés. On note que ces alliages ont des propriétés mécaniques identiques.

Cependant, lorsque parmi deux éprouvettes qui ont subi le même traitement dans la même ampoule, l'une présente des joints à stigmates et l'autre non, c'est tantôt l'une qui est la plus fragile, tantôt l'autre. Bien que ces faciès soient observés pour des valeurs de R comprises entre 90 et  $300 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ , on ne peut pas les relier de façon biunivoque à la valeur de R. Les mêmes valeurs de R peuvent correspondre à des faciès totalement différents.

Dans les alliages de nickel INCO, les stigmates intergranulaires apparaissent dans un domaine de teneur en soufre bien défini, compris entre  $80$  et  $110 \cdot 10^{-4} \%$  après des maintiens supérieurs à  $6$  j arrêtés par trempe. Ils sont plus petits que dans les autres alliages Ni-S : leur taille est d'environ  $2 \mu\text{m}$ .

Dans les alliages de nickel pur à  $120 \cdot 10^{-4} \%$  de cuivre, ils apparaissent après tous les traitements arrêtés par trempe sauf aux très faibles teneurs en soufre. Aux fortes teneurs, par contre, on voit très bien ce phénomène, contrairement au cas des alliages de nickel INCO, car le facettage est beaucoup moins important. Il arrive que ces stigmates soient associés à de gros trous (Fig. 111). Ces derniers peuvent provenir de bulles gazeuses mais plus certainement d'un effet Kirkendal.

Bien que ces trous n'apparaissent pas dans les alliages de nickel pur, les stigmates intergranulaires apparaissent pour des teneurs en soufre supérieures à  $80 \cdot 10^{-4} \%$  après des maintiens supérieurs à  $6$  j. Comme dans le cas des alliages Ni-Cu-S, ils existent à des teneurs aussi fortes que  $240 \cdot 10^{-4} \%$  où la striation est extrêmement fine, sans aucun facettage. Ils n'existent pas lors des ségrégations d'équilibre du soufre dans les joints de grains du nickel pur.

Les domaines de concentrations dans lesquels apparaissent les stigmates intergranulaires sont donc :

- pour les alliages de nickel commercial et de nickel pur, ceux où ils sont les moins fragiles des trois alliages
- pour les alliages de nickel à  $120 \cdot 10^{-4} \%$  de cuivre, ceux où ils sont les plus fragiles des trois alliages.

De toutes ces constatations, on peut déduire que :

- les stigmates intergranulaires ne sont pas liés à la fragilité des alliages.

Dans une surface de fracture, seuls certains joints présentent des stigmates :

- la présence et la densité des stigmates intergranulaires sont liées à la nature du joint de grains.

Les maintiens au dessous de  $1200^\circ\text{C}$  qui rendent les joints lisses avec ou sans précipitation de sulfures, font disparaître les stigmates intergranulaires.

De plus, lorsque les joints de grains sont facettés par refroidissement lent ou maintien à des températures inférieures à 1200°C, qu'on détecte ou non la présence de sulfures, on n'observe jamais de stigmates.

→ les stigmates intergranulaires ne sont pas dus à la précipitation de sulfures.

Ces constatations ne nous ont pas permis d'élucider la nature et l'origine des stigmates, qui demeurent donc des questions en suspens.

#### 4. 4. CONCLUSION

L'observation fractographique complète utilement la détermination des propriétés mécaniques à basse température d'alliages de nickel à moins de  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, car elle apporte notamment des informations sur l'état structural des joints de grains

D'abord, l'aspect des surfaces de rupture intergranulaires permet de comprendre pourquoi les alliages de nickel INCO deviennent plus fragiles que ceux de nickel pur, à partir d'une teneur en soufre voisine de  $80 \cdot 10^{-4}$  %. C'est que l'introduction du soufre amène certaines impuretés résiduelles du nickel INCO à se concentrer dans les joints de grains et à y former des précipités finement dispersés d'aluminosilicates de titane et de calcium. Sous réserve d'une vérification - par spectrométrie d'électrons AUGER - que la teneur des joints de grains en soufre ne dépend pas de cette précipitation parasite, on peut affirmer que cette dernière accroît directement la fragilité intergranulaire du métal. Elle ralentit, par ailleurs, sa mise à l'équilibre thermodynamique.

Ensuite, l'aspect des surfaces de rupture corrobore certains résultats d'essais mécaniques, sans apporter toutefois d'éléments absolument nouveaux.

Lorsque le métal est ductile, et qu'il se rompt transgranulairement, la

surface de rupture présente des cupules : elles ne sont pas systématiquement amorcées par des précipités ou des inclusions, puisqu'elles s'observent également dans du nickel de haute pureté.

Lorsque le métal est ductile et qu'il se rompt intergranulairement, la surface des joints est perturbée par la déformation qui a précédé la rupture.

Lorsque le métal est fragilisé par une ségrégation intergranulaire d'équilibre du soufre, les joints de grains sont lisses et ne sont marqués que par quelques lignes de glissement.

Au contraire, lorsque le métal est fragilisé par une ségrégation intergranulaire hors d'équilibre, et voisine de la saturation, les joints de grains sont striés et facettés.

Enfin, l'aspect des surfaces de rupture intergranulaires soulève des problèmes insolites que nous avons laissés en suspens : le principal d'entre eux est celui de la nature et de l'origine d'empreintes qui perturbent localement la surface des joints, et que nous avons appelés stigmates intergranulaires.



## CHAPITRE 5

### ANALYSE DES JOINTS DE GRAINS D'ALLIAGES DILUES Ni-S PAR SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER

#### 5. 1. RAPPELS SUR LE PROCESSUS AUGER ET SUR SON UTILISATION

##### 5. 11 LE PROCESSUS AUGER

Quand un solide est excité par un bombardement électronique d'énergie suffisante pour ioniser ses atomes superficiels, il émet des électrons secondaires dont la distribution énergétique est caractéristique de la surface (81). Cette distribution contient différentes sortes de pics : vers les hautes énergies, les pics AUGER se distinguent facilement des autres pics car leur énergie ne dépend pas de celle des électrons primaires.

Les transitions AUGER résultent d'un processus de relaxation que déclenche un électron primaire lorsqu'il éjecte un électron des couches profondes de l'atome. Si un trou a été créé dans la couche K par un électron primaire, un électron de la couche L peut venir combler le trou en libérant de l'énergie. Cette énergie est communiquée à un autre électron des couches L ou M de l'atome, et l'électron alors

émis est un électron AUGER. Les transitions AUGER sont caractéristiques des niveaux électroniques profonds K, L, M de l'atome. *L'émission d'électrons AUGER offre donc une méthode d'analyse chimique élémentaire.*

#### 5. 12 UTILISATION PRATIQUE

Soit  $N(E)$  le nombre d'électrons d'énergie  $E$ ; la distribution des électrons AUGER émis est donnée par  $N(E) = f(E)$ . Dans la courbe représentative de la fonction  $N(E) = f(E)$ , l'aire comprise sous un pic est proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant. La sensibilité des appareils imposait jusqu'à présent d'utiliser la courbe dérivée représentant la fonction  $E \cdot dN(E) / dE = g(E)$ , ce qui soulève des problèmes d'interprétation. Il est généralement admis que la hauteur du pic AUGER dans le spectre dérivé est proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant. L'interprétation quantitative des spectres a fait l'objet de nombreuses études et théories (82 à 88). Actuellement la spectrométrie d'électrons AUGER ne permet que d'obtenir des résultats semi-quantitatifs.

L'énergie des électrons AUGER varie de quelques dizaines à quelques centaines d'électrons-volts : le libre parcours moyen de tels électrons dans un solide ne dépasse pas quelques nanomètres. Les électrons AUGER capables de sortir d'un solide proviennent donc de ses couches superficielles. La spectrométrie AUGER est une méthode d'analyse des surfaces. Une conséquence importante est qu'il faut la pratiquer sous ultravide pour éviter l'adsorption des gaz résiduels sur la surface analysée.

En résumé, *la spectrométrie AUGER est une méthode semi-quantitative d'analyse des surfaces.* Elle s'applique à l'étude chimique des surfaces et en particulier à celle des surfaces de ruptures intergranulaires obtenues dans le spectromètre.

### 5. 13 APPLICATION A L'ETUDE DE LA CHIMIE DES JOINTS DE GRAINS

Les informations qu'on peut attendre de l'étude des joints de grains par spectrométrie d'électrons AUGER sont :

- la concentration des oligo-éléments aux joints après rupture
- un aperçu du profil de concentration des oligo-éléments à partir des joints

La validité des résultats est liée d'abord à la propreté de la surface analysée, c'est à dire au vide, et surtout à la valeur du courant d'échantillon qui dépend du courant d'émission du canon à électrons. En effet, sous l'impact du faisceau primaire, le courant d'échantillon est trop important, il se produit des phénomènes d'électromigration et d'échauffement de l'échantillon. Ils entraînent une pollution de la surface en carbone, en oxygène et en impuretés telles que le soufre ou le phosphore.... qui proviennent soit des gaz résiduels de l'atmosphère soit de l'échantillon lui-même à la surface duquel ils ségrègent sous l'action de l'élévation de température. Cette pollution peut masquer l'oligo-élément à doser et en tout cas perturbe la mesure.

La validité des résultats dépend également de l'orientation de la surface analysée, aussi bien par rapport au faisceau d'électrons incidents que par rapport à l'analyseur. Les surfaces de rupture à gros grains présentent des joints orientés de façons très différentes, et le faisceau primaire parallèle à l'axe de l'éprouvette a peu de chances d'être perpendiculaire à la surface du joint analysé : il s'en suit une atténuation du signal AUGER (89), qui diffère pour les divers grains du même échantillon.

Lorsque la surface intergranulaire subit une abrasion ionique comme on en pratique pour connaître le profil de concentration d'un élément, l'effet du bombardement dépend également de l'orientation de la surface par rapport au faisceau d'ions. Le bombardement ionique provoque de plus des modifications de la composition

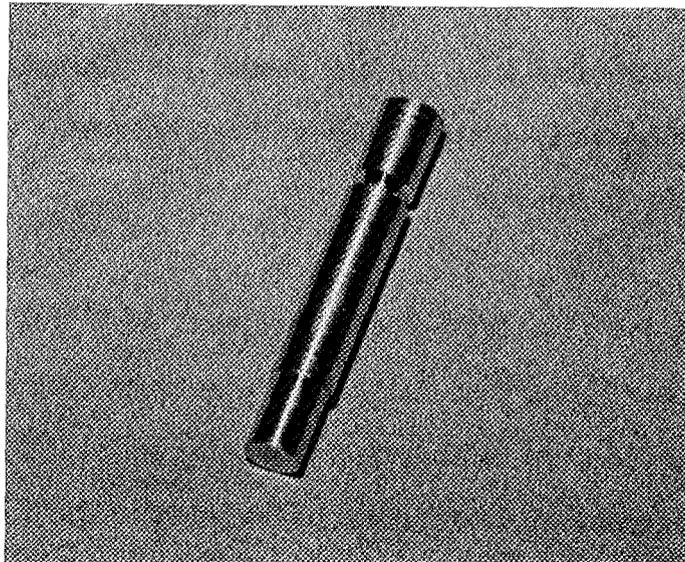
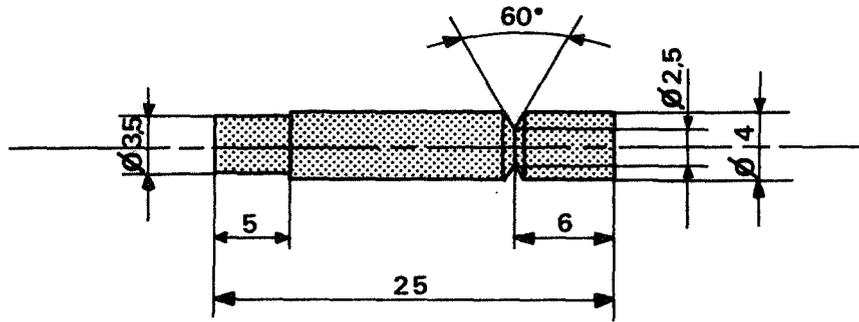


Fig. 112. Epruvette AUGER.

superficielle : d'abord, le rendement de pulvérisation n'est pas le même pour tout élément, et le bombardement entraîne une pulvérisation sélective; de plus, pour un même élément, le rendement de pulvérisation dépend du support sur lequel il se trouve; ensuite le bombardement ionique modifie la répartition des espèces à la surface par ségrégation induite, par diffusion etc (90 à 98); enfin, le bombardement peut implanter des ions, espèces étrangères à l'échantillon.

Déjà délicate, l'interprétation des spectres AUGER dérivés est encore compliquée par des phénomènes liés à la nature des échantillons dans les études de joints de grains, et à la pulvérisation dans les études de profils de concentration. En conséquence, nous ne pensons pas pouvoir donner de résultats quantitatifs entachés d'une incertitude absolue inférieure à  $\pm 15$  %.

## 5. 2. CONDUITE DES EXPERIENCES

### 5. 21 LE SPECTROMETRE

L'appareil est constitué d'une enceinte d'ultravide qui comporte essentiellement :

- un canon à électrons
- un analyseur à miroirs cylindriques
- un dispositif de fracture par choc pouvant être refroidi à l'azote liquide
- un canon de bombardement ionique
- un système de mesure du vide, des entrées de gaz, un porte échantillon, des traversées de courant.

### 5. 22 TRACE DES SPECTRES AUGER

La forme des éprouvettes utilisées est représentée sur la figure 112. Nos échantillons d'alliages Ni-S contiennent de gros grains, dont les faces ont une aire de quelques millimètres carrés. Ils sont fixés sur un barillet porte-échantil-

ELEMENTS	ENERGIES EN eV
nickel	61
aluminium	68
silicium	92
nickel	102
soufre	152
carbone	271
calcium	291
	387
titane	418
oxygène	503
nickel	848

Fig. 113 - Energies des différents pics Auger dans le spectre dérivé.

ELECTRONS

Energie primaire  $E_p = 2000 \text{ eV}$

Courant d'émission  $I_e = 10 \cdot 10^{-6} \text{ A}$

Courant échantillon  $I_t = 10^{-8} \text{ A}$

IONS

Incidence des ions = 15 degrés

Tension d'accélération  $V = 1800 \text{ V}$

Intensité  $I = 10^{-3} \text{ A}$

PRESSIONS

Pression sans bombardement  $P = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$  ( $2 \cdot 10^{-9} \text{ torr}$ )

Pression d'argon  $P_{Ar} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ torr}$ )

Pression maximale en cours de bombardement  $P' = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ torr}$ )

Fig. 114 - Conditions expérimentales de détermination des spectres Auger.

lons à huit places.

L'ensemble est étuvé pendant 40 h à une température que la nature des échantillons limite à 150°C. La pression d'ultravide atteinte dans l'enceinte est alors inférieure à  $4.10^{-7}$  Pa ( $3.10^{-9}$  torr). Les canons à électrons et à ions sont également dégazés pendant plusieurs heures avant chaque série d'expériences.

L'échantillon est ensuite placé entre les mordaches du fractureur. Celui-ci est refroidi par un courant d'azote liquide pendant 20 min : sa température est alors de - 160°C. L'échantillon est cassé à l'aide d'un marteau fonctionnant dans un plan horizontal, et la surface de fracture est amenée en face du faisceau d'électrons.

La plage d'énergie balayée est comprise entre 49 et 950 eV dans le cas des alliages Ni-S. La position des pics des éléments qui nous intéressent est donnée sur la figure 113. Le spectre AUGER est enregistré sur papier. C'est à partir d'une concentration de 1 % que les éléments présents donnent un pic AUGER caractéristique. L'énergie primaire des électrons est de 2000 eV, le diamètre du faisceau primaire sur l'échantillon est de 30  $\mu\text{m}$ . Le courant d'émission ne dépasse pas  $10.10^{-6}$  A, et le courant d'échantillon est d'environ  $10^{-8}$  A : le nombre des électrons qui frappent la surface représente une densité de courant de  $10^{-3}$  A.cm<sup>-2</sup> c'est à dire une charge superficielle de 1 C.cm<sup>-2</sup> en 1000 s (99). Ces conditions garantissent que l'analyse ne porte pas sur des éléments de pollution (cf § 5. 13).

Pour effectuer le bombardement ionique, on introduit une pression d'argon de  $2,5.10^{-3}$  Pa ( $2.10^{-5}$  torr). L'atmosphère est maintenue propre durant la pulvérisation grâce à une sublimation de titane. La pression ne dépasse jamais  $3.10^{-3}$  Pa ( $2,5.10^{-5}$  torr). La tension d'accélération des ions est de 1800 V. Les spectres dérivés sont enregistrés en continu durant le bombardement ionique.

Toutes les conditions expérimentales sont résumées dans la figure 114.

EPROUVETTES	$\frac{h_s}{hN_i}$ min	$\frac{h_s}{hN_i}$ max	$\frac{h_s}{hN_i}$ moy	$C_S$ min % at	$C_S$ max % at	$C_S$ moy % at	$C_j/C_v$	TEMPS NECESSAIRE A L'ABRASION DU S	RESULTATS DES CHAPITRES PRECEDENTS
Ni pur - $100.10^{-4}$ % S ( $183.10^{-4}$ % at), 35 j à 1200°C + trempe	0,36	0,43	0,40	6,9	8,4	$7,7 \pm 0,8$	400	- de 15 min	ségrégation d'équilibre
Ni pur - $100.10^{-4}$ % S ( $183.10^{-4}$ % at), 35 j à 1200°C + trempe + 5 min à 900°C + trempe	0,38	0,54	0,46	7,5	10,5	$9 \pm 1,5$	500	- de 15 min	Ségrégation hors d'équilibre faible
Ni pur - $100.10^{-4}$ % S ( $183.10^{-4}$ % at), 35 j à 1200°C + trempe + 2 h à 600°C + trempe	0,72	0,83	0,78	14	16	$15 \pm 1$	800	25 min	Ségrégation hors d'équilibre importante
Ni pur - $100.10^{-4}$ % S ( $183.10^{-4}$ % at), 35 j à 1200°C + trempe + 15 h à 600°C + trempe	0,63	1,21	0,92	12,2	23,3	Peu de signification $17,5 \pm 5,5$	650 1250	25 min	Précipitation de sulfure + ségrégation H.E.
Ni pur - $70.10^{-4}$ % S ( $128.10^{-4}$ % at), 15 j à 1200°C + trempe	0,25	0,43	0,34	4,7	8,3	$6,5 \pm 2$	500	- de 15 min	ségrégation
Ni INCO - $70.10^{-4}$ % S ( $128.10^{-4}$ % at), 35 j à 1200°C + trempe	0,14	0,42	0,28	2,7	8,1	$5,4 \pm 2,7$	400	- de 15 min	ségrégation
Ni INCO - $100.10^{-4}$ % S ( $183.10^{-4}$ % at), 35 j à 1200°C + trempe	0,37	0,405	0,38	7,1	7,8	$7,4 \pm 0,4$	400		ségrégation + précipitation parasite
Ni INCO - $200.10^{-4}$ % S ( $366.10^{-4}$ % at), 20 j à 1200°C + trempe	0,45	0,75	0,60	8,7	14,5	11,5	300	25 min	ségrégation + précipitation parasite

Fig. 115 - Résultats de l'analyse Auger des joints de grains d'alliages dilués Ni-S

5. 3.

RESULTATS

(Fig 115)

### 5. 31 RESULTATS EXPERIMENTAUX BRUTS

Les conditions dans lesquelles nous avons opéré permettent d'éviter toute pollution par le carbone et l'oxygène, et de ne détecter sur les joints de grains que le soufre et le nickel (Fig. 118 et 119). On observe quelquefois un petit pic de l'argon. Le carbone ne ségrège donc pas aux joints de grains des alliages de nickel INCO qui en contiennent  $140 \cdot 10^{-4} \%$ . Les hauteurs de pics du soufre et du nickel sont mesurées sur les spectres dérivés : il faut ensuite les traduire en concentrations intergranulaires, à l'aide d'un modèle d'interprétation quantitative.

### 5. 32 INTERPRETATION QUANTITATIVE DES RESULTATS

#### 5. 321 Méthodes possibles

Nous sommes dans un cas simple puisque deux éléments seulement sont présents. Soient :

$X_S$  la fraction atomique du soufre dans les joints

$X_{Ni}$  la fraction atomique du nickel dans les joints

$h_S$  la hauteur du pic du soufre dans les joints

$h_{Ni}$  la hauteur du pic du nickel dans les joints

$h_S^o$  la hauteur du pic du soufre dans le soufre pur

$h_{Ni}^o$  la hauteur du pic du nickel dans le métal pur

D'après la théorie on a :

$$X_S = h_S / h_S^o$$

$$X_{Ni} = h_{Ni} / h_{Ni}^o$$

$$X_S + X_{Ni} = 1$$

Une première méthode d'interprétation est absolue :

$$X_S = 1 - X_{Ni}$$



$$X_S / X_{Ni} = (1 - X_{Ni}) / X_{Ni} = (1 / X_{Ni}) - 1$$

$$X_S / X_{Ni} = (h_{Ni}^{\circ} / h_{Ni}) - 1$$

La hauteur  $h_{Ni}$  est mesurée sur le spectre d'un joint de grains, la hauteur  $h_{Ni}^{\circ}$  est mesurée sur le spectre du nickel pur. Ce sont des mesures absolues.

*Une seconde méthode d'interprétation est relative :*

$$X_S = h_S / h_S^{\circ} \qquad X_{Ni} = h_{Ni} / h_{Ni}^{\circ}$$

$$X_S / X_{Ni} = (h_S / h_{Ni}) \cdot (h_{Ni}^{\circ} / h_S^{\circ})$$

$$h_{Ni}^{\circ} / h_S^{\circ} = \beta$$

La constante  $\beta$  peut être évaluée expérimentalement à l'aide des sulfures de nickel, si l'on suppose que les compositions superficielle et massique du sulfure sont identiques.

Les hauteurs  $h_S$  et  $h_{Ni}$  sont mesurées sur le même spectre. Le rapport  $h_S / h_{Ni}$ , dont la valeur importe seule, est une grandeur relative.

#### 5. 322 Pic du nickel choisi

Le soufre admet un seul pic à 152 eV, caractérisant les transitions  $L_{2,3} M_{2,3} M_{2,3}$ . Le nickel admet deux pics importants. L'un à 61 eV correspond aux transitions  $M_{2,3} V V$  soit  $M_{2,3} M_{4,5} M_{4,5}$ , l'autre à 848 eV correspond aux transitions  $L_3 V V$ .

En utilisant l'une quelconque des deux méthodes d'interprétation proposées (cf § 5.321), on obtient des résultats très différents selon que l'on considère le pic du nickel à 61 eV ou le pic à 848 eV. Il faut choisir celui qui fournit l'information la plus réaliste.

De nombreux auteurs préfèrent le pic à 61 eV, bien qu'il soit conseillé (82) d'utiliser le pic à 848 eV. Les pics de basse énergie sont plus représentatifs que les autres de la surface de l'échantillon, mais sont aussi plus sensibles aux effets magnétiques et électriques. Par contre, aux fortes énergies peuvent interve-

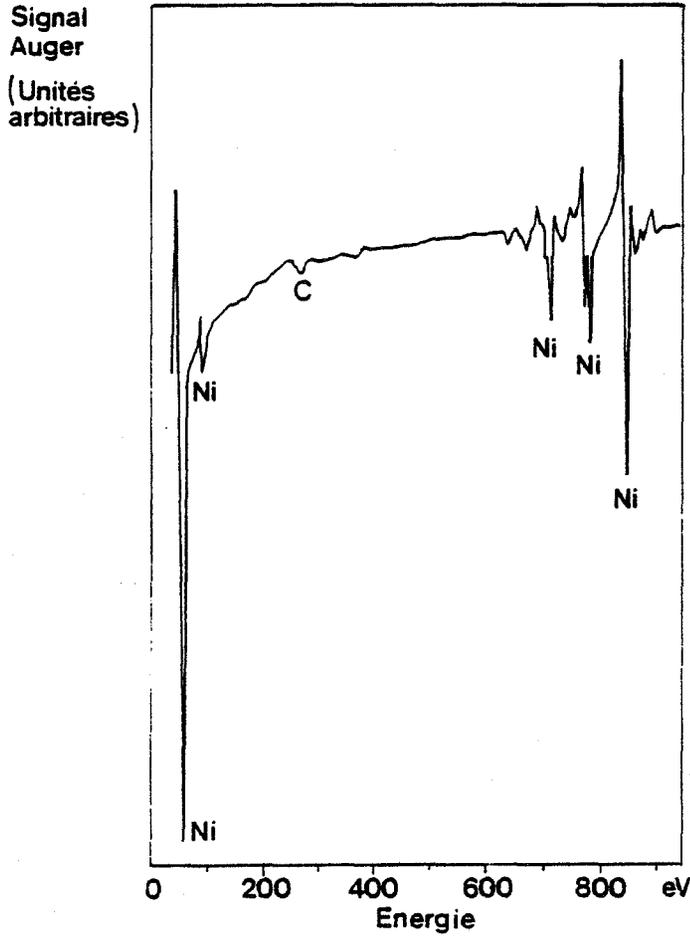


Fig. 116 a : Spectre AUGER dérivé d'une surface de nickel pur après bombardement ionique.

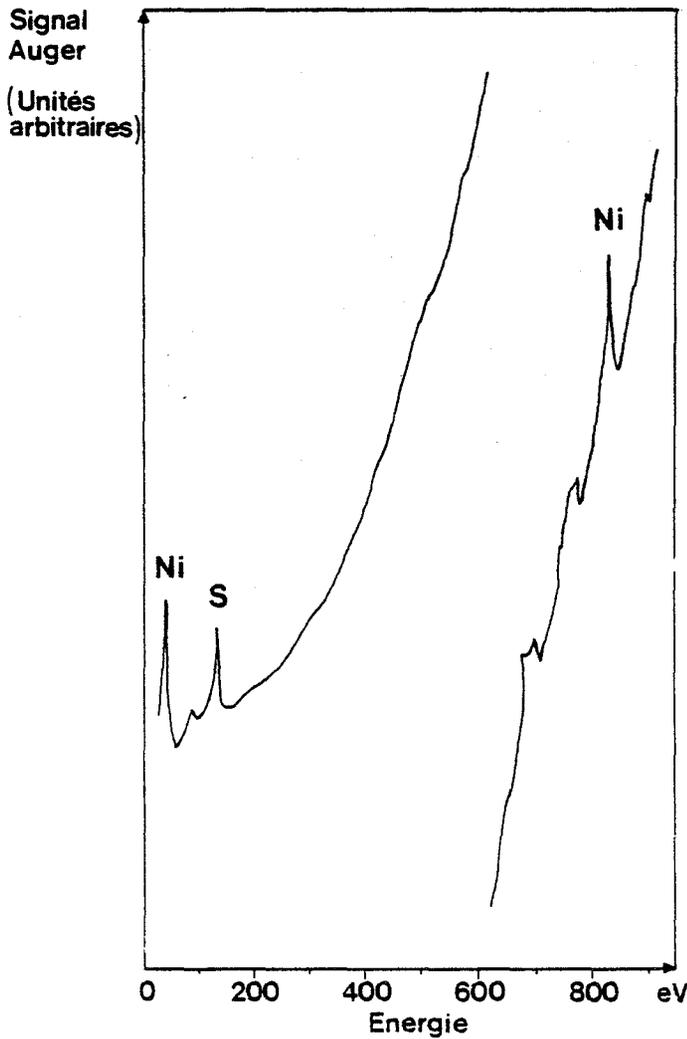


Fig. 116 b : Spectre AUGER direct d'un joint de grains dans un alliage de nickel pur à  $100 \cdot 10^{-4} \%$  de soufre ( $183 \cdot 10^{-4} \%$  atomique).

nir des excitations d'électrons AUGER lors de la rétrodiffusion des électrons primaires.

Lorsque l'énergie primaire s'élève, la hauteur du pic à 848 eV augmente par rapport à celle du pic à 61 eV qui varie très peu. Ceci est dû à l'émission AUGER au cours de la rétrodiffusion. De plus, le pic à 848 eV est plus sensible à la nature de la liaison chimique que le pic à 61 eV. Dans le cas du nickel pur, le rapport des hauteurs des pics à 61 eV et 848 eV est de l'ordre de 1,7. Dans  $Ni_3S_2$ , il est voisin de 0,8, et dans les joints de grains des alliages dilués Ni-S il est toujours supérieur à 1. Il diminue quand le pic du soufre s'agrandit; on constate que le pic à 61 eV est maximal quand la pollution de la surface est minimale.

Ces raisons nous ont conduite à utiliser le pic à 61 eV du nickel pour calculer la concentration intergranulaire du soufre dans ce métal, en travaillant à énergie primaire constamment égale à 2000 eV.

*Remarque*

Les largeurs des pics du nickel à 61 et 848 eV sont différentes. Si au lieu de considérer la hauteur du pic dérivé comme mesure de la concentration superficielle, on prend l'aire comprise sous le pic, les résultats obtenus avec chacun des deux pics du nickel sont équivalents (Fig. 116). Ceci impliquerait de mesurer à chaque fois la largeur des pics, ce qui n'est pas facile à faire avec les appareils dont nous disposons.

5. 323 Méthode d'interprétation adoptée

La première méthode d'interprétation (absolue) n'est pas acceptable en pratique car elle oblige à tenir compte du gain total de l'appareil. Sa mesure n'est pas possible et une mauvaise détermination du gain conduit à des résultats aberrants.

La seconde méthode d'interprétation semble plus apte à rendre compte de la valeur de la concentration du soufre aux joints de grains. Pour la tester, nous avons analysé les sulfures  $Ni_3S_2$  et  $NiS_{1,03}$ . Ces sulfures ont été préparés à l'aide

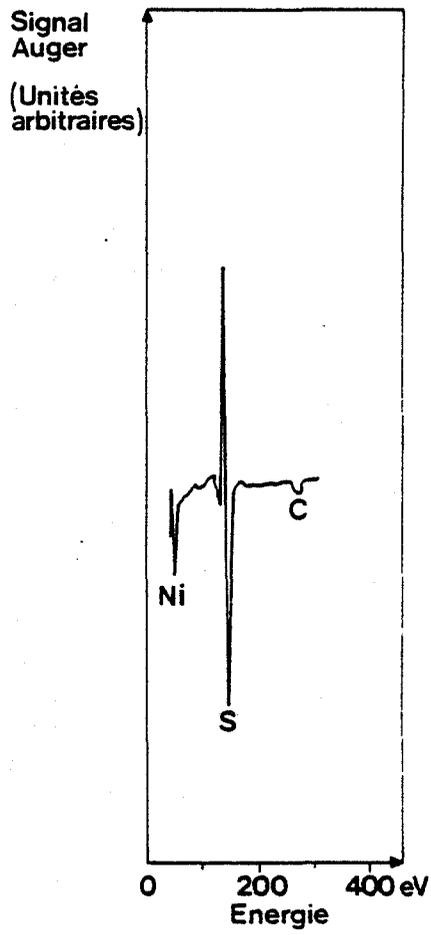
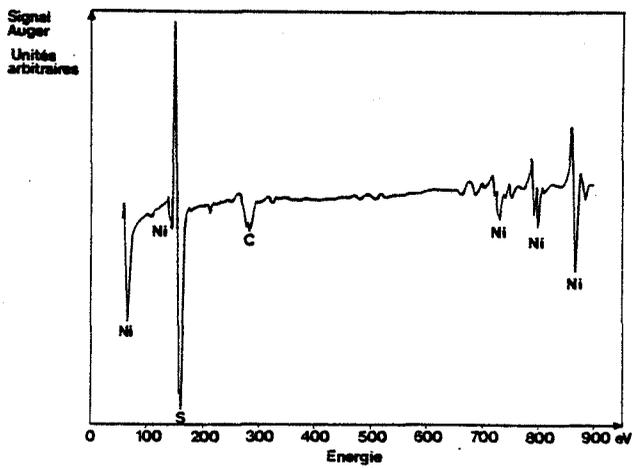


Fig. 117. Spectres AUGER dérivés des sulfures de nickel.

a - NiS (surface libre)



b - Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (surface de fracture)

d'éléments purs en ampoules scellées, puis identifiés par diffraction de Rayons X. La constante  $\beta$  a été déterminée pour chacun. En utilisant le pic à 61 eV du nickel on trouve :

$$\beta = 0,196 \quad \text{pour Ni}_3\text{S}_2 \quad (\text{Fig. 117a})$$

$$\beta = 0,191 \quad \text{pour NiS}_{1,03} \quad (\text{Fig. 117b})$$

Nous adopterons la valeur moyenne  $\beta = 0,193$  qui est tout à fait acceptable pour les deux sulfures.

#### 5. 324 Application aux résultats expérimentaux

Les concentrations intergranulaires du soufre que nous avons déterminées dans les différents alliages dilués de nickel sont donnés dans le tableau de la figure 115. La dispersion des mesures de hauteurs de pics entache les résultats d'une incertitude relative de  $\pm 5 \%$  dans les échantillons homogènes.

### 5. 4. DISCUSSION DES RESULTATS

#### 5. 41 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION INTERGRANULAIRE DU SOUFRE AVEC LES TRAITEMENTS THERMIQUES

Notre alliage de référence est un alliage monophasé de nickel pur à  $100 \cdot 10^{-4} \%$  de soufre ( $183 \cdot 10^{-4} \%$  atomique) maintenu 35 j à  $1200^\circ\text{C}$  puis trempé. La concentration du soufre dans les joints de grains est uniforme et se situe autour de  $7,7 \%$  atomiques. L'élimination du soufre par abrasion est rapide, puisqu'elle nécessite moins de 15 min de bombardement ionique. Ces résultats sont en accord avec ceux des chapitres 3 et 4 : le soufre se trouve alors sous forme de ségrégation d'équilibre dans les joints de grains du nickel. Le coefficient de ségrégation est voisin de 400 (Fig. 118a).

Certains échantillons de référence ont subi un maintien de 5 min à  $900^\circ\text{C}$  arrêté par une trempe. Ce traitement thermique en domaine monophasé porte la concentration intergranulaire du soufre à  $9 \%$  atomiques. L'élimination du soufre par

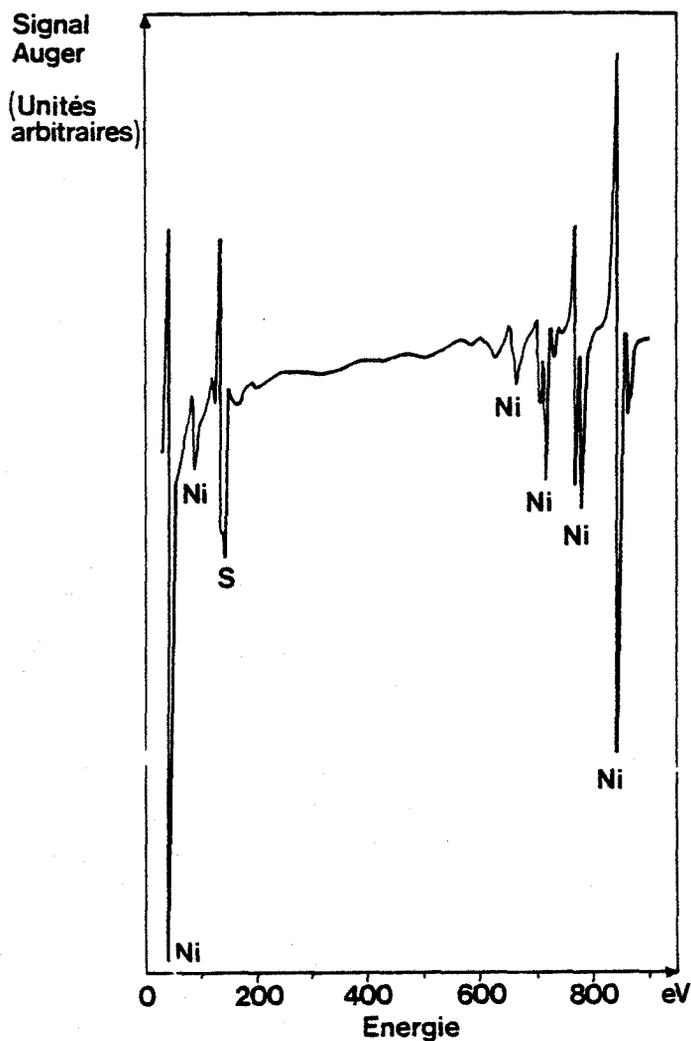
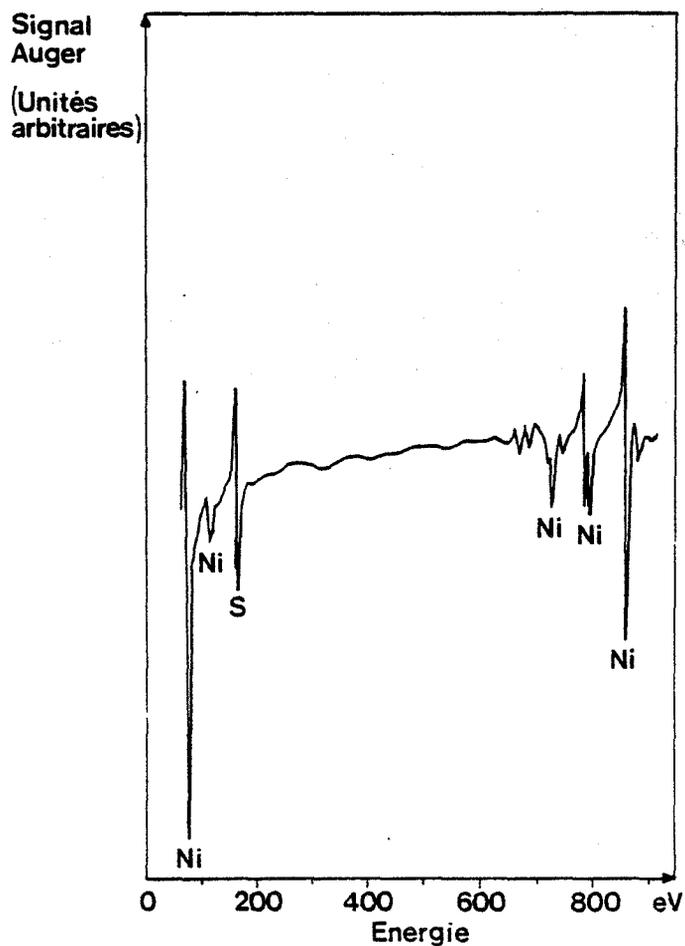


Fig. 118. Evolution avec les traitements thermiques des spectres AUGER des joints de grains d'un alliage de nickel pur à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre ( $183 \cdot 10^{-4}$  % atomique)

a - Après 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempe (état de référence)



b - + 5 min à  $900^{\circ}\text{C}$  puis trempe.

abrasion reste rapide. Ces résultats confirment ceux du chapitre 2. Le dernier traitement thermique pratiqué permet de dire que le soufre est en ségrégation hors d'équilibre dans les joints de grains. Le rapport des concentrations du soufre aux joints et en volume est de 500 (Fig. 118b).

D'autres échantillons de l'alliage de référence ont subi des maintiens à 600°C arrêtés par trempe. Le premier maintien a duré 2 h. D'après les observations exposées au chapitre 2, nous savons que les joints de grains sont striés mais ne contiennent pas de sulfures. A l'état d'équilibre à 600°C, l'alliage serait biphasé. L'analyse ne porte donc pas sur des joints à l'équilibre. La concentration intergranulaire du soufre est uniforme et voisine de 15 % atomiques. L'élimination totale du soufre par abrasion nécessite un bombardement presque trois fois plus long que dans les cas précédents. La largeur de ségrégation s'est donc accrue. Les joints de grains sont alors le siège d'une ségrégation hors d'équilibre et le rapport des concentrations du soufre aux joints et en volume est voisin de 800. (Fig. 118c). Le second maintien a duré 15 h. D'après le chapitre 2 nous savons que l'alliage est alors biphasé. La concentration intergranulaire du soufre dépend de la zone analysée. On trouve trois groupes de valeurs : de nombreuses zones contiennent 12 % de soufre, certaines en contiennent 15 % et d'autres plus de 20 %. Cela est conforme aux observations de M.E.B. : les sulfures précipitent préférentiellement sur certains joints et la densité de précipités varie sur un même joint. Quelques joints sont seulement striés. Nous pensons que la croissance des sulfures provoque un drainage du soufre intergranulaire qui expliquerait les valeurs de 12 % souvent mesurées, inférieures à celles obtenues après 2 h de maintien; les valeurs supérieures à 20 % correspondraient aux zones de précipitation. L'élimination du soufre par abrasion est encore plus lente que précédemment (Fig. 118d).

En résumé, l'analyse AUGER des joints de grains d'alliages de nickel pur

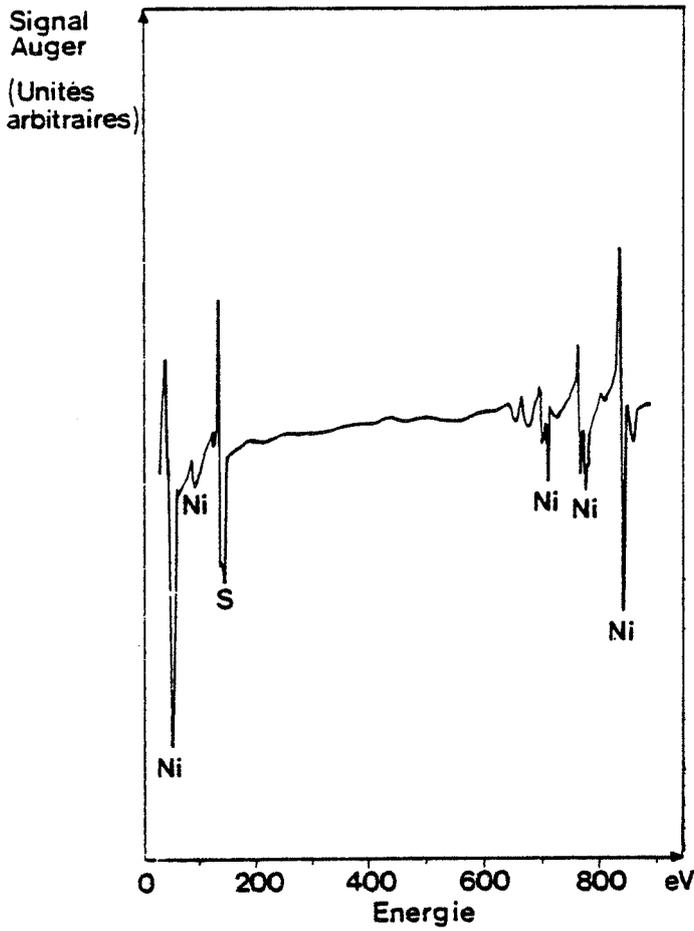
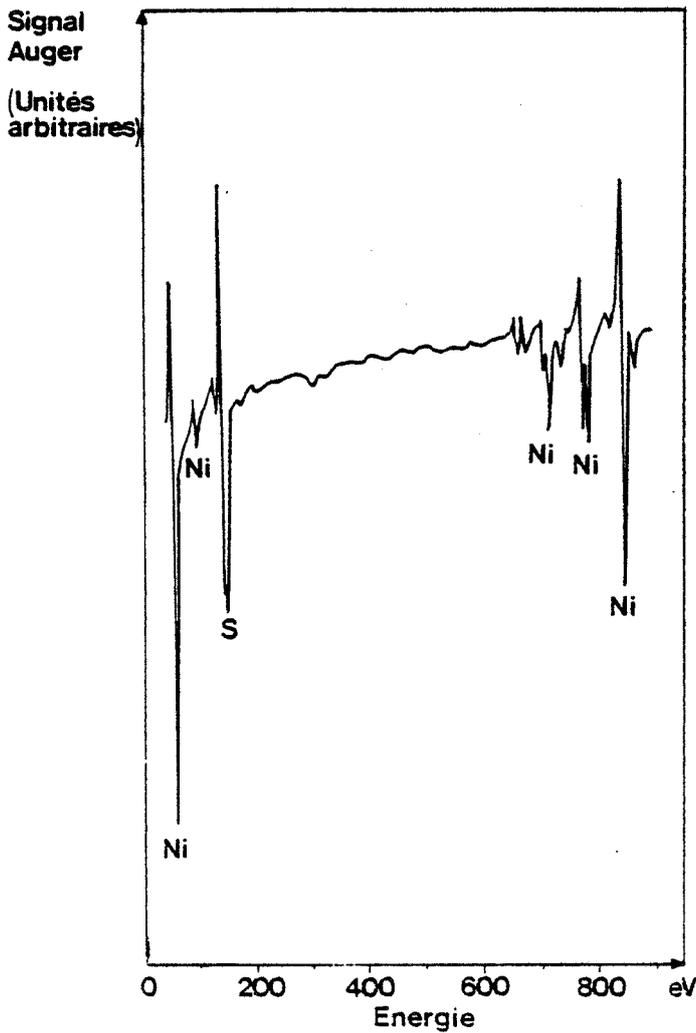


Fig. 118. Evolution avec les traitements thermiques des spectres AUGER des joints de grains d'un alliage de nickel pur à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre ( $183 \cdot 10^{-4}$  % atomique)

c - + 2 h à 600°C puis trempe.



d - + 15 h à 600°C puis trempe.

à  $100.10^{-4}$  % de soufre ( $183.10^{-4}$  % atomique) permet de vérifier deux résultats du chapitre 2 : d'une part les traitements thermiques à température plus basse que celle à laquelle les joints ont été lissés font croître la concentration intergranulaire du soufre; d'autre part, la striation et le facettage intergranulaires accompagnent la ségrégation intergranulaire hors d'équilibre du soufre, à l'exclusion de tout autre élément et en particulier du carbone, auquel certains auteurs ont imputé le facettage superficiel du nickel (70).

L'analyse AUGER confirme également des résultats du chapitre 3 : la fragilité intergranulaire des alliages de nickel pur augmente quand la concentration intergranulaire du soufre s'accroît. Cependant, cette technique ne permet pas de déterminer sous quelle forme se trouve le soufre dans les joints de grains : pour le préciser, nous nous référons aux conditions thermiques de préparation des échantillons et aux observations des joints de grains au M.E.B.

#### 5. 42 VARIATION DE LA CONCENTRATION INTERGRANULAIRE DU SOUFRE AVEC LA TENEUR GLOBALE EN SOUFRE DE L'ALLIAGE

Comparons deux alliages de nickel INCO maintenus 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempés. La concentration intergranulaire du soufre passe de 5,4 % à 7,4 % atomiques quand la teneur en soufre de l'alliage varie de  $70.10^{-4}$  % ( $128.10^{-4}$  % atomique) à  $100.10^{-4}$  % ( $183.10^{-4}$  % atomique). Ces dernières valeurs sont trop voisines pour que l'on puisse en conclure définitivement à l'égalité des rapports des concentrations du soufre aux joints et en volume (Fig. 120 et 121a). Dans l'échantillon de nickel INCO à  $70.10^{-4}$  % de soufre apparaît le pic de l'oxygène.

Nous avons montré au chapitre 3 que la fragilité intergranulaire augmente quand la teneur en soufre de l'alliage croît, dans le domaine de concentrations considéré : l'analyse AUGER précise que cette fragilité intergranulaire est imputable à l'accroissement de la concentration du soufre, comme nous nous y attendions.

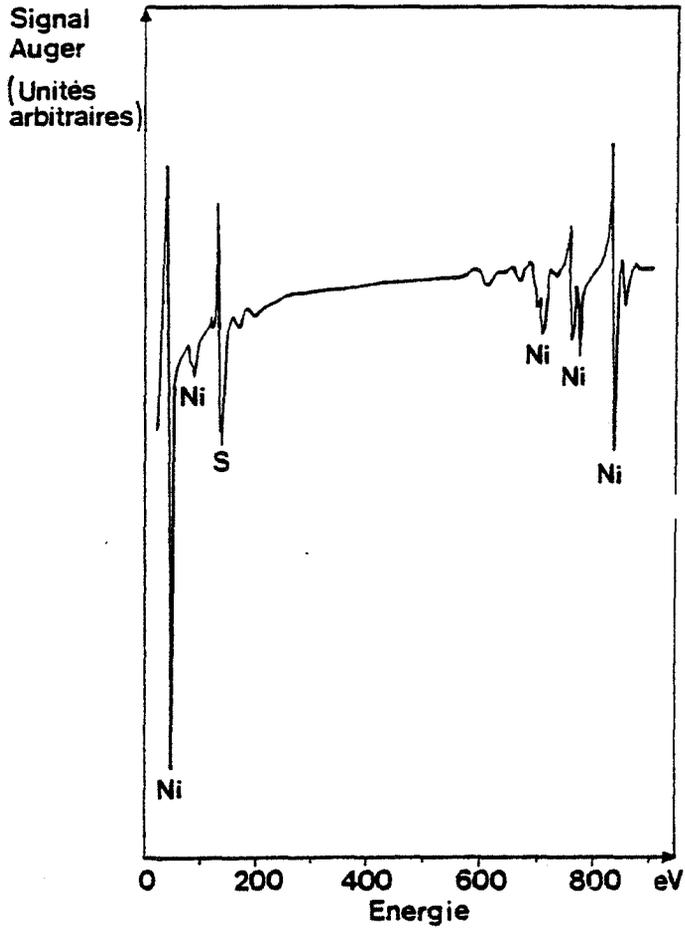


Fig. 119. Spectre AUGER des joints de grains d'un alliage de nickel pur à  $70 \cdot 10^{-4} \%$  de soufre, après maintien de 15 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempe

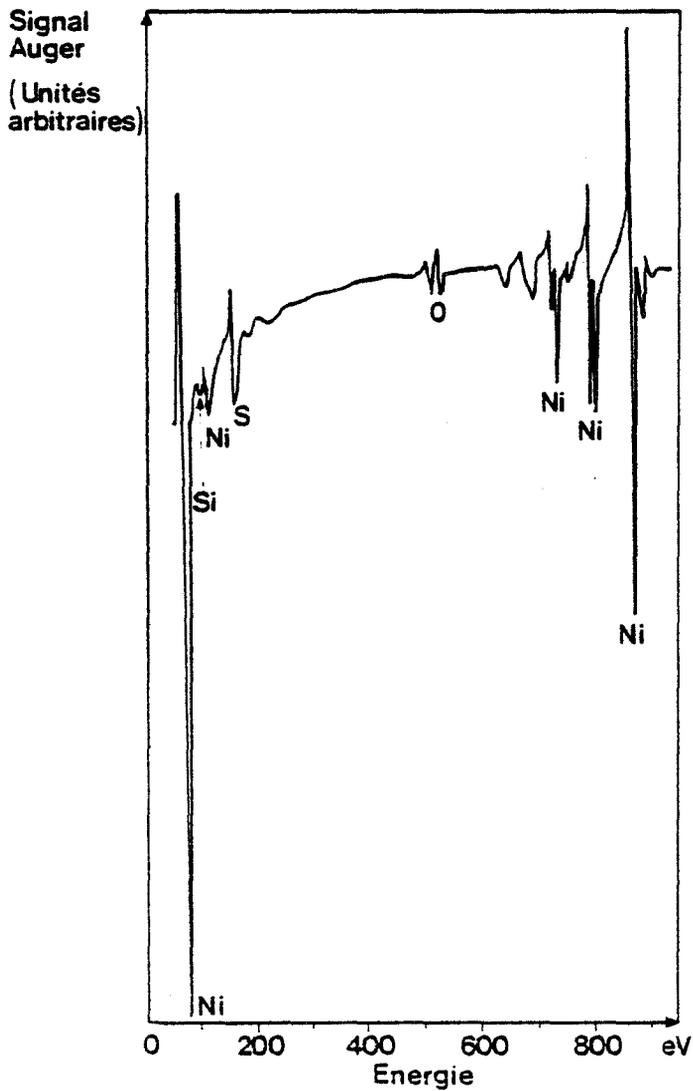
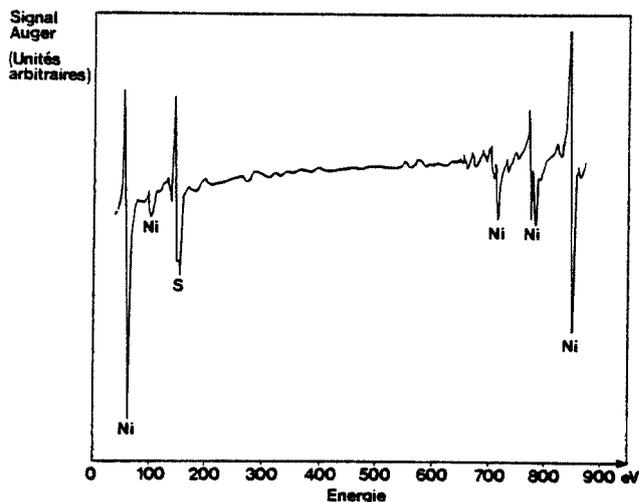
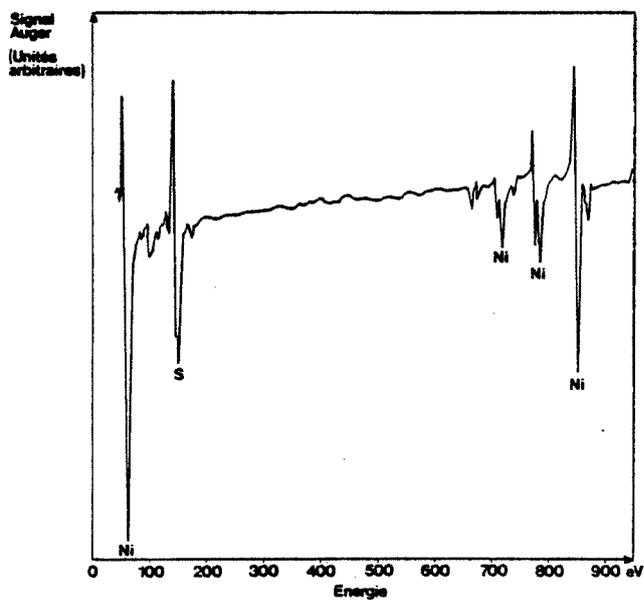


Fig. 120. Spectre AUGER des joints de grains d'un alliage de nickel INCO à  $70 \cdot 10^{-4} \%$  de soufre, après maintien de 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempe.



a - Alliage de nickel INCO à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, après maintien de 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempe.



b - Alliage de nickel INCO à  $200 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, après maintien de 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempe.

Fig. 121. Spectres AUGER des joints de grains contenant des aluminosilicates de titane et de calcium.

5. 43 ANALYSE AUGER DE JOINTS DE GRAINS CONTENANT DES  
ALUMINOSILICATES DE TITANE ET DE CALCIUM

Les alliages de nickel INCO à  $100.10^{-4}$  % ( $183.10^{-4}$  % atomique) et  $200.10^{-4}$  % ( $366.10^{-4}$  % atomique) de soufre contiennent des précipités intergranulaires constitués de silicium, d'aluminium, de titane, de calcium et d'oxygène. Nous avons essayé de mettre ces éléments en évidence par spectrométrie AUGER, en mode direct et en mode dérivé (Fig.121). Il n'est pas possible de voir le pic de l'aluminium qui, à 68 eV se situe dans le pic du nickel. Nous n'avons pas pu détecter le calcium à 291 eV, le titane à 387 et 418 eV, ou l'oxygène à 503 eV. Par contre, nous avons mis en évidence un petit pic à 92 eV, situé entre ceux du nickel à 61 et 102 eV. Ce pic n'existe pas sur les spectres d'alliages de nickel pur, et pourrait être attribué au silicium.

Notre appareil ne nous a donc pas permis d'identifier la précipitation intergranulaire parasite dans les alliages de nickel INCO et de soufre. Il faut dire cependant que les précipités sont dispersés sur la surface des joints, que le faisceau incident a  $30 \mu\text{m}$  de diamètre, et que nous ne possédons pas le dispositif d'image AUGER.

5. 44 VARIATIONS DE LA CONCENTRATION INTERGRANULAIRE DU SOUFRE  
AVEC LA PURETE DU NICKEL

Comparons deux alliages à  $100.10^{-4}$  % de soufre ( $183.10^{-4}$  % atomique) maintenus 35 j à  $1200^{\circ}\text{C}$  puis trempés. L'un est élaboré à partir de nickel pur, l'autre à partir de nickel INCO (Fig. 118a et 121a).

La concentration intergranulaire du soufre est sensiblement la même dans les deux alliages. Or l'alliage de nickel pur est le siège d'une ségrégation intergranulaire d'équilibre du soufre, tandis que l'alliage de nickel INCO contient des précipités intergranulaires d'aluminosilicates de titane et de calcium. Faut-il en déduire que, dans l'alliage de nickel INCO, malgré la précipitation parasite, le

soufre a atteint sa répartition d'équilibre ou bien faut-il considérer comme significative la faible différence de concentration intergranulaire du soufre dans les deux nuances, et admettre que cette concentration est plus élevée dans l'alliage de nickel pur que dans l'alliage de nickel INCO (Fig. 115)? Pour trancher il faudrait faire de nombreuses analyses, si possible sur des joints identiques dans les deux alliages.

En tout état de cause, ce résultat montre que l'excès de fragilité des alliages de nickel INCO par rapport aux alliages de nickel pur n'est pas imputable au niveau de la concentration intergranulaire du soufre, mais aux précipités parasites d'aluminosilicates de titane et de calcium.

## 5. 5. CONCLUSION

L'analyse AUGER des joints de grains d'alliages dilués nickel-soufre permet de chiffrer la concentration intergranulaire du soufre, et le rapport des concentrations aux joints et en volume. Elle confirme plusieurs des résultats présentés dans les chapitres 2 et 3, et apporte une précision supplémentaire : l'excès de fragilité des alliages de nickel INCO par rapport à ceux de nickel pur au delà de  $80 \cdot 10^{-4} \%$  ( $146 \cdot 10^{-4} \%$  atomique), est imputable à la précipitation parasite d'aluminosilicates de titane et de calcium.

Toutefois, l'analyse par spectrométrie d'électrons AUGER (avec un diamètre de faisceau électronique de  $30 \mu\text{m}$ ) n'est pas apte à rendre compte d'une précipitation intergranulaire fine et dispersée. Pratiquée en même temps qu'une abrasion ionique de la surface, elle peut donner une idée de la profondeur de ségrégation. Mais elle n'indique pas sous quelle forme se trouve le soufre dans les joints de grains : elle ne distingue pas une ségrégation hors d'équilibre d'une ségrégation d'équilibre ou d'une précipitation intergranulaire.

Cette technique constitue un apport appréciable dans l'étude de la chimie des joints de grains, mais elle ne dispense pas de connaître l'histoire thermique des échantillons, et doit être associée à d'autres méthodes d'examen des joints de grains analysés.

CONCLUSION GENERALE

Le nickel est un métal ductile. L'addition de soufre, en proportion aussi faible que  $20 \cdot 10^{-4}$  %, peut suffire à le rendre fragile. Connue depuis longtemps, ce fait est imputable au rassemblement du soufre dans les joints de grains du métal, sous une forme qui restait toutefois à déterminer : ségrégation, précipités séparés ou films minces de sulfure? C'est à partir de cette question que nous avons tenté d'apporter notre contribution à la compréhension du comportement et des effets du soufre dans les joints de grains du nickel.

Nous avons d'abord situé le soufre par rapport à d'autres éléments réputés détériorer les propriétés d'usage du nickel : le tellure, le bismuth et l'antimoine.

La préparation et l'étude d'alliages binaires dilués nous ont permis de montrer que le soufre, le tellure, le bismuth et l'antimoine sont classés ainsi dans l'ordre décroissant d'aptitude à fragiliser le nickel.

La préparation et l'examen d'alliages binaires biphasés nous ont permis de montrer que le soufre, le tellure, le bismuth et l'antimoine sont également classés ainsi dans l'ordre décroissant d'aptitude à mouiller les joints de grains du nickel par une seconde phase.

Situé en tête de ce double classement, le soufre exerce bien une action remarquable sur les propriétés intergranulaires du nickel.

Les joints d'interphase séparant le métal des allotriomorphes et des films intergranulaires peuvent être striés et facettés. Les joints de grains d'alliages dilués Ni-S, exempts de sulfures, peuvent l'être également. Identique dans les deux cas, la condition nécessaire et suffisante à l'apparition du phénomène est double :

- la concentration en oligo-élément dans les joints est au moins approchant de sa valeur à saturation
- un transport de matière est en cours vers ou à partir des joints de grains.

La première stipulation montre qu'il existe des analogies entre les phénomènes de striation et de facettage intergranulaires et superficiels. La seconde montre qu'il existe aussi des différences entre eux. La striation et le facettage intergranulaires sont en effet des phénomènes transitoires : ils accompagnent une ségrégation hors d'équilibre d'un oligo-élément dans les joints d'interphase d'un métal biphasé, ou dans les joints de grains d'un métal monophasé, juste avant la précipitation.

Nous avons attribué la formation de stries et de facettes à l'anisotropie des joints de grains du nickel, accentuée par la présence de soufre, à l'égard de la diffusion. L'hypothèse d'une diffusion intergranulaire préférentielle le long des directions  $\langle 110 \rangle$  permet d'expliquer la formation de facettes  $\{111\}$  et  $\{100\}$ , et n'est pas contredite par les observations expérimentales.

La suite du travail porte exclusivement sur des alliages de nickel à moins de  $450 \cdot 10^{-4}$  % de soufre, élaborés en ampoules scellées, à partir de métaux de différentes puretés : nickel ex-carbonyle INCO, nickel pur et nickel pur dopé au cuivre.

La fragilité intergranulaire des alliages a été caractérisée par les valeurs de l'allongement et de la résistance fournies par des essais de traction à  $-150^{\circ}\text{C}$ . Les facteurs dont dépend la concentration du soufre aux joints figurent au premier rang de ceux qui déterminent la fragilité intergranulaire des alliages : ce sont la teneur globale en soufre du métal, la température du traitement thermique,

la vitesse de refroidissement et la durée du traitement thermique. Mais les éventuelles impuretés résiduelles du métal de base peuvent interférer avec le soufre dans le comportement mécanique des alliages.

S'ils sont élaborés à partir de nickel pur ou de nickel pur à  $120.10^{-4}$  % de cuivre, les alliages sont d'autant plus fragiles que la concentration du soufre dans les joints de grains est plus élevée. Mais s'ils sont élaborés à partir de nickel INCO, ils ne suivent pas systématiquement cette règle simple : l'une des preuves en est que leur fragilité diminue lorsque leur teneur globale en soufre passe de 30 à  $60.10^{-4}$  % .

A teneur en soufre identique, à condition qu'elle soit inférieure à  $80.10^{-4}$  % environ, les alliages de nickel INCO sont moins fragiles que les alliages de nickel pur. Mais lorsque la teneur en soufre dépasse  $80.10^{-4}$  % environ, le classement des alliages s'inverse. L'observation fractographique révèle d'une part que l'introduction de soufre amène certaines impuretés résiduelles du nickel INCO à se concentrer dans les joints de grains et à y former des précipités finement dispersés d'aluminosilicates de titane et de calcium. L'analyse par spectrométrie d'électrons AUGER montre d'autre part que la concentration intergranulaire du soufre est à peu près la même, voire légèrement supérieure, dans un alliage de nickel pur que dans un alliage de nickel INCO à  $100.10^{-4}$  % de soufre. Les deux résultats prouvent que la précipitation parasite qui accompagne l'introduction de soufre est directement responsable de l'excès de fragilité des alliages de nickel INCO par rapport aux alliages de nickel pur.

L'évolution des propriétés mécaniques, avec le temps de maintien à  $1200^{\circ}\text{C}$ , donne une idée de la cinétique de mise en équilibre thermodynamique du métal.

La ségrégation intergranulaire d'équilibre du soufre n'est pas atteinte dans les alliages de nickel INCO au bout de 43 j de maintien à  $1200^{\circ}\text{C}$ , ni dans les alliages de nickel pur à  $120.10^{-4}$  % de cuivre au bout de 35 j.

La ségrégation intergranulaire d'équilibre du soufre a été obtenue dans des alliages de nickel pur, contenant jusqu'à  $100.10^{-4}$  % de soufre, par maintien de 20 j à  $1200^{\circ}\text{C}$ . Elle rend le métal fragile, mais moins que ne le fait la ségréga-

tion hors d'équilibre qui la précède. Lorsque le métal est fragilisé par une ségrégation intergranulaire d'équilibre, ses joints de grains sont lisses. Dans un alliage de nickel pur à  $100 \cdot 10^{-4}$  % de soufre ( $183 \cdot 10^{-4}$  % atomique), la concentration intergranulaire d'équilibre du soufre, déterminée par spectrométrie d'électrons AUGER, est voisine de 7,7 % atomiques, ce qui correspond à un rapport de ségrégation de l'ordre de 400.

Les conditions d'obtention d'une ségrégation intergranulaire d'équilibre sont si sévères que la fragilité du nickel est, en pratique, plus sûrement imputable à une ségrégation hors d'équilibre du soufre dans les joints de grains, voire à une précipitation de sulfures dont l'effet est encore plus marqué.

Au terme de ce travail, il est permis de rappeler le sujet qui nous avait été initialement proposé -influence de la désorientation de deux cristaux sur la ségrégation intergranulaire du soufre dans le nickel- pour souligner qu'il ne peut être traité qu'avec des bicristaux orientés de haute pureté.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.M.WALSH, N.P.ANDERSON  
Surface Analysis Techniques for Metallurgical Applications, (1976), 58.
- 2 - B.BEYER, E.M.HERBST, J.WIETING  
4<sup>th</sup> International Conference on the Strength of Metals and Alloys,  
NANCY 1976, 1280.
- 3 - ROGEL'BERG, Ye.S.SHPICHINETSKIY  
Tsvetnyye Metally (1955), 61.
- 4 - G.HENRY, J.PLATEAU, X.WACHE, M.GERBER, I.BEHAR, C.CRUSSARD  
Mém. Sci. Rev. Mét. (1959), LVI, 417.
- 5 - K.M.OLSEN, C.F.LARKIN, P.H.SCHMITT  
Trans. ASM (1961), 53, 349.
- 6 - A.S.BAY, L.M.BORUKIN, I.G.MALINA, Ye.S.SHPICHINETSKIY  
Fiz. Met. Met. (1968), 6, 1130.
- 7 - S.FLOREEN, J.H.WESTBROOK  
Acta Met. (1969), 17, 1175.
- 8 - J.H.WESTBROOK, S.FLOREEN  
Canadian Metallurgical Quarterly (1974), 13, 181.
- 9 - C.WACHE  
Métaux Corrosion Industrie (1971), 546, 47 et 106  
547, 138  
548, 243.
- 10 - J.W.DINI, H.R.JOHNSON, H.J.SAXTON  
J. Vac. Sci. technol. (1975), 12, 766.  
Electrodeposition and Surface Treatments, (1973/1974), 2, 165.
- 11 - M.G.LOZINSKIY, G.M.VOLKOGON, N.Z.PERTSOVSKIY  
Russian Met. (1967), 5, 65.
- 12 - W.C.JOHNSON, J.E.DOHERTY, B.H.KEAR, A.F.GIAMEI  
Scripta Met. (1974), 8, 971.
- 13 - J.E.DOHERTY, A.F.GIAMEI, B.H.KEAR  
Canadian Metallurgical Quarterly (1974), 13, 229.

- 14 - A.W.THOMSON  
Grain Boundaries in Engineering Materials, 4<sup>th</sup> Bolton Landing Conference (1974), 607. Ed. J.L.Walter, J.H.Westbrook, D.A.Woodford.
- 15 - E.MOYA  
Thèse, Marseille (1975), 59.
- 16 - M.P.SEAH, E.D.HONDROS  
Scripta Met. (1973), 7, 735.
- 17 - E.D.HONDROS  
Grain Boundaries in Engineering Materials, 4<sup>th</sup> Bolton Landing Conference (1974), 265. Ed. J.L.Walter, J.H.Westbrook, D.A.Woodford.
- 18 - N.BARBOUTH, J.ODAR  
C. R. Acad. Sci. Paris, série C, (1969), 269, 1618.
- 19 - R.J.BRIGHAM, H.NEUMEYER, J.S.KIRKALDY  
Canadian Metallurgical Quarterly (1970), 9, 525.
- 20 - M.HANSEN  
Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill Book Company (1958).
- 21 - I.PFEIFFER  
Z. Metallkde (1955), 46, 516.
- 22 - A.B.VLADIMIROV, V.N.KAIGORODOV, S.M.KLOTZMAN, I.S.TRAKHTENBERG  
Fiz. Met. Met. (1975), 39, 319.
- 23 - S.J.WANG, H.J.GRABKE  
Z. Metallkde (1970), 61, 597.
- 24 - M.PERDEREAU  
Thèse, Paris (1971).
- 25 - K.N.STRAFFORD  
Metal. Rev. (1969), 138, 153.
- 26 - M.PERDEREAU, J.ODAR  
Surf. Sci. (1970), 20, 80.
- 27 - J.ODAR  
Ecole d'été de Gassin (1973).
- 28 - I.E. den BESTEN, P.W.SELWOOD  
J. of Catalysis (1962), 1, 93.
- 29 - L.A.HARRIS  
J. of Applied Physics (1968), 39, 1428.
- 30 - G.E.BECKER, H.D.HAGSTRUM  
Surf. Sci. (1972), 30, 505.
- 31 - T.EDMONDS, J.J.Mac CAROLL, R.C.PITKETHLY  
J. Vac. Sci. Technol. (1971), 8, 68.
- 32 - J.E.DEMUTH, D.W.JEPSEN, P.M.MARCUS  
Phys. Rev. Letters (1974), 32, 1182.

- 33 - T.N.RHODIN, J.E.DEMUTH  
2<sup>nd</sup> Internat. Conf. on Solid Surfaces (1974)  
Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, (1974), 167.
- 34 - C.B.DUKE, N.O.LIPARI, G.E.LARAMORE  
J. Vac. Sci. Technol. (1975), 12, 222.
- 35 - B.D.BASTOW, G.C.WOOD  
Oxidation of Metals (1975), 9, 473.
- 36 - A.BRUCKMAN  
Corrosion Science (1967), 7, 51.
- 37 - L.CZERSKI, S.MROWEC, T.WERBER  
J. Electrochemical Soc. (1962), 109, 273.
- 38 - N.W.TIDESWELL  
Corrosion (1972), 28, 23.
- 39 - G.ADDA, J.PHILIBERT  
La diffusion dans les solides, Saclay (1966).
- 40 - A.B.VLADIMIROV, K.N.KAIGORODOV, S.M.KLOTSMAN, I.SH. TRAKHTENBERG  
Fiz. Met. Met. (1976), 41, 429.
- 41 - R.TARDY, G.CHERBLANC, J.Y.BOOS, J.LEVY  
Communication aux journées d'Automne de Métallurgie, PARIS (1975).
- 42 - J.HAHN  
Communication Privée.
- 43 - T.WYJADLOWSKI, J.ROCHETTE, R.TARDY, J.Y.BOOS  
Mém. Sci. Rev. Mét. (1973), 70, 77.
- 44 - H.I.AARONSON, C.LAIRD, K.R.KINSMAN  
Phase Transformations ASM (1970), 313.
- 45 - W.C.JOHNSON, C.L.WHITE, P.E.MARTH, P.K.RUF, S.M.TUOMINEN  
K.C.WADE, K.C.RUSSEL, H.I.AARONSON  
Metal. Trans. A (1975), 6, 911.
- 46 - J.K.LEE, H.I.AARONSON  
Acta Met. (1975), 23, 799 et 809.
- 47 - H.B.AARON, H.I.AARONSON  
Acta Met. (1968), 16, 789.
- 48 - A.D.BRAILFORD, H.B.AARON  
J. Appl. Phys. (1969), 40, 1702.
- 49 - C.S.SMITH  
Trans. AIME (1948), 175, 15.
- 50 - Corrosion. Ed. L.L.Shreir Ph.D, F.R.I.C., F.I.M.  
George Newnes LDT Londres (1963-1965), 7-92.
- 51 - J.MOREAU, J.BENARD  
C. R. Acad. Sci. Paris (1955), 241, 1571 et (1956), 242, 1724.

- 52 - D.A.RYDER  
Acta Met. (1961), 9, 73.
- 53 - J.R.RELICK, C.J.M.ac MAHON, H.L.MARCUS, P.W.PALMBERG  
Metal. Trans. (1971), 2, 1492.
- 54 - C.PICHARD, J.RIEU, C.GOUX  
Mém. Sci. rev. mét. (1973) LXX, 13.
- 55 - F.CABANE-BROUTY  
Thèse, Paris (1965).
- 56 - J.BENARD  
Fortschritte der Mineralogie (1960), 38, 22.
- 57 - J.BENARD, J.ODAR  
Adsorption et Croissance cristalline, Ed. CNRS, Nancy (1965), 215.
- 58 - P.HARTMAN  
Adsorption et Croissance cristalline, Ed. CNRS, Nancy (1965), 477.
- 59 - G.FROHBERG, P.ADAM  
Acta Met. (1975), 23, 365.  
Thin Solid Films (1975), 25, 525.
- 60 - W.W.MULLINS  
Phil. Mag. (1961), 1313.
- 61 - L.N.PARITSKAYIA, Ya.Ye.GEGUZIN  
Fiz. Met. Met. (1975), 311.
- 62 - J.PERDEREAU, G.E.RHEAD  
Surf. Sci. (1967), 7, 175.
- 63 - F.DELAMARE, G.E.RHEAD  
Surf. Sci. (1971), 28, 267.
- 64 - D.B.JOHNSON, L.C.BROWN  
J. Appl. Phys. (1969), 40, 149 et 1741.
- 65 - A.B.LIDIARD  
Phil. Mag. (1960), 1171.
- 66 - H.P.BONZEL  
C. R. C. Critical Revue in Solid State Sciences (1976), 171.
- 67 - A.BRUN, J.BERNARDINI, J.CABANE  
Scripta Met. (1968), 2, 515.
- 68 - E.D.HONDROS, M.Mac LEAN  
Structure et Propriétés des Surfaces Solides, Ed. CNRS, Paris (1970), 216.
- 69 - P.G.SHEWMON, J.Y.CHOI  
Trans AIME (1963), 227, 515.
- 70 - J.M.BLAKELY, H.V.THAPLIYAL  
A.S.M. Symposium on Interfacial Segregation, Chicago, october (1977).

- 71 - P.S.MAYIA, J.M.BLAKEY  
J. Appl. Phys. (1967), 38, 698.
- 72 - H.P.BONZEL, E.E.LATTA  
Proc. 7<sup>th</sup> Internat. Vac. Congr. and 3<sup>rd</sup> Internat. Conf. Solid Surfaces  
Vienne (1977).
- 73 - E.E.LATTA, H.P.BONZEL  
Phys. Rev. Letters (1977), 839.
- 74 - G.E.MOYA-GONTIER, F.MOYA  
Acta Met. (1973), 21, 701.
- 75 - J.BERNARDINI, G.MARTIN  
Scripta Met. (1976), 10, 833.
- 76 - J.L.VERGER GAUGRY, M.BISCONDI  
Communication privée.
- 77 - Atom Movment A.S.M. (1951), 7.
- 78 - P.HARTMAN  
Crystal Growth : An Introduction, North Holland Series (1973), 367.
- 79 - P.HARTMAN, W.G.PERDOK  
Acta Cryst. (1955), 8, 521.
- 80 - G.HENRY, J.PLATEAU  
La microfractographie I.R.S.I.D. Ed. Métaux, 2.2 - 1.1.
- 81 - J.P.RIVIERE  
Contemp. Phys. (1973), 14, 513.
- 82 - P.W.PALMBERG  
Handbook of A.E.S. 2<sup>nd</sup> Ed. (1976).
- 83 - F.MEYER , J.J.VRAKING  
Surf. Sci. (1972), 33, 271.
- 84 - M.P.SEAH  
Surf. Sci. (1972), 32, 703.
- 85 - C.C.CHANG  
Surf. Sci. (1975), 48, 9.
- 86 - L.E.DAVIS, A.JOSHI  
Surface Analysis Techniques for Metallurgical Applications  
ASTM STP 596 (1976), 52.
- 87 - F.PONS  
Thèse, Paris (1976).
- 88 - D.FINELLO, H.L.MARCUS  
Electron and Positron Spectroscopies in Material Sciences and Engineering  
Ed. O.Buck, H.L.Marcus, J.Tien (1978).
- 89 - G.ALLIE, E.BLANC, D.DUFAYARD, R.M.STERN  
Surf. Sci. (1974), 46, 188.

- 90 - N.LAEGREID, G.K.WEHNER  
J. Appl. Phys. (1961), 32, 365.
- 91 - M.L.TARNG, G.K.WEHNER  
J. Appl. Phys. (1971), 42, 2449 et (1972), 43, 2268.  
Surf. Sci. (1973), 36, 817.
- 92 - G.K.WEHNER  
Scanning Electron Microscopy (1975) Part I, 113.
- 94 - A.Van OOSTROM  
J. Vac. Sci. Technol. (1976), 13, 224.
- 95 - L.A.WEST  
J. Vac. Sci. Technol. (1976), 13, 198.
- 96 - P.S.HO, J.E.LEWIS, H.S.WILDMAN, J.K.HOWARD  
Surf. Sci. (1976), 57, 393.
- 97 - G.K.WEHNER  
J. Appl. Phys. (1959), 30, 1762.
- 98 - M.PAULUS  
Microstructural Science (1975), 3, 453.
- 99 - C.LE GRESSUS, D.MASSIGNON, R.SOPIZET  
Surf. Sci. (1977), 68, 338.



