



HAL
open science

Etude de la segregation intra et intergranulaire de solutes par sonde atomique tomographique et microscopie electronique en transmission

Emmanuel Cadel

► **To cite this version:**

Emmanuel Cadel. Etude de la segregation intra et intergranulaire de solutes par sonde atomique tomographique et microscopie electronique en transmission. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Rouen, 2000. Français. NNT: . tel-01131302

HAL Id: tel-01131302

<https://theses.hal.science/tel-01131302>

Submitted on 13 Mar 2015

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.

UNIVERSITE de ROUEN
U.F.R DE SCIENCES ET TECHNIQUES

N° attribué par la bibliothèque



THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE de ROUEN

Discipline : Physique - Science des matériaux

Présentée et soutenue publiquement

par

Emmanuel CADEL

le 9 juin 2000

**ETUDE DE LA SEGREGATION INTRA ET
INTERGRANULAIRE DE SOLUTES PAR SONDE
ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE ET MICROSCOPIE
ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION**

JURY

Alain MENAND

Professeur des Universités Rouen, Président

Jean BERNARDINI

Directeur de recherches Marseille, Rapporteur

Bernard LEGRAND

Directeur de recherches CEA Saclay, Rapporteur

Didier BLAVETTE

Professeur des Universités Rouen, Directeur de thèse

Pierre CARON

Ingénieur de recherches ONERA

Anna FRACZKIEWICZ

Chargé de recherches Ecole des mines St-Etienne

Dany LEMARCHAND

Maître de Conférences Rouen

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Sonde Atomique et Microstructures appartenant au Groupe de Physique des Matériaux de l'Université de Rouen (U.M.R. 6634 du CNRS) sous la direction de Monsieur Didier BLAVETTE, Professeur des Universités. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je tiens à lui témoigner ma reconnaissance pour la qualité de son encadrement scientifique et ses critiques constructives qui ont sans cesse stimulé ma curiosité scientifique.

Je remercie Monsieur Alain MENAND, Professeur des Universités de Rouen et Directeur de l'U.M.R. 6634, d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie vivement Monsieur Bernard LEGRAND, Directeur de recherches, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Monsieur Jean BERNARDINI, Directeur de recherches, a accepté de soumettre ce mémoire à son jugement. Je tiens vivement à l'en remercier.

Je remercie Madame Anna FRACZKIEWICZ, Chargé de recherches, d'avoir accepté de prendre part au jury de cette thèse. Je voudrais également lui exprimer toute ma sympathie pour son accueil au sein de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Dany LEMARCHAND, Maître de Conférences, pour avoir encadré cette thèse. Ces remarques pertinentes auront toujours permis d'améliorer ce travail jusqu'au dernier instant.

Mes remerciements à Monsieur Pierre CARON, Ingénieur de recherches, pour avoir accepté de faire partie du jury. Je tiens également ici à le remercier pour son accueil au sein de l'ONERA.

Je voudrais également exprimer toute ma gratitude à Messieurs J.-L. POUCHOU et D. BOIVIN de l'ONERA, pour leur collaboration scientifique dans le domaine de l'analyse EBSD de nos superalliages.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans les compétences particulières de chaque membre du laboratoire. Je tiens donc à remercier ici :

Monsieur Sylvain CHAMBRELAND, qui a assuré mon initiation, le suivi quotidien de mon travail et une aide efficace dans le traitement des données de sonde atomique,

Monsieur J. VU-DINH, pour « l'ingéniosité et le doigté » dont il a fait preuve lors de la réalisation de notre porte-objet pour pointes,

Madame M. BOUET et Monsieur G. DACOSTA, pour leur disponibilité face aux « ennuis » techniques et informatiques,

Monsieur A. BOSTEL, pour ses explications « coins de table - bouts de papier »,

Madame S. PATENERE, pour sa bonne humeur et l'utilisation abusive de sa « grosse » agrafeuse,

Les « docteurs » : Laurent, Gilles, Annabelle, Virginie, Stéphane, Sandrine, Charlotte
et « futurs docteurs » : François, Ludovic, Anne, Xavier, Lucie, Williams.

Je tiens également à exprimer toute mon amitié à Monsieur P. DUVAL et
Mademoiselle A. HAUET,

Merci également à Madame Marie-Ange DERUE pour sa réconfortante bonne
humeur,

Et je tiens enfin à exprimer toute ma sympathie à Monsieur J.J. Malandain et Monsieur
B. Labulle. Je n'oublierai évidemment pas les rappels historiques du samedi matin...

Sommaire

Introduction	1
CHAPITRE 1 : Introduction sur la ségrégation	
1.1 Généralités sur les phénomènes de ségrégation	3
1.2 Ségrégation sur les dislocations	3
1.3 Ségrégation sur les fautes d'empilements	6
1.4 Ségrégation intergranulaire	7
1.4.1 Co-ségrégation entre solutés	8
1.4.2 Influence de la géométrie du joint sur la ségrégation	8
1.4.3 Influence de la position du plan du joint sur la ségrégation	10
CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales	
2.2 Introduction	11
2.2 La microscopie ionique	
2.2.1 Principe	12
2.2.2 Formation de l'image	13
2.3 La sonde atomique	
2.3.1 La sonde atomique classique	15
2.3.2 La sonde atomique tomographique	16
2.3.3 Artefacts liés aux techniques de sonde atomique	
<i>L'évaporation préférentielle</i>	17
<i>La rétention</i>	18
CHAPITRE 3 : Ségrégation du bore dans FeAl	
3.1 Problématique	19
3.2 L'ordre dans FeAl B2	21
3.3 Distribution du bore au voisinage des défauts plans	22
<i>Ségrégation sur une paroi d'antiphase</i>	27
<i>Composition chimique</i>	28
<i>Discussion</i>	29
3.4 Atmosphères de Cottrell	32
3.5 Conclusion	40
CHAPITRE 4 : Les joints de grains	
4.1 Géométrie du joint de grains	
4.1.1 Le bicristal	42
4.1.2 Le réseau de coïncidence	43
4.1.3 Structure atomique de la zone de raccordement	44
4.1.4 Ecarts à la position de coïncidence	45
4.2 Excès interfacial de Gibbs	
4.2.1 Définition	46
4.2.2 Mesure en sonde atomique	47
CHAPITRE 5 : Protocole expérimental spécifique aux joints de grains	

5.1 Echantillon de sonde pour l'analyse de joints de grains	49
5.2 Mesure en MET de la géométrie du joint sur un échantillon de SAT	50
5.2.1 Principe	51
5.2.2 Traitements numérique du calcul de la désorientation	
<i>Cosinus directeurs</i>	52
<i>Angles entre deux directions</i>	52
<i>Optimisation des angles de rotation</i>	53
<i>Relation matricielle</i>	55
<i>Matrice [M] de désorientation</i>	55
5.2.3 Application sur des échantillons de sonde atomique	
<i>Elaboration d'un porte-objet pour pointe</i>	56
<i>Position de T1 et direction cristallographique A_3 non coplanaire</i>	57
5.2.4 Position du plan du joint de grains	
<i>Inclinaison du plan du joint de grains en microscopie ionique</i>	58
<i>Position de la normale du plan du joint de grains</i>	59

CHAPITRE 6 : Microstructures et ségrégation intergranulaire dans les superalliages à base de nickel

6.1 Introduction	61
6.2 Microstructure du superalliage N18	64
6.2.1 Composition des phases γ et γ'	65
6.2.2 Voir l'ordre dans les précipités γ'	68
6.2.3 Distribution des solutés à l'intérieur de γ'	
<i>Composition des phases</i>	70
<i>Discussion</i>	72
6.3 Effets liés à la ségrégation intergranulaire	
6.3.1 Analyse des joints en sonde atomique	75
6.3.2 Borures intergranulaires	76
6.3.3 Analyse qualitative de la ségrégation dans un joint γ'/γ'	79
6.3.4 Distribution des solutés dans le plan du joint	81
<i>Géométrie du joint $\gamma'/\gamma' <1>$</i>	82
<i>Plan du joint $\gamma'/\gamma' <1>$</i>	84
6.3.5 Oscillations de concentration perpendiculairement au joint	86
6.4 Analyse quantitative de la ségrégation intergranulaire	
6.4.1 Présentation des joints	88
6.4.2 Mesure de l'enrichissement intergranulaire	97
6.4.3 Effets liés à l'enrichissement intergranulaire en bore	
<i>Interaction bore – molybdène</i>	97
<i>Interaction bore – chrome</i>	98
6.5 Distribution des désorientations dans le N18 en EBSD	
6.5.1 Carte de l'indice de qualité	103
6.5.2 Carte d'orientation	104
6.5.3 Distribution des désorientations	104
6.5.4 Distribution des joints de coïncidence	
<i>Proportion de joints de coïncidence</i>	105
<i>Nature des joints de coïncidence</i>	106
6.6 Relation structure-chimie des joints	
6.6.1 Structure des joints analysés en MET et SAT	107

6.6.2 Relation chimie et structure des joints	109
6.7 Existe t-il un phénomène de co-ségrégation bore-molybdène ?	
6.7.1 Microstructure du superalliage NS8	112
6.7.2 Analyse en sonde atomique 1D	113
6.7.3 Analyse en sonde atomique tomographique	116
6.8 Conclusion	117
CONCLUSION GENERALE	120
BIBLIOGRAPHIE	124
ANNEXE A	130
ANNEXE B	132

Introduction

L'optimisation des propriétés des matériaux utilisés dans l'industrie aéronautique rend nécessaire la compréhension de phénomènes microscopiques de ségrégation. La ségrégation peut s'étendre sur quelques plans atomiques ou sur quelques micromètres. Des éléments ajoutés en quantité infinitésimale peuvent ainsi se rassembler sous la forme d'un film continu sur les joints de grains et les fautes d'empilements (effet Suzuki) ou d'une atmosphère sur les dislocations (atmosphères de Cottrell). La présence de ces hétérogénéités chimiques, distribuées dans le volume à une échelle microscopique, suffit à modifier le comportement mécanique et physico-chimique des matériaux à une échelle macroscopique. C'est le cas en particulier des intermétalliques FeAl ou des superalliages à base de nickel, tous deux dopés au bore, que nous avons entrepris d'étudier.

Le bore remédie aux problèmes de fragilité intergranulaire à température ambiante de l'alliage FeAl. La ségrégation intergranulaire du bore est provoquée par une diffusion couplée d'atomes de bore et de lacunes vers les joints. Mais la répartition des dislocations de l'alliage FeAl dopé est également modifiée par cet ajout de bore et des défauts plans qui n'existent pas sans présence de bore apparaissent dans les grains. Cet effet ne semble imputable qu'à la présence de bore. L'existence de ces défauts se justifierait par une stabilisation de leur structure grâce à une ségrégation de bore.

Nous avons testé cette hypothèse en étudiant la répartition des atomes de bore dans les grains de l'alliage Fe-40Al en sonde atomique tomographique. Nos analyses tenteront d'identifier un rassemblement d'atomes de bore au voisinage des dislocations et des défauts plans de l'alliage FeAl.

Le bore améliore le comportement mécanique des superalliages polycristallins à base de nickel. Il ségrège aux joints, augmentant ainsi la cohésion intergranulaire. La sonde atomique tomographique avait permis de montrer dans l'Astroloy la répartition d'atomes de bore, de molybdène et de chrome sous la forme d'un film continu mouillant le joint. La ségrégation intergranulaire du molybdène et du bore dans les superalliages suggère un phénomène de co-ségrégation. Pour vérifier cette hypothèse nous avons analysé la chimie intergranulaire d'un superalliage à base de nickel, NS8, ne comportant pas de bore.

Dans un superalliage polycristallin N18 dopé au bore, nous avons décidé de déterminer les

relations entre la chimie d'un joint et sa structure. En effet la désorientation d'un joint est un des paramètres qui fixe son enrichissement en solutés. Nous avons utilisé conjointement, dans le cadre de cette thèse, la microscopie électronique en transmission et la sonde tomographique pour relier la désorientation d'un joint à son enrichissement. Cette étude a nécessité l'élaboration d'un porte-objet de conception nouvelle, dédié spécifiquement à la visualisation des échantillons de sonde atomique (pointes) en MET.

Les travaux présentés dans cette thèse sont structurés comme suit :

Le chapitre 1 est dédié à une présentation générale des phénomènes de ségrégation de solutés sur les défauts.

Le chapitre 2 est une présentation des techniques expérimentales utilisées, limitée à la description succincte de la microscopie ionique et de la sonde atomique classique et tomographique.

Le chapitre 3 constituera la synthèse des résultats obtenus sur l'étude de la ségrégation du bore sur les dislocations et les défauts plans dans les alliages FeAl.

Les chapitres quatre et cinq s'intéresseront respectivement à la définition de termes et des concepts propres à la science des joints, et à la description des opérations systématiques nécessaires à la caractérisation de la désorientation d'un joint.

Le sixième et dernier chapitre évoquera la ségrégation intergranulaire dans les superalliages N18 et NS8. Successivement, les questions de la relation chimie-géométrie des joints et du phénomène de co-ségrégation entre le bore et le molybdène seront développées.

CHAPITRE 1 : Introduction sur la ségrégation

1.1 GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE SEGREGATION

Dans un matériau polycristallin, le réseau cristallin est parsemé de défauts qui altèrent la régularité du réseau. Les champs de contraintes élastiques alors créés sont autant de forces motrices pour le transport d'atomes introduits volontairement ou involontairement lors de l'élaboration du matériau. Positionnés initialement en substitution ou en insertion sur le réseau cristallin, ces atomes d'impuretés ou de solutés créent un effet de taille et sont chassés vers le cœur des défauts où ils relâchent les contraintes élastiques. Le résultat est une accumulation d'atomes sur les joints de grains et les défauts de structure, créant des hétérogénéités chimiques dispersées dans le matériau. Il y a bien entendu d'autres causes de ségrégation, par exemple la minimisation de l'énergie libre de défaut d'ordre sur les parois d'antiphase.

Ce phénomène est connu sous le terme de ségrégation. Distribuées sur quelques rangées atomiques autour du défaut, ces hétérogénéités sont typiques d'une ségrégation dite d'équilibre. Le mécanisme de formation d'un enrichissement en solutés étendu au-delà de quelques rangées atomiques est attribué à une ségrégation de type hors équilibre.

Lors de l'élaboration, l'ajout d'un élément chimique se justifie par la volonté de provoquer un effet direct sur les propriétés des matériaux. Ainsi, un renforcement de la cohésion intergranulaire est obtenu dans de nombreux matériaux polycristallins par l'ajout d'atomes de bore. Mais ces ajouts peuvent être à l'origine de modifications microstructurales involontaires dont les influences sont directement visibles dans le comportement des matériaux dopés. Les paragraphes suivants présentent les notions générales de ségrégation d'atomes sur les dislocations, les fautes d'empilements et les joints de grains.

1.2 SEGREGATION SUR LES DISLOCATIONS

La présence de dislocations dans la microstructure d'un matériau rend possible sa déformation à des niveaux de sollicitations mécaniques bien inférieurs à ceux théoriquement infligeables à un matériau dénué de dislocations. Le mouvement des dislocations et notamment leur propagation dans les plans de glissement sont responsables de la déformation plastique des

solides. Dans les années quarante, *Peierls* et *Nabarro* calculent, dans un réseau cubique simple, la contrainte nécessaire pour déplacer une dislocation coin à travers son plan de glissement [PEI 40, NAB 47]. Dès 1948, *Cottrell* et *Bilby* développent l'idée du piégeage d'atomes de solutés, regroupés sous la forme d'une atmosphère, le long de la ligne d'une dislocation coin [COT 49]. Plus récemment, *Barnett*, *Wong* et *Nix* calculent la force d'interaction entre une dislocation coin et une atmosphère de solutés [BAR 82a,b].

La figure 1 est le résultat d'un essai de traction d'un acier doux. Lors de la mise en traction du matériau, des instabilités apparaissent dans la partie plastique de la courbe de traction représentée en figure 1. Cet effet porte le nom de phénomène Portevin - Le Chatelier. Sur l'effet de la traction, les impuretés bloquent les dislocations au fur et à mesure qu'elles se créent. Les températures élevées de ces essais augmentent la vitesse de diffusion des impuretés. La vitesse de traction limite l'étendue de la diffusion des impuretés dans le matériau.

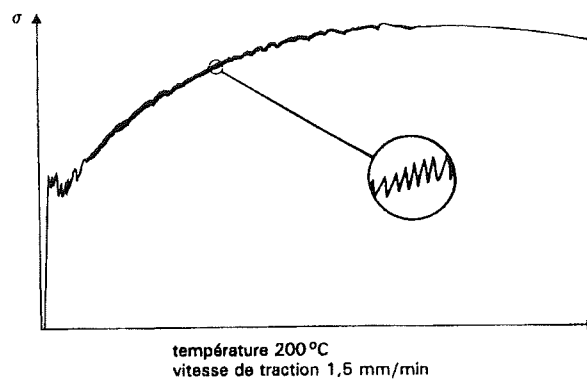


figure 1 : phénomène Portevin - Le Chatelier mis en évidence lors d'un essai de traction à chaud d'un acier doux

Pour comprendre l'ancrage de dislocations sur des impuretés, il faut revenir à la description élémentaire d'une dislocation coin. Sa structure atomique se résume à l'insertion d'un demi-plan dans le réseau cristallin. L'extension de ce demi-plan dans le réseau est stoppée suivant la ligne de dislocation schématisée par le caractère \perp en figure 2.

Au-dessus de la ligne de dislocation, le réseau cristallin est en compression. En dessous de cette même ligne, il est en dilatation. Les contraintes élastiques du réseau, ainsi créées, constituent une force motrice qui déplace les atomes de solutés de leur position initiale vers le cœur de la dislocation coin.

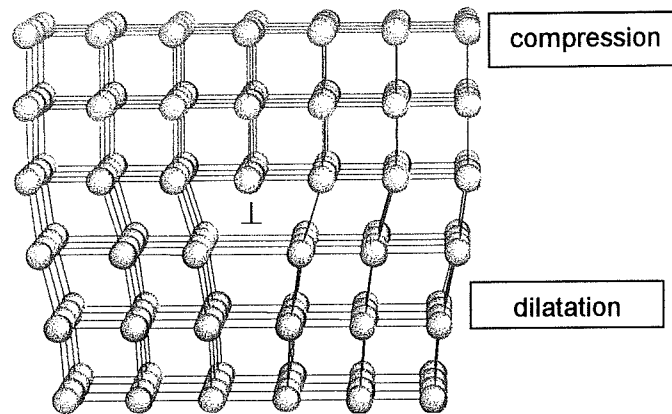


figure 2 : Représentation schématique d'une dislocation coin dans un cubique simple.

Un atome B en solution dans A crée une perturbation élastique liée à l'effet de taille qui est positif ou négatif selon les tailles respectives de A et de B : $\delta v = v_B - v_A$. Dans le cas où l'effet de taille provoqué par l'élément B est positif ($\delta v > 0$), les atomes de B vont se répartir dans les zones en dilatation sous la ligne de dislocation illustrée en figure 3. Dans le cas inverse ($\delta v < 0$), les atomes de B vont se répartir dans les zones en compression, au-dessus de la ligne de dislocation.

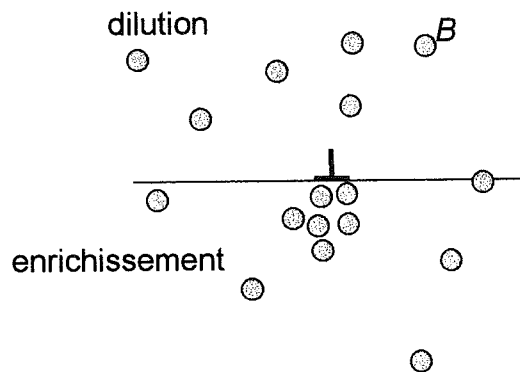


figure 3 : Distribution d'atomes de soluté dans le champ de contrainte d'une dislocation coin dans le cas où $\delta v > 0$.

Les solutés s'accumulent et forment une atmosphère à l'équilibre le long de la ligne de dislocation.

A une échelle atomique, les mises en évidence expérimentales de cette distribution de solutés le long de la ligne d'une dislocation coin sont peu nombreuses. En simulation numérique, *Nandedkar* et *Johnson* modélisent la répartition d'atomes de carbone au voisinage d'une dislocation coin dans le fer α [NAN 82]. Ces atomes, créant un effet de taille positif, vont se rassembler sous la ligne de dislocation. *Chang* et *Barnard* révèlent expérimentalement la ségrégation de carbone sur des dislocations dans un alliage Fe-0.21% massique C [CHA 92]. Utilisant les techniques de sonde atomique, *Chang* et *Barnard* superposent l'image d'une

dislocation, en microscopie ionique, et la répartition sur une surface d'atomes de carbone, identifiés par spectrométrie de masse à temps de vol. Ces atomes de carbone se regroupent sous la forme d'un nuage de 6 nanomètres de diamètre dont la position est légèrement décalée d'un côté de la partie centrale de la dislocation. Le vecteur de *Burgers* de cette dislocation n'est pas identifiable. Utilisant également les techniques de sonde atomique, *Jayaram* et *Miller* analysent, dans un alliage NiAl + 0.7%at. Mo + 0.4%at. Zr, des dislocations dont la majeure partie possèdent un vecteur de *Burgers* $\langle 100 \rangle$. *Jayaram* et *Miller* déterminent, uniquement au voisinage de ces dislocations, une concentration locale d'atomes de zirconium entre 3 et 5% [JAY 95].

1.3 SEGREGATION SUR LES FAUTES D'EMPILEMENTS

Une faute d'empilement est une erreur dans la séquence d'empilement de plans atomiques. Dans un système cubique à faces centrées, un atome occupe les positions A, B et C dans une succession de plans denses de type $\{111\}$. La séquence d'empilement de ces plans se note alors ABCABCABC.... La dissociation d'une dislocation parfaite en deux dislocations partielles b_2 et b_3 , modifie la séquence d'empilement des plans $\{111\}$. La séquence d'empilement devient ABCACABC..., produisant localement un empilement hexagonal compact. Comme illustrée en figure 4, les deux dislocations partielles encadrent alors le ruban de faute d'empilement ainsi formé.

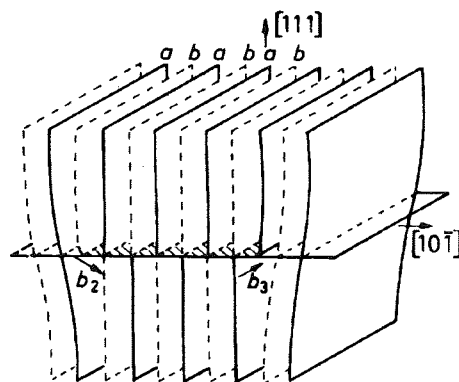


figure 4 : Formation d'un ruban de faute d'empilement par le passage de deux dislocations partielles b_2 et b_3 .

En 1952, *Suzuki* reprend les idées développées un peu plus tôt par *Cottrell* et *Bilby* pour justifier une possible ségrégation de solutés sur les fautes d'empilement [SUZ 52, 62]. La figure 5 schématise cette idée : une faute d'empilement est encadrée par deux dislocations partielles.

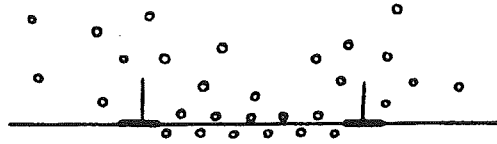


figure 5 : Ségrégation d'atomes de solutés sur les fautes d'empilement.

Tout comme la ségrégation de solutés aux joints de grains, l'accumulation de ces solutés sur les fautes d'empilement se justifie par une minimisation de l'énergie libre d'interface.

Dans des alliages Plomb- 0.009 à 0.23% Argent, *Heidenreich* utilisera cette idée pour expliquer le durcissement produit par l'argent, et justifiera l'apparition d'une phase hexagonale lors de la précipitation de l'argent [HEI 55]. Utilisant les techniques de sonde atomique, *Herschitz* et *Seidman* mesurent directement la composition des défauts d'empilement dans des alliages Co-0.96%at. Nb et Co-0.98%at. Fe [HER 82, 85a, 85b]. Les profils de concentration du fer et du niobium, dans les deux alliages, montrent un enrichissement ne s'étalant pas au-delà de 0.4 nanomètres par rapport au plan de la faute d'empilement.

1.4 SEGREGATION INTERGRANULAIRE

Un joint de grains est la zone d'accolement entre les deux réseaux de deux grains adjacents mutuellement désorientés comme illustrée en figure 6.

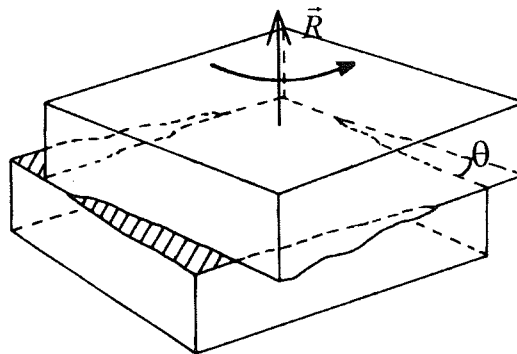


figure 6 : Représentation schématique d'un joint de grains, deux grains adjacents mutuellement désorientés.

La position relative de ces deux réseaux adjacents est déterminée par une rotation d'axe \vec{R} et d'angle θ . Leur jonction est assimilable à un plan, de normale \vec{n} . Dans un matériau polycristallin où une ségrégation intergranulaire d'équilibre s'installe, le taux d'enrichissement du joint de grains est très variable et dépend de différents facteurs que nous passons en revue.

1.4.1 Co-ségrégation entre solutés

La ségrégation intergranulaire dans des solutions solides binaires se limite à une simple interaction entre l'unique soluté et l'interface. Lorsque la solution solide contient deux solutés, des interactions entre ces deux éléments peuvent régir leur ségrégation intergranulaire. *Guttman et al.* montrent la variation de la ségrégation intergranulaire en phosphore et carbone avec la composition nominale en carbone dans des alliages Fe-0.17%P-C [GUT 82]. Les résultats rappelés en figure 7 montrent que la concentration intergranulaire en P diminue quand la concentration en C et sa ségrégation intergranulaire augmentent. *Guttman et al* concluent en l'existence d'un phénomène de compétition de sites ou d'une forte interaction répulsive entre ces deux solutés P et C.

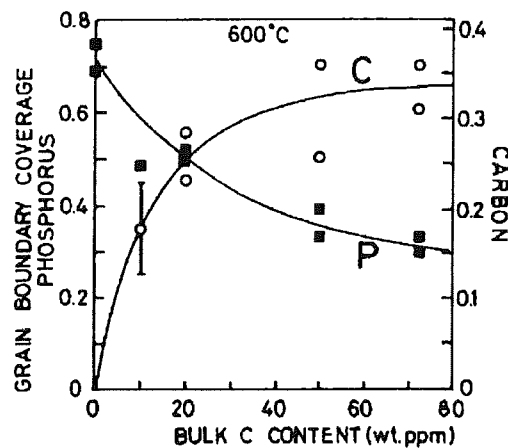


figure 7 : Variation du taux de recouvrement intergranulaire en P et C en fonction la concentration nominale en C dans un alliage Fe-0.17%P-C à 600°C [GUT 82].

Inversement, l'attraction mutuelle entre deux solutés d'espèces différentes peut conduire à une augmentation de leur concentration dans les zones intergranulaires. On parle alors d'un phénomène de co-ségrégation.

1.4.2 Influence de la géométrie du joint sur la ségrégation intergranulaire

La préparation systématique et contrôlée de bicristaux orientés parfaitement caractérisés permet d'identifier séparément l'influence des paramètres géométriques θ , \vec{R} et \vec{n} . L'essor de techniques expérimentales, comme la spectroscopie d'électrons Auger permettant de mesurer directement la ségrégation intergranulaire, ont permis d'identifier les premières relations entre la structure et la chimie des joints de grains. Les travaux réalisés par *Watanabe et al.* illustrent la dépendance de la ségrégation intergranulaire du silicium vis-à-vis de la désorientation de bicristaux de Fe-2.53%poids Si [WAT 78]. L'accroissement abrupt de la

penne, sur la figure 8, est une indication du changement qualitatif de la structure atomique des joints de grains. Deux grands domaines sont mis en évidence : les joints de faible désorientation (*angle de désorientation* $\theta < 20^\circ$) d'une part et les joints de forte désorientation (*angle de désorientation* $\theta > 20^\circ$) d'autre part.

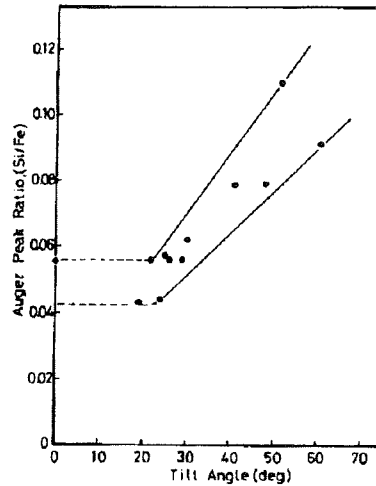


figure 8 : Variation de l'intensité des pics Auger en fonction de l'angle de désorientation d'un joint de flexion.

Les variations de ségrégation intergranulaire révélées par les études actuelles montrent, à l'intérieur mêmes de ces deux grands domaines angulaires, l'influence très fine des changements de géométrie du joint de grains.

Dans des systèmes Fe-I, $I = (C, P, Si)$, *Lejcek* mesure la ségrégation intergranulaire sur des bicristaux de flexion symétriques pour différentes valeurs de la désorientation θ autour d'un même axe de rotation $\vec{R} [100]$ [LEJ 95,97b]. En figure 9, la variation d'enthalpie de ségrégation ΔH_i^0 quantifie la ségrégation intergranulaire pour chaque soluté I ($I=C, P, Si$).

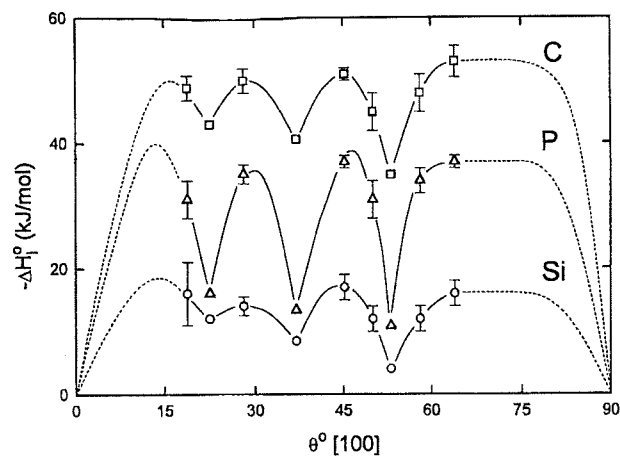


figure 9 : dépendance de l'enthalpie de ségrégation ΔH_i^0 ($i=C, P, Si$) vis-à-vis de l'angle de désorientation θ entre deux grains adjacents d'un joint de flexion symétrique $[100]$

Les données représentées en figure 9 montre la singularité de trois mesures expérimentales pour des joints de forte désorientation. Ces joints de désorientation $\theta = 22.6^\circ$, 36.9° et 53.1° autour de $\vec{R} [100]$ sont des joints de coïncidence. En opposition aux joints généraux, ces joints de coïncidence montrant des minima en énergie sont appelés « spéciaux » [WOL 85].

1.4.3 Influence de la position du plan du joint sur la ségrégation intergranulaire

La position du plan du joint de grains, définie par sa normale \vec{n} , fixe le raccordement à l'échelle atomique des deux grains adjacents. Pour extraire l'influence de l'orientation des plans, *Lejcek et al.* élaborent des bicristaux Fe-3.55%at.Si de flexion $45^\circ [100]$ définis suivant des plans symétriques et des plans asymétriques. La mesure de composition chimique intergranulaire, mesurée en fonction de la température par spectroscopie Auger, révèlent de larges différences entre les joints symétriques et les joints asymétriques [LEJ 96,97a].

A l'intérieur du plan d'un joint de grains, l'observation expérimentale de la distribution de solutés ségrévés se heurte à des difficultés expérimentales. A ce jour aucune visualisation directe d'une distribution aléatoire ou ordonnée des solutés n'a été possible par l'utilisation des techniques courantes actuelles.

CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales

2.1 INTRODUCTION

Un nombre limité de techniques expérimentales permet d'accéder, à une échelle subnanométrique, à la quantification d'hétérogénéités chimiques. Ces hétérogénéités, noyées dans un volume de plusieurs microns de côté, ne s'étendent que sur quelques distances atomiques dans le matériau. Des conditions d'analyse satisfaisantes se définissent ainsi :

- (1) le pouvoir de résolution doit être, dans une direction, proche du nanomètre,
- (2) de façon simultanée, les atomes présents et jouxtant le défaut devront être quantifiés,
- (3) la limite de détection doit être suffisante pour détecter les solutés généralement introduits en petite quantité,
- (4) la préparation de l'analyse ne doit entraîner aucune perturbation de la nature chimique et cristallographique du défaut [SUB 90].

Pour l'analyse de la ségrégation intergranulaire, trois techniques expérimentales sont communément utilisées [SEA 80].

La spectroscopie d'électrons Auger permet d'analyser, après la fracture préalable d'un échantillon dans une enceinte à vide, les premières couches atomiques des surfaces ainsi mises à nu.

La microscopie électronique en transmission en balayage permet de déplacer, dans une direction perpendiculaire à une interface solide – solide, un faisceau d'électrons en plusieurs points de la surface de l'échantillon. Un parallélisme parfait entre l'interface et le faisceau d'électrons doit être maintenue pour minimiser les risques d'analyses chimiques mixtes interface – volume. Deux techniques d'analyse peuvent être couplées au microscope électronique en transmission [ALB 97][MUL 99] :

(a) l'analyse par émission X dont les évolutions récentes permettent d'analyser des éléments légers comme le bore,

(b) l'analyse par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons transmis, sensible à tous les éléments. Des techniques d'imagerie filtrée, appliquées lors de l'analyse des pertes d'énergie, permettent de tracer de véritables cartographies chimiques de l'échantillon.

La résolution spatiale des analyses chimiques reste tributaire de la taille du faisceau d'électrons concentré sur l'échantillon, meilleure que 0,2 nanomètre en un point dans les microscopes

actuels [MAR 99].

Les sondes atomiques, classique ou tomographique, sont des techniques d'analyses destructives. Elles reposent sur deux phénomènes, l'ionisation et l'évaporation par effet de champ, nécessitant la présence en surface de l'échantillon d'un champ électrique de l'ordre de 30 à 50 V/nm. La forme particulière de l'échantillon, taillé sous la forme d'une pointe de faible rayon de courbure R ($R= 20$ à 50 nm), permet d'atteindre ces valeurs de champ électrique très élevées. La préparation de ces échantillons est développée en annexe A. La figure 1 est l'image d'une pointe obtenue par microscopie électronique en transmission. L'aspect courbe et poli de l'apex est caractéristique de pointes ayant déjà subi une analyse en sonde atomique.

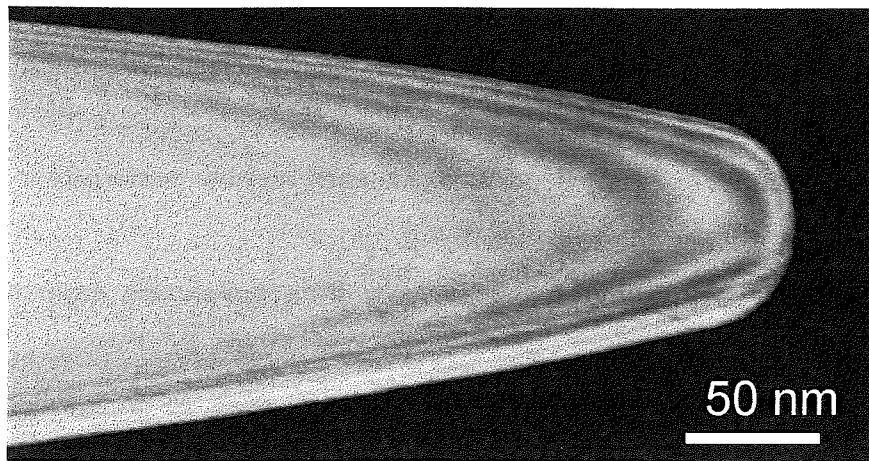


figure 1 : Micrographie en champ clair d'un échantillon de sonde atomique.

La pointe est placée, après fabrication, dans une enceinte à ultra vide et refroidie à une température de 20 à 70K. L'application sur la pointe d'un potentiel V positif de 2 à 15 kVolts, crée à sa surface un champ électrique E définie par l'équation 1 :

équation 1
$$E = \frac{V}{\beta R},$$
 où β (compris entre 5 et 8) est un

facteur de forme lié à l'échantillon. Avant l'analyse de la pointe en sonde atomique, la surface de la pointe est préalablement visualisée en utilisant la microscopie ionique.

2.2 LA MICROSCOPIE IONIQUE

2.2.1 Principe

Le principe du microscope ionique est rappelé en figure 2. Dans une enceinte, des atomes de gaz rare (Ne, He) sont introduits sous une faible pression proche de 10^{-3} Pa. Les atomes de gaz

s'ionisent positivement sous l'effet de l'intense champ électrique créé à la surface de la pointe. Les ions ainsi produits sont repoussés vers l'écran de visualisation et offrent une image de la surface de la pointe. Le résultat est une image projetée et agrandie détaillant la structure atomique de la surface de l'échantillon.

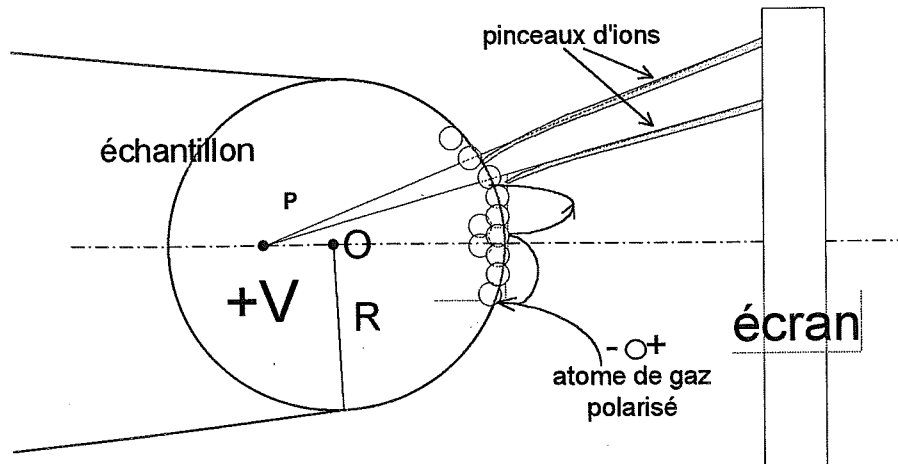


figure 2 : principe du microscope ionique

Le grandissement du microscope ionique est donné par l'équation 2 :

équation 2
$$G = \frac{L}{(m+1)R}$$

où $m = \frac{OP}{R}$ est un paramètre qui définit le point de projection P du microscope (figure 2). Sa valeur proche de 0,6 définit une projection quasi-stéréographique. La distance pointe-écran L de l'ordre de quelques dizaines de centimètres et le rayon de courbure R de la pointe de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, conduisent à un grandissement G de quelques millions.

2.2.2 Formation de l'image

Le contraste des images en microscopie ionique est engendré par les variations locales du champ électrique à proximité de la surface de l'échantillon. Ces variations reflètent la structure atomique de la surface de l'échantillon et induisent une inégalité de la quantité d'atomes de gaz ionisés localement en surface. Les images ioniques caractéristiques d'un échantillon cristallin sont constituées d'un grand nombre de points positionnés le long d'anneaux concentriques. Ces anneaux sont les terrasses atomiques de plans réticulaires émergents en surface de l'échantillon.

Les points brillants, visibles sur la figure 3, résultent de l'ionisation des atomes de gaz sur les atomes en arêtes de ces plans.

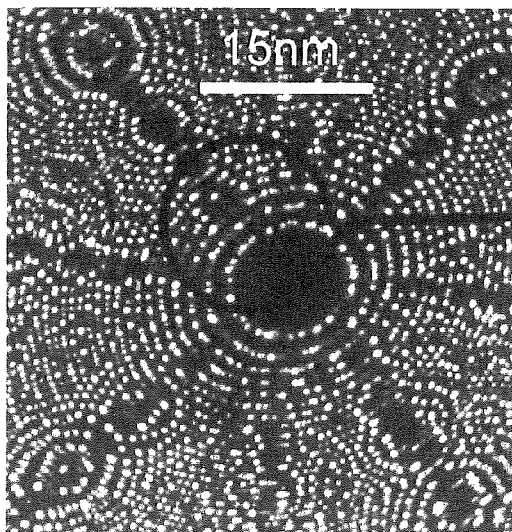


figure 3 : partie de l'image ionique d'un alliage Fe-40%at.Al de structure ordonnée B2. Chaque point brillant est un atome de fer.

La formation du contraste d'une image ionique peut s'expliquer dans un élément pur simplement par des considérations géométriques. Sur un alliage ou un matériau polyphasé, la formation du contraste d'une image ionique est plus difficilement prévisible. Le champ en surface va subir les effets de la variation de la chimie du matériau.

Considérons une pointe contenant des atomes A de champ d'évaporation E_e^A . Pour former une image ionique à partir de cette pointe, la valeur du champ électrique E doit atteindre la valeur du champ d'ionisation E_i du gaz. Au-delà du champ d'évaporation E_e^A , les atomes A vont quitter physiquement la surface de l'échantillon et laisser un contraste noir sur l'image ionique. Ainsi tous les atomes constituant un alliage ne sont pas visualisés sous la forme de points brillants sur une image ionique. Sur l'image ionique de la figure 3, le néon est le gaz image et les points brillants sont les atomes de fer d'un alliage Fe-40%at.Al. Les premières images ioniques d'alliage FeAl réalisées par *Paris et al* montraient déjà que seuls les atomes de fer sont imagés [PAR 75]. Récemment *Luo et al.* ont été capables de prédire, sur la base de calculs de structure électronique, l'évaporation préférentielle de l'aluminium dans des alliages FeAl [LUO 98].

La combinaison d'un microscope à effet de champ et d'un spectromètre de masse à temps de vol a permis à la fin des années soixante de déterminer pour la première fois la nature chimique des atomes évaporés. Une aire particulière de l'échantillon est préalablement sélectionnée. Les

trajectoires des ions évaporés par effet de champ sont similaires à celles des atomes de gaz ionisés. Le spectromètre de masse à temps de vol est équipé d'un détecteur sensible à une particule, placé sur le chemin des ions. Le concept de la sonde atomique a été introduit par Müller *et al.* en 1968 [MUL 68].

2.3 LA SONDE ATOMIQUE

2.3.1 La sonde atomique classique

Le schéma de principe de la sonde atomique classique est représenté figure 4. Un potentiel continu V_o surmonté de brèves impulsions hautes tensions V_p est appliqué à l'échantillon. La répétition, jusqu'à une fréquence pouvant atteindre actuellement 1700 Hertz, des impulsions V_p provoque le départ des atomes en surface sous la forme d'un ion n fois chargés. Le laps de temps écoulé, entre le départ d'un ion et son arrivée sur le détecteur, quantifie son temps de vol t_v .

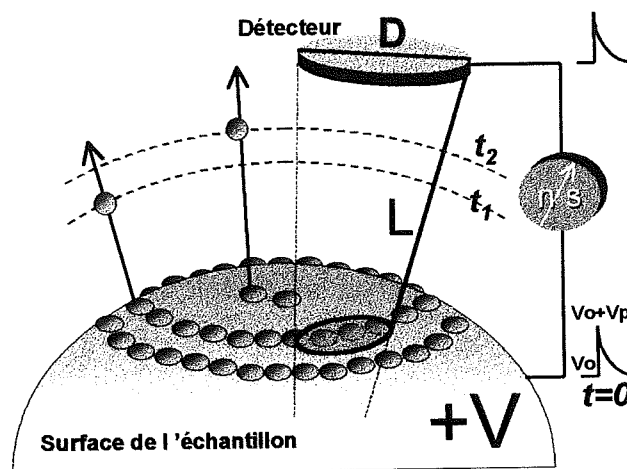


figure 4 : principe de la sonde atomique classique

L'énergie cinétique acquise par un ion n fois chargé de masse M est égale à son énergie potentielle de départ. Cette égalité aboutit à l'écriture de l'équation 3 où v est la vitesse de l'ion et L sa longueur de vol :

$$\text{équation 3} \quad ne(V_o + V_p) = \frac{Mv^2}{2} \quad \text{puis} \quad \frac{M}{n} = 2e(V_o + V_p) \left(\frac{t_v}{L} \right)^2$$

La valeur du rapport masse sur état de charge $\frac{M}{n}$, relative aux différents isotopes de chacun des éléments chimiques, permet d'identifier l'ion détecté. Les N ions détectés et identifiés

contribuent à la construction d'un spectre de masse. La figure 5 est un spectre de masse relatif à l'analyse d'un alliage FeAl en sonde atomique classique. L'aluminium et le fer sont détectés sous une forme doublement chargée. On note sur ce spectre la séparation entre les différents isotopes du fer ($M = 54, 56, 57, 58$) et l'isotope de l'aluminium ($M = 27$).

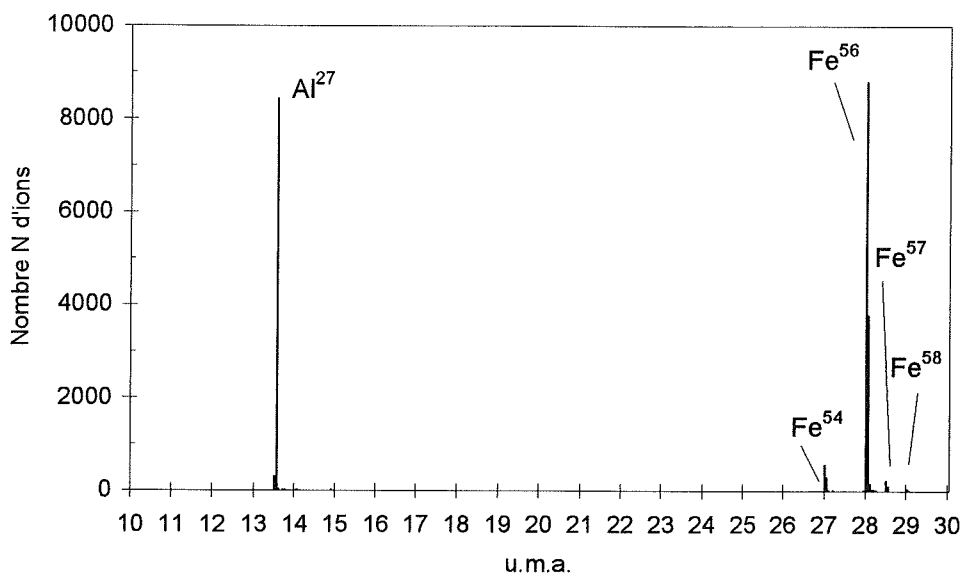


figure 5 : Spectre de masse relatif à l'analyse d'un alliage FeAl en sonde atomique classique.

L'abscisse donne le rapport masse atomique sur charge $\frac{M}{n}$ en unité de masse atomique (u.m.a.) pour les différents ions évaporés.

L'interprétation de ces spectres est la première source d'erreur dans la mesure des compositions chimiques locales dans un volume d'analyse. Sur un spectre de masse résultant d'une analyse en sonde atomique, la hauteur de chacun des pics est relative à l'abondance naturelle de chacun des isotopes. Ainsi sur la figure 5, le pic à $M/n = 27$ est essentiellement attribué au Fe_{54}^{2+} et non à Al^+ . La résolution en masse à mi-hauteur $M/\Delta M$ est proche de 3000 [DEC 92, BLA 98].

La composition chimique des différentes régions traversées par le volume d'analyse est simplement calculée en comptant les ions de chaque espèce chimique. L'utilisation de la sonde atomique classique se limitera, dans cette étude, aux calculs de composition chimique des phases présentes dans les différents matériaux étudiés.

2.3.2 La sonde atomique tomographique

Comme la sonde atomique classique, la sonde atomique tomographique utilise la spectrométrie

de masse à temps de vol pour identifier chimiquement chaque ion collecté. Mais le remplacement du détecteur sensible à une particule par un multidétecteur permet la localisation spatiale et simultanée de plusieurs impacts d'ions sur sa surface [BOS 89].

Le principe général de cette nouvelle génération de sonde, mis au point par le groupe de métallurgie de l'université de Rouen, est schématisé en figure 6 [BLA 93, Th DEC]. Une série de galettes de microcanaux et une multianode (damier de 10x10 anodes) constituent le multidétecteur de cette sonde. Chaque ion provenant de l'échantillon est à l'origine d'une gerbe d'électrons, produite par un multiplicateur d'électrons (galettes de microcanaux). Cette gerbe irradie la multianode. A partir de la mesure des charges électroniques recueillies sur chacune des anodes, le barycentre des charges est calculé. Ce barycentre identifie la position d'un atome évaporé, initialement positionné sur une couche atomique de la pointe.

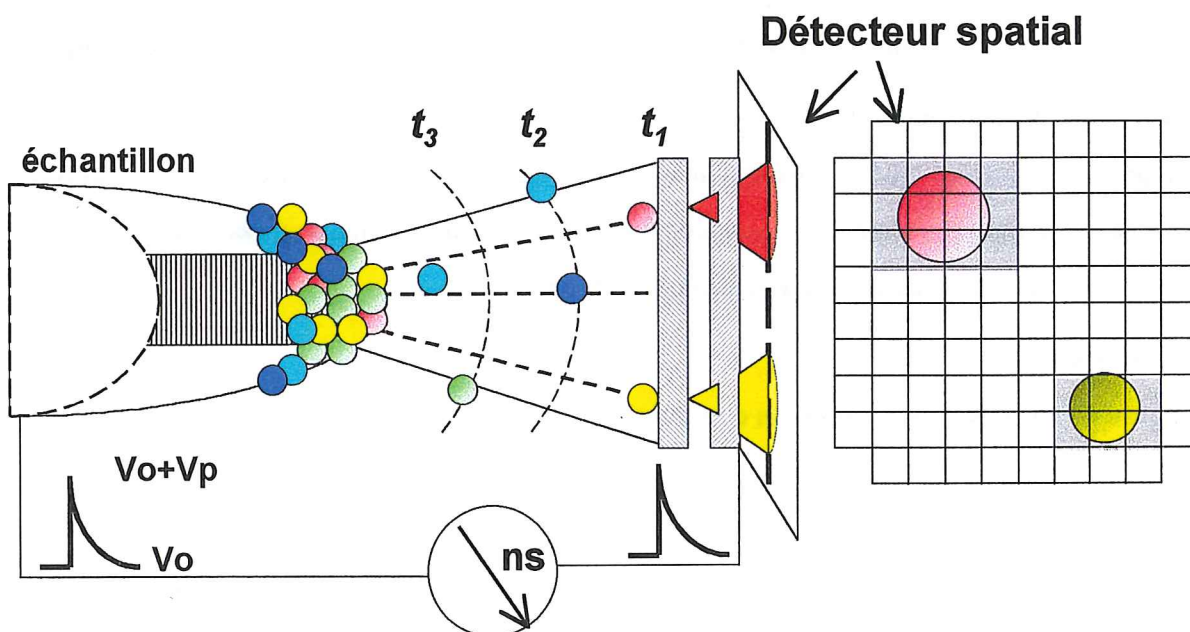


figure 6 : principe général de la sonde atomique tomographique

Successivement, l'échantillon est évaporé couche atomique par couche atomique. La région analysée est reconstruite et visualisée dans une station graphique sous la forme d'un volume tridimensionnelle typiquement de $15 \times 15 \times 100 \text{ nm}^3$ [BAS 95].

2.3.3 Artefacts liés aux techniques de sonde atomique

L'évaporation préférentielle

Considérons un échantillon préparé à partir d'un alliage binaire AB. La figure 7 schématise les conditions correctes d'analyse pour une température T_1 : les éléments A et B sont stables sous le potentiel V_0 . Sous de brèves impulsions hautes tensions V_p , ils s'évaporent et sont identifiés

chimiquement par spectrométrie de masse à temps de vol.

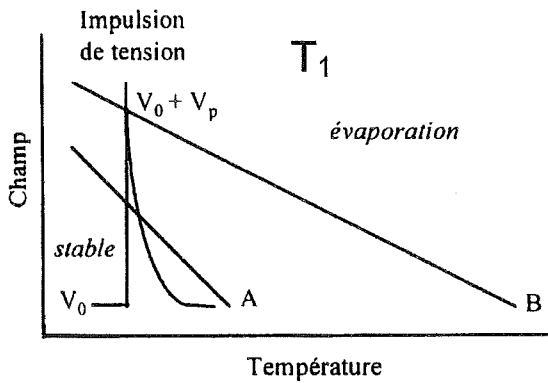


figure 7 : conditions correctes d'analyse, les atomes A et B sont évaporés sur l'impulsion V_p

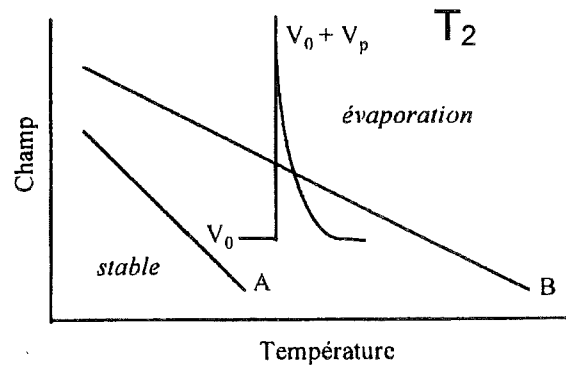


figure 8 : évaporation préférentielle de A, l'atome A est ionisé au champ continu V_0

Dans le cas schématisé figure 8 pour une température $T_2 > T_1$, l'atome A s'ionise au potentiel continu V_0 sans l'assistance des impulsions V_p . L'ion n'est pas détecté. La nature chimique de cet atome n'est pas identifiable.

La perte tout le long de l'analyse d'une certaine espèce chimique d'atome par évaporation préférentielle fausse le calcul de la composition chimique d'un matériau. Refroidir l'échantillon à une température T_1 permet de retrouver la configuration (a).

La rétention

La figure 9 schématise le phénomène de rétention.

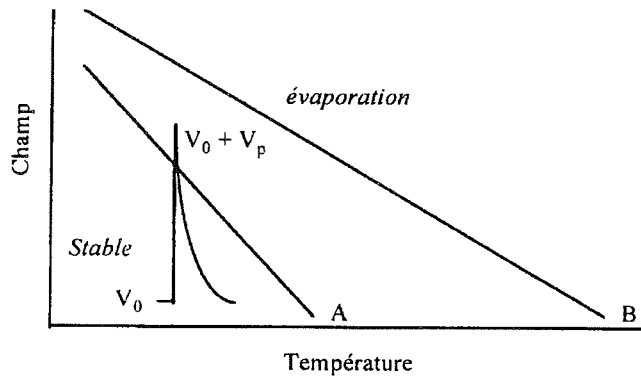


figure 9 : rétention préférentielle de B

La brève impulsion haute tension V_p est suffisante pour évaporer les atomes A mais insuffisante pour les atomes B. Ils demeurent en surface de l'échantillon.

CHAPITRE 3 : Ségrégation du bore dans FeAl

3.1 PROBLEMATIQUE

La fragilité intergranulaire des alliages FeAl à température ambiante limite leurs éventuelles utilisations. Une faible addition de bore va modifier le comportement mécanique de ces matériaux. Le mode de rupture, intergranulaire dans les alliages purs, se transforme en un mode mixte majoritairement intragranulaire dans les alliages dopés. La ségrégation intergranulaire du bore est responsable du renforcement de la cohésion des joints de grains. Ce phénomène est observé dans de nombreux intermétalliques comme Ni_3Al [LIU 93] et FeAl [CRI 86, CHO 92].

Les travaux de *A.S.Gay* sur des alliages Fe-40%at. Al, de structure ordonnée B2, ont mis en évidence par spectroscopie Auger une ségrégation hors équilibre du bore aux joints de grains [Th GAY]. Ce mécanisme hors équilibre résulte de la diffusion couplée de complexes bore-lacune vers les joints [GAY 96]. Ces lacunes thermiques sont créées à hautes températures entre 950°C et 1000°C et retenues, en majeure partie, par une trempe à l'air. Certaines de ces lacunes commencent à s'éliminer pendant le refroidissement à l'air. Un recuit à 400°C pendant 24 heures permet d'éliminer le reste des lacunes en sursaturation.



figure 1 : Distribution des dislocations dans Fe-40Al pur recuit.

Cliché A. S. Gay.

Cependant l'ajout de bore n'a pas pour unique conséquence sa ségrégation aux joints. *A.S.Gay* a mesuré, à l'aide d'un diffractomètre, une diminution du degré d'ordre dans les alliages FeAl dopés. *A.S.Gay* a identifié également une modification de la répartition des dislocations dans

les alliages FeAl dopés [FRA 98]. La micrographie en champ clair de l'alliage FeAl pur recuit (figure 1) montre que la répartition des dislocations est hétérogène. Des régions très denses en dislocations, de vecteur de *Burgers* majoritairement $\langle 001 \rangle$, côtoient des régions de faible densité. Ces zones de forte densité de dislocations sont directement liées à l'élimination des lacunes.

L'ajout de bore va modifier cette répartition des dislocations. La micrographie en champ clair d'un alliage FeAl dopé recuit (figure 2) montre que les dislocations se regroupent en cellules rectangulaires. Le centre de ces cellules est peuplé de quelques dislocations isolées de type $\langle 001 \rangle$, mais également de défauts plans (figure 3) [Th GAY].

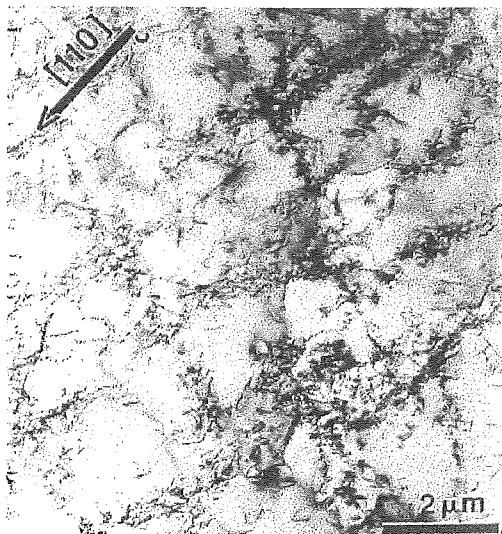


figure 2 : Distribution des dislocations dans FeAl dopé recuit. Cliché A. S. Gay.

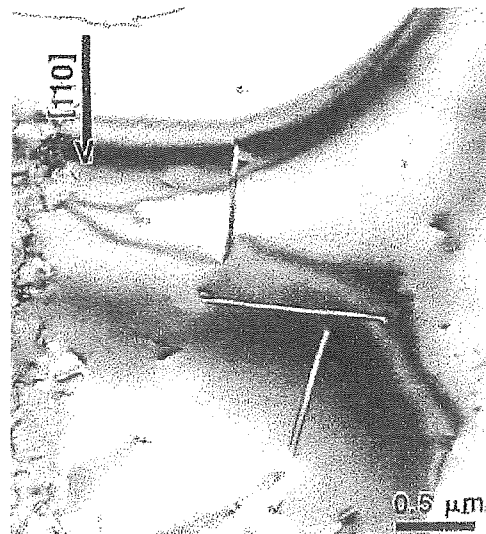


figure 3 : Défauts plans dans FeAl dopé recuit. Cliché A. S. Gay.

Une diminution du degré d'ordre, une modification de la répartition des dislocations et la formation de défauts plans sont donc observées uniquement en présence de bore. Les atomes de bore permettraient l'apparition et la définition d'une nouvelle microstructure dans l'alliage FeAl. On sait que le déplacement des lacunes peut être à l'origine de la formation de nouveaux défauts linéaires et plans. On sait également que les lacunes thermiques transportent, par diffusion couplée, les atomes de bore. La contribution de ces deux phénomènes nous suggère alors que les lacunes pourraient déposer les atomes de bore au cœur des dislocations et des défauts plans. Une nouvelle microstructure, énergétiquement trop coûteuse pour un alliage FeAl pur, serait stabilisée grâce à une ségrégation de bore au cœur des dislocations et des défauts plans. Le problème posé est donc de vérifier si le bore est présent au voisinage des dislocations et des défauts plans de l'alliage FeAl dopé. Ces objets sont extrêmement petits, noyés dans le matériau à une échelle subnanométrique. L'utilisation de la sonde atomique

tomographique va nous permettre d'étudier la répartition spatiale des atomes de bore dans l'alliage Fe-40AlB préalablement analysé par *A.S.Gay*.

3.2 L'ORDRE DANS FE-AL B2

Les alliages Fe-40%at.Al analysés durant cette étude ont une structure ordonnée B2 (figure 4). Cette structure est un réseau cubique centré dont les sommets sont occupés par des atomes d'aluminium et le centre par un atome de fer (et réciproquement). Le paramètre de maille, noté « a », est voisin de 2.9 Å. La direction $\langle 001 \rangle$ est une direction de surstructure de la structure ordonnée B2 : un plan pur en fer est toujours suivi, dans cette direction, d'un plan pur en aluminium. La micrographie ionique de l'alliage FeAl, présentée en figure 5, laisse apparaître trois directions de type $\langle 001 \rangle$ entourant une direction cristallographique de type $\langle 111 \rangle$ placée au centre de l'image. Les observations de *Paris et al.* ont montré que seuls les atomes de fer participaient à la formation du contraste de ces images ioniques dans un alliage FeAl [PAR 75].

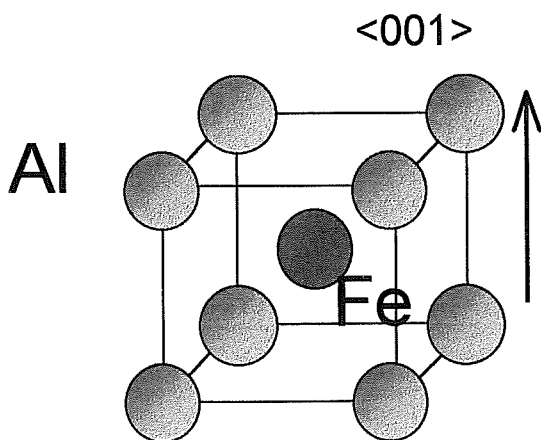


figure 4 : Structure ordonnée B2 du Fe40Al.

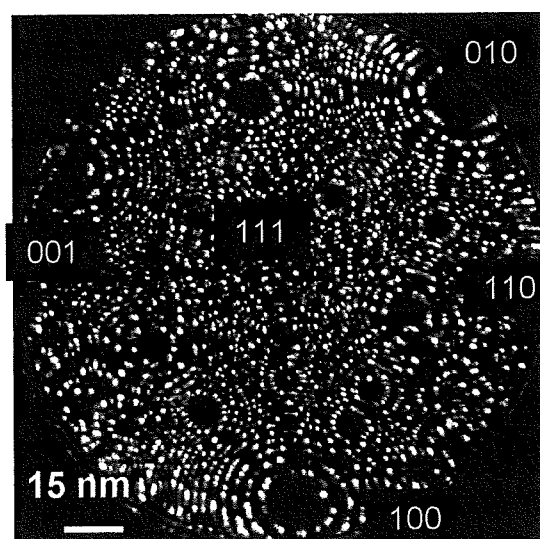


figure 5 : Micrographie ionique d'un alliage FeAl. Chaque point est un atome de fer.

A partir de l'image ionique, il est possible de sélectionner une région sur laquelle l'analyse en sonde atomique sera spécifiquement menée en profondeur. L'analyse en sonde tomographique peut être conduite au voisinage d'un pôle de type $\langle 001 \rangle$, permettant alors d'observer la trace des plans $\{001\}$ dans un volume tridimensionnel (figure 6). Sur l'image suivante, un plan riche en fer s'intercale entre deux plans riches en aluminium, séparés de 2.9Å.

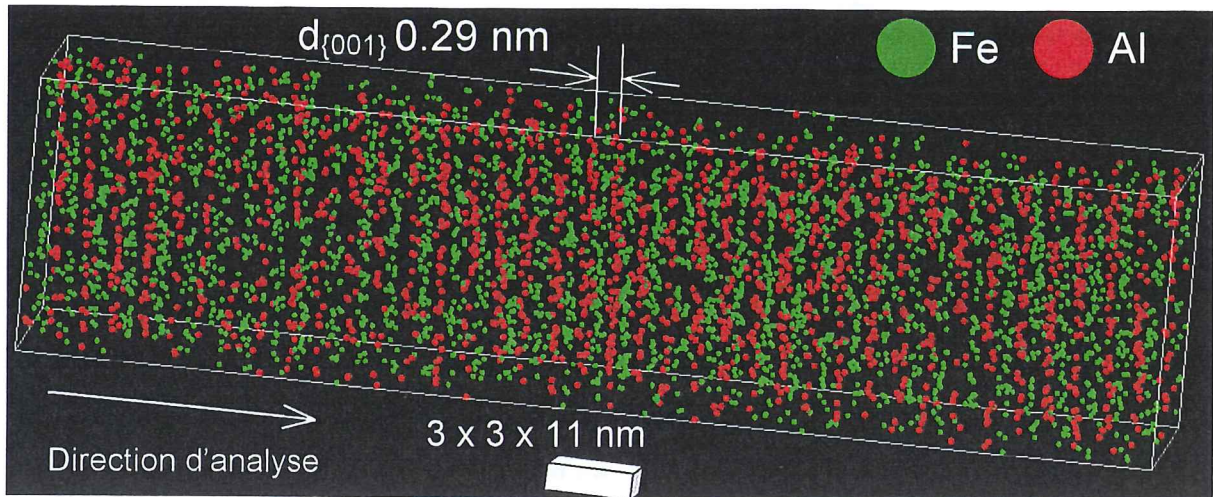


figure 6 : Plans {001} de l'alliage Fe-40Al ordonné B2.

Un profil de concentration peut être tracé suivant une direction quelconque par rapport au volume reconstruit. Un profil de concentration tracé suivant une direction $\langle 001 \rangle$ (figure 7) confirme l'alternance de plans riches en aluminium et de plans riches en fer.

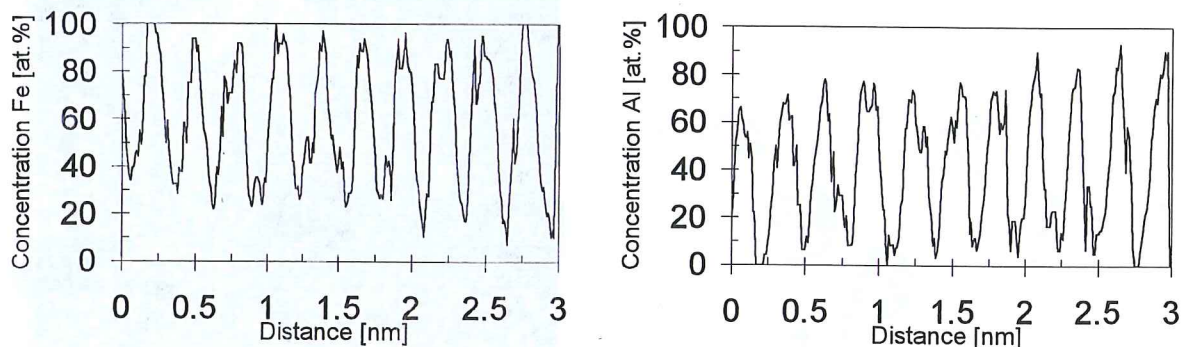


figure 7 : Profils de concentration (Fe, Al) suivant une direction de type $\langle 001 \rangle$.

La composition C_{Al}^+ des plans riches en aluminium, de 80% en moyenne, et C_{Al}^- des plans pauvres en aluminium, de 0% en moyenne, permet d'évaluer un paramètre d'ordre $\langle \eta_{Al} \rangle$ moyen défini par $\langle \eta_{Al} \rangle = C_{Al}^+ - C_{Al}^-$. Ce paramètre d'ordre prend localement une valeur de 0.6 par rapport à une valeur maximale η_{Al}^{\max} de 0,8 définissable dans un alliage Fe-40Al.

3.3 DISTRIBUTION DU BORE AU VOISINAGE DES DEFAUTS PLANS.

Au début de cette étude, des défauts plans {001} ont été mis en évidence en MET dans les

alliages Fe-40Al dopés à 200ppm atomique en bore (figure 8). Pour cette teneur en bore, l'alliage est monphasé. La limite de solubilité du bore est évaluée entre 400 et 800 ppm atomique. Des particules Fe_2B , identifiés en microscopie électronique, précipitent pour une teneur en bore supérieure à 800 ppm [FRA 98].

Plus le dopage en bore de ces alliages est important, plus la densité de ces défauts est importante. Le contraste de franges, associé à la présence d'un défaut incliné, est observé sous une orientation du faisceau proche de la direction $\langle 111 \rangle$. Le plan d'habitat de ce défaut est parallèle au plan $\{100\}$ de la matrice FeAl. L'utilisation de tâches fondamentales pour révéler ce type de défaut suggère qu'il s'agit de fautes d'empilement plutôt que de parois d'antiphase.

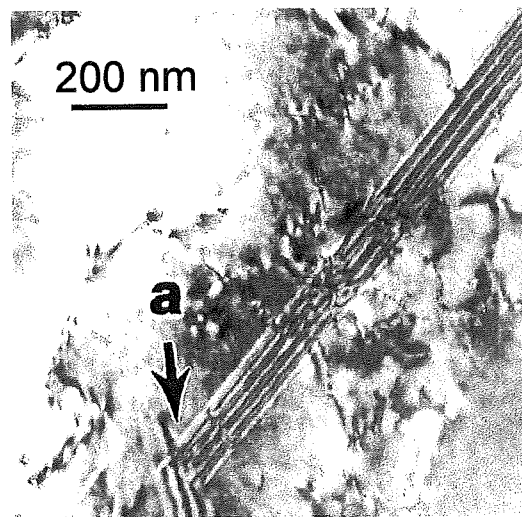
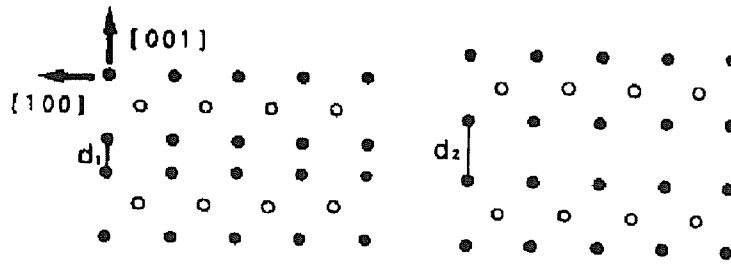


figure 8 : Défaut plan $\{001\}$ dans Fe-40Al dopé à 200ppm atomique en bore.

D'autres équipes avaient également mis en évidence ces défauts plans $\{001\}$. Dans des alliages Fe-35Al dopés au bore, *Yoshimi et al.* ont montré l'apparition de défauts plans contenus dans des plans $\{100\}$ [YOS 96]. Ce défaut plan $\{100\}$, défini comme « complexe » par *Yoshimi*, révélait à la fois un caractère paroi d'antiphase et faute d'empilement. Dans des alliages Fe-35%at. Al purs déformés, *Song et al.* ont identifié des fautes d'empilements $\{100\}$ par une méthode de contraste de diffraction en MET [SON 91].

L'utilisation de la microscopie en haute résolution leur a permis plus tard de schématiser la structure de ce défaut à partir de deux modèles géométriques (figure 9) [SON 96]. Le retrait d'un plan d'aluminium $\{001\}$ introduit une faute d'empilement intrinsèque. Deux plans $\{001\}$ de fer sont alors mis en vis à vis, impliquant de fortes modifications des positions atomiques en premiers voisins. Énergétiquement, la formation d'une telle configuration atomique est difficilement acceptable.



- Fe atoms at height 0.
- Al atoms at height $a/2$.

figure 9 : Modèles (a) et (b) de faute d'empilement proposée par Song et al. [SON 96]. Sur le modèle (a) $d_1 = a/2$ et sur le modèle (b) $d_2 = \sqrt{3}a / 2$ où a est le paramètre de maille.

Nous avons procédé à une recherche systématique de ce type de défaut par microscopie ionique. La figure 10 montre l'image ionique, formée après l'évaporation d'une centaine de couche atomique, d'une pointe de Fe-40Al dopé à 200ppm atomique en bore.

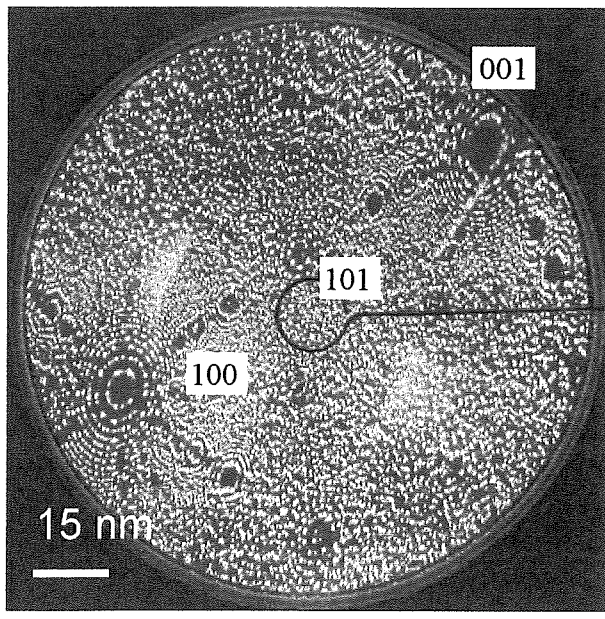


figure 10 : Défaut plan sur un pôle 001 dans Fe-40Al. Chaque point est un atome de fer.

On remarque un contraste brillant, sous la forme d'une trace linéaire, se superposant à celui des atomes de fer et traversant le pôle 001 (agrandissement en figure 11). La forme en arc de cercle de cette trace est la signature d'un objet plan traversant l'apex. La continuité des cercles concentriques, formant le pôle 001, est brisée par la trace brillante. Un plan (001) de fer (cercle brillant) et un plan (001) d'aluminium (cercle noir) sont en vis à vis. Ce type de défaut sur une image ionique est attribué, sans qu'il soit possible de les distinguer, à une paroi d'antiphase ou à une faute d'empilement.

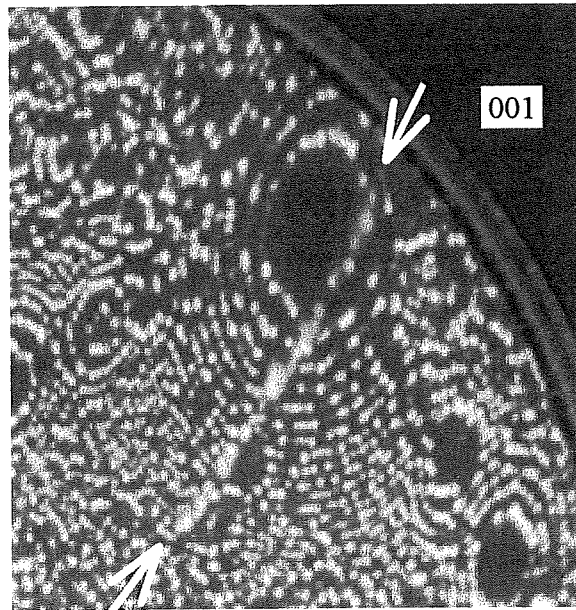


figure 11 : Défaut plan sur un pôle 001 dans Fe-40Al.

Schématisons à travers la figure 12a, l'interception d'un pôle d'indice hkl par une faute d'empilement. Soit \vec{n} le vecteur unitaire normal aux plans (hkl) où la faute coupe la surface. Soit \vec{R} , le vecteur déplacement de la faute d'empilement : $\vec{R} = u_p \mathbf{a} + v_p \mathbf{b} + w_p \mathbf{c}$, où u_p, v_p, w_p ne sont pas tous entiers [GAL 71].

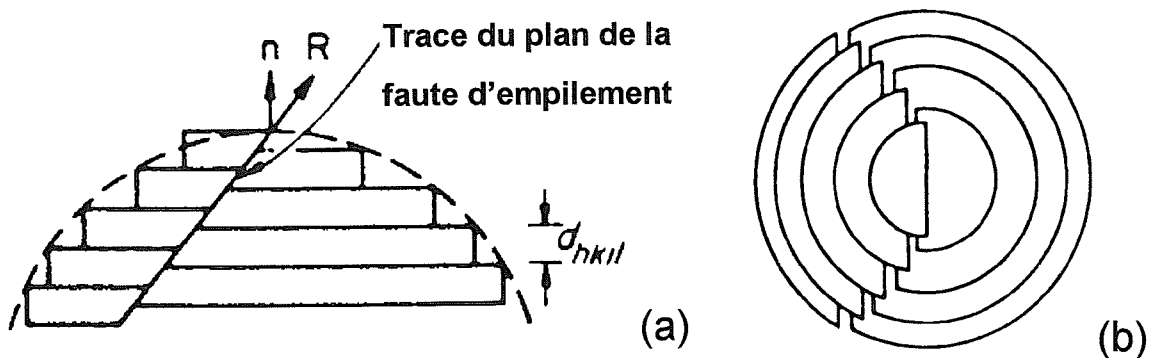


figure 12 : (a) Passage d'une faute d'empilement à travers un pôle. (b) Forme de pôles dit en « fer à cheval ».

Dans une direction perpendiculaire au plan de la faute, la séquence d'empilement des plans (hkl) est modifiée localement par le retrait ou l'ajout d'un plan atomique. Le long du plan de la faute, les plans (hkl) sont décrochés d'une hauteur théorique dont l'amplitude qd_{hkl} est :

$$\vec{R} \cdot \vec{n} = qd_{hkl},$$

où $q = hu_p + kv_p + lw_p$ [GAL 71]. Le résultat obtenu est une hauteur de décrochement égale à la partie non entière q' de q . On observe alors une forme de pôles dite en « fer à cheval » sur une image ionique (figure 11 et figure 12b). Toutefois ces fautes d'empilement peuvent être parfaitement invisibles en image ionique :

i) lorsque la hauteur du décrochement prend une valeur entière de d_{hkl} ,

ii) si le plan de la faute d'empilement n'intercepte pas de pôles et qu'aucun contraste brillant ne permet de la localiser.

L'analyse d'une faute de contraste tout à fait similaire est illustrée dans la figure 13. Les profils de concentration montrent clairement que le contraste brillant est relié à un enrichissement de bore extrêmement important, de près de 40%. Cela correspond à un taux d'enrichissement voisin de 2000. La relation qui décrit la ségrégation d'un soluté sur une faute d'empilement est de la même forme que l'équation de *McLean* pour les surfaces ou les joints de grains. La concentration en bore sur la faute d'empilement, C_B^f , est donnée par la relation suivante :

$$C_B^f / (1 - C_B^f) = C_B^v \exp(-\Delta G_B / kT),$$

où C_B^v est la concentration volumique en bore (0.02 %at.) et ΔG_B est l'enthalpie libre de ségrégation. Pour une température $T = 400^\circ\text{C}$, nous déterminons une énergie de ségrégation égale à $-0,43$ eV. Cette valeur est en accord avec celle déterminée par *A.S.Gay* ($-0,4$ eV) dans son étude de la ségrégation intergranulaire du bore [Th Gay].

L'enrichissement en bore est corrélé avec un appauvrissement en aluminium. Ce profil suggère que les atomes de bore remplacent les atomes d'aluminium.

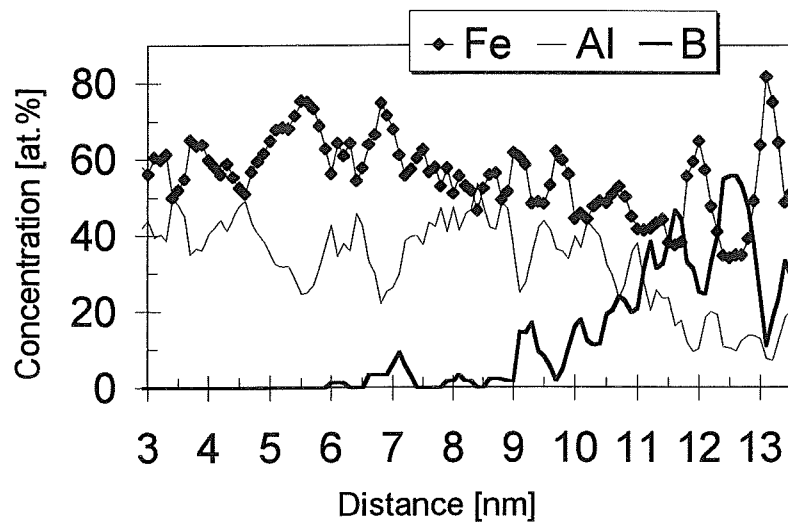


figure 13 : Profil de concentration à travers un défaut plan non orienté dans Fe-40Al dopé à 200ppm atomique en B.

Il ne nous a pas été possible d'identifier de façon non ambiguë la nature de ce défaut (APB ou faute d'empilement (001)). Mais il y a bien sûr une forte présomption qu'il puisse s'agir d'une faute semblable à celles décrites par *Song et al* [SON 96]. Il est tout à fait intéressant de rapprocher ces résultats de sonde aux observations en HREM de *Pang et Kumar*. Ceux-ci ont ainsi détaillé la structure de ces fautes d'empilements $\{100\}$ dans des alliages Fe-40Al dopés

au bore et au carbone [PAN 98a]. Ces auteurs montrent, par la technique de Z-contraste, l'absence d'un plan d'aluminium et la mise en vis-à-vis de deux plans $\{100\}$ de fer sur ces défauts (figure 14a). Ceci est tout à fait conforme à ce que l'analyse en sonde a révélé, le défaut est très appauvri en aluminium. Dans leur article, les auteurs suggèrent que le bore pourrait ségréger sur la faute, au voisinage de la zone appauvrie en aluminium. C'est précisément ce que nous observons. De plus *Pang et Kumar* mettent en évidence un vecteur \vec{R} de déplacement du réseau $\frac{1}{2}[010]$ parallèlement au plan de la faute (figure 14b).

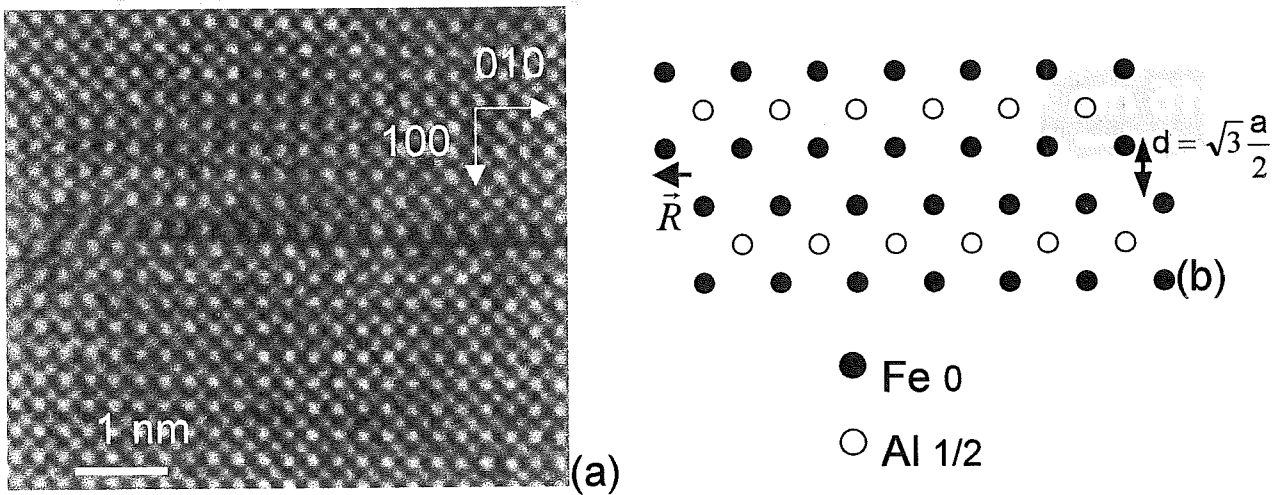


figure 14 : (a) Faute d'empilement $\{100\}$ (MET haute résolution) [PAN 98a]. (b) Modèle de faute d'empilement correspondant.

Les nombreuses observations en FIM que nous avons menées ne nous ont malheureusement pas permis d'identifier une faute (001) de façon non équivoque. En revanche, des parois d'antiphase décorées de bore ont pu être mises en évidence.

Ségrégation sur une paroi d'antiphase

Un tel défaut plan entre un pôle $\bar{1}02$ et un pôle $\bar{1}03$ sur une pointe de Fe-40Al, dopé à 400ppm atomique en bore et recuit, a ainsi été mis en évidence (figure 15). Cette observation confirme que le bore est encore observé à proximité d'un défaut plan. Le plan (hkl) du défaut est défini par sa normale \vec{p} . Le défaut est perpendiculaire au plan (010) . Ainsi $\vec{p} \parallel (010)$ et donc $(hkl) \wedge (010) = \vec{0}$. \vec{p} est donc une direction de type $[h0l]$, contenue dans le plan (010) . L'image ionique nous permet également de préciser que le défaut plan est limité, par sa droite et par sa gauche, à l'intérieur d'un même grain de FeAl. Afin d'étudier la répartition des atomes de fer, d'aluminium et de bore, une analyse en sonde atomique tomographique est

conduite au centre de ce fin segment brillant.

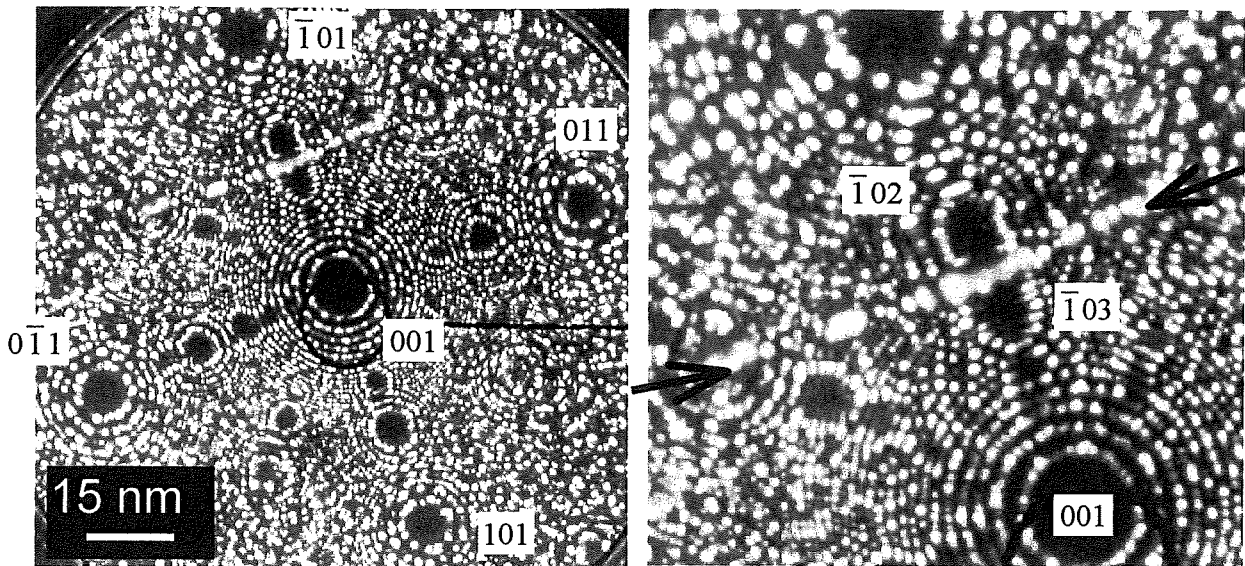


figure 15 : Défaut plan entre deux pôles $\bar{1}02$ et $\bar{1}03$ dans Fe-40Al dopé au bore.

Composition chimique

Les atomes de bore sont répartis sous la forme d'un objet plan de 1 nanomètre d'épaisseur dans le volume reconstruit (figure 16). Le plan du défaut et les plans $\{001\}$ de la matrice FeAl forment un angle mesuré proche de 45° . Cette information nous permet de préciser que la normale \vec{p} du défaut, de type $\langle h0l \rangle$, est une direction proche de $[101]$. Le défaut n'est donc pas une faute (001) mais (101) . L'extension de cet objet plan est limitée, en profondeur, à l'intérieur du volume reconstruit. Des zones dépeuplées en aluminium et en fer définissent le même objet mais dans une position légèrement décalée par rapport aux atomes de bore.

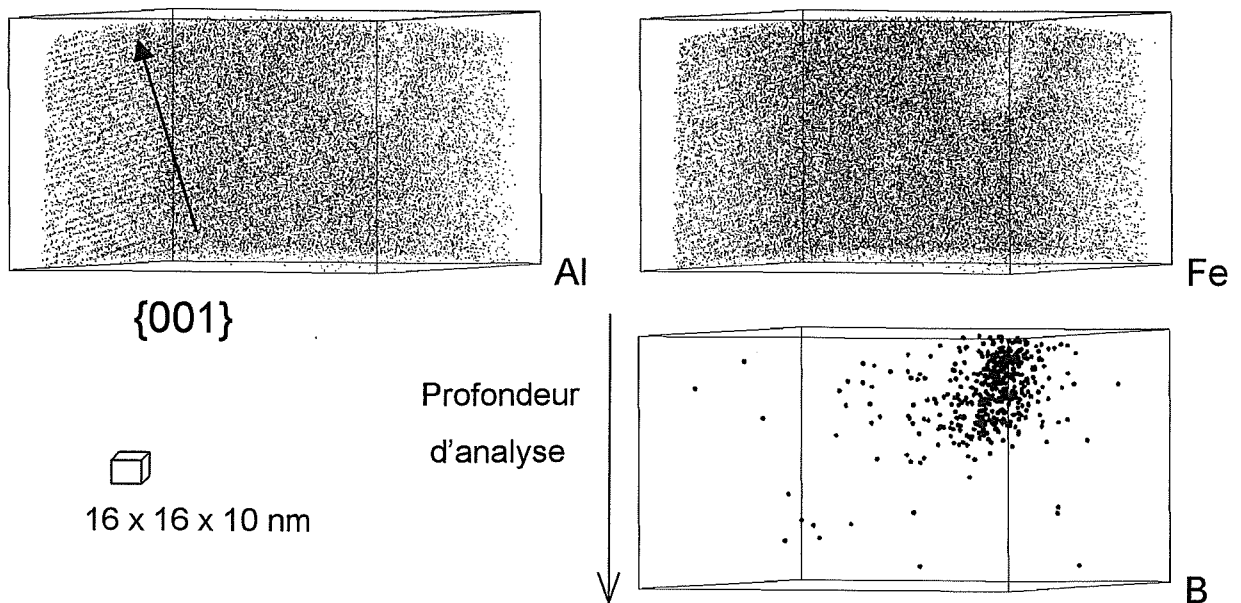


figure 16 : Défaut plan dans Fe-40AlB.

L'enrichissement en bore, mesuré sur un profil de concentration perpendiculaire au plan du défaut (figure 17), atteint 20% atomique sur une largeur de 1 nanomètre. Au même endroit la concentration en fer n'est que de 40% atomique tandis que la concentration en aluminium reste à 40% atomique. Uniquement d'un côté et à proximité de cet enrichissement en bore, on note une concentration en fer de 80% atomique corrélée à une concentration en aluminium de 20% atomique sur une largeur de 0.5 nanomètre.

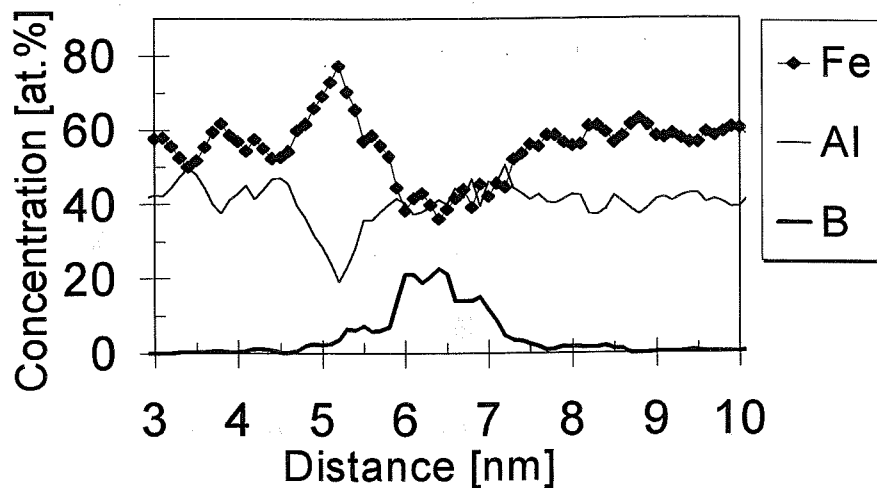


figure 17 : Profil de concentration à travers le défaut plan.

Discussion

Le problème est d'identifier un défaut, paroi d'antiphase ou faute d'empilement, contenu dans un plan $\{011\}$ de l'alliage FeAl. *A.S.Gay* identifiait dans ces alliages dopés au bore et recuit des défauts de type paroi d'antiphase [Th GAY]. Ces parois d'antiphase sont délimitées par des superpartielles $1/2\langle 111 \rangle$, formant ainsi une superdislocation. Sur nos images ioniques, la largeur du ruban décoré en bore atteint 40 nanomètres (figure 15). Nous ne pouvons mettre en évidence de superpartielles $1/2\langle 111 \rangle$. Notre défaut plan est probablement entouré par une boucle de dislocation le délimitant dans un grain de FeAl.

Une paroi d'antiphase (PAP) peut être définie suivant un plan $\{011\}$ (figure 18). Nous allons tester si notre défaut plan est une paroi d'antiphase $\{011\}$. Cette paroi est conservative (figure 18) : le vecteur déplacement de la faute $1/2[1\bar{1}1]$ est contenu dans le plan de la faute (011). Un décrochement des plans (010) de fer et d'aluminium est introduit par la création de cette paroi d'antiphase (figure 19). Nos observations en imagerie ionique confirment ce décrochement sur les plans $\{001\}$ de fer et d'aluminium (figure 11). En effet le passage du défaut sur le pôle (001) provoque la mise en vis-à-vis d'un plan (001) de fer (demi-cercle brillant) et d'un plan

(001) d'aluminium (demi-cercle noir).

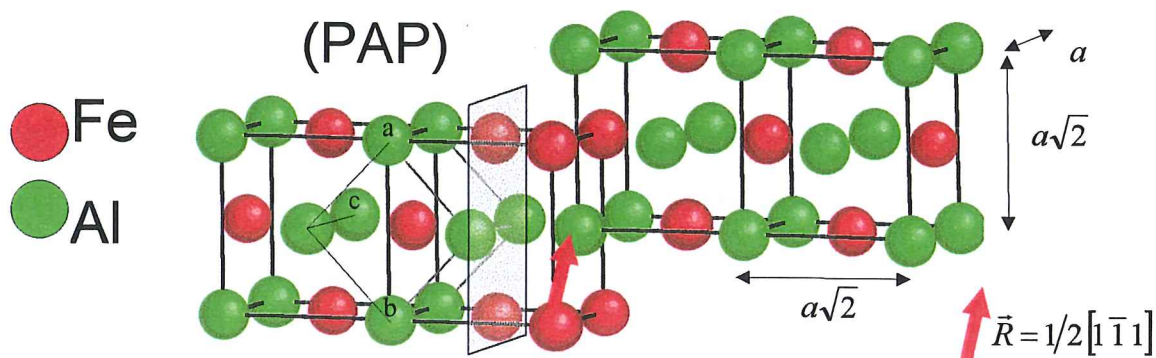


figure 18 : Paroi d'antiphase (PAP) $\{110\}$ conservative.

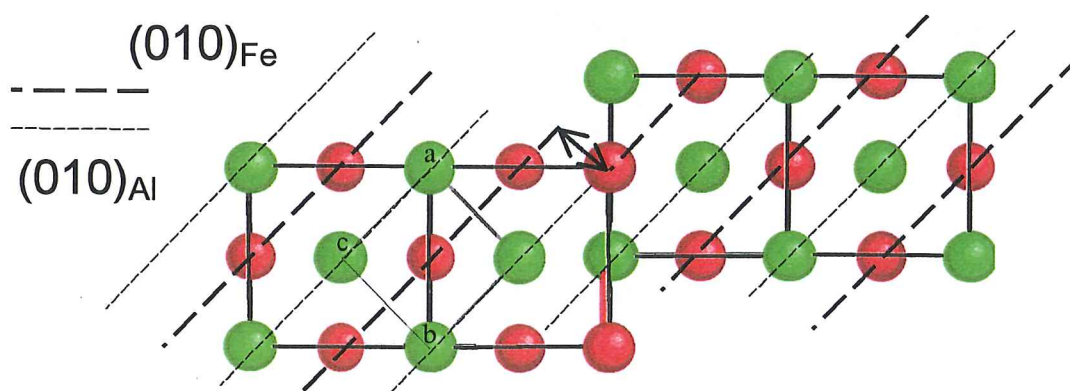


figure 19 : Vue de dessus de la PAP en figure 18 : décrochement des plans (010).

La structure de ces parois modifie les positions atomiques en premiers voisins des atomes de fer et d'aluminium. D'après nos analyses, du bore ségrège sur ces parois d'antiphase $\{011\}$ (figure 17). Cette ségrégation permet de diminuer l'énergie des parois d'antiphase par un effet similaire à l'effet *Suzuki* sur les fautes d'empilements. Dans l'hypothèse où des superpartielles $1/2 \langle 111 \rangle$ encadrent la paroi d'antiphase, celles-ci seraient d'autant plus éloignées que l'énergie de la paroi d'antiphase est basse. Les dislocations $1/2 \langle 111 \rangle$ sont alors stabilisées par la ségrégation de bore. *Munroe* et *Baker* expliquent ainsi que les superdislocations $a \langle 111 \rangle$ interagissent pour former des dislocations $\langle 001 \rangle$ (figure 20). Ces dernières constituent des sites d'amorçage du clivage [MUN 91]. Si la ségrégation de bore empêche la formation de ces sites d'amorçage en stabilisant les dislocations $1/2 \langle 111 \rangle$, la contrainte de clivage augmente et dépasse celle à la rupture intergranulaire. *A.S.Gay* a émis cette hypothèse en étudiant le mode de rupture des alliages Fe-46Al et Fe-50Al dopés. Si la rupture a lieu par clivage à l'état trempé, elle est en revanche intergranulaire à l'état recuit et sous une contrainte plus élevée. Ce n'est donc pas la contrainte de rupture intergranulaire qui a diminué mais bien celle de clivage

qui avait augmenté après un recuit. Pourtant *A.S.Gay* ne montre pas le même effet dans les alliages Fe-40Al : la rupture se fait majoritairement par clivage à l'état trempé et à l'état recuit.

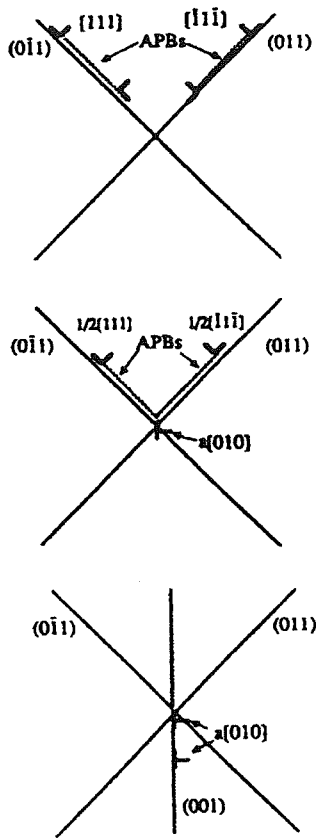


figure 20 : formation de dislocations $a\langle 100 \rangle$ à partir de superdislocations $a\langle 111 \rangle$ [MUN 91].

On sait que l'énergie de paroi d'antiphase décroît quand la teneur en fer augmente. Si la ségrégation du bore permet un gain d'énergie, il semble encore trop faible dans Fe40Al. La contrainte de clivage reste inférieure à la contrainte de rupture des joints.

Nos études montrent que le bore ségrège aux parois d'antiphases $\{011\}$ du Fe-40Al dopé à 200 et 400ppm at. en bore. On suppose que cet effet se manifeste également dans Fe-46AlB et Fe-50AlB. Le recuit de l'alliage provoque l'élimination des lacunes qui transportent le bore. *Fourdeux* et *Lesbats* proposent que cette élimination des lacunes provoque la dissociation de dislocations $\langle 001 \rangle$ en dislocations partielles $1/2\langle 111 \rangle$ (figure 21) [FOU 82]. Ces dislocations $1/2\langle 111 \rangle$ sont stabilisées par le bore, elles peuvent difficilement se recombinaison en dislocations $\langle 001 \rangle$. Ce phénomène modifierait non seulement la répartition des dislocations dans l'alliage FeAl mais également le comportement mécanique du matériau.

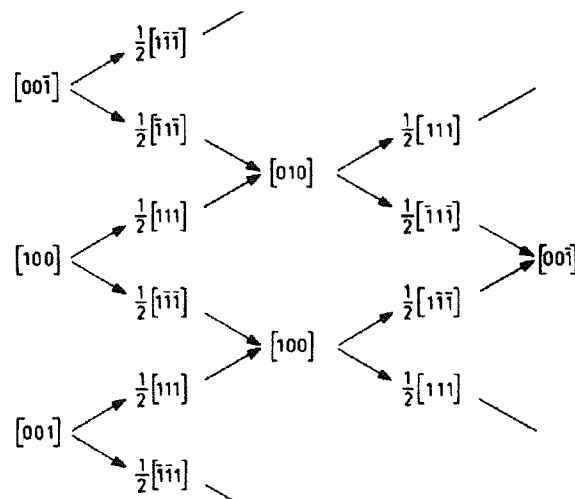


figure 21 : Croquis de la dissociation et de la recombinaison des dislocations $\langle 001 \rangle$ [FOU 82].

3.4 ATMOSPHERES DE COTTRELL

Nos investigations nous ont montré d'autres formes de distribution des atomes de bore à l'intérieur de la matrice FeAl. Une analyse a révélé que des atomes de bore peuvent se répartir sous la forme d'un « nuage » cylindrique légèrement curviligne (figure 22b). Ce « nuage », dont la composition est indiquée dans le tableau 1, traverse le volume de reconstruction. La concentration en fer reste celle prévue par la composition nominale. Le bore est présent dans une teneur de $2,60\% \text{ at.} \pm 0,29$ et semble remplacer l'aluminium dont la concentration est tombée à $38,1\% \text{ at.} \pm 0,87$.

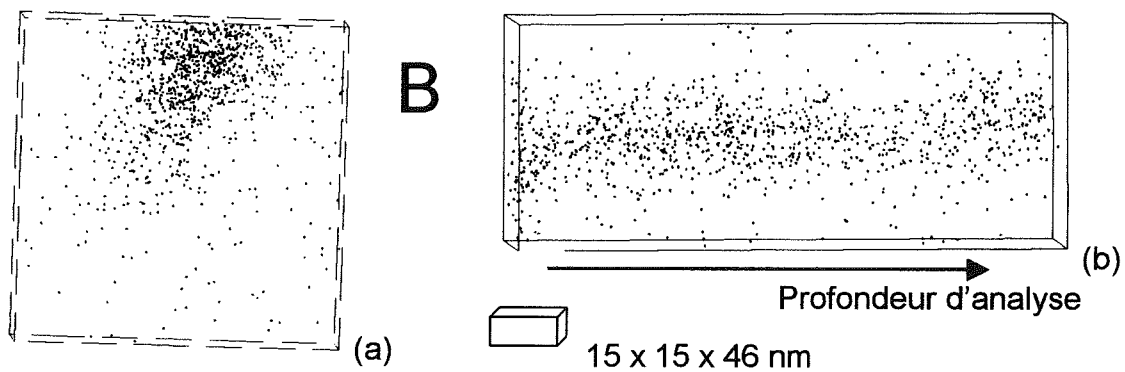


figure 22 : Nuage d'atomes de bore dans la matrice FeAl.

Élément	Concentration % at. $\pm 2\sigma$
	12354 ions
Fe	$59,28\% \pm 0,88$
Al	$38,13 \pm 0,87$
B	$2,60 \pm 0,29$

tableau 1 : Composition du nuage de bore.

La forme de ce nuage fait penser à une atmosphère de Cottrell : les atomes de bore, en s'accumulant, formeraient une atmosphère à l'équilibre le long de la ligne d'une dislocation. Mais à ce stade aucune preuve ne peut être apportée. Les dislocations pures coins des alliages de structure ordonnée B2 sont des dislocations de vecteur de *Burgers* $a[001]$. Ces dislocations coins se visualisent par la présence d'un demi-plan dans l'empilement régulier des plans $\{100\}$. Le tracé d'un circuit de *Burgers* autour de la dislocation met alors en évidence un défaut de fermeture appelé vecteur de *Burgers*. Afin de mettre en évidence ces dislocations, de nouvelles analyses ont été menées au voisinage de pôles $\langle 001 \rangle$ (figure 23).

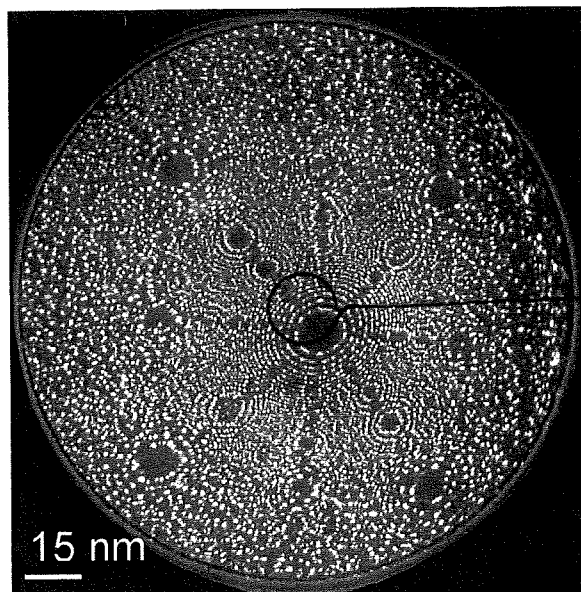


figure 23 : Axe d'analyse proche d'un pôle 001 de l'alliage FeAl.

De très nombreux essais sur plusieurs pointes ont été nécessaires pour réaliser les images présentées dans les paragraphes suivants. La faible densité et la répartition très hétérogène des dislocations dans les alliages FeAl, face à la dimension des volumes de matériaux sondés, ne facilitent pas les tentatives. Une nouvelle analyse révèle une répartition des atomes de bore sous la forme d'un « doigt » cylindrique traversant le volume reconstruit (figure 24).

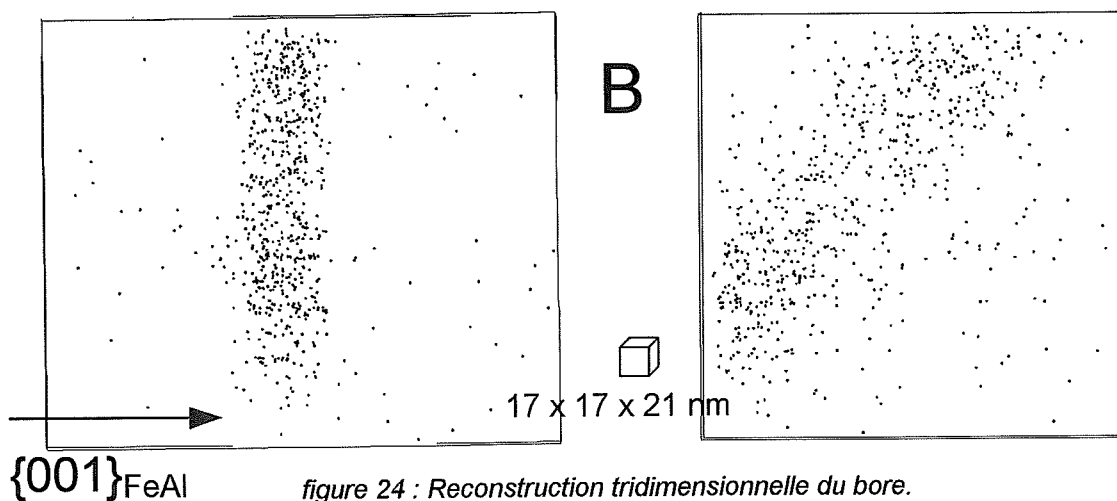


figure 24 : Reconstruction tridimensionnelle du bore.

Ce volume de reconstruction a été orienté afin de positionner le « doigt » de bore dans une direction perpendiculaire au plan de la feuille (figure 25). La séquence des plans $\{001\}$ de l'aluminium est superposé à l'image du bore. Cette information, complétée par celle fournie par l'image ionique, précise que le « doigt » est parallèle à une direction $\langle 001 \rangle$. Le tracé d'un

circuit de *Bürgers* autour du nuage de bore ne révèle aucun défaut de fermeture des plans $\{100\}$. Le défaut linéaire, s'il existe, doit posséder un vecteur de *Bürgers* parallèle aux plans imagés. La résolution latérale de la sonde atomique tomographique, n'atteignant pas la résolution atomique dans les plans imagés, ne permet pas de visualiser un tel défaut (cf figure 25). Selon cette hypothèse, les parties en compression et en dilatation de cette dislocation seraient alors au-dessus et au-dessous du nuage de bore. Les profils de concentrations en bore, fer et aluminium dans la direction verticale (figure 25) sont données en figure 26.

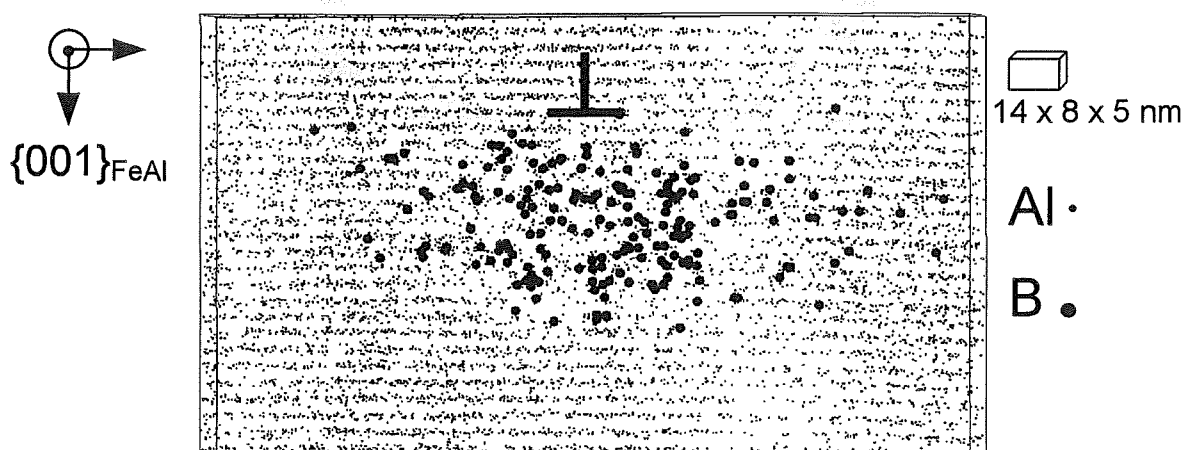


figure 25 : Reconstruction tridimensionnelle du bore et de l'aluminium.

Les fluctuations de concentration du bore montrent l'existence de deux zones riches en bore. La concentration en bore atteint 15% atomique. Cet enrichissement en bore est circonscrit à l'intérieur d'un cylindre de 3 nanomètres de diamètre. Cette augmentation de la concentration en bore est corrélée avec une légère baisse de la concentration en aluminium et une légère augmentation de la concentration en fer.

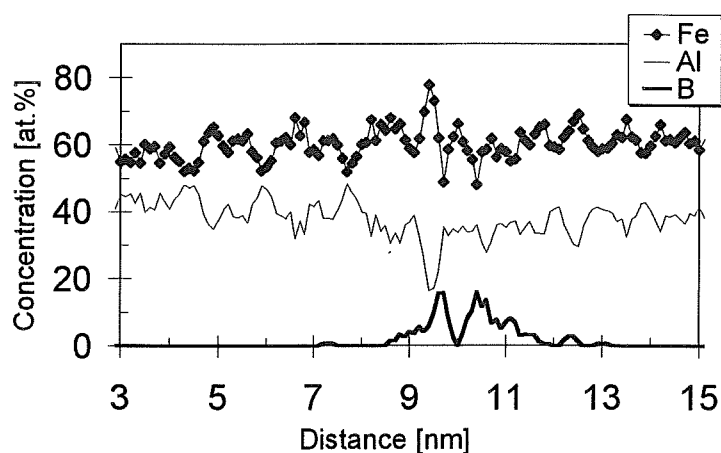


figure 26 : Profil de concentration à travers le « doigt » de bore.

Malgré cette nouvelle tentative, le « doigt » de bore n'est toujours pas identifié de façon

certaine comme étant une atmosphère de Cottrell. La séquence des plans $\{001\}$ imagés en figure 25 n'est pas affectée par un défaut de fermeture. Deux phénomènes peuvent être à l'origine de cet échec :

i) le vecteur de *Bürgers* était perpendiculaire à l'un des deux autres plans $\{001\}$ non imagés,

ii) lors de l'analyse, la dislocation coin s'est décrochée de son atmosphère de bore. En effet la présence du champ électrique génère des contraintes mécaniques dans l'axe de la pointe [EAT 78]. Sous cette contrainte, certaines dislocations s'éliminent en surface en dehors du champ d'analyse : plus une dislocation est écartée de l'axe de la pointe, plus elle s'écartera de cet axe en s'éliminant. Dans ces conditions, la « capture » d'une dislocation reste un exercice périlleux en sonde atomique.

Malgré ces difficultés nous avons décidé de réitérer nos analyses. De multiples essais ont été nécessaires pour retrouver un autre « doigt » de bore dans la matrice FeAl (figure 27).

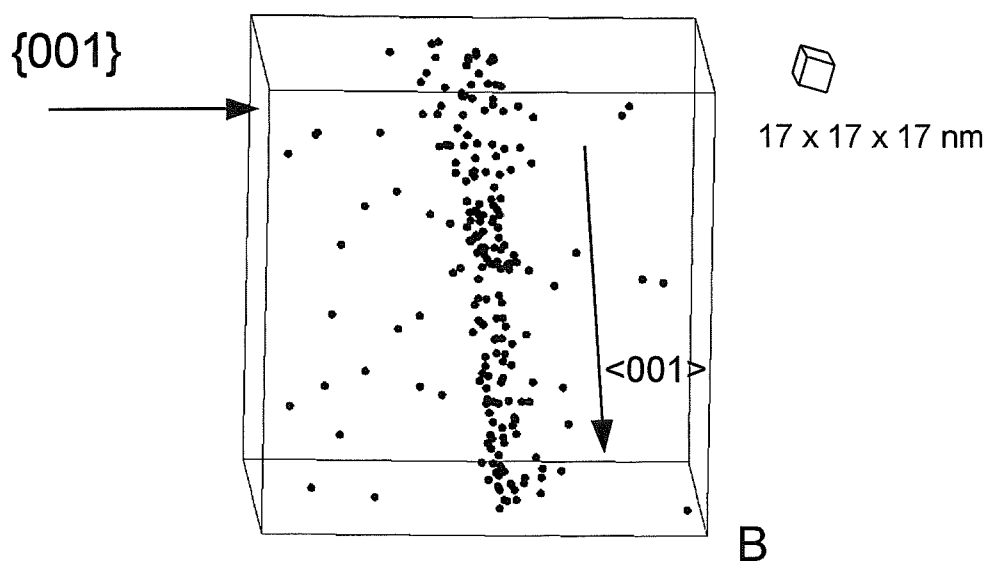


figure 27 : Atmosphère de Bore le long d'une ligne de dislocation.

L'axe de ce « doigt » de bore est encore contenu dans un plan $\{001\}$ et parallèle à une direction $\langle 001 \rangle$. Une vue de dessus de la figure 27, orientée parallèlement aux plans $\{001\}$ de l'aluminium et au « doigt » de bore, est montrée dans la figure 28. Le tracé d'un circuit de *Bürgers* autour du nuage de bore met en évidence un défaut de fermeture. Si 29 plans sont comptés au-dessus du nuage de bore, seuls 28 plans sont comptabilisés au-dessous. Il s'agit donc d'une dislocation parfaite pure coin de vecteur de *Bürgers* $a[001]$ perpendiculaire aux plans $\{001\}$ imagés.

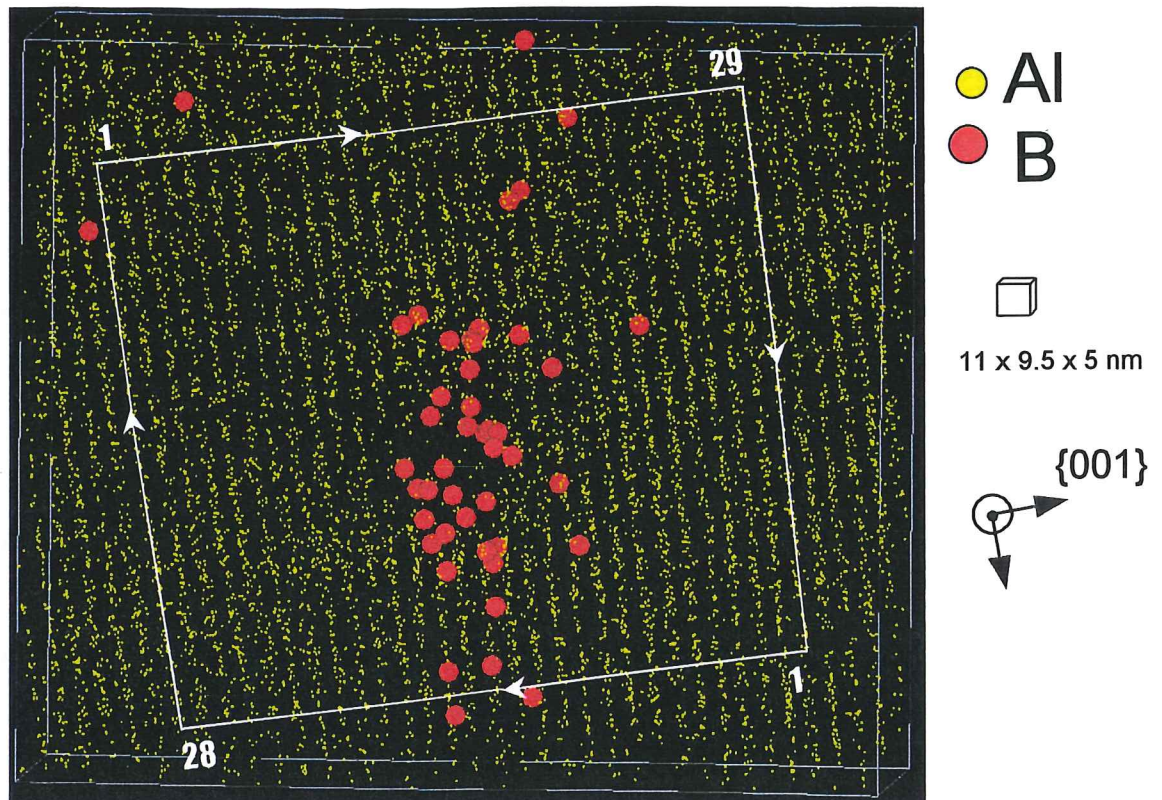


figure 28 : Circuit de Burgers autour du nuage de bore de la figure 27.

La position du nuage de bore est étonnante vis-à-vis du modèle établi par *Cottrell*. Si la répartition théorique des solutés est symétrique de part et d'autre de la ligne de dislocation, notre nuage de bore se place à 1,5 nanomètres à droite du demi-plan supplémentaire. Ce décalage de 1,5 nanomètres peut s'expliquer en partie par un phénomène de rétention des atomes de bore en surface de la pointe (se rapporter au chapitre 2). De plus la répartition des solutés, selon *Cottrell*, se situe théoriquement soit au-dessus soit au-dessous de la ligne de dislocation. Considérons un solide FeAl contenant une « impureté » : le bore. L'atome de bore (de rayon atomique r_B s'étendant de 0,87 Å à 0,98 Å selon les auteurs), va créer une perturbation élastique en se plaçant sur les sites interstitiels du FeAl (B2) de rayon $r_i = 0,127 \times a = 0,37$ Å. L'effet de taille, définie par $\delta v = v_B - v_i$, est positif ($v_B = 4/3 \pi r_B^3$, $v_i = 4/3 \pi r_i^3$). La perturbation engendrée par la présence d'un atome de bore interagit avec le champ de contraintes créé par la présence de la dislocation coin. L'énergie élastique d'interaction W d'un atome de bore avec la dislocation, à une distance r , est de la forme :

$$W = K \times \frac{\sin \theta}{r} \text{ avec } K \cong \frac{\mu b}{3\pi} \delta v$$

où μ est le module de cisaillement ($\mu = 92$ GPa pour Fe40Al [JUN 82a,b]) et \vec{b} le vecteur de *Burgers* ($b = 0,29$ nm). Comme l'effet de taille est positif, l'énergie d'interaction W d'un atome

B avec la dislocation est positive sous la ligne de dislocation (figure 29). Si des atomes de bore ségrègent sur une dislocation dans l'alliage FeAl, ils se répartissent donc au-dessous de sa ligne.

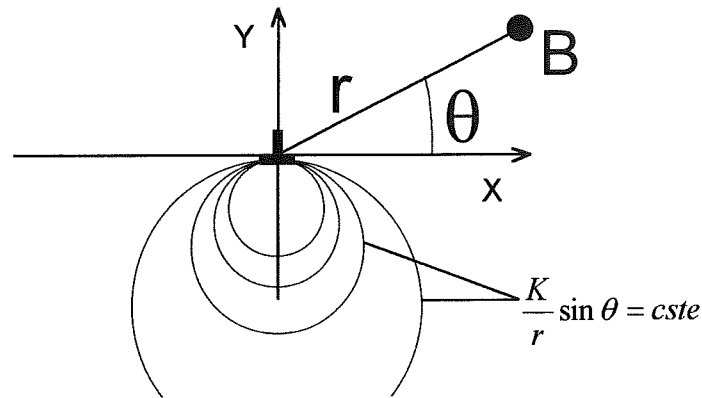


figure 29 : Modèle de Cottrell - Bilby.

Pourtant notre nuage de bore « expérimental » se situe à la fois au-dessus et au-dessous de la ligne de dislocation (figure 28). Un profil radial de concentration a été calculé en positionnant un cylindre centré autour du nuage de bore (figure 30). Le rayon « r » de ce cylindre croît d'une quantité « dr » constante. Chaque point représente la concentration calculée dans cette épaisseur de cylindre « dr ». Le maximum de concentration en bore atteint une valeur de 5% atomique corrélée avec une baisse de la concentration en aluminium et une augmentation de la concentration en fer. Au cœur du nuage (r=0), la concentration en bore diminue pour atteindre 2,5% atomique. Au-delà d'un rayon de 1,5 nanomètres autour de la dislocation, les concentrations en fer et aluminium tendent vers la composition nominale (60%at.Fe, 40%at.Al).

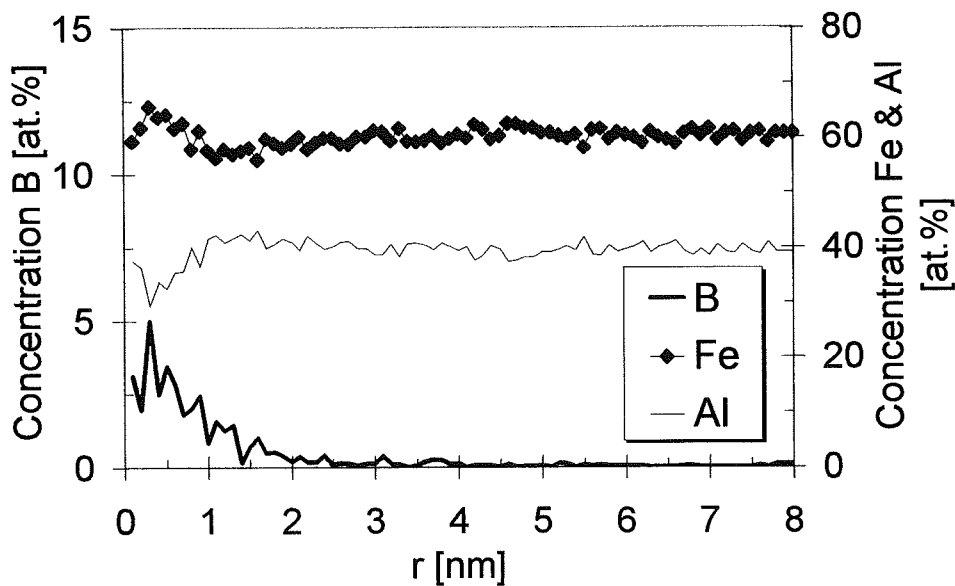


figure 30 : Profil de concentration radial autour de l'atmosphère de bore.

L'expression de la concentration d'équilibre $C(r,\theta)$ en atomes de bore est de la forme :

$$C(r, \theta) = C_o \times \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

où $C_o = 0.04 \%$ at. est la concentration en bore loin de la dislocation coin. Selon cette expression, la valeur de la concentration d'équilibre $C(r, \theta)$ en atomes de solutés au voisinage d'une dislocation diverge lorsque r tend vers zéro. *D.N.Beshers* montre que la distribution des atomes d'impuretés dans le champ de contraintes d'une dislocation obéit en fait aux lois de la statistique de Fermi-Dirac [BES 58]. Suivant l'hypothèse que deux solutés ne peuvent occuper

le même site, *N.Louat* écrit que :

$$C(r, \theta) = \frac{C_o \times \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)}{1 + C_o \times \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)} \quad [\text{LOU 56,81}].$$

La prise en compte de cette expression permet de supprimer cette divergence en $r = 0$. Sur la base du modèle de Cottrell, nous simulons un profil de concentration à travers un nuage de solutés dans la direction Oy (figure 31). La boîte d'échantillonnage a une largeur « l » et se déplace perpendiculairement à l'axe Oy. La concentration en solutés mesurée à l'intérieur de la boîte d'échantillonnage s'exprime par :

$$C(y) = \frac{1}{\Delta\theta} \int_{\theta_{\min}(y)}^{\theta_{\max}(y)} C(r, \theta) d\theta = \frac{1}{\Delta\theta} \int_{\theta_{\min}(y)}^{\theta_{\max}(y)} \frac{C_o \exp\left[-\frac{K \sin \theta}{kTr}\right]}{1 + C_o \exp\left[-\frac{K \sin \theta}{kTr}\right]} d\theta$$

Les valeurs de r , θ_{\min} , θ_{\max} , et $\Delta\theta$ sont explicitées ci-dessous.

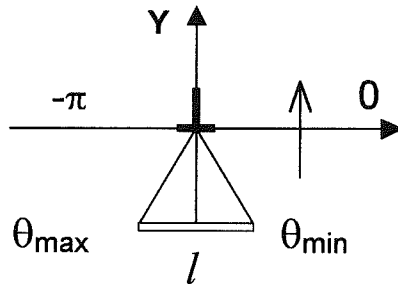


figure 31 : Profil de concentration suivant Oy.

$$r = \frac{y}{\sin \theta} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Pour } Y < 0, \theta_{\min}(y) = -\frac{\pi}{2} + \arctan\left(\frac{l}{2|y|}\right), \theta_{\max}(y) = -\frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{l}{2|y|}\right) \\ \text{Pour } Y > 0, \theta_{\min}(y) = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{l}{2|y|}\right), \theta_{\max}(y) = \frac{\pi}{2} + \arctan\left(\frac{l}{2|y|}\right) \end{array} \right\} \Delta\theta(y) = 2 \times \arctan\left(\frac{l}{2|y|}\right)$$

Nous avons utilisé ces équations pour simuler un profil de concentration théorique selon Oy. Ce profil (Th. figure 32) est ajusté au profil expérimental obtenu à partir des données de sonde

tomographique (figure 28). Ce profil expérimental est symétrique par rapport au cœur de la dislocation (\perp figure 32).

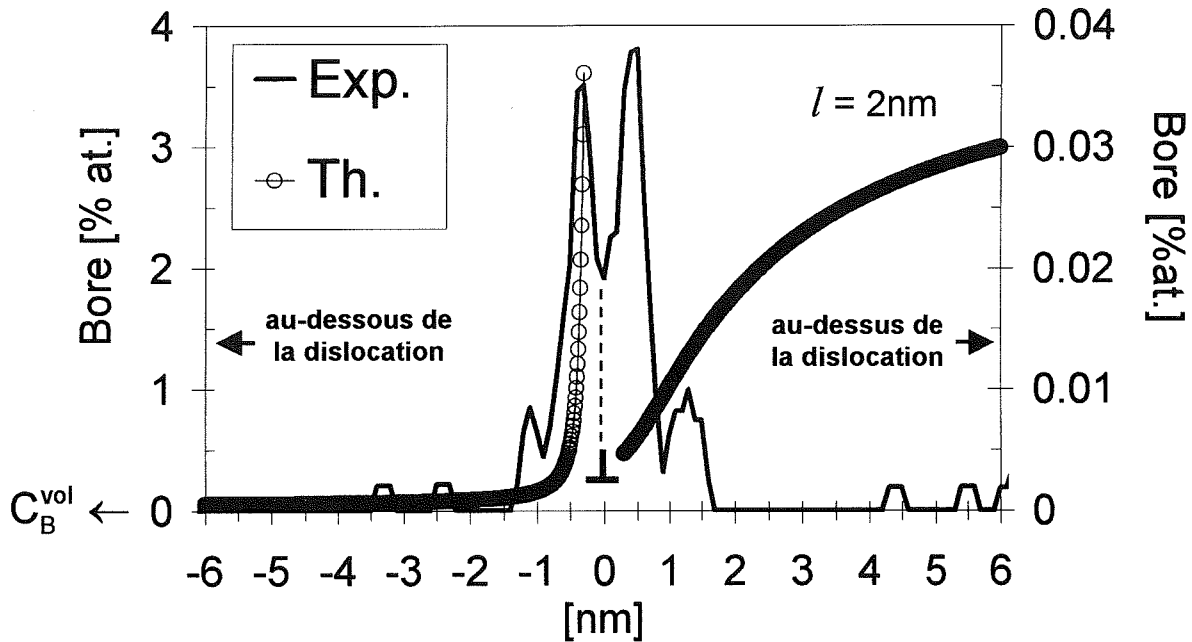


figure 32 : Profils de concentration simulé $C(y)$ et expérimental, à travers un nuage de Cottrell.

Il est formé de deux maxima principaux à 3,5 %at., distants de 0,3nm de part et d'autre du cœur. L'ajustement des deux profils, sous la dislocation, s'effectue en jouant sur la valeur du paramètre δv pour faire passer la courbe théorique par le maximum expérimental (3,5%at.). Ce paramètre est en effet le seul qui n'est pas accessible directement à la mesure. La valeur ajustée de ce paramètre ($\delta v = 0,0055 \text{ nm}^3$) est à comparer aux différentes valeurs théoriques (comprises entre $0,0025 \text{ nm}^3$ et $0,0037 \text{ nm}^3$). Cette valeur ajustée correspond à un rayon atomique du bore $r_B = 0,11 \text{ nm}$.

La comparaison entre le modèle de Cottrell et nos données expérimentales appelle plusieurs remarques :

i) le modèle de Cottrell rend bien compte de la montée brutale de la concentration en bore au voisinage du cœur de la dislocation. L'essentiel des atomes de bore est circonscrit dans un cylindre de rayon compris entre 1 et 2 nm. Par contre, au cœur de la dislocation, la concentration prévue par le modèle théorique tend vers 100%at. de bore. Nos données expérimentales montrent l'existence d'un minimum de concentration (2%at.) au cœur de cette dislocation. Cette divergence peut s'expliquer par le fait que le modèle de Cottrell fait appel au modèle de l'élasticité linéaire, et n'est valide qu'au-delà d'une distance correspondant à quelques vecteurs de *Burgers* du cœur de la dislocation. L'explication de cette diminution de concentration en bore ne pourrait se faire qu'en tenant compte de la structure atomique de ce

cœur.

ii) La figure 32 montre un désaccord total entre le modèle de Cottrell et la distribution expérimentale de bore au-dessus de la dislocation. Cette divergence résulte de l'effet de taille positif pris en compte dans notre calcul. L'existence d'une ségrégation de bore au-dessus de la dislocation nécessite de prendre en compte un effet de taille négatif. Cet effet pourrait être attribué à la substitution d'une partie des atomes d'aluminium par les atomes de bore ($\delta v = v_B - v_{Al} < 0$). La baisse de la concentration en aluminium corrélée avec l'enrichissement en bore (figure 30) nous conforte dans cette hypothèse. Nous pensons donc que les atomes de bore se placent au-dessous et au-dessus de la ligne de dislocation, respectivement en insertion et en substitution.

3.5 CONCLUSION

L'analyse en sonde atomique tomographique des alliages Fe-40%at.Al dopés au bore a permis de visualiser expérimentalement, pour la première fois à une échelle atomique, une atmosphère de Cottrell (figure 33). Les atomes sont distribués le long de la ligne d'une dislocation pure coin. La localisation du demi-plan supplémentaire dans le volume reconstruit montre que les atomes de bore se répartissent dans les zones en compression et en dilatation de la dislocation coin. Les atomes de bore se placent en insertion dans les sites définis par la structure B2 du FeAl mais semblent également se placer en substitution sur les sites de l'aluminium créant ainsi une baisse de la concentration en aluminium au voisinage de la dislocation coin.

Cette substitution entre l'aluminium et le bore est également révélée dans l'analyse des défauts plans. Nos analyses en MET ont révélé l'existence de défauts plans $\{001\}$. Ces défauts plans seraient des fautes d'empilements $\{001\}$ intrinsèques créées par le retrait d'un plan d'aluminium $\{100\}$. La mise en vis à vis de deux plans $\{100\}$ de fer, est énergétiquement défavorable. Une première observation montre la ségrégation de bore sur un défaut plan non orienté. La concentration en aluminium chute avec l'enrichissement en bore. Sans que nous puissions le confirmer par nos analyses, le remplacement du plan d'aluminium par des atomes de bore permettrait de stabiliser ces fautes d'empilements $\{100\}$.

Mais la ségrégation de bore est également présente sur d'autres défauts dont le plan n'est pas $\{001\}$. Une analyse couplée en imagerie ionique et en sonde tomographique nous permet d'identifier un objet plan dont la structure est proche de celle d'une paroi d'antiphase $\{011\}$. L'augmentation de la contrainte de clivage et une redistribution des dislocations semblent être

les conséquences directes de cette ségrégation de bore sur les parois d'antiphase.

Ces analyses de la ségrégation de bore sur les défauts linéaires et plans dans les alliages FeAl ont montré encore une fois les interactions fortes entre les atomes de bore et les lacunes. Les lacunes ne transportent pas seulement les atomes de bore au voisinage des joints de grains mais également au cœur des dislocations et sur les fautes d'empilement. L'existence même de certains de ces défauts se justifie uniquement par la stabilisation de leur structure grâce à une ségrégation de bore.

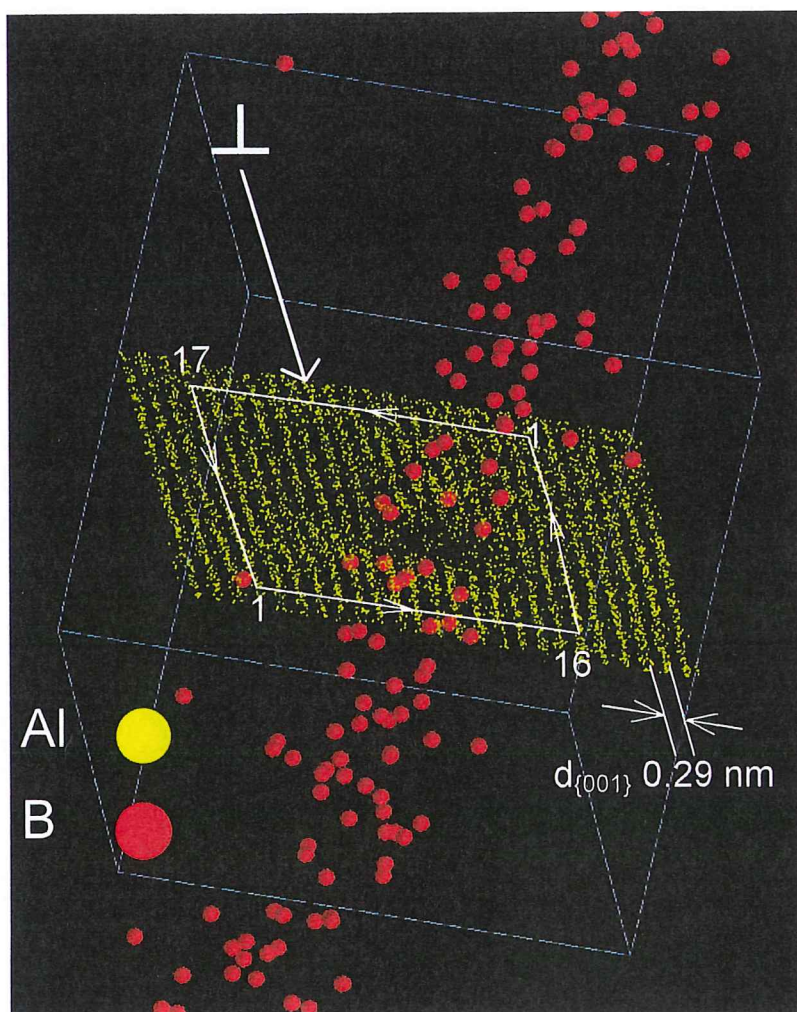


figure 33 : Atmosphère de Cottrell enrichie en bore dans un intermétallique FeAl.

CHAPITRE 4 : Les joints de grains

4.1 GEOMETRIE DU JOINT DE GRAINS

4.1.1 Le bicristal

Un bicristal est un solide, constitué de deux cristaux juxtaposés, mutuellement désorientés. Ces deux cristaux sont séparés par un joint de grains. Soit un bicristal composé d'un cristal 1 et d'un cristal 2. Considérons deux repères $Ox_1y_1z_1$ et $Ox_2y_2z_2$ définis respectivement à partir des mailles de 1 et de 2. Les repères $Ox_1y_1z_1$ et $Ox_2y_2z_2$ se correspondent par une rotation R (figure 1).

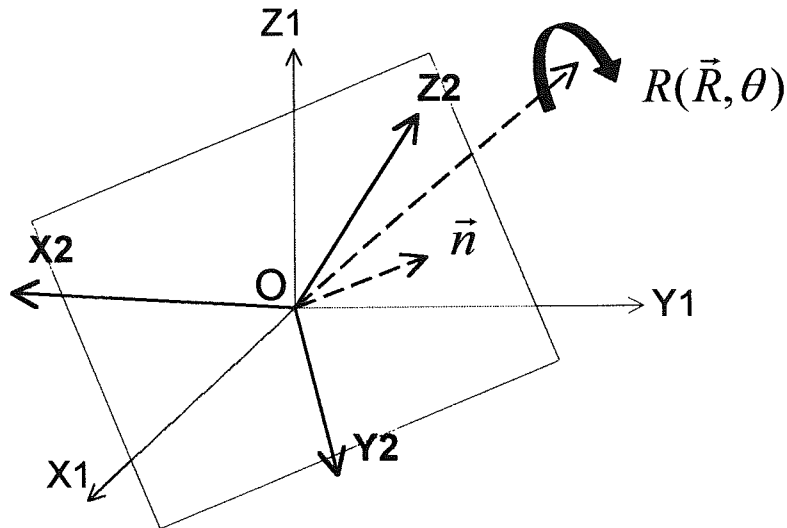


figure 1 : relation d'orientation dans le bicristal.

Cette rotation est définie, soit par un axe \vec{R} et un angle θ , soit par la donnée de trois paramètres indépendants (deux cosinus directeurs de l'axe \vec{R} et la valeur de l'angle θ). La surface de séparation entre les deux cristaux 1 et 2 est définie indépendamment de la désorientation entre les deux réseaux. Cette surface est assimilée à un plan de normale \vec{n} . Deux cosinus directeurs définissent la position de \vec{n} .

La détermination complète de la géométrie d'un joint requiert donc la connaissance de cinq paramètres macroscopiques indépendants.

Le positionnement de l'axe de rotation \vec{R} par rapport à la normale \vec{n} détermine plusieurs types

de joints dont la dénomination est maintenant classique. Lorsque $\vec{R} \perp \vec{n}$, on parle de joint de flexion. Lorsque les réseaux des deux cristaux se déduisent par une symétrie miroir suivant le plan du joint, on parle de joint de flexion symétrique. Enfin lorsque $\vec{R} // \vec{n}$, on parle de joint de torsion.

4.1.2 Le réseau de coïncidence

Dans un bicristal, le positionnement du cristal 1 par rapport au cristal 2 est en général quelconque. Pour certaines rotations R, la position de deux cristaux est telle qu'il y a mise en coïncidence de certains nœuds de leur réseau respectif. Le biréseau est une figure géométrique issue de la superposition des deux réseaux. Par exemple, la rotation d'un réseau cubique 1, autour d'un axe $\langle 100 \rangle$ (passant par O) et d'angle $\theta = 2 \operatorname{Arctg} \frac{1}{2}$, par rapport à un réseau cubique 2 dessine sur un biréseau la mise en commun des nœuds O, A, B et C (figure 2). OABC est la maille élémentaire d'un réseau construit sur l'ensemble des nœuds communs aux réseaux 1 et 2 : le réseau de coïncidence.

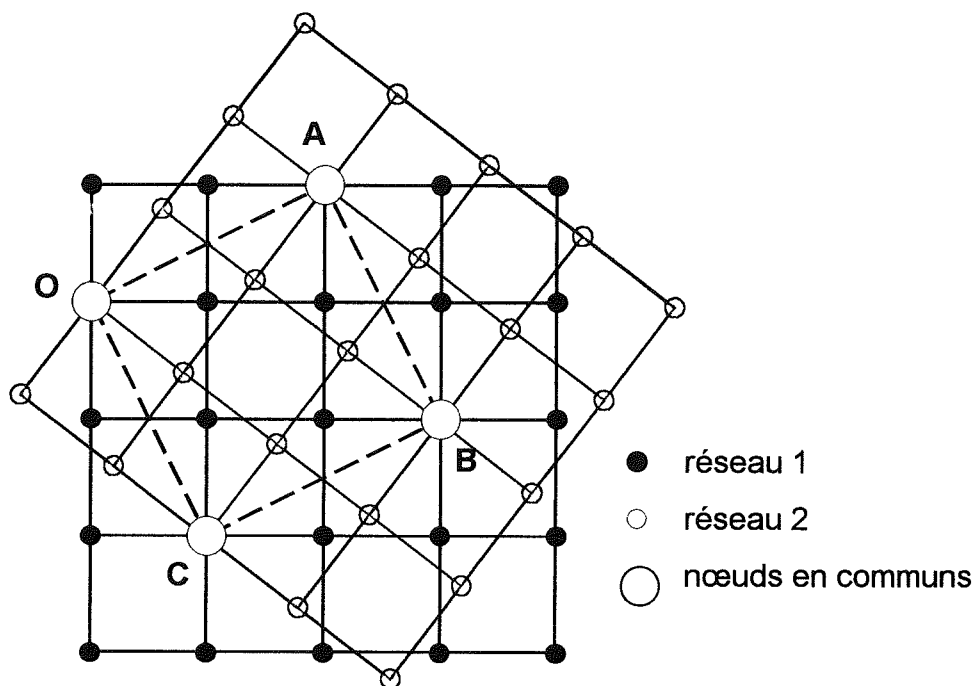


figure 2 : réseau de coïncidence.

La maille élémentaire du réseau de coïncidence est une maille multiple du réseau 1. L'indice de coïncidence Σ est le nombre de nœuds du réseau 1 contenu dans la maille élémentaire du

réseau de coïncidence. En figure 2, cinq atomes du réseau 1 sont contenus dans la maille élémentaire du réseau de coïncidence, définissant ainsi un indice de coïncidence Σ égal à 5. *Grimmer, Bollmann et Warrington* répertorient les réseaux de coïncidence pour des valeurs croissantes de Σ dans le système cubique [GRI 74]. Plus cette valeur est basse, plus le nombre de nœuds communs entre les deux réseaux est grand.

Plusieurs rotations d'axe \vec{R} et d'angle θ peuvent conduire au même réseau de coïncidence. Ainsi dans le système cubique, *Pumphrey et Bowkett* décrivent les différentes paires axes/angle pour des valeurs de Σ de 1 à 19 [PUM 71]. $\Sigma 3$ est, par exemple, le joint de coïncidence le plus communément rencontré dans les systèmes cubiques. Ce joint se décrit par une rotation de 60° autour de $\langle 111 \rangle$ mais également par une rotation de 70.53° autour de $\langle 110 \rangle$. En toute rigueur, 96 rotations équivalentes, d'angles θ inférieurs ou égaux à 180° autour de plusieurs axes de rotation \vec{R} , décrivent la position de coïncidence $\Sigma 3$ pour les cristaux cubiques. *Warrington et Boon* précisent que ce nombre de rotations équivalentes augmente avec la valeur de l'indice Σ dans le système cubique [WAR 75].

4.1.3 Structure atomique de la zone de raccordement

Le raccordement de deux réseaux est défini par leur relation d'orientation mutuelle (\vec{R}, θ) et par la normale \vec{n} du plan qui les sépare. La figure 3 est la schématisation de la structure d'un joint de flexion symétrique. Les atomes sont arrangés, au cœur de la zone de raccordement, selon des prismes trigonaux à base compacte périodiques.

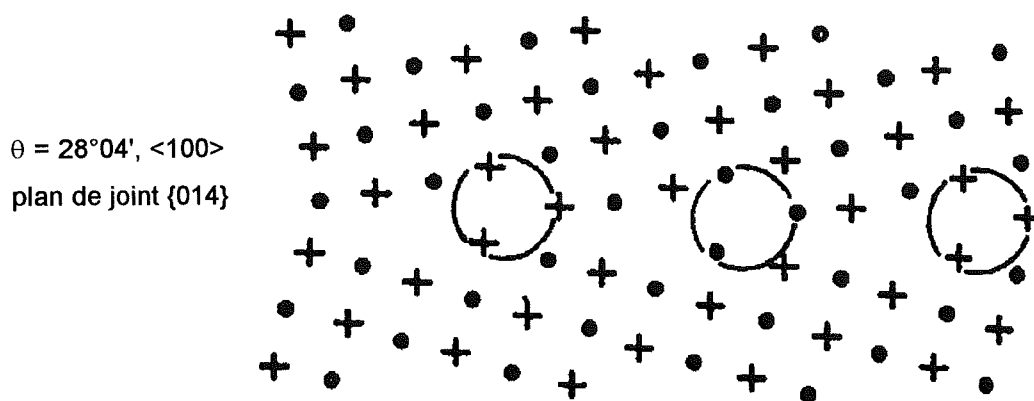


figure 3 : schéma de la structure d'un joint symétrique de flexion autour de $\langle 100 \rangle$ dans l'aluminium (structure cubique à faces centrées). • projection des nœuds (x,y,z) , + projection des nœuds $(x,y,z+1/2)$ [BIS 75].

Les calculs de structures de joints de flexion symétriques, parmi lesquels ceux effectués par *Pond, Smith et Vitek*, suggèrent que la structure des joints de grains est constituée d'un assemblage d'unités structurales [PON 79]. Ces unités structurales sont un arrangement particulier, sous la forme de polyèdres atomiques compacts, d'un nombre limité d'atomes. L'utilisation en mode haute résolution de la microscopie électronique en transmission a permis de vérifier la validité de ces modèles de structure pour des joints de flexion symétriques [DAH 94].

4.1.4 Ecart à la position de coïncidence

Un joint de flexion de faible désorientation peut être décrit comme une paroi de dislocations qui viennent accommoder la désorientation angulaire de part et d'autre du joint. De même, un joint de flexion de désorientation voisine de celle d'un joint de coïncidence Σ comporte généralement les unités structurales de ce dernier et un réseau de dislocations intergranulaires intrinsèques se superposant à la structure de ce joint de coïncidence Σ .

De façon générale, on considère qu'un réseau de dislocations accommode l'écart de désorientation $\Delta\theta$ entre un joint général de désorientation θ et un joint de coïncidence de désorientation proche θ_Σ . L'amplitude angulaire $\Delta\theta_{\max}$ dans lequel cette description est valide a fait l'objet de plusieurs évaluations. Le critère le plus communément utilisé est le critère de Brandon, valable dans le système cubique [BRA 66] :

$$\Delta\theta_{\max} = \frac{15^\circ}{\sqrt{\Sigma}}$$

L'écart angulaire $\Delta\theta_{\max}$ diminue donc pour des valeurs croissantes de Σ .

L'utilisation d'autres modèles analytiques ou géométriques pour évaluer cet écart à la coïncidence conduit à des expressions sensiblement différentes [DEC 87]. De ce fait, dans la pratique il est en partie arbitraire de décider si un joint général est proche de tel ou tel joint de coïncidence.

4.2 EXCES INTERFACIAL DE GIBBS

4.2.1 Définition

Un joint de grains est une interface Φ séparant deux phases solides α et β . Il est difficile de ne pas attribuer à cette interface une certaine épaisseur dans laquelle les opérations de transition entre les deux réseaux adjacents s'effectuent. Au travers de cette zone de transition, les variables thermodynamiques extensives varient brutalement et sont difficilement accessibles directement. Ainsi la ségrégation intergranulaire d'un atome d'espèce i sur une interface Φ , se traduit réellement par une variation brutale de sa concentration C_i sur une épaisseur de quelques distances interatomiques entre deux phases solides α et β . La figure 4a schématise ce phénomène observé dans les systèmes réels.

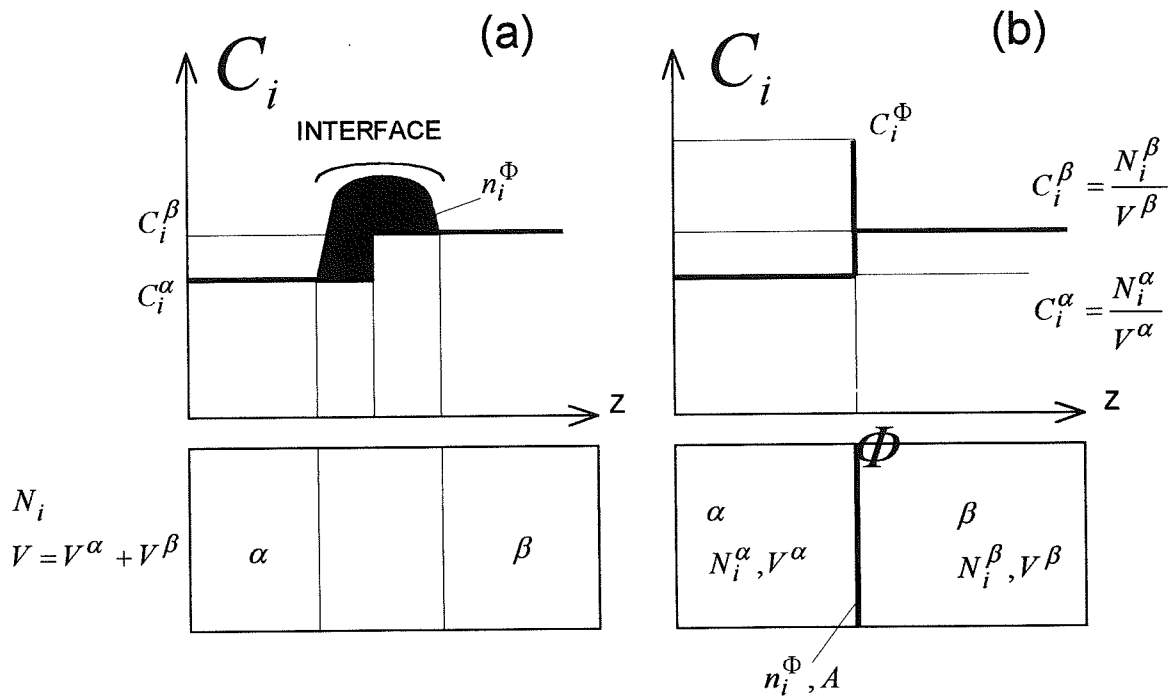


figure 4 : Système réel (a) et système modèle (b).

Pour quantifier l'excès d'atomes d'espèce i uniquement dû à la présence du joint, les contributions des phases α et β sont prolongées jusqu'à une surface de séparation Φ . L'interface se réduit donc à une surface Φ d'épaisseur nulle et d'aire A comme illustré sur la figure 4(b). L'excès interfacial de Gibbs Γ_i quantifie le nombre n_i^Φ d'atomes i en excès sur cette interface Φ par unité de surface :

$$\text{équation 1} \quad \Gamma_i = \frac{n_i^\Phi}{A} = \frac{1}{A}(N_i - N_i^\alpha - N_i^\beta) = \frac{1}{A}(N_i - C_i^\alpha V^\alpha - C_i^\beta V^\beta)$$

La position de la surface Φ de séparation, repérée suivant l'axe Z , modifie la valeur de Γ_i . Un simple mouvement de la surface d'une amplitude δZ le long de sa normale, augmente le volume V^α de $A\delta Z$. La valeur de Γ_i augmente alors de $\delta\Gamma_i = (C_i^\beta - C_i^\alpha)\delta Z$.

Pour s'affranchir de la position de l'interface, l'équation 1 est réécrite sous la forme :

$$\text{équation 2} \quad \Gamma_i = \frac{1}{A} \left[N_i - C_i^\alpha V - (C_i^\beta - C_i^\alpha) V^\beta \right]$$

Dans la partie droite de l'équation 2, V^β est le seul terme dépendant de la position de l'interface Φ . Cette même équation 2 est réécrite pour un élément noté 1 :

$$\text{équation 3} \quad \Gamma_1 = \frac{1}{A} \left[N_1 - C_1^\alpha V - (C_1^\beta - C_1^\alpha) V^\beta \right]$$

L'élimination du terme V^β entre ces deux équations conduit à la relation suivante :

$$\Gamma_i^{(1)} = \Gamma_i - \frac{(C_i^\beta - C_i^\alpha)}{(C_1^\beta - C_1^\alpha)} \Gamma_1 = \frac{1}{A} \left[(N_i - C_i^\alpha V) - (N_1 - C_1^\alpha V) \times \frac{(C_i^\beta - C_i^\alpha)}{(C_1^\beta - C_1^\alpha)} \right],$$

où $\Gamma_i^{(1)}$ est appelé excès interfacial de l'élément i relatif à l'élément 1.

4.2.2 Mesure en sonde atomique

Un profil intégral permet de mesurer, en sonde atomique, l'excès interfacial de *Gibbs* d'un élément i [SEI 94a]. Ce profil intégral exprime le nombre cumulé d'atomes d'espèce i en fonction du nombre cumulé de tous les atomes. On trace, par exemple, le profil intégral du chrome à travers un joint de grains homophasé γ'/γ' (figure 5). La pente de chaque segment exprime, sur le profil, la concentration en chrome des différentes phases traversées : γ' , joint, γ' . Pour calculer l'excès de *Gibbs*, la contribution de chaque phase est prolongée jusqu'à l'interface. Le nombre d'atomes de chrome en excès $N_{Cr(\text{excès})}$ est directement mesuré sur ce profil et Γ_{Cr} , l'excès interfacial de Gibbs du chrome, est :

$$\Gamma_{Cr} = \frac{N_{Cr(\text{total})} - N_{Cr(\gamma'_1)} - N_{Cr(\gamma'_2)}}{\rho A} = \frac{N_{Cr(\text{excès})}}{\rho A},$$

où A est la surface d'analyse et ρ le rendement du détecteur de la sonde atomique.

L'erreur commise sur la mesure de $N_{Cr(excès)}$ est évaluée par l'écart type ΔN :

$$\Delta N = 2\sigma_{N_i} \text{ où } \sigma_{N_i} = \sqrt{\frac{A_i(T_i - A_i)}{T_i}}$$

Cette erreur se répercute sur l'excès de Gibbs Γ_i . L'erreur commise sur la valeur de Γ_i se

définit par $\sigma_{\Gamma_i} = \frac{\sigma_{N_i}}{A}$.

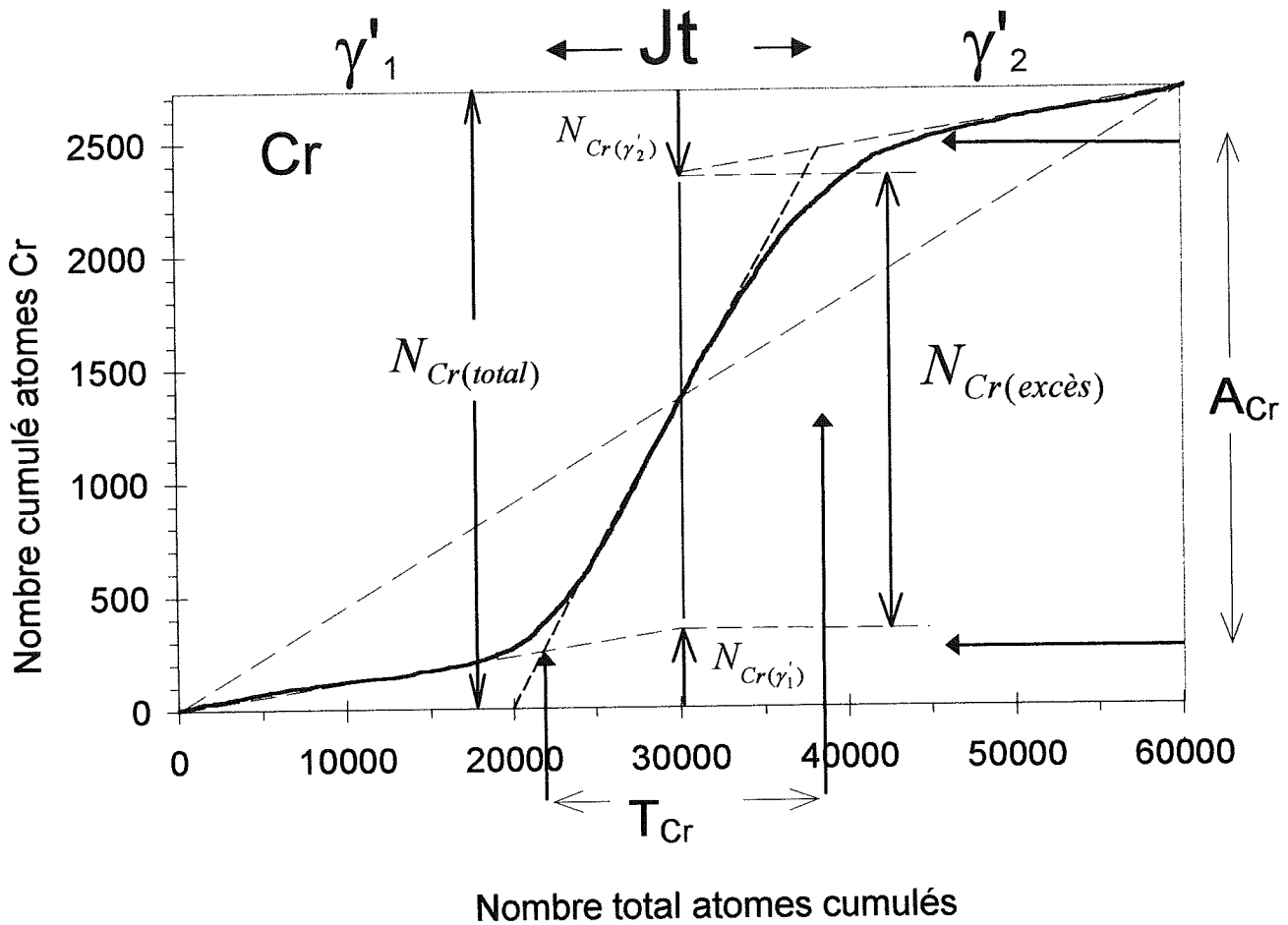


figure 5 : Profil intégral du chrome tracé perpendiculairement à un joint γ'/γ .

CHAPITRE 5 : Protocole expérimental spécifique aux joints de grains

5.1 ECHANTILLON DE SONDE POUR L'ANALYSE DE JOINTS DE GRAINS

La chimie locale des interfaces solide - solide est accessible par les techniques de sonde atomique [NOR 88, KEL 94]. Ces techniques requièrent toutefois la préparation d'un échantillon spécifique : une pointe contenant un joint de grains à moins de 100 nanomètres de son apex [KRA 90,92]. La technique de préparation de telle pointe est présentée en annexe A. Une pointe, présentée en figure 1, contient un joint à 200 nanomètres de son apex. Le contraste de Bragg, observé sur cette micrographie en champ clair, est créé par la désorientation entre les deux grains adjacents.

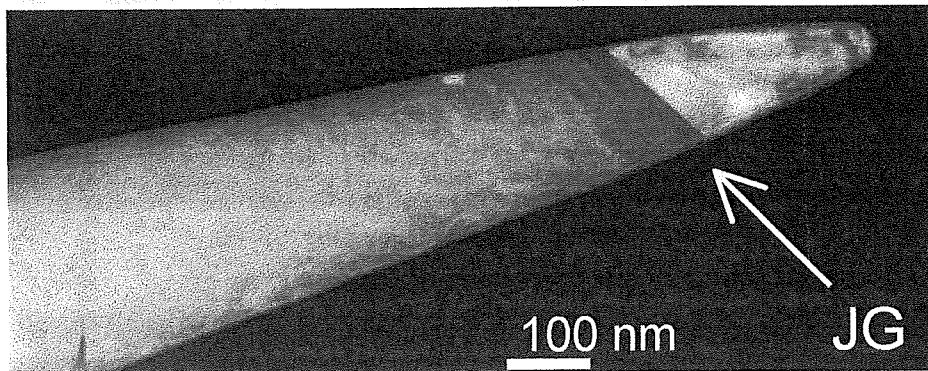


figure 1 : Echantillon taillé sous la forme d'une pointe.

La figure 2 schématise l'analyse en sonde atomique d'un joint de grains. La traversée de ce joint s'effectue le long d'une direction d'analyse fixée par le positionnement préalable de la pointe face au volume d'analyse.

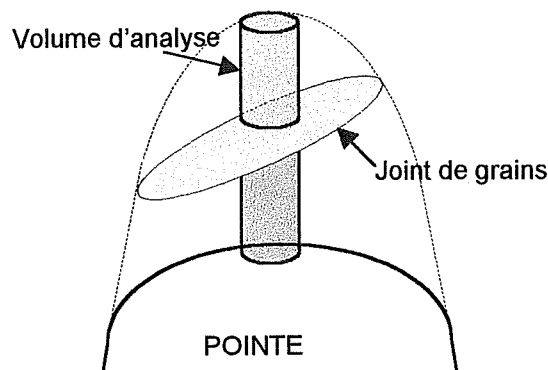


figure 2 : Schématisation de l'analyse d'un joint en sonde atomique.

Les données collectées sont ensuite utilisées pour tracer un profil de concentration relatif à la traversée du joint de grains [NOR 88]. Mais ces analyses de ségrégation interfaciale en sonde atomique sont délicates [SEI 94a,b]. La présence permanente d'un champ électrique très élevé en surface de l'échantillon peut provoquer sa rupture prématurée. Des photos en microscopie électronique à balayage ont été prises après la rupture d'une pointe en image ionique (figure 3). Le faciès de rupture de cette pointe est constitué de plusieurs micro-pointes. Cette pointe de superalliage dopé au bore contenait un joint à l'apex. La rupture a eu lieu à plusieurs dizaines de μm de l'apex. La fragilité du joint n'est ici pas mise en cause.

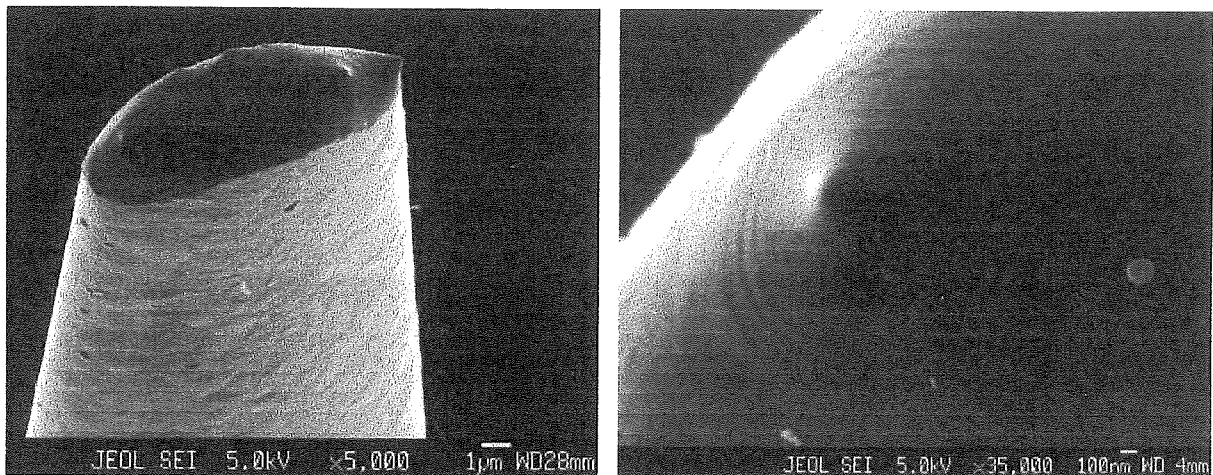


figure 3 : Faciès de rupture d'une pointe en MEB.

5.2 MESURE EN MET DE LA GEOMETRIE D'UN JOINT DE GRAINS SUR UN ECHANTILLON DE SONDE ATOMIQUE TOMOGRAPHIQUE

La désorientation d'un bicristal est définie à partir de l'orientation relative de deux cristaux adjacents. Cette orientation relative possède trois degrés de liberté : deux cosinus directeurs définissant la position de l'axe de rotation \vec{R} et la valeur θ de l'angle de désorientation. Une analyse mathématique, développée par *Lange*, permet de déterminer ces trois degrés de liberté sur des bicristaux [LAN 67]. Les données nécessaires à ce calcul mathématique sont obtenues par microscopie électronique en transmission. L'utilisation des lignes de Kikuchi permet de connaître, avec une précision de l'ordre de la dizaine de minutes, l'orientation d'un cristal. L'épaisseur d'une pointe, de rayon de courbure moyen entre 30 et 50 nanomètres, est un facteur favorable à la formation de ces lignes, résultant d'un processus de diffusion inélastique des électrons incidents. L'application de cette méthode, initialement développée pour des lames minces, à des pointes contenant un joint nous a conduits à concevoir et mettre

au point un nouveau type de porte-objet de microscopie électronique en transmission. Par ailleurs, les deux degrés de liberté qui positionnent la normale \vec{n} du plan du joint sont obtenus à partir d'une image ionique.

5.2.1 Principe

L'utilisation du microscope électronique en transmission permet de déterminer la cristallographie des joints. Considérons un bicristal placé sur la platine goniométrique double inclinaison du microscope. Les deux axes de rotation T1 et T2 de cette platine permettent de tourner l'échantillon dans le microscope selon deux directions perpendiculaires.

Définissons deux repères (figure 4) :

- (1) le repère de référence G défini par T2 (X) et la projection de T1 (Y) sur le plan de l'échantillon (figure 4),

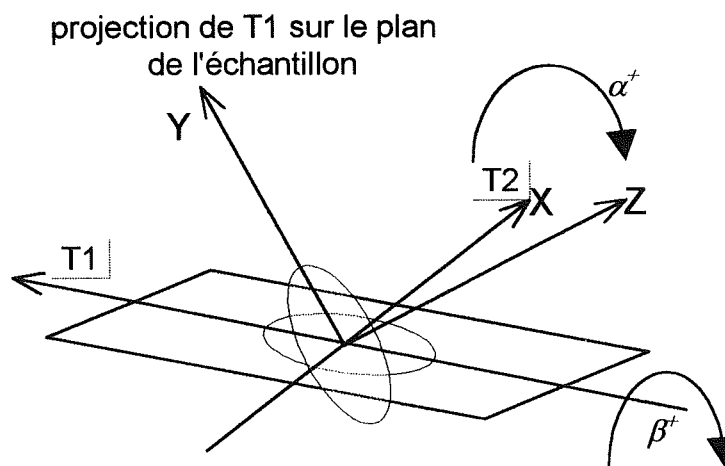


figure 4 : Repère de référence G lié à la platine goniométrique.

- (2) le repère M du microscope défini par T2, T1 et le faisceau d'électrons e^- .

Au zéro des rotations, les repères M et G sont confondus.

La représentation du microscope est plus simple que celle du cristal. Il est donc commode de considérer dans les raisonnements suivants que le cristal reste fixe tandis que le microscope subit les rotations d'axes T1 et T2. Dans cette configuration, l'axe T2 reste fixe par rapport au bicristal et l'axe T1 tourne autour de cet axe T2. Le repère de référence G est alors fixe par rapport au cristal. La relation d'orientation entre le cristal et le microscope se déduit donc de celle entre le cristal et le repère G.

Par des rotations successives d'angles β_i et α_i , respectivement autour des axes T1 et T2, le faisceau d'électrons est amené parallèlement à des directions cristallographiques A_i du cristal fixe dans G. Les angles β_i et α_i sont les coordonnées angulaires de A_i dans G. Les indices caractéristiques $\langle h_i k_i l_i \rangle$ de la direction A_i du cristal sont obtenus par l'indexation du cliché de diffraction sur l'écran du microscope. Cette opération est répétée pour trois directions cristallographiques A_i dans chacun des cristaux 1 et 2. Ces données expérimentales servent de bases à une résolution mathématique du problème de la détermination de l'orientation relative des deux cristaux.

5.2.2 Traitements numériques du calcul de la désorientation

Cosinus directeurs

L'utilisation des cosinus directeurs permet de construire une matrice de passage reliant le cristal au repère G. Deux rotations, successivement (T1, β_i) et (T2, α_i) amènent le faisceau d'électrons sur la direction A_i . Au zéro des rotations, le faisceau d'électrons a pour cosinus

directeurs $\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ dans G. Les cosinus directeurs x_i, y_i, z_i de la direction A_i se déduisent donc par

la relation suivante :

$$A_i = \text{rot}(T2, \alpha_i) \cdot \text{rot}(T1, \beta_i) \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix},$$

d'où :

$$\text{équation 1} \quad A_i \begin{cases} x_i = \sin \beta_i \\ y_i = -\sin \alpha_i \times \cos \beta_i \\ z_i = \cos \alpha_i \times \cos \beta_i \end{cases}$$

Ce calcul est développé en annexe B. Les traitements mathématiques suivants sont effectués pour chaque cristal à partir des trois directions A_i .

Angles entre deux directions

Les cristaux étudiés appartiennent tous au système cubique. Une direction cristallographique admet ainsi 48 équivalents par opérations de symétrie. Deux directions cristallographiques $A_1(h_1 k_1 l_1)$ et $A_2(h_2 k_2 l_2)$ forment un angle κ dont le cosinus a une valeur théorique dans le

système cubique :

$$\cos(\kappa_{th}) = \frac{h_1 \times h_2 + k_1 \times k_2 + l_1 \times l_2}{\sqrt{h_1^2 + l_1^2 + k_1^2} \times \sqrt{h_2^2 + l_2^2 + k_2^2}},$$

La valeur expérimentale de cet angle dans le repère G est :

équation 2
$$\cos(\kappa_{exp}) = \sin \beta_1 \times \sin \beta_2 + \cos \beta_1 \times \cos \beta_2 \times \cos(\alpha_1 - \alpha_2).$$

Parmi les $48 \times 48 = 2304$ triplets de directions (A_1, A_2) possibles, les valeurs de $\cos(\kappa_{exp})$ les plus proches de $\cos(\kappa_{th})$ isolent 48 couples de directions compatibles entre elles vis-à-vis des angles de rotation β_i et α_i .

Optimisation des angles de rotation

Les positions deux à deux des directions cristallographiques A_1, A_2 et A_3 sont définies par les valeurs expérimentales de l'angle κ_{exp} de l'équation 2. Pour approcher la valeur idéale de l'angle κ_{th} , les valeurs expérimentales des angles de rotation β_i et α_i sont corrigées en utilisant une méthode statistique des moindres carrés.

Soient deux directions cristallographiques A_i et A_j associées respectivement aux angles (α_i, β_i) et (α_j, β_j) . De nouvelles coordonnées angulaires de A_j , $\alpha_j + \delta\alpha_j$ et $\beta_j + \delta\beta_j$ sont calculées à partir de celles de A_i .

Les corrections $\delta\alpha_j$ et $\delta\beta_j$ sont calculées en écrivant les relations suivantes :

Soit F_{ij} la différence entre une position idéale et la position expérimentalement observée de deux directions A_i et A_j :

$$F_{ij} = \cos \kappa_{exp} - \cos \kappa_{th} = \sin \beta_i \times \sin \beta_j + \cos \beta_i \times \cos \beta_j \times \cos(\alpha_i - \alpha_j) - \cos(A_i, A_j)$$

$$F_{ij} = -\frac{\partial F_{ij}}{\partial \alpha_j} \times \delta\alpha_j - \frac{\partial F_{ij}}{\partial \beta_j} \times \delta\beta_j$$

En minimisant $(\delta\alpha_j)^2 + (\delta\beta_j)^2$, l'expression des corrections $\delta\alpha_j$ et $\delta\beta_j$ devient :

$$\delta\alpha_j = -\frac{F_{ij} \times \frac{\partial F_{ij}}{\partial \alpha_j}}{\left(\frac{\partial F_{ij}}{\partial \alpha_j}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_{ij}}{\partial \beta_j}\right)^2}, \delta\beta_j = -\frac{F_{ij} \times \frac{\partial F_{ij}}{\partial \beta_j}}{\left(\frac{\partial F_{ij}}{\partial \alpha_j}\right)^2 + \left(\frac{\partial F_{ij}}{\partial \beta_j}\right)^2}$$

Cette méthode est appliquée aux directions A₁, A₂ et A₃ de chaque cristal (figure 5).

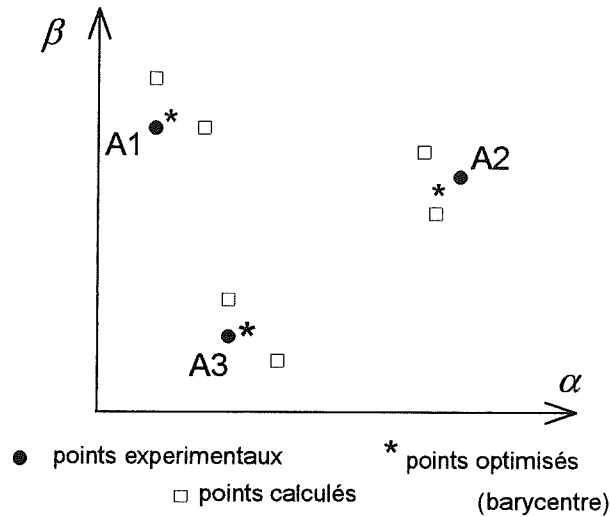


figure 5 : Schématisation d'une étape de l'optimisation des angles α_i , β_i expérimentaux de chaque direction A_i.

Sur le graphique de la figure 5, la nouvelle position (*) de la direction A₁ est le barycentre de sa position initiale (●) et des deux positions (□) calculées à partir des directions A₂ et A₃. Cette méthode est utilisée de façon itérative sur chaque direction A_i. La figure 6 illustre la convergence asymptotique vers une valeur finie de l'angle de rotation β_1 corrigé pour une direction A₁.

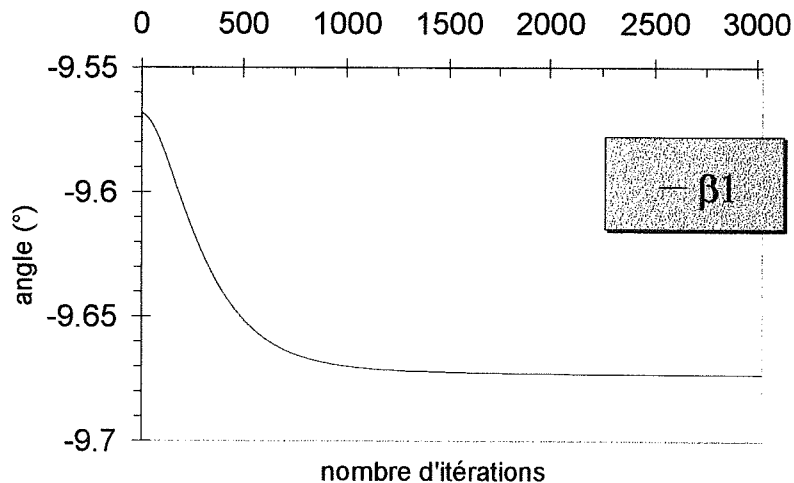


figure 6 : Convergence vers une valeur finie de l'angle de rotation β_1 corrigé pour une direction A₁.

Relation matricielle

Trois directions cristallographiques A_1, A_2, A_3 non coplanaires suffisent pour déterminer les coordonnées des axes $\langle 100 \rangle$ du cristal dans le repère de référence G . Ces axes sont repérés par les angles $(\alpha_{100}, \beta_{100})$. L'expression des cosinus directeurs donnée par l'équation 1 permet de calculer le cosinus de l'angle entre chaque direction A_i et l'axe $[100]$:

$$\begin{bmatrix} \sin \beta_1 & -\sin \alpha_1 \times \cos \beta_1 & \cos \alpha_1 \times \cos \beta_1 \\ \sin \beta_2 & -\sin \alpha_2 \times \cos \beta_2 & \cos \alpha_2 \times \cos \beta_2 \\ \sin \beta_3 & -\sin \alpha_3 \times \cos \beta_3 & \cos \alpha_3 \times \cos \beta_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sin \beta_{100} \\ -\sin \alpha_{100} \times \cos \beta_{100} \\ \cos \alpha_{100} \times \cos \beta_{100} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(A_1, [100]) \\ \cos(A_2, [100]) \\ \cos(A_3, [100]) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{h_1}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}} \\ \frac{h_2}{\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \\ \frac{h_3}{\sqrt{h_3^2 + k_3^2 + l_3^2}} \end{bmatrix}$$

Appliquée aux trois directions $\langle 100 \rangle$, l'écriture de ce système de trois équations à trois inconnues permet de définir une matrice notée $[\sigma]$. Pour chaque cristal, les colonnes de cette matrice $[\sigma]$ sont définies par les cosinus directeurs des directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$. La position de chacun des cristaux 1 et 2 est ainsi définie dans le repère G à partir de trois directions de mêmes indices caractéristiques $\langle 100 \rangle$. L'écart de position entre les deux cristaux 1 et 2, définie par une rotation à l'intérieur du repère G , est le résultat d'un calcul utilisant ces deux matrices $[\sigma_1]$ et $[\sigma_2]$.

Matrice $[M]$ de désorientation

Soit $[M]$ la matrice de désorientation. Elle s'écrit :

$$[M] = [\sigma_2]' \cdot [\sigma_1], \text{ passage du cristal 1 au cristal 2.}$$

Les cosinus directeurs de l'axe de rotation \vec{R} , définis à partir des coefficients de la matrice $[M]$, sont tels que :

$$\vec{R} = \begin{bmatrix} M_2^3 - M_3^2 \\ M_3^1 - M_1^3 \\ M_1^2 - M_2^1 \end{bmatrix}, M_{\text{colonne}}^{\text{ligne}}$$

La valeur de l'angle de désorientation θ est définie par $\cos \theta = \frac{\text{trace}(M) - 1}{2}$.

Les opérations de symétrie du système cubique permettent 1152 écritures de la matrice $[M]$. La matrice que l'on retiendra est celle définie par *Bollmann* : angle de désorientation θ minimum pour un axe de rotation \vec{R} pointant à l'intérieur du triangle stéréographique standard défini par les trois directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ [BOL 82]. Ces exigences conduisent uniquement pour l'axe de rotation à la relation suivante : $M_1^1 > M_2^2 > M_3^3 > 0$.

5.2.3 Application à des échantillons de sonde atomique

Conception d'un porte - objet pour pointe

Ce calcul numérique de la désorientation entre deux cristaux est librement inspiré de la méthode d'axes de zone développée par *Fontaine* et *Rocher* [FON 79a,b]. Pourtant l'application de ces travaux à des échantillons de sonde atomique, taillés sous la forme de pointe, n'est pas immédiate. La forme et la taille des échantillons nous empêchent d'utiliser une platine goniométrique. L'introduction d'une pointe dans le microscope électronique a nécessité la conception et la réalisation d'un nouveau type de porte-objet (figure 7). Ce porte-objet n'est doté que d'un seul axe de rotation T1.

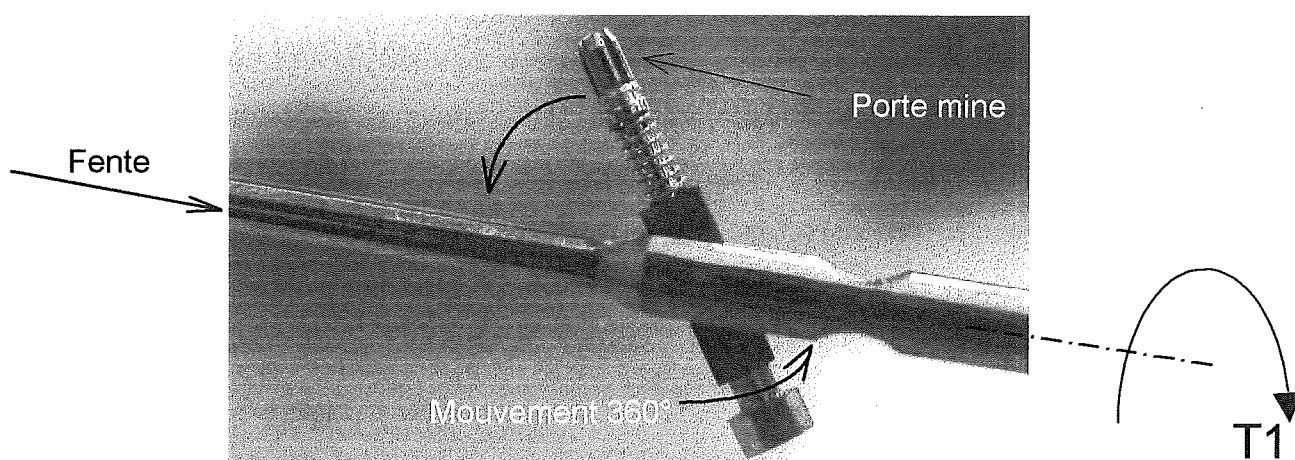


figure 7 : Vue de profil d'une partie du porte - objet simple inclinaison pour pointes.

Les pointes sont positionnées dans un logement dont le principe, inspiré du crayon porte-mine, permet de serrer différentes sections de pointe. L'ensemble porte-mine est ensuite incliné pour positionner l'extrémité de la pointe dans la position eucentrique grâce à un mouvement libre de rotation de 360° (figure 7). Cette opération est rendue possible par la découpe initiale d'une fente au niveau du plan eucentrique de chaque côté de la canne porte-objet. Le positionnement exact de l'extrémité de la pointe coupe le passage de la lumière entre les deux fentes. La pointe est alors en position idéale pour sa visualisation en microscopie électronique en transmission. Cette opération est délicate et nécessite habituellement plusieurs essais. Un mouvement libre de rotation de 360° permet de corriger la position initiale de la pointe.

Tous les axes de zones observés à partir de ce porte-objet simple inclinaison sont coplanaires. Deux rotations autour de T1 d'angles β_1 et β_2 permettent toutefois d'obtenir, pour chaque cristal, deux directions cristallographiques A_1 et A_2 . Une troisième direction cristallographique non coplanaire notée A_3 est construite dans le plan du cliché de diffraction

de l'une de ces directions cristallographiques A_1 ou A_2 . Les angles β_3 et α_3 sont les angles goniométriques dont il faudrait virtuellement tourner le faisceau d'électrons pour observer la direction cristallographique A_3 . L'axe de rotation T1, invariant dans le plan de l'écran du microscope sous différentes rotations d'angle β_i , constitue le point de repère idéal pour positionner cette direction A_3 dans le repère G.

Position de T1 et direction cristallographique A3 non coplanaire

La direction dans le plan de l'écran du microscope de l'axe T1 est déterminée à partir de deux clichés (1) et (2) de lignes de Kikuchi, pris respectivement sous deux angles β_1 et β_2 . Le déplacement d'un point P, intersection de deux lignes de Kikuchi, s'effectue du cliché (1) au cliché (2) suivant une droite AA' perpendiculaire à l'axe T1 (figure 8).

L'axe T1 et le bord du négatif forment un angle mesuré de $101^\circ 5'$, invariant pour une longueur de caméra de 50 cm dans le microscope électronique en transmission JEOL 2000FX.

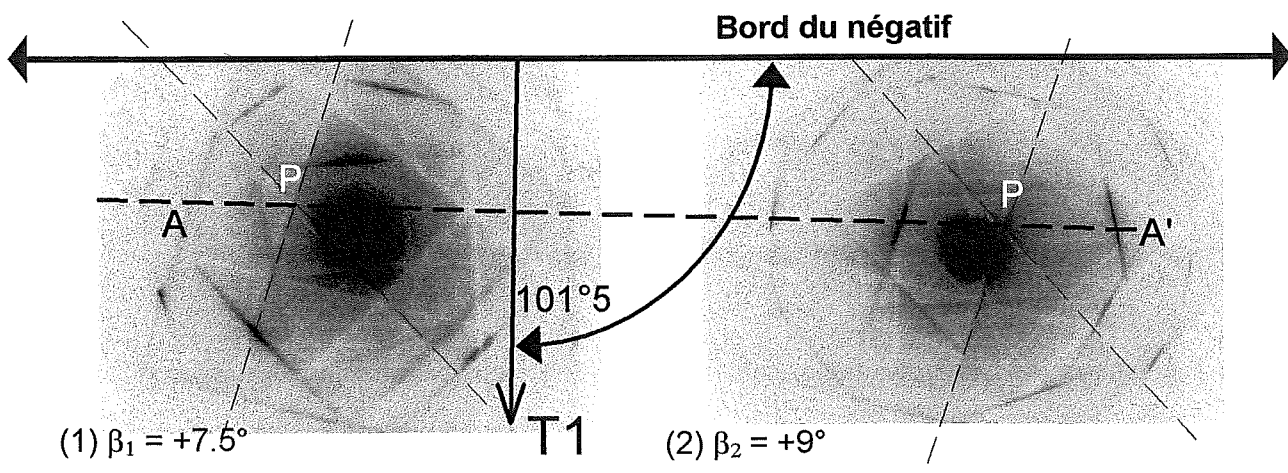


figure 8 : Direction de l'axe T1 de rotation dans le plan photo.

Le cliché de lignes de Kikuchi (1) est formé pour une inclinaison d'un angle β_1 autour de l'axe T1 (figure 9).

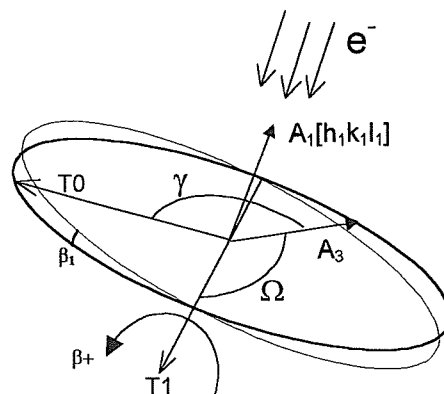


figure 9 : Position de la direction $[h_1k_1l_1]$ dans le repère G.

La direction cristallographique A_1 est indexée $\langle h_1 k_1 l_1 \rangle$. Soit T_0 , l'axe perpendiculaire à T_1 dans le plan du cliché de diffraction. Les cosinus directeurs de l'axe T_0 prennent les valeurs $(\cos \beta_1, 0, -\sin \beta_1)$ dans G .

Une direction cristallographique A_3 , de cosinus directeurs x_3, y_3 et z_3 , est tracée dans le plan $(h_1 k_1 l_1)$ comme illustré en figure 9. Ω est l'angle formé entre la direction A_3 et l'axe T_1 , et γ est l'angle formé entre la direction A_3 et l'axe T_0 .

L'écriture de trois produits scalaires nous permet de déterminer les angles β_3 et α_3 relatifs à la direction A_3 :

$$\begin{aligned} A_1.A_3 & \quad \sin \beta_1 \times x_3 + \cos \beta_1 \times z_3 = 0, \\ T_0.A_3 & \quad \cos \beta_1 \times x_3 - \sin \beta_1 \times z_3 = \cos \gamma, \\ T_1.A_3 & \quad y_3 = \cos \Omega \end{aligned}$$

L'introduction, dans le système d'équations précédent, de l'expression des cosinus directeurs x_3, y_3 et z_3 (équation 1) aboutit à la définition des coordonnées angulaires β_3 et α_3 de la direction A_3 :

$$\begin{aligned} \sin \beta_3 &= \cos \gamma \times \cos \beta_1 \\ \sin \alpha_3 &= -\frac{\cos \Omega}{\cos \beta_3} \end{aligned}$$

5.2.4 Position du plan du joint de grains sur une image ionique

Un joint de grains laisse une trace en forme d'arc de cercle sur une image ionique. L'angle d'inclinaison ϕ du plan (P) du joint de grains par rapport au plan de l'image ionique est calculable à partir de cette image ionique. Le calcul de cet angle permet la détermination de la normale \vec{n} au plan du joint.

inclinaison du plan du joint de grains en microscopie ionique

La figure 10 schématise les conventions utilisées lors de ce calcul. Le plan (P) est tangent à la calotte sphérique de la pointe en un point A, il coupe le plan (π) de l'image ionique en deux points L_1 et L_2 . L'angle ϕ , formé entre le plan (P) du joint et le plan de l'image ionique, est défini par l'écriture de la relation $HI+IJ+JO+OP=HP$, d'où :

$$AH \cdot \tan \phi + JL \cdot \tan \phi + R \cdot \cos \theta + mR = \frac{AH}{\tan \gamma} \quad \text{où } AH = R \cdot \sin \eta$$

$$\text{Après simplification on obtient la relation : } \tan \phi = \frac{\frac{\sin \eta}{\tan \gamma} - (m + \cos \theta)}{\sin \eta + d_1'' \sin \theta}$$

L'angle γ est défini dans le triangle JPK de la figure 10 par la relation $\tan \gamma = \frac{JK}{JP} =$

$$\frac{d'_1 * \sin \theta}{m + \cos \theta}$$

L'angle η est défini dans le triangle AOH par la relation $m = \frac{\sin(\eta - \gamma)}{\sin \gamma}$ [BLA 82].

Sur une image ionique de rayon $Jt = r$, les distances d' et d'' sont mesurées et permettent de

calculer $d'_1 = \frac{d'}{r}$ et $d''_1 = \frac{d''}{r}$.

Position de la normale du plan du joint de grains

L'angle ϕ fixe l'inclinaison du plan du joint par rapport à l'axe de la pointe. Un degré de liberté subsiste encore : la rotation du plan autour de la direction d'analyse OP. Pour bloquer cette rotation, une deuxième information est nécessaire. Une direction cristallographique D complètement caractérisée est repérée dans un grain sur l'image ionique (figure 10). Un angle φ est formé entre la projection de la direction D et la normale \vec{n} sur le plan de l'image ionique. Sur une projection stéréographique de direction OP, le report des angles ϕ et φ en partant de la direction D permet de déterminer les indices caractéristiques $(h_n k_n l_n)$ de la normale \vec{n} .

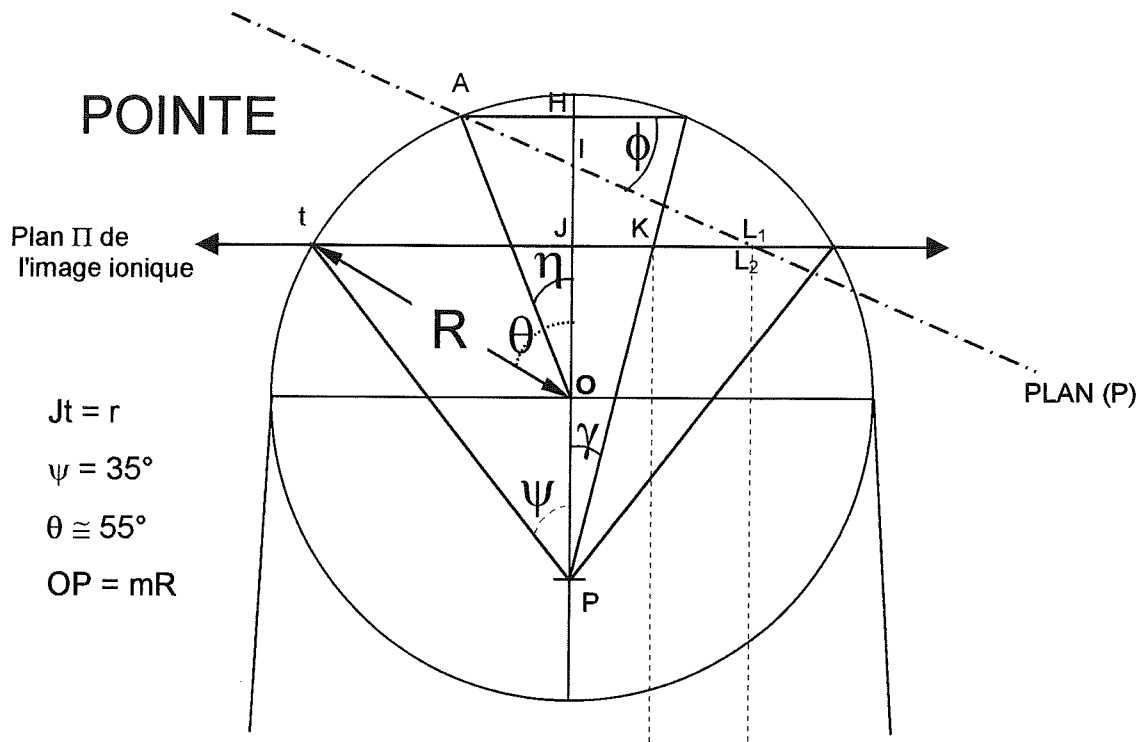


IMAGE IONIQUE

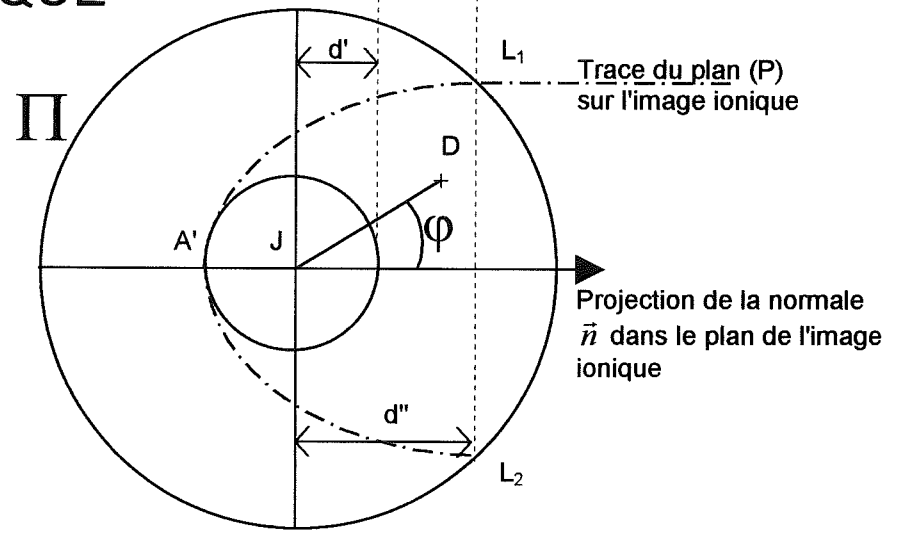


figure 10 : Détermination de l'angle d'inclinaison ϕ du plan du joint par rapport au plan de l'image ionique.

CHAPITRE 6 : Microstructures et ségrégation intergranulaire dans les superalliages à base de nickel

6.1 INTRODUCTION

Les turboréacteurs assurent la propulsion des avions de chasse par l'éjection d'un flux de gaz à haute vitesse vers l'arrière, provoquant une poussée vers l'avant du moteur. Les pièces mécaniques, comme les disques de turbine, supportent des vitesses de rotation et des températures de gaz élevées. La volonté d'accroître la puissance des turboréacteurs motive l'élaboration de matériaux toujours plus performants. Les procédés de fabrication des matériaux évoluent également. L'élaboration des alliages par métallurgie des poudres préallées, dont la composition et la structure sont homogènes, permet de contrôler leur microstructure. Ces poudres sont compressées pour obtenir, sans usinage, des pièces mécaniques de faible hétérogénéité chimique.

Les superalliages à base de nickel sont utilisés dans la fabrication des aubes et des disques de turbines. La microstructure particulière de ces alliages leur confère d'excellentes propriétés mécaniques à haute température. Ces matériaux sont constitués d'une solution solide désordonnée cubique à faces centrées γ dans laquelle précipite une population de particules γ' (figure 1), hétérogène en taille et en morphologie. Ces particules γ' ont une structure ordonnée $L1_2$ cubique de type Ni_3Al résultant de la mise en ordre sur un réseau cfc (figure 2). Les atomes de nickel occupent les sites I situés au centre des faces du cube, les atomes d'aluminium occupant les sites II, situés aux sommets du cube.

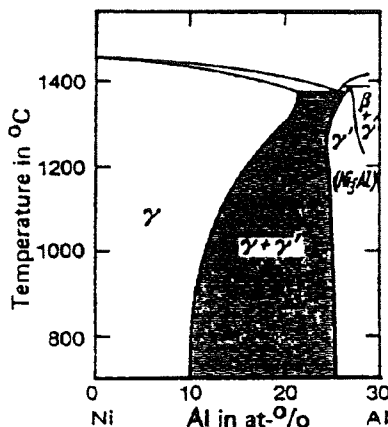


figure 1 : Diagramme de phases Ni-Al.

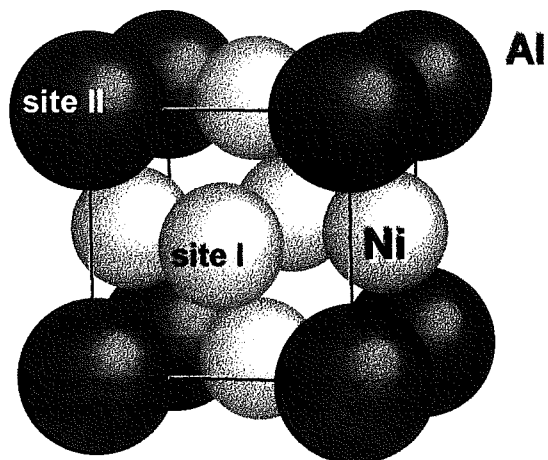


figure 2 : Structure ordonnée $L1_2$, type Ni_3Al .

Ces particules γ' s'opposent à la propagation des dislocations, c'est le durcissement structural :

le déplacement d'une dislocation dans un précipité γ' est gêné par l'énergie de paroi d'antiphase qu'il faut apporter pour la création de défaut d'ordre. Les contraintes de cohérence introduites par les interfaces γ/γ' rendent d'autant plus difficile le passage des dislocations de γ à γ' : c'est le durcissement par cohérence.

La microstructure γ/γ' et les nombreux éléments d'addition (Al, Cr, Ti, W, Ta) ne suffisent pas à expliquer l'excellente tenue en fonctionnement des superalliages à base de nickel préparés par métallurgie des poudres. Un renforcement des joints est obtenu par l'ajout de bore. Cette tendance du bore à ségréger aux joints est connue dans différents alliages. De nombreuses études dont celles de *Brenner, Horton et Miller* en sonde atomique ont montré la ségrégation du bore, dans des composés intermétalliques Ni_3Al , à la fois aux joints de grains et sur les parois d'antiphase [MIL 86, HOR 87, BRE 91]. Les analyses de *A.Choudhury* en spectroscopie Auger sur Ni_3Al dopé au bore ont permis de mettre en évidence une ségrégation intergranulaire du bore de type équilibre [CHO 92]. *L.Letellier* a montré, en sonde atomique classique puis tomographique, la ségrégation intergranulaire d'équilibre du bore, du molybdène et du carbone dans des superalliages de type Astroloy (figure 3 [Th LET]). Pour la première fois, une répartition des atomes à proximité du joint de grains dans les trois dimensions de l'espace était mise en évidence (figure 4). Toutefois cette étude n'avait pas pour but de dégager l'influence de la désorientation d'un joint sur son enrichissement en solutés. Nous nous proposons d'extraire cette relation entre la chimie et la structure des joints par l'utilisation combinée de la microscopie électronique en transmission et de la sonde atomique tomographique.

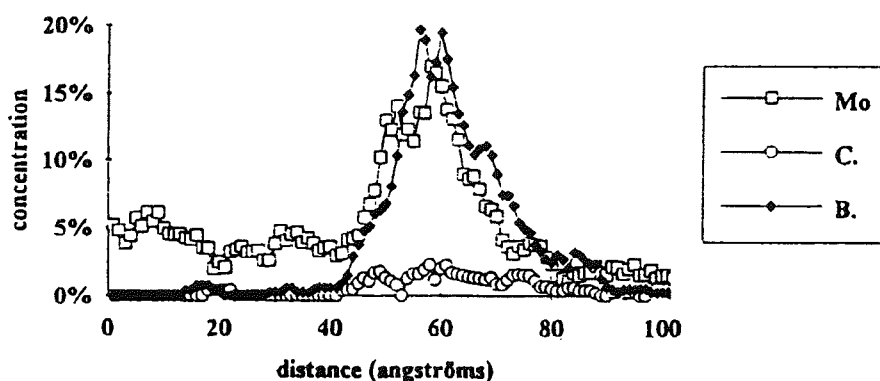


figure 3 : Profils de concentration des éléments Mo, B, C relatifs à l'analyse d'un joint de grains dentelé dans une direction perpendiculaire au joint [Th LET].

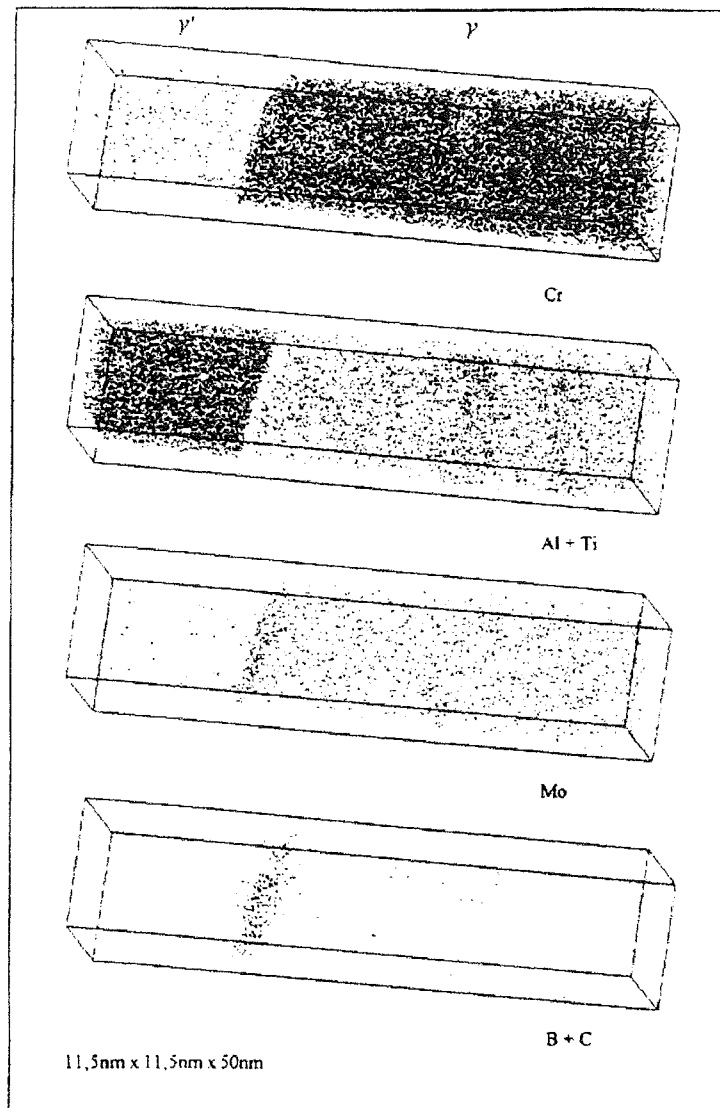


figure 4 : Joint de grains γ/γ' dans le superalliage Astroloy. Analyse en sonde tomographique [Th LET]. Le superalliage polycristallin à base de nickel de nuance N18 standard constituera le support de nos travaux. Sur une même pointe contenant un joint, la microscopie électronique nous permettra de caractériser sa désorientation et la sonde atomique nous permettra d'analyser sa chimie à l'échelle atomique. L'utilisation de la technique EBSD permettra préalablement de caractériser les désorientations θ présentes dans l'ensemble des joints d'un point de vue statistique.

De manière complémentaire à ce problème de relation entre la chimie et la géométrie des joints, la ségrégation du bore et du molybdène pose une autre problématique. Ségrégeant aux joints et participant également à la formation de borures intergranulaires de type M_3B_2 dans le superalliage de nuance Astroloy, la présence du molybdène au cœur des joints peut être

interprétée comme un phénomène de co-ségrégation bore-molybdène. Le superalliage NS8 ne contenant pas de bore nous permettra de vérifier ou d'infirmer cette hypothèse. La quantification de la ségrégation intergranulaire au sein de cette nuance nous permettra de visualiser directement la présence ou non de molybdène.

6.2 MICROSTRUCTURE DU SUPERALLIAGE N18

La composition chimique d'un joint dépend en partie de la composition des phases qui le bordent. Il convient donc dans un premier temps de caractériser la microstructure du superalliage N18.

Le superalliage polycristallin de nuance N18, élaboré par métallurgie des poudres, est utilisé dans la fabrication des disques de turbine. La composition nominale du superalliage N18 standard fourni par l'ONERA est rappelée dans le tableau 1.

Elément	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co	Hf	B	C	Zr	Fe
% at.	54.42	12.3	9.15	5.11	3.77	14.82	0.16	0.083	0.075	0.018	0.11
% pond.	57.05	11.4	4.41	4.37	6.47	15.6	0.52	0.016	0.016	0.03	0.11

tableau 1 : composition nominale du superalliage N18 standard

Le traitement thermique du disque consiste en un traitement de remise en solution de 1165°C durant 4 heures suivi d'un refroidissement (50°C à 100°C/min) et de deux traitements de revenu, 700°C pendant 24 heures et 800°C pendant 4 heures. La taille des grains est proche de 10µm. Au cours de ces traitements thermiques, les vitesses de refroidissement non homogènes à l'intérieur du disque conduisent à différentes microstructures. Le prélèvement de notre échantillon de superalliage N18 a été effectué dans une zone intermédiaire entre le cœur et la surface de la pièce. La microstructure de cet échantillon est présentée en figure 5. Trois populations de précipités ordonnés γ' sont mises en évidence. Les plus gros sont des précipités γ' cuboïdaux dont la taille n'excède pas 200nm (figure 5a). Entre ces précipités se répartissent de fins précipités γ' cuboïdaux dont la taille varie entre 30 et 50nm ainsi que des précipités sphériques γ' très fins (<5nm) (figure 5a). Cette population fine de précipités cuboïdaux se retrouvent au bord des joints de grains (figure 5b).

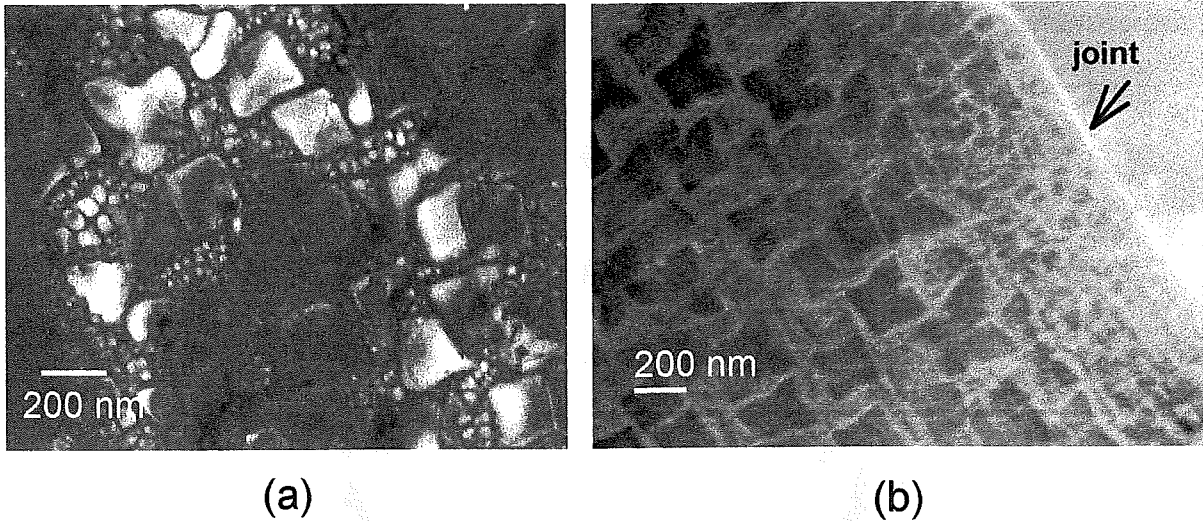


figure 5 : Précipités γ' dans le superalliage N18.

6.2.1 Composition des phases γ et γ'

Le contraste de phases en image ionique résulte des différences de champ d'évaporation entre les régions de compositions différentes. Dans un échantillon constitué de deux phases, la forme locale de la pointe est définie en fonction du champ d'évaporation $E = V/\beta R$ de chaque phase. Ainsi une région à haut champ d'évaporation aura localement un plus petit rayon de courbure (B sur la figure 6). Cette région sera imagée en brillant en imagerie ionique. Une région de bas champ d'évaporation (C sur la figure 6) aura un rayon de courbure plus large et apparaîtra donc en noir sur l'image ionique.

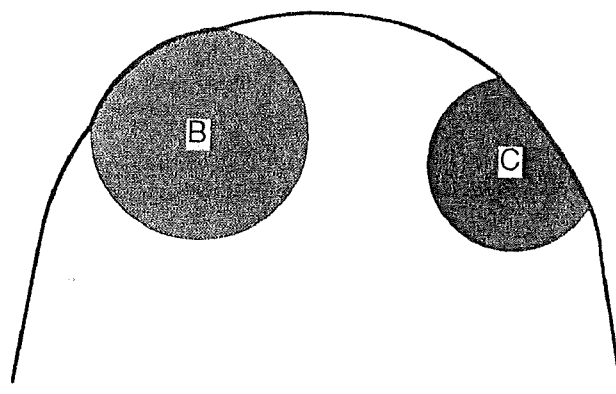


figure 6 : Contraste de phases en imagerie ionique.

Une image ionique révèle donc la microstructure d'un superalliage à base de nickel constitué des deux phases γ et γ' . La présence de précipités γ' (phase à haut champ d'évaporation) à l'apex est signée par des régions brillantes (figure 7) se distinguant des régions noires de la

matrice γ (phase à plus bas champ).

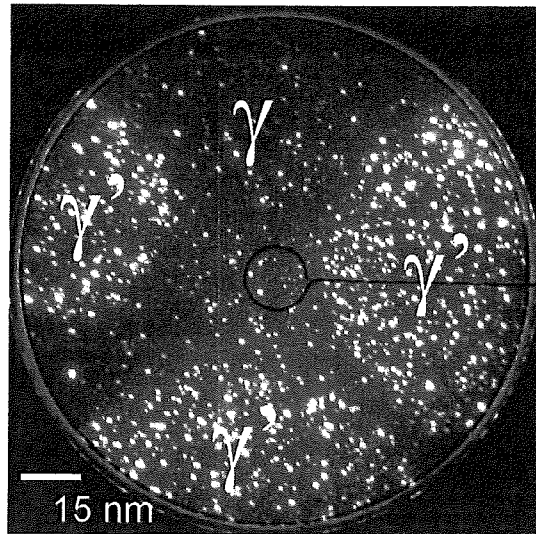


figure 7 : Micrographie ionique (Néon) d'un superalliage à base de nickel monocristallin SC16.

L'utilisation de la sonde atomique 1D a permis de mesurer la composition des deux phases γ et γ' et d'évaluer la fraction volumique de précipités γ' notée $F_{\gamma'}$. Les analyses ont été effectuées à une température de 70K. Les figures 8 et 9 sont respectivement les spectres de masse relatifs à l'analyse d'un précipité γ' et de la phase γ dans le superalliage N18. L'abscisse donne le rapport masse atomique sur charge $\frac{M}{n}$ en unité de masse atomique pour les différents ions évaporés. Le nickel, le cobalt, le chrome, le titane sont détectés sous une forme doublement chargés. L'aluminium et le molybdène sont observés sous une forme doublement et triplement chargés. Ces spectres montrent que les précipités γ' sont riches en aluminium et titane tandis que la matrice γ est riche en chrome, cobalt et molybdène. L'hafnium semble préférer la phase γ' .

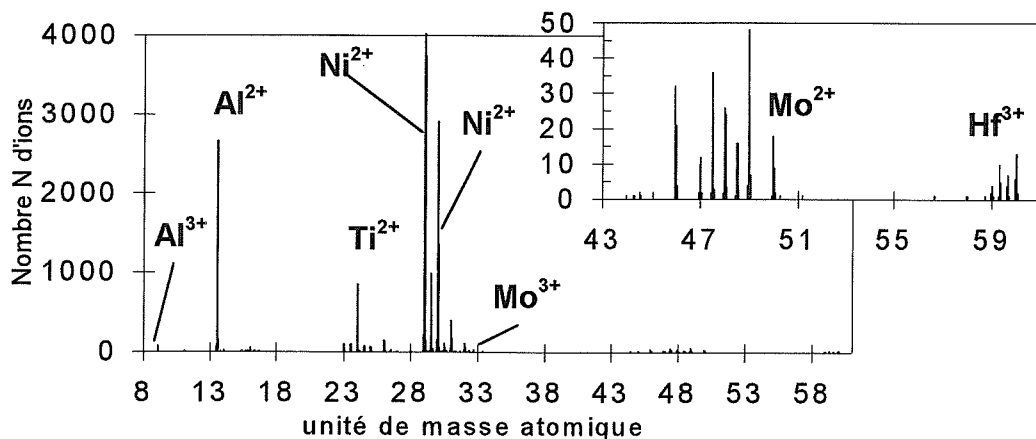


figure 8 : Spectre de masse de la phase γ' du superalliage N18 en sonde 1D.

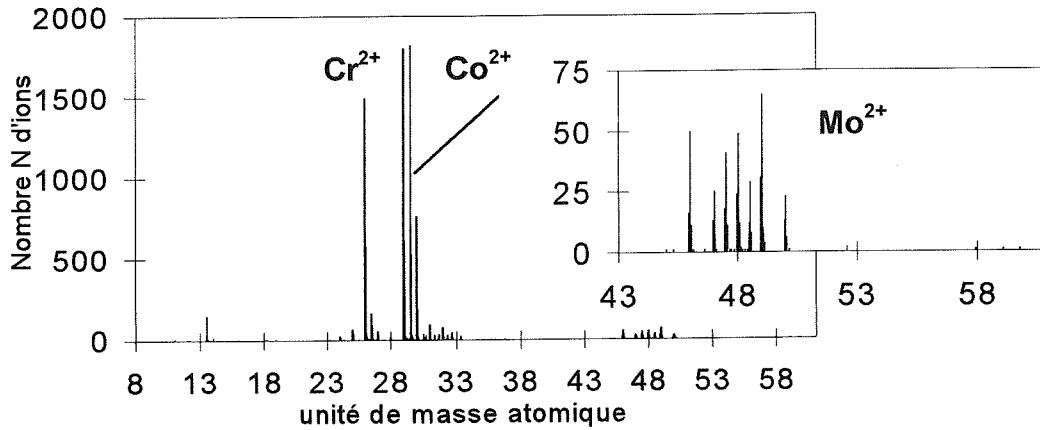


figure 9 : Spectre de masse de la phase γ du superalliage N18 en sonde 1D.

Les données ont été corrigées des recouvrements isotopiques ($^{32}\text{Ni} - ^{32}\text{Mo}$) et ($^{50}\text{Ti} - ^{50}\text{Cr}$). La précision des mesures ΔC est évaluée par l'écart type σ et :

$$\Delta C = 2\sigma \text{ où } \sigma = \sqrt{\frac{C_i(1-C_i)}{N}}$$

C_i est la composition de chaque élément i constituant l'alliage et N est le nombre d'ions recueillis lors de l'analyse. Le tableau 2 renvoie les valeurs de composition des phases γ et γ' mesurées.

% at. $\pm 2\sigma$	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co	Hf	B	C	Fe
γ	38.28	25.71	1.85	0.25	8.36	25.28	0.01	0.04	0.01	0.20
18400 ions	0.72	0.64	0.20	0.07	0.41	0.64	0.02	0.03	0.02	0.07
γ'	67.71	1.60	12.95	8.65	2.20	6.64	0.21	0.01	0.00	0.03
84784 ions	0.32	0.09	0.23	0.19	0.10	0.17	0.03	0.01	0.00	0.01

tableau 2 : Composition des phases γ et γ' dans le superalliage N18.

La fraction volumique de précipités γ' notée $F_{\gamma'}$ est déterminée en traçant les points $(C_n - C_\gamma) = f(C_{\gamma'} - C_\gamma)$ pour chaque élément de l'alliage (figure 10). Ce graphe repose sur l'application de la règle des leviers $C_n = C_{\gamma'} \cdot F_{\gamma'} + C_\gamma \cdot (1 - F_{\gamma'})$. Les éléments stabilisateurs de γ (Cr, Mo et Co) sont dans le quadrant négatif du graphe tandis que les éléments stabilisateurs de γ' (Al, Ti et Ni) sont dans le quadrant positif du graphe. La pente de la droite calculée nous permet d'évaluer la fraction volumique précipitée $F_{\gamma'} = 57\%$. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle de 55% déterminée par Guedou [GUE 93].

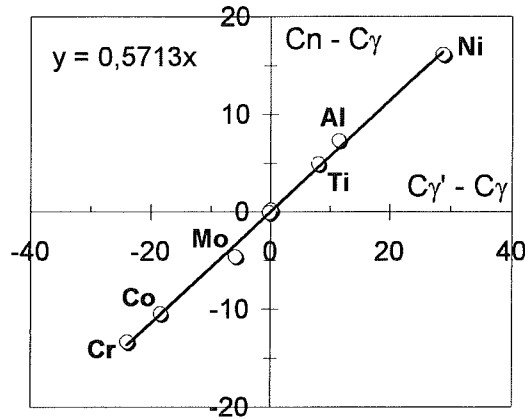


figure 10 : $(C_n - C_\gamma) = f(C_{\gamma'} - C_\gamma)$ dans le superalliage N18.

6.2.2 Voir l'ordre dans les précipités γ'

La haute résolution en profondeur de la sonde atomique tomographique a été utilisée pour étudier l'ordre à grande distance dans γ' . Une analyse est conduite suivant une direction de type $\langle 001 \rangle$ d'un précipité γ' (figure 11). Le volume de reconstruction est orienté pour voir l'empilement des plans $\{001\}$ à l'intérieur du précipité.

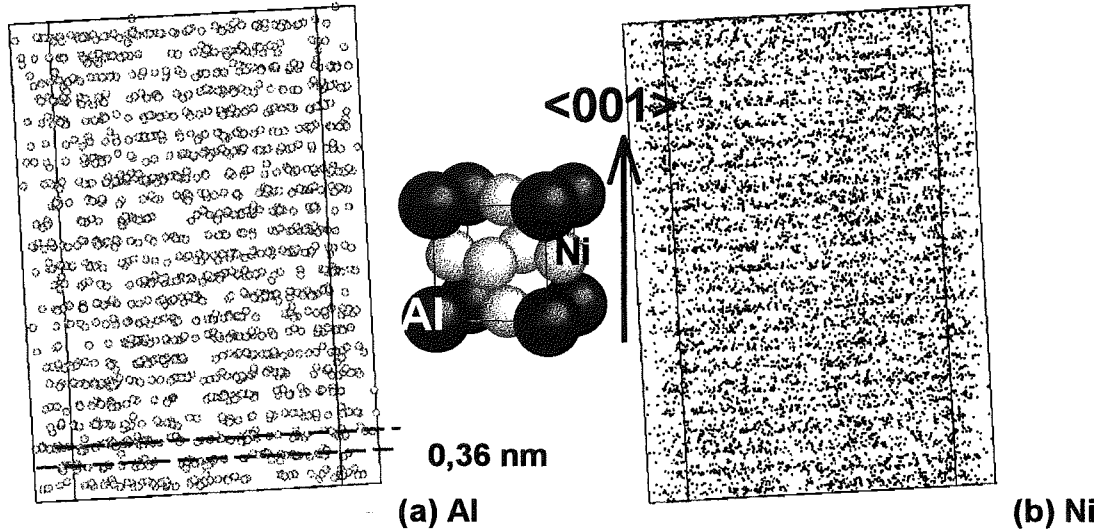


figure 11 : Répartition de l'aluminium(a) et du nickel(b) sur les plans $\{001\}$ d'un précipité γ' .

Un profil de concentration le long de la direction $\langle 001 \rangle$ peut être tracé à partir de ces images (figure 12). L'alternance caractéristique de plans riches en aluminium et de plans purs en nickel est ici clairement illustrée. Les profils relatifs au chrome et au titane nous permettent de rechercher les sites d'occupation préférentiel dans la phase γ' (figure 12b et c). Les maxima de chrome et de titane sont légèrement en retrait par rapport aux plans riches en aluminium. Lors de l'évaporation de chaque plan $\{001\}$, le chrome et le titane s'évaporent avant les atomes

d'aluminium. L'existence de plans dénués de chrome et de titane prouve que ces atomes n'occupent que les plans riches en aluminium (figure 12b et c). Ces atomes de chrome et de titane se placent donc en substitution sur les sites de l'aluminium (site II). Le chrome et le titane complètent à 23% atomique (tableau 2) la composition des plans riches en aluminium,

pour atteindre la stœchiométrie $(NiX)_3(AlY)$ de la phase γ' . Le degré d'ordre $\eta^{Al} = \frac{C_M^{Al} - C_P^{Al}}{C_M^{Al} + C_P^{Al}}$

relatif à l'aluminium est estimé à partir de la concentration moyenne de l'aluminium dans les deux types de plans. Soit C_M^{Al} , la concentration moyenne d'aluminium dans les plans riches en aluminium et C_P^{Al} celle dans les plans purs en nickel. Après lecture de la figure 12(a), le degré d'ordre η^{Al} est proche de l'unité.

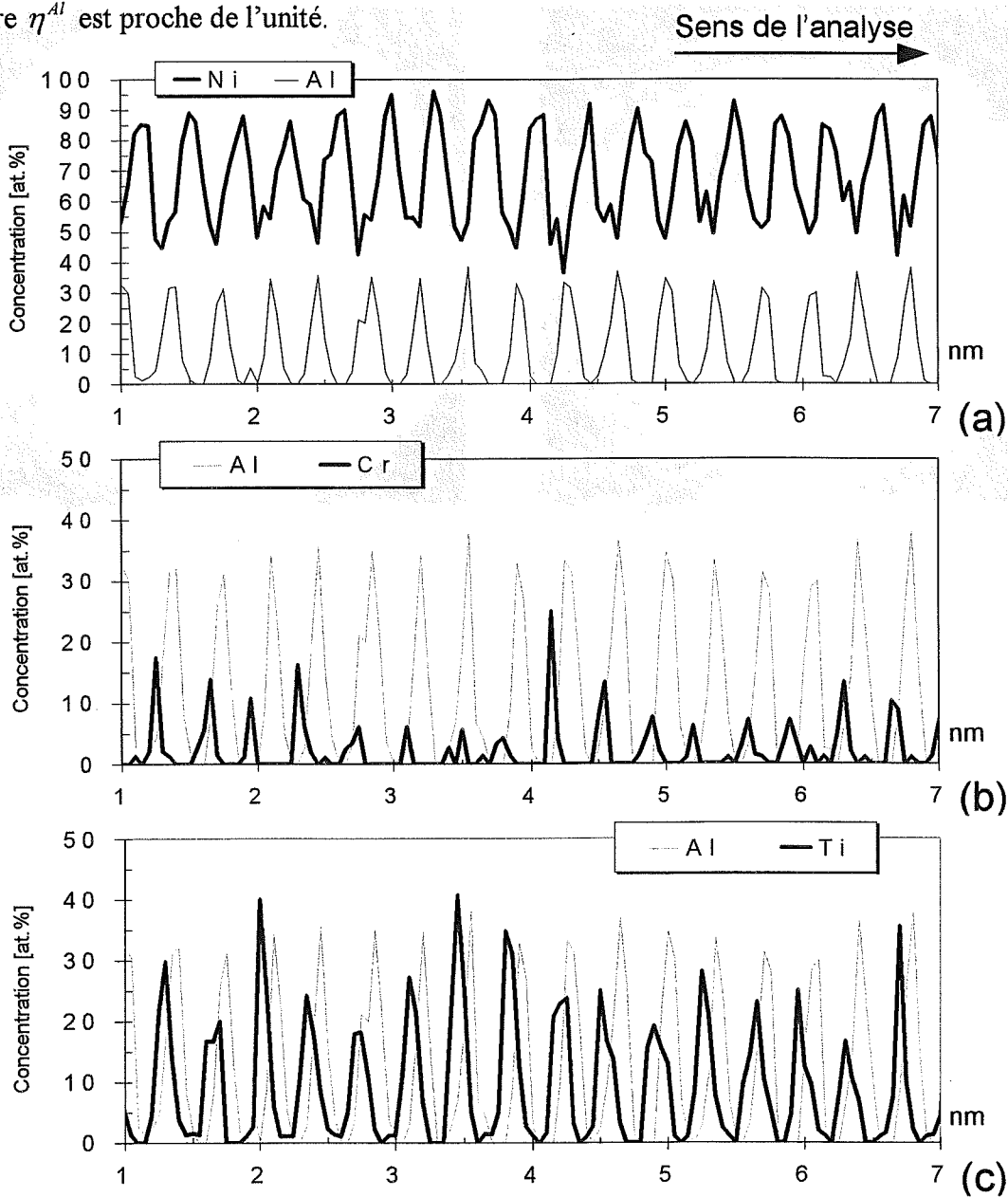


figure 12 : Profils de concentration dans la direction $\langle 001 \rangle$ d'un précipité γ' .

6.2.3 Distribution des solutés à l'intérieur de γ'

Composition des phases

Les premières analyses ont révélé l'existence d'hétérogénéités à l'intérieur de la phase γ' . Sur une image ionique du superalliage N18, des zones noires de forme circulaire se superposent au contraste brillant d'un précipité γ' (figure 13). Chaque disque noir sur ces images ioniques définit un nodule, de 5 nanomètres de diamètre, à l'intérieur du γ' . De contraste noir sur une image ionique, ces nodules que l'on nommera θ ont un champ d'évaporation inférieur à celui de la phase γ' . Dans un superalliage SC16, le même phénomène est observé à proximité d'un pôle de type $\langle 110 \rangle$ (figure 14).

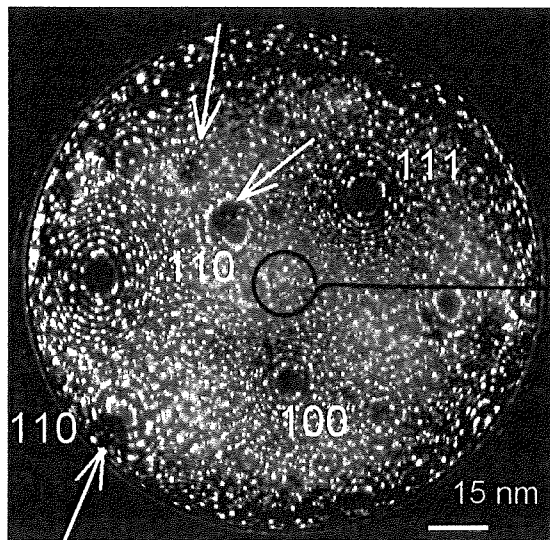


figure 13 : Micrographie ionique d'un précipité γ' dans le superalliage N18.

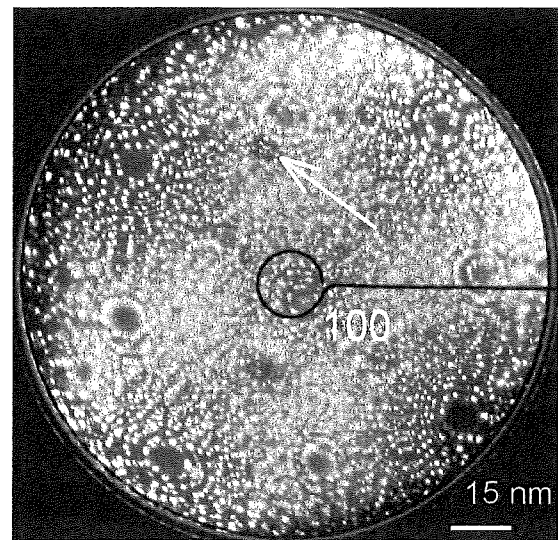


figure 14 : Micrographie ionique d'un précipité γ' dans le superalliage SC16.

Le SC16 est un superalliage monocristallin orienté $\langle 001 \rangle$ constitué de phases γ et γ' , dont la composition, mesurée en sonde atomique 1D, est rappelé dans le tableau 3. Le traitement thermique de ce superalliage monocristallin se décompose en plusieurs étapes : 1250°C/3h/Refroidissement Air calme (RA) suivi de 1100°C/4h/RA et enfin 850°C/24h. La fraction volumique précipitée $F_{\gamma'}$, est estimée à 48% par les analyses de sonde atomique 1D.

% at. $\pm 2\sigma$	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Fe	Ta
nominale	68.16	17.46	7.36	4.15	1.77		1.1
γ	61.93	31.82	2.08	0.59	3.34	0.14	0.10
17520 ions	0.73	0.70	0.22	0.12	0.27	0.06	0.05
γ'	75.59	1.73	12.04	7.92	0.53	0.02	2.18
166558 ions	0.21	0.06	0.16	0.13	0.04	0.01	0.07

tableau 3 : Composition des phases γ et γ' du superalliage monocristallin SC16.

Une analyse de ces nodules θ a été réalisée en sonde atomique tomographique dans les superalliages N18 et SC16 respectivement suivant les directions $\langle 011 \rangle$ (figure 15) et $\langle 001 \rangle$ (figure 16). Le chrome se répartit dans le volume reconstruit sous la forme de sphères de quelques nanomètres de diamètres. Une analogie est directement faite entre ces sphères et les nodules θ . Sous toutes les orientations possibles des volumes de reconstruction du nickel, du chrome ou du cobalt, aucune signature d'un ordre à l'intérieur de ces nodules θ n'a pu être visualisée. L'ordre dans le précipité γ' est préservé jusqu'aux nodules.

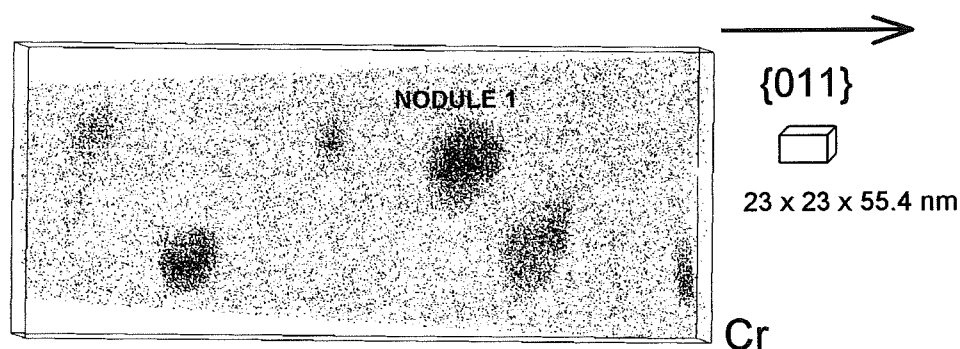


figure 15 : Volume reconstruit du chrome dans un précipité γ' du superalliage N18.

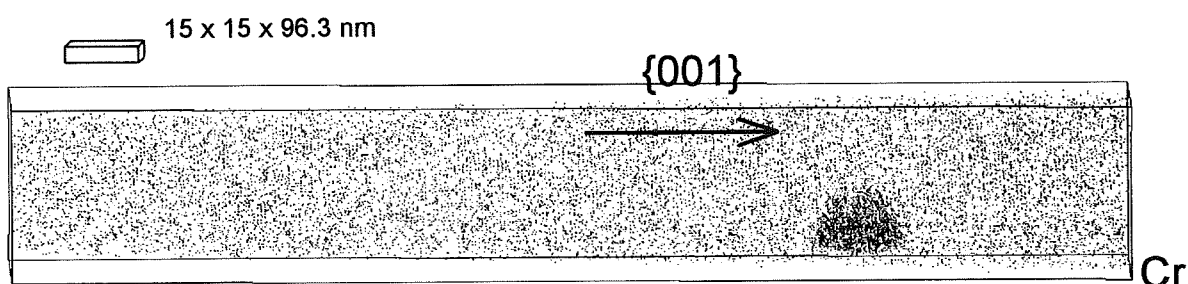


figure 16 : Volume reconstruit du chrome dans un précipité γ' du superalliage SC16.

La composition de chaque nodule est calculée en traçant un profil de concentration radial $C(r)$ à partir de leur centre. Du centre du nodule aux limites du volume reconstruit, le profil de concentration sur le nodule 1 (figure 15) est illustré en figure 17. Ces nodules sont principalement riches en nickel, chrome et cobalt (tableau 4). Le profil de concentration confirme le diamètre de 5 nanomètres de ce nodule θ . L'interface diffuse nodule- γ' est le résultat d'une analyse mixte. En effet le nodule n'est pas parfaitement sphérique (figure 15). La fraction volumique de nodules précipités dans la phase γ' est $F_{\theta/\gamma'}$. Cette fraction volumique précipitée ramenée au volume total du matériau ($\gamma + \gamma'$) est donné par $F_{\theta} = F_{\theta/\gamma'} \cdot F_{\gamma'}$ (tableau

4). Ces observations sont rares et difficiles à mettre en évidence à l'intérieur des précipités γ' .

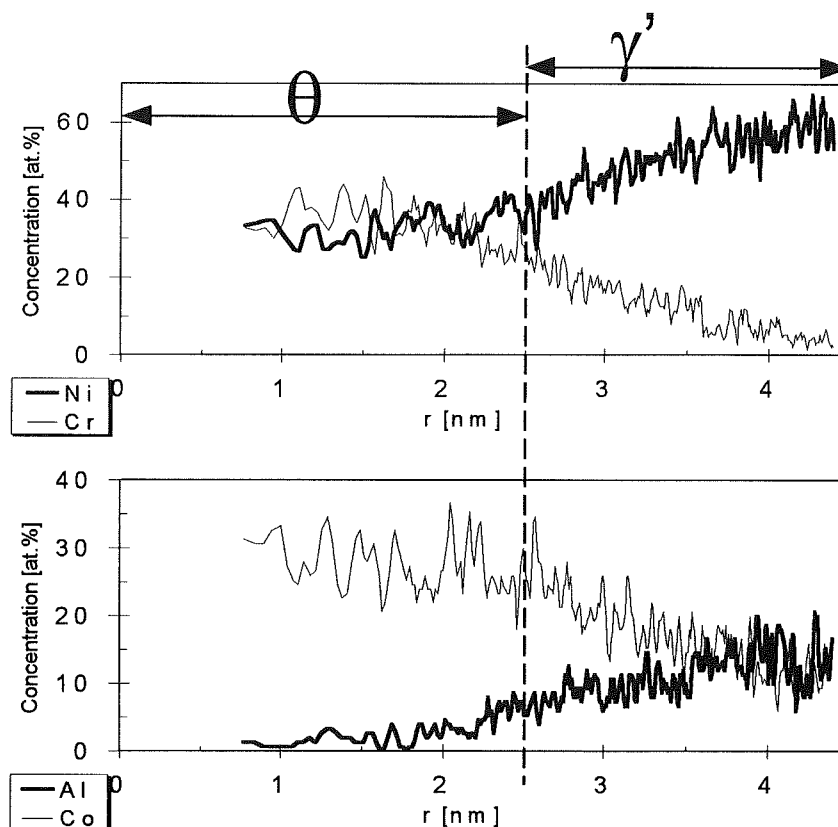


figure 17 : Profil de composition radial sur la particule 1 à l'intérieur du γ' (N18).

% at. $\pm 2\sigma$	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co	Hf	B	C	$F_{\theta/\gamma'}$	F_{θ}
θ (N18)	31.40	35.15	1.83	0.43	2.12	29.06	0.02	0.00	0.00	4.3%	2.5%
4300 ions	1.42	1.46	0.41	0.20	0.44	1.38	0.05	0.00	0.00		
θ (SC16)	60.60	35.83	1.44	0.60	1.39					0.9%	0.4%
2160 ions	2.10	2.06	0.51	0.33	0.50						

tableau 4 : Composition et fraction volumique des nodules θ dans le superalliage N18 et SC16.

Discussion

Dés les années soixante dix, les observations expérimentales de *Merrick* sur un superalliage IN 738 montraient la précipitation de fines particules à l'intérieur des précipités γ' [MER 73]. *Oblak* confirmait ces observations dans d'autres alliages à base de nickel [OBL 74]. Les clichés de diffraction ne montraient aucune réflexion supplémentaire due à la présence de particules dispersées à l'intérieur des précipités ordonnés γ' . Ces équipes concluaient alors à la précipitation de phase γ dans les précipités γ' bien qu'aucune mesure de composition n'ait été effectuée. Récemment *Miller* a analysé en MET la microstructure d'un superalliage monocristallin PWA1480 traité 4h/1288° et 4h/1079°C [MIL 94]. Uniquement dans une

nuance avec un traitement supplémentaire de 32h/871°C, Miller a découvert que de la matrice γ précipitait à l'intérieur des précipités secondaires γ' . La composition moyenne de ces particules γ , de 5 à 10 nanomètres de diamètre, est déterminée en sonde classique (tableau 5).

% at. $\pm 2\sigma$	Ni	Cr	Al	Ti	Co	W	Ta
Particules γ PWA1480	50	33.9	3.7	0.1	10.3	0.9	1.1
(Miller)		3.6	2.3	0.1	1.9	0.4	0.6

tableau 5 : Composition des précipités γ dans γ' par Miller [MIL 94].

Dans une zone périphérique de 100 nanomètres d'épaisseur à l'intérieur des γ' , aucune de ces particules n'est visualisée. Dans cette zone, on peut penser que le chrome a diffusé hors du γ' dans la matrice γ . Par contre l'intérieur du γ' devient sursaturé en chrome et forme des précipités γ . Les conditions de la formation de phase γ à l'intérieur d'un précipité γ' sont illustrées sur la représentation schématique d'une section de diagramme de phases Ni-(Al,X) (figure 18). Un maintien à la température T_1 provoque la formation de phase $Ni_3(Al, X)\gamma'$ de composition $C_{T_1}^{\gamma'}$ et de matrice γ de composition $C_{T_1}^{\gamma}$. Un maintien à une température plus basse T_2 provoque la sursaturation de la matrice γ et des précipités γ' l'un vis à vis de l'autre. Cet état peut conduire à la précipitation de γ' dans γ mais également à la formation de γ dans γ' .

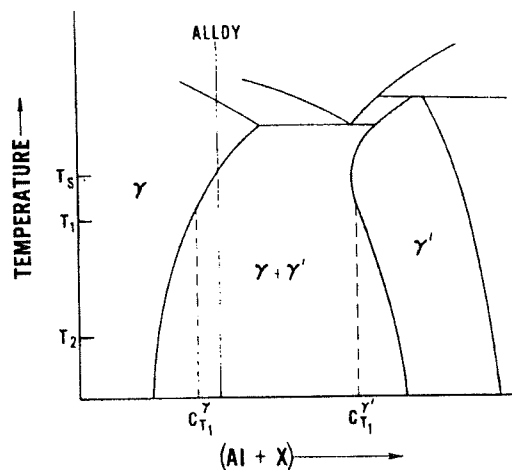


figure 18 : Section d'un diagramme de phases schématique Ni-(Al,X).

Toutefois la concentration en chrome (35%at.) et en molybdène (2%at.) de nos nodules θ nous montre qu'ils sont difficilement assimilables à de la matrice γ (tableau 6). Comme la stœchiométrie est proche de la phase ordonnée Ni_2Cr , il est tentant d'assimiler ces nodules θ à de petits nodules de phase Ni_2Cr (tableau 6). La maille élémentaire de Ni_2Cr est orthorhombique (figure 19) [BAG 58, LAS 84]. Cette maille orthorhombique ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) résulte de la mise en ordre des atomes Ni et Cr sur le réseau cfc désordonné de γ .

Malgré nos présomptions, nous ne pouvons pas démontrer que ces nodules θ sont des nodules de phase Ni_2Cr . Nos analyses, suivant une direction $\langle 110 \rangle$ de γ' , ne montrent aucune signature d'un ordre à l'intérieur des nodules θ (figure 20). Cependant la phase Ni_2Cr possède six variants d'orientation par rapport au réseau cfc désordonné, du type $\{110\}_{\text{cfc}} // \{100\}_{\text{ortho}}$. Il est possible que l'on ait analysé un des variants d'orientation du composé orthorhombique ne présentant qu'une succession de plans mixtes.

Nous avons recherché en MET ces nodules dans les précipités γ' du superalliage SC16. Ils apparaissent en champ clair sous la forme de particules sombres dans le précipité γ' (figure 21). La diffraction électronique suivant les axes de zone $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ de la phase γ' est utilisée pour tenter de mettre en évidence les taches de surstructure de Ni_2Cr . Mais le facteur de structure de ces taches, proportionnel à $f_{\text{Cr}} - f_{\text{Ni}}$, est très faible : le chrome et le nickel sont proches dans la classification périodique. Seules les taches de surstructure de la phase ordonnée γ' ont pu être mises en évidence sur ces clichés de diffraction (figure 22).

% at. $\pm 2\sigma$	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co
γ	38.28 ± 0.72	25.71 ± 0.64	1.85 ± 0.20	0.25 ± 0.07	8.36 ± 0.41	25.28 ± 0.64
Nodules θ	31.40 ± 1.42	35.15 ± 1.46	1.83 ± 0.41	0.43 ± 0.20	2.12 ± 0.44	29.06 ± 1.38

tableau 6 : Composition de γ et des nodules θ dans le N18.

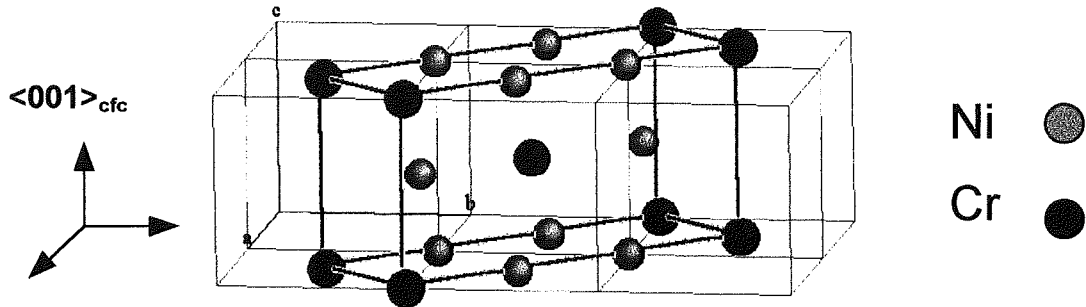


figure 19 : Maille élémentaire orthorhombique de Ni_2Cr .

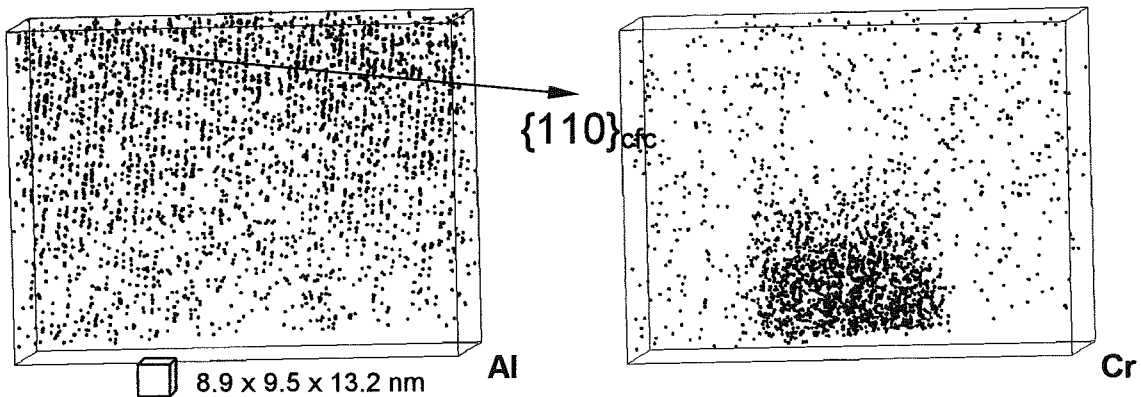


figure 20 : Volume reconstruit de l'aluminium et du chrome dans un précipité γ' du superalliage N18.

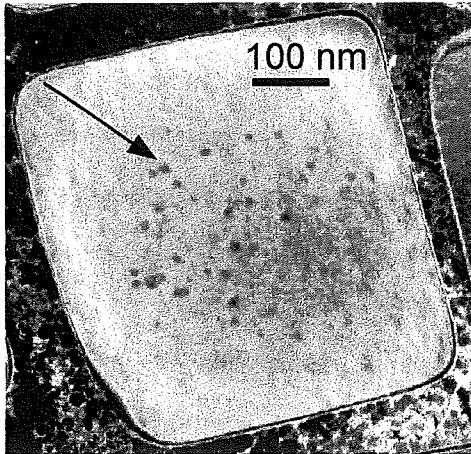


figure 21 : Micrographie en champ clair. Nodules θ à l'intérieur d'un γ du superalliage SC16.

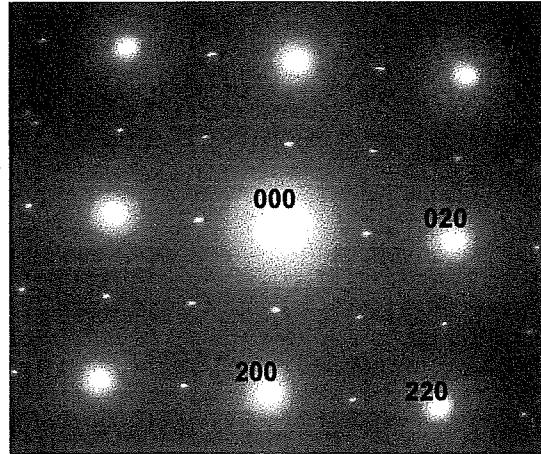


figure 22 : Plan (001)* du réseau réciproque de la phase γ . Superalliage SC16.

6.3 EFFETS LIES A LA SEGREGATION INTERGRANULAIRE

6.3.1 Analyse des joints en sonde atomique

La présence d'un joint de grains dans l'alliage N18 est mise en évidence dans la micrographie ionique présentée en figure 23. Cette image est assimilable à une projection stéréographique. Elle transforme l'intersection du plan du joint avec l'apex en un arc de cercle. Une décoration brillante, généralement attribuée aux atomes de bore dont le champ d'évaporation est très élevé, vient souligner la trace de ce joint. Cette image ionique a été photographiée à un champ bien inférieur au champ d'évaporation de la pointe permettant ainsi d'accentuer le contraste. L'épaisseur de la zone ségréguée, mesurée sur cette image ionique, ne s'étend pas au-delà du nanomètre.

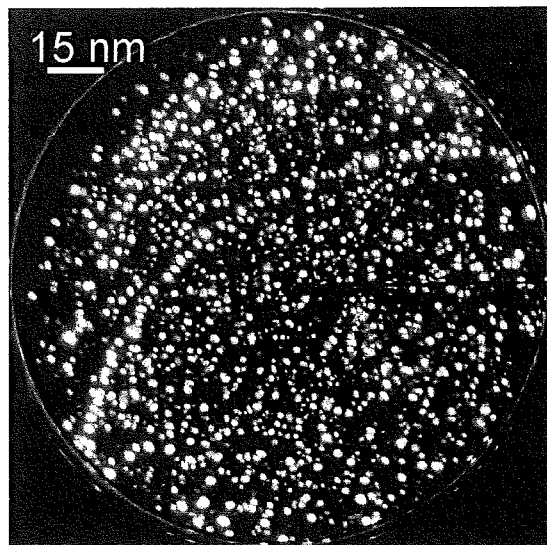


figure 23 : Micrographie ionique illustrant la présence d'un joint décoré en bore.

Les analyses des joints en sonde atomique tomographique peuvent être soumises à un effet de loupe [Th LET]. Le joint est constitué principalement d'atomes comme le bore ou le molybdène. Ces atomes ont un champ d'évaporation plus élevé que les phases volumiques qu'ils séparent. Ces phases vont donc s'évaporer beaucoup plus facilement que le joint. Cela se traduit par une protubérance du joint à la surface de la pointe qui présente alors deux rayons de courbure. L'image est déformée par un effet de « loupe ».

Puisque les ions évaporés de la zone ségréguée (phase à haut champ) sont émis dans un angle solide important, cette phase se traduit par une moindre densité d'ions sur le détecteur. Alors que dans le reste du volume reconstruit la densité d'atomes est constante, celle au cœur du joint chute brutalement (figure 24). Ce phénomène affecte tous les ions, il n'est pas sélectif. La composition chimique au cœur du joint n'est pas modifiée par l'effet de loupe. Mais l'évaporation d'ions appartenant au joint provoque un élargissement artificiel de la zone enrichie dans le volume reconstruit. L'épaisseur apparente de la zone enrichie varie en outre selon l'angle d'inclinaison du plan du joint avec la direction d'analyse (figure 25). Pour un effet de loupe minimal ($\theta=90^\circ$), la largeur ségréguée est proche de 0.5nm, valeur compatible avec l'observation d'une ségrégation de type équilibre.

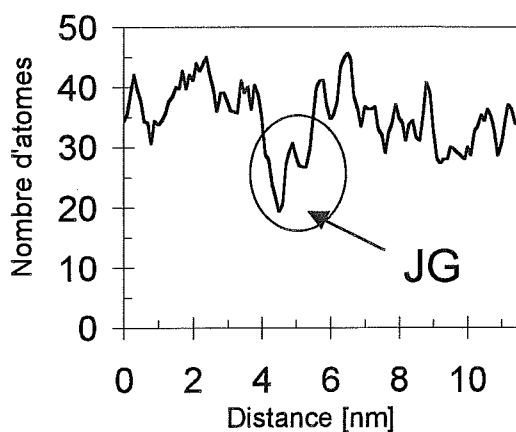


figure 24: Effet de loupe. Nombre d'atomes dans une direction perpendiculaire au joint.

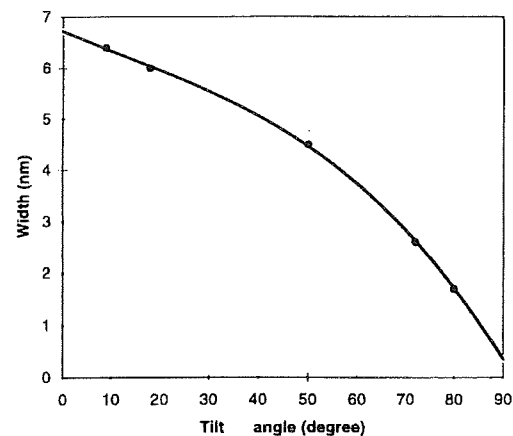


figure 25 : Variation de l'épaisseur apparente de la zone ségréguée avec l'angle d'attaque du joint [Th LET].

6.3.2 Borures intergranulaires

La micrographie de MET suivante (figure 26) illustre la répartition de borures le long des joints de grains. L'imagerie ionique a permis de révéler la présence de ces borures sur un joint entre un grain 1 et un grain 2 (figure 27). Ces deux micrographies ioniques sont séparées par

une séquence d'évaporation de la même pointe. La dimension et la morphologie des borures sont variables le long d'un même joint. Lorsque ces borures ne sont pas collés entre eux (figure 27a), ils sont toujours séparés par de fines lignes brillantes en imagerie ionique (figure 27b). Ces lignes suggèrent l'existence de véritables frontières entre ces borures. Une analyse en sonde tomographique nous permettra de vérifier cette hypothèse et de déterminer la composition de ces borures.

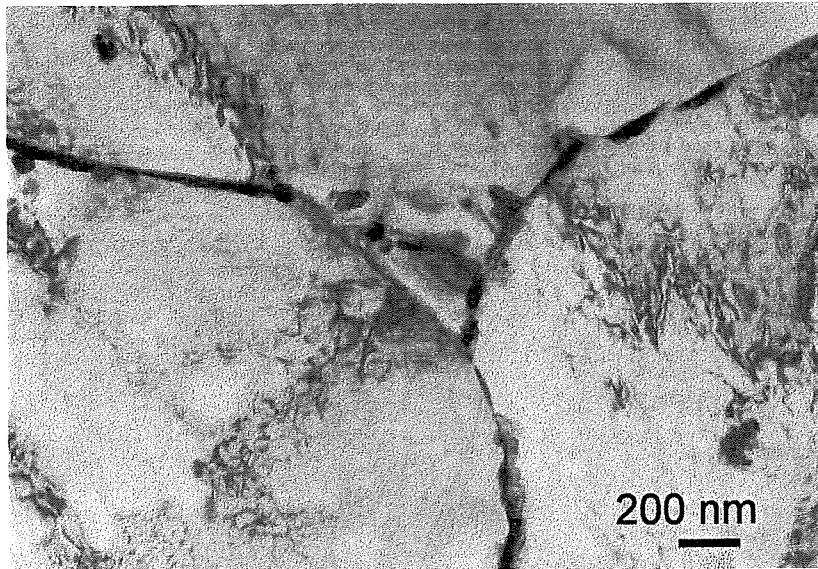


figure 26 : Micrographie MET de la répartition de borures intergranulaires dans un superalliage N18.

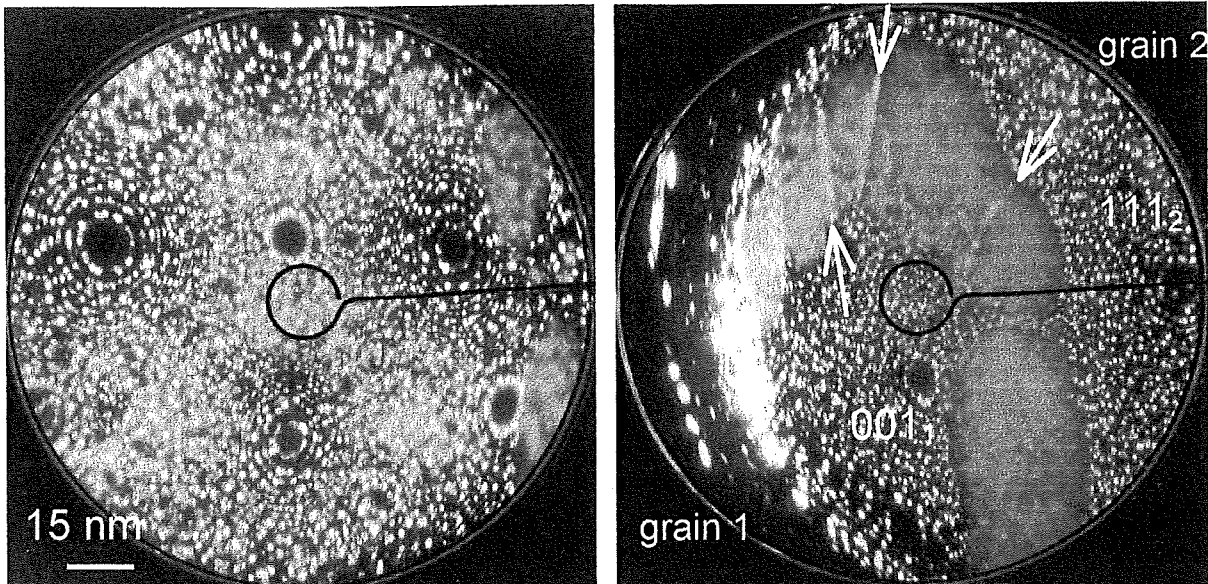


figure 27 : Micrographies ioniques de la répartition de borures intergranulaires.

Le volume analysé est un précipité ordonné γ' , constituant le grain 1, collé contre un joint γ'/γ' (figure 28 Ni). Des borures se répartissent de l'autre côté du joint. Ces borures sont collés entre eux mais des zones très fines les séparent. Ces zones correspondent aux lignes brillantes

de la figure 27. Un profil de concentration, tracé en figure 29, montre les variations de composition mesurées à travers les précipités et les zones fines.

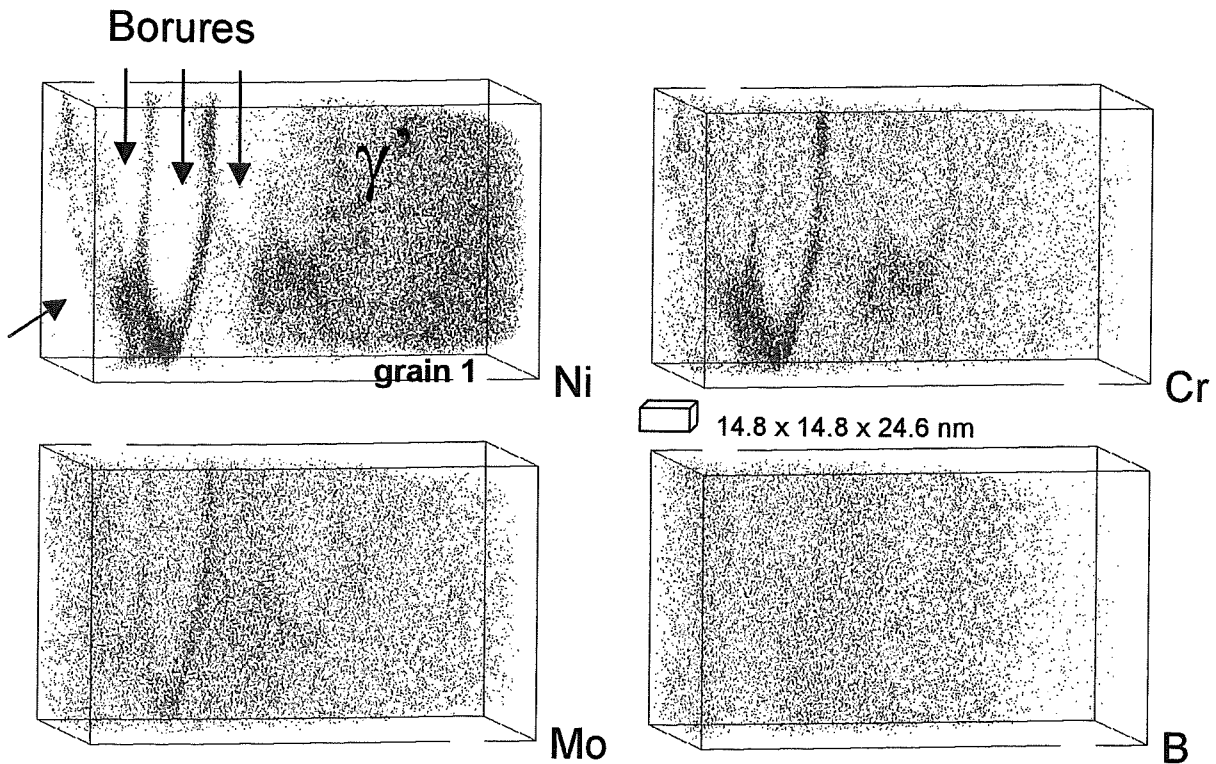


figure 28 : Volumes de reconstruction tridimensionnelle des éléments Ni, Cr, Mo et B après analyse en sonde atomique tomographique d'un joint de grains.

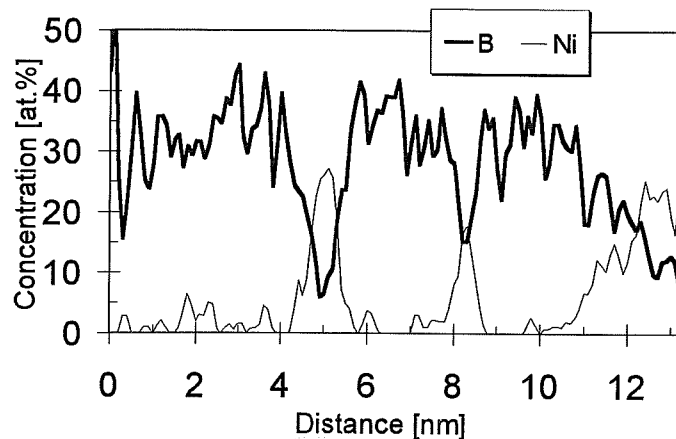


figure 29 : Profil de concentration du nickel et du bore traversant les borures.

La composition des borures et des zones fines est précisée dans le tableau 7. La composition de ces précipités permet d'identifier une stœchiométrie proche des borures de type M_2B avec $M= Cr, Mo$. *D. Guttman-Senicourt* identifiait des borures intergranulaires de fer et de chrome également de stœchiométrie M_2B dans des aciers austénitiques du type 18-10 [GUT 74]. Ces borures M_2B ont une structure quadratique. Ils possèdent plusieurs variants d'orientation par

rapport au réseau cfc des phases γ et γ' . Deux borures positionnés dans des variants d'orientation différents peuvent difficilement se joindre. On imagine alors qu'un défaut accommode la transition entre ces deux borures. Les zones fines, d'une épaisseur extrêmement faible de l'ordre de 1 nanomètre, constitueraient ces zones de transition. Le volume reconstruit du nickel, sous un angle de visualisation différent de celui de la figure 28, montre que les zones fines (\downarrow) s'apparentent à des tranches parallèles séparant les borures entre eux (figure 30). Leur composition ne se rapproche ni de celle de la matrice γ ni de celle des précipités γ' (tableau 7).

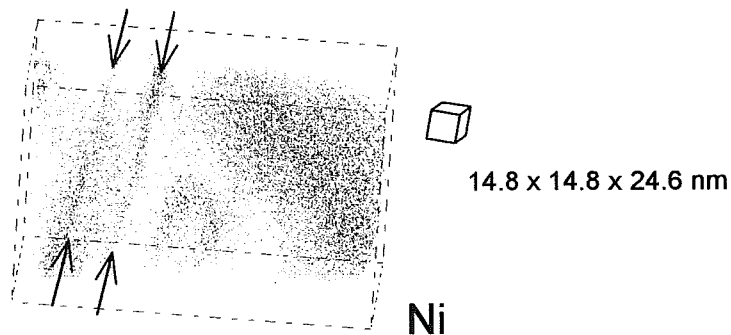


figure 30 : Volume de reconstruction tridimensionnelle du nickel relatif à l'analyse de borures précipitant sur un joint de grains.

% at. $\pm 2\sigma$	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co	Hf	B	C
borures	2.23	24.08	0.04	0.59	35.68	3.22	0.03	33.82	0.30
63178 ions	0.12	0.34	0.02	0.06	0.38	0.14	0.01	0.38	0.04
zones fines	25.22	25.23	1.67	0.16	17.37	21.44	0.00	8.74	0.17
926 ions	2.85	2.86	0.84	0.26	2.49	2.70	0.00	1.86	0.27

tableau 7 : Composition des borures et des zones fines entre les borures.

6.3.3 Analyse qualitative de la ségrégation dans un joint de grains γ'/γ'

L'image 3D d'un joint de superalliage N18, référencé <1> dans notre étude, est reproduite en figure 31. Seuls l'aluminium, le chrome, le bore et le molybdène sont représentés pour plus de clarté. La répartition des atomes d'aluminium et de chrome précise la nature γ'/γ' de ce joint. Ces volumes ont été orientés de sorte que le plan du joint soit perpendiculaire au plan de la feuille. Cet angle de vue met également en évidence la séquence de plans de type $\{110\}$ dans le précipité ordonné γ' du grain 1. Cette même séquence d'empilement $\{110\}$ n'est pas montrée dans le précipité ordonné γ' du grain 2 puisqu'il est désorienté par rapport au grain 1. La

distribution des atomes de chrome, de bore et de molybdène montre que ces atomes forment un « film » continu le long du joint.

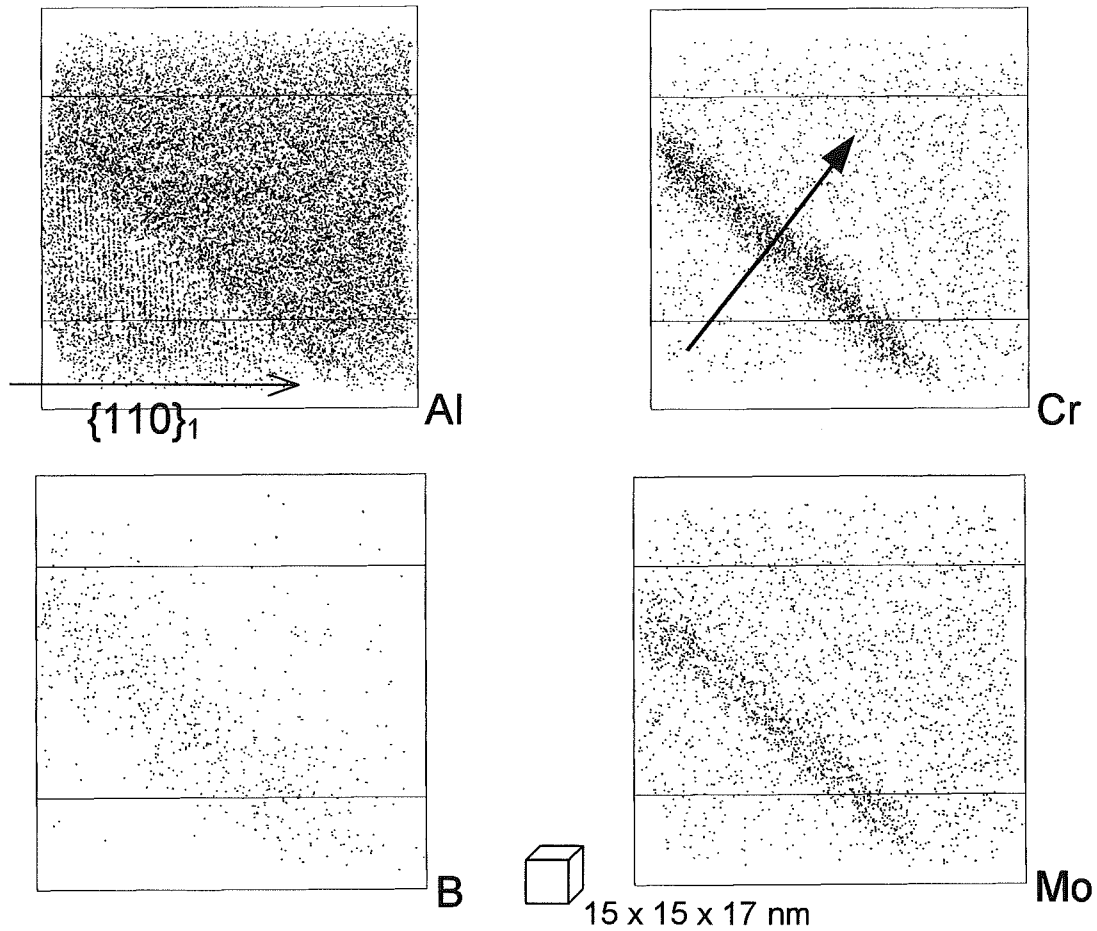


figure 31 : Volumes de reconstruction tridimensionnelle des éléments Al, Cr, B et Mo après analyse en sonde tomographique du joint γ/γ' référencé $\langle 1 \rangle$.

Les profils de concentration (figure 32), correspondant à la direction repérée en figure 31, confirment l'enrichissement du joint en bore, chrome et molybdène. Le carbone participe également à la composition du joint. Ces enrichissements sont corrélés avec un appauvrissement en aluminium et nickel. Le zirconium, présent à une hauteur de 180ppm atomique dans le superalliage N18, ne ségrège pas. La détection durant l'analyse d'éventuels isotopes des ions Zr^{3+} et Zr^{2+} est toutefois masquée par la présence des isotopes des ions Ni^{2+} et Mo^{2+} (voir spectre de masse de γ et γ'), ce qui peut fausser cette observation. L'épaisseur apparente de la zone ségrégée de ce joint de grains s'étend entre 1 et 2 nanomètres, valeur compatible avec une ségrégation de type équilibre.

Les premières études, conduites par *A. Buchon* et reprises par *L. Letellier* sur des superallages polycristallins de nuance Astroloy, ont révélé ces mêmes enrichissements locaux en bore,

molybdène et chrome au voisinage du joint de grains [BUC 92, Th LET]. La nature des phases γ ou γ' , de part et d'autre des joints du superalliage N18, ne modifie pas les conclusions de ces observations qualitatives.

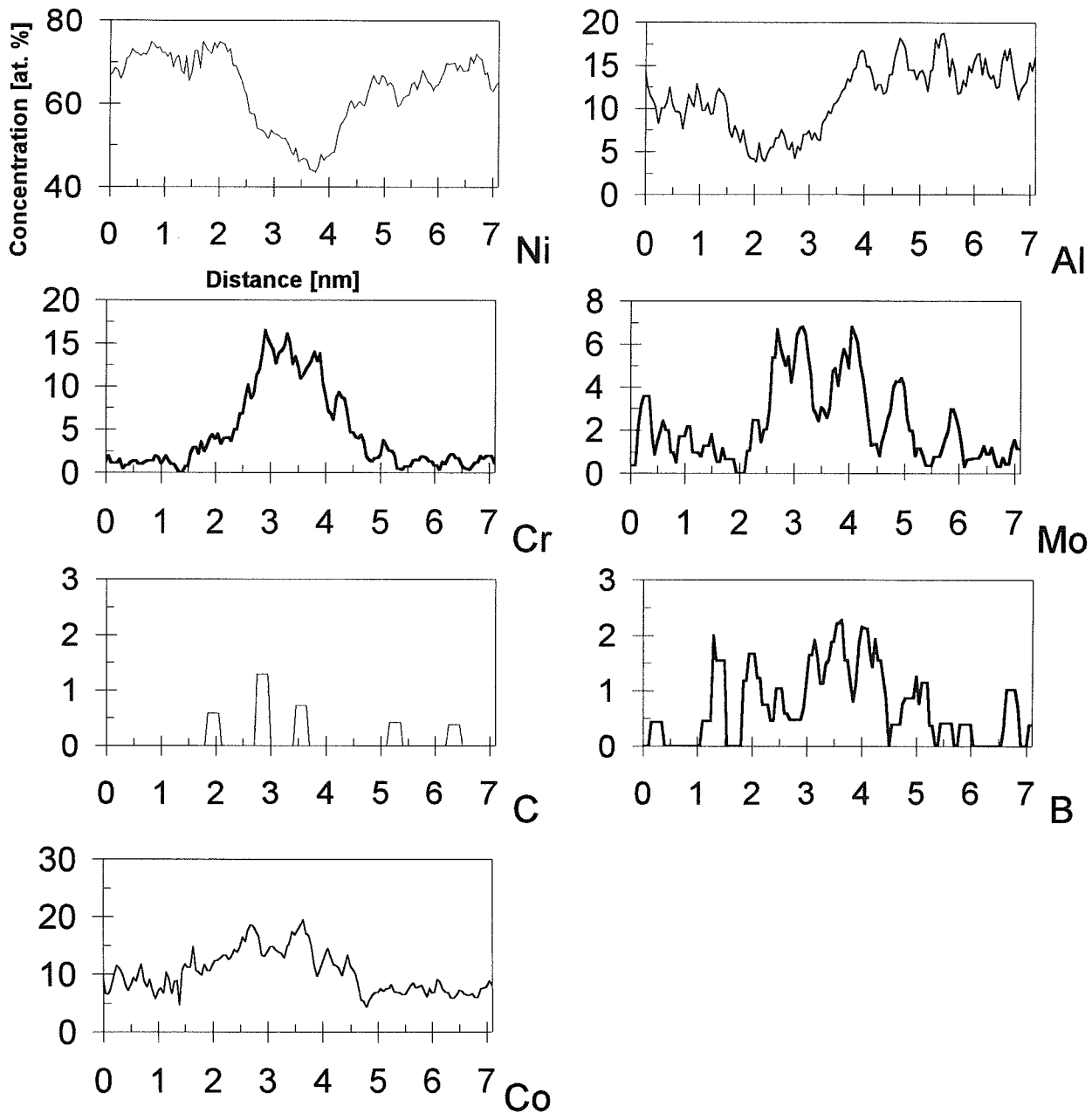


figure 32 : Profils de concentration tracés dans une direction perpendiculaire au joint $\gamma/\gamma' <1>$.

6.3.4 Distribution des solutés dans le plan du joint

Peu de techniques expérimentales permettent d'accéder à ce jour à la cartographie des éléments distribués dans le plan du joint. Grâce à l'utilisation de la sonde tomographique, des effets ont été mis en évidence dans le plan du joint $<1>$ présenté en figure 31 et figure 32. Les études de MET indiquent que le joint $<1>$ est un joint proche d'une position de coïncidence.

Géométrie du joint de grains γ'/γ' $\langle 1 \rangle$

La géométrie du joint de grains référencé $\langle 1 \rangle$ est présentée dans le tableau 8. La matrice $[M]$, l'axe \vec{R} $[1000\ 520\ 124]$ et l'angle de rotation $\theta = 31^\circ 84$ caractérisent la désorientation de ce joint. La normale \vec{n} du plan du joint est exprimée dans le référentiel des grains 1 et 2, respectivement $\langle 12\ 11\ 5 \rangle_1$ et $\langle 17\ 9\ 1 \rangle_2$. Le joint $\langle 1 \rangle$ est proche d'un joint de coïncidence $\Sigma 27b$ ($\theta = 35.43^\circ$, $\vec{R} [210]$). La matrice de rotation expérimentale M du joint $\langle 1 \rangle$ est le produit de la matrice de coïncidence exacte M_Σ et de la matrice exprimant l'écart à la position de coïncidence $M(02)$ [CLA 78] : $M_{(1)} = M(02) \cdot M_\Sigma$. Cet écart à la position de coïncidence se traduit par une rotation de 5.4° autour de l'axe de rotation $\vec{R} [1000\ 766\ 77]$. L'application du critère de Brandon nous donne un écart angulaire acceptable égal à $\Delta\theta_B = 15/\sqrt{27} = 2,9^\circ$. Le joint $\langle 1 \rangle$ ne semble pas, après l'application de ce critère, assimilable à un joint de coïncidence $\Sigma 27b$. Mais les informations fournies par la sonde tomographique nous confortent dans nos hypothèses.

$M_{\langle 1 \rangle}$	$M_{\Sigma 27b}$	$M(02)$
$\begin{bmatrix} 0.966 & 0.118 & -0.228 \\ 0.002 & 0.881 & 0.471 \\ 0.255 & -0.458 & 0.851 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.963 & 0.074 & -0.259 \\ 0.074 & 0.852 & 0.519 \\ 0.259 & -0.519 & 0.815 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.998 & 0.054 & 0.002 \\ -0.054 & 0.996 & -0.072 \\ -0.009 & 0.069 & 0.997 \end{bmatrix}$
$\theta_{\langle 1 \rangle} = 31^\circ 8$	$\theta_{\Sigma 27b} = 35^\circ 4$	$\theta = 5^\circ 4$
$\vec{R}_{\langle 1 \rangle} = [1000\ 520\ 124]$	$\vec{R}_{\Sigma 27b} = [210]$	$\vec{R} = [1000\ 766\ 77]$

tableau 8 : données relatives à la géométrie du joint $\langle 1 \rangle$.

La trace du joint $\langle 1 \rangle$ est mise en évidence dans la micrographie ionique de la figure 33. Les deux pôles $[110]_1$ et $[110]_2$, respectivement du grain 1 et du grain 2 sont très proches l'un de l'autre. La décoration en bore de ce joint sur l'image ionique est peu visible par rapport au contraste brillant des précipités γ' adjacents au plan du joint. Une analyse en sonde atomique tomographique a été réalisée en visant le pôle $[110]_1$. Les différents volumes reconstruits de cette analyse ont été précédemment montrés en figure 31. Mais un nouvel angle de vue du volume reconstruit de l'aluminium permet de positionner simultanément une alternance de plans (110) dans les deux grains (figure 34). Sous cette orientation, le plan du joint de grains n'est pas perpendiculaire au plan de la feuille. L'angle α formé entre les deux plans (110) se mesure directement sur cette image. Il est évalué à 12° . Le même angle α est calculable théoriquement pour la position de coïncidence $\Sigma 27b$.

Dans le système cubique, l'axe de rotation $[210]$ et la direction $[110]_1$ forment un angle β

défini par $\cos \beta = 3/(\sqrt{2}\sqrt{5})$. Après l'opération de rotation, les directions $[110]_1$ et $[110]_2$ forment un angle égale à $\theta_{\Sigma 27b}$. En utilisant les relations définies dans un triangle entre les angles ($a/\sin \hat{\alpha} = b/\sin \hat{b} = c/\sin \hat{c}$), on aboutit à la relation :

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{\sin \beta \times \sin \theta_{\Sigma 27b}}{\sin \left(\frac{\pi - \theta_{\Sigma 27b}}{2} \right)}, \text{ d'où } \alpha = 11^\circ.$$

Cette concordance entre les angles théoriques et calculés nous conforte dans l'idée que le joint $\langle 1 \rangle$ est qualitativement proche d'une position de coïncidence $\Sigma 27b$.

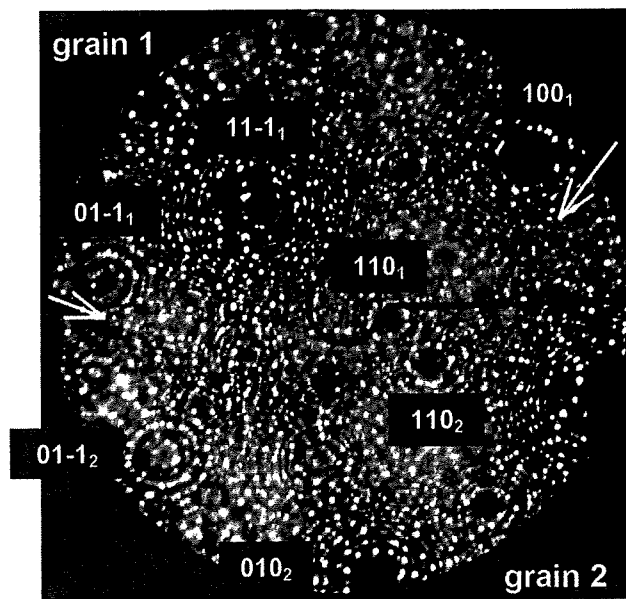


figure 33 : micrographie ionique du joint $\langle 1 \rangle$.

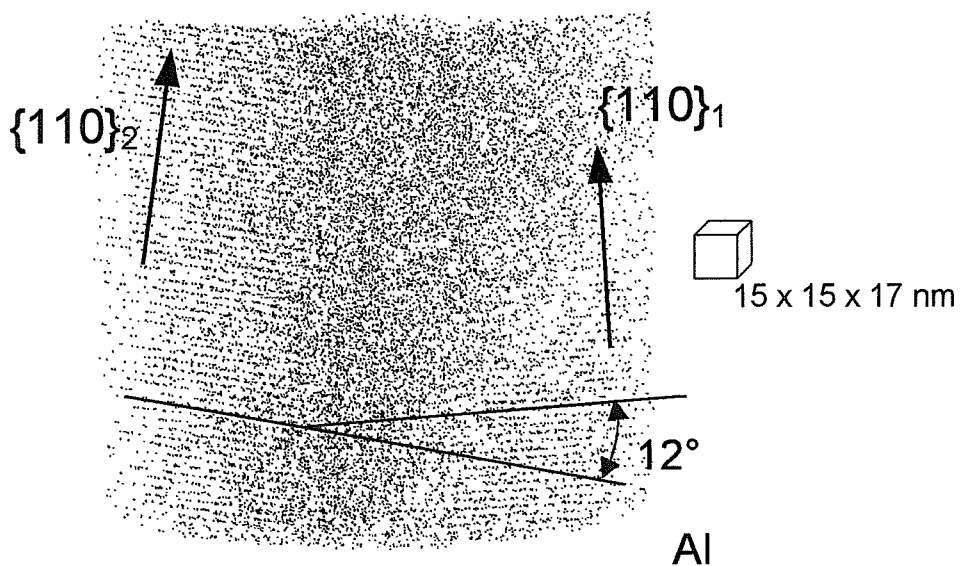


figure 34 : Volume de reconstruction tridimensionnelle de l'aluminium pour le joint de grains $\gamma/\gamma' \langle 1 \rangle$.

Plan du joint de grains $\gamma'/\gamma' <1>$

Nous avons étudié la distribution des solutés dans le plan du joint $<1>$. Du bore, du chrome et du molybdène ségrègent sur ce joint. La distribution du chrome dans le plan du joint permet de mettre en évidence des variations de densité d'atomes. La densité trop faible d'atomes de bore et de molybdène ne nous permet pas de dégager un effet sur ces atomes.

La figure 35a montre la sélection de la tranche enrichie en chrome au voisinage du joint $<1>$. Cette tranche s'étend sur une épaisseur estimée à 2,3 nanomètres. Pour son analyse statistique, cette fine tranche est découpée en pavés de dimension $1,8 \times 1,2 \times 2,3 \text{ nm}^3$ (figure 35b).

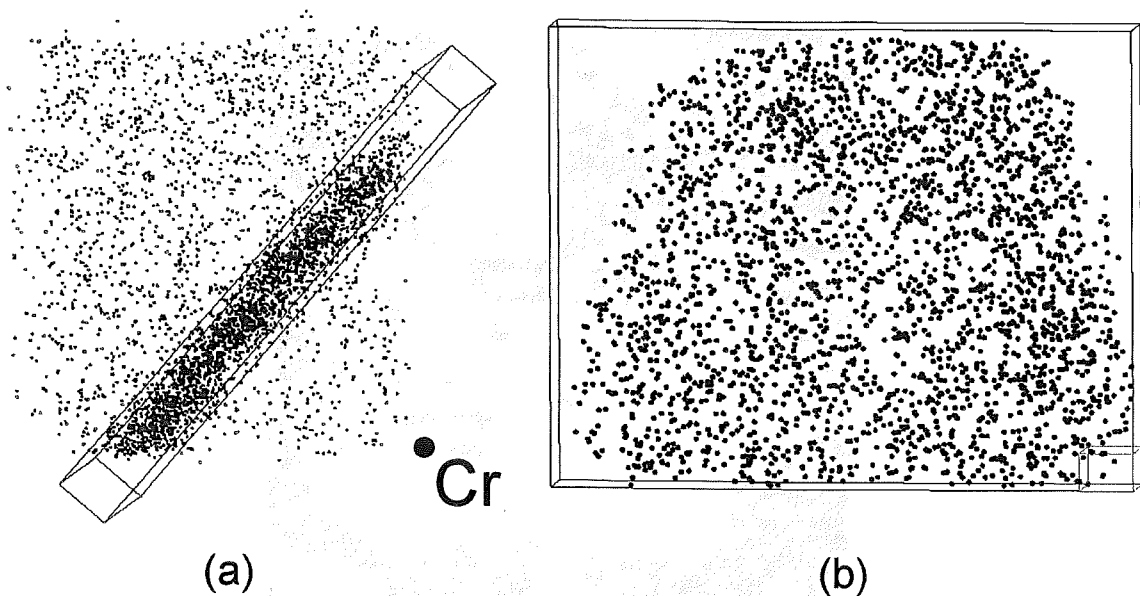


figure 35 : Sélection de la tranche du joint de grains enrichie en chrome.

A l'intérieur de chacun de ces blocs de dimension fixe, le nombre d'atomes de chrome est compté. La carte représentée en figure 36a illustre les variations de densité d'atomes de chrome à l'intérieur du plan du joint $<1>$. Les valeurs des différentes courbes de niveau en nombre d'atomes de chrome sont données en figure 36b. L'analyse de cette cartographie montre que les atomes de chrome semblent se répartir suivant des cellules parallélépipédiques à base losange, dont les sommets contiennent une forte densité d'atomes de chrome.

La taille de ces cellules, directement mesurée sur la cartographie en figure 36, est de l'ordre de 6 nanomètres. La localisation des atomes de chrome dans le plan de ce joint peut provenir d'un écart à une position de coïncidence des deux réseaux mutuellement désorientés.

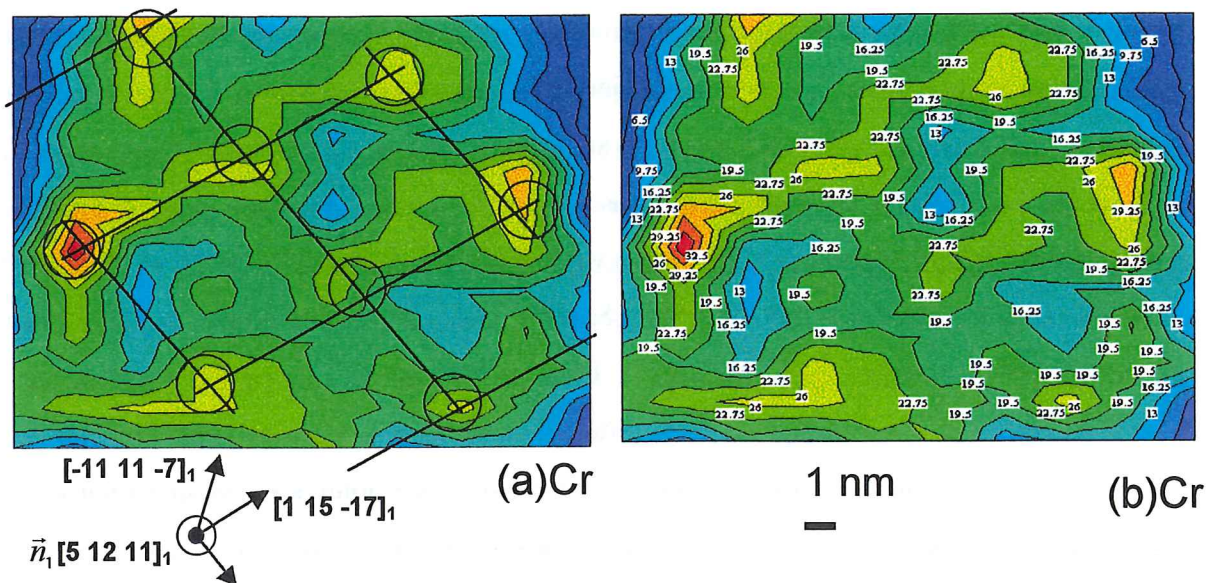


figure 36 : cartographie des variations de densité de chrome dans le plan du joint $\langle 1 \rangle$.

La figure 37a schématise le réseau de coïncidence de deux réseaux cubiques 1 et 2 en position de coïncidence exacte. Une légère déviation d'un angle ϕ à partir de cette position idéale provoque la formation de la figure 37b. Des cellules carrées de bon accord sont encadrées par des lignes de mauvais accord entre les deux réseaux 1 et 2. Ces discontinuités permettent d'accommoder la désorientation du joint par rapport à celle du joint de coïncidence [BIS 75]. Dans le plan du joint, des rangées de dislocations intergranulaires secondaires vont corriger l'écart à la position de coïncidence. Si la méthode du réseau 0 permet de définir ces dislocations ([WAR 72, GOU 75]), l'utilisation du MET permet de les visualiser [CLA 78, FOR 82, HU 89]. Ces dislocations ont des vecteurs de Burgers appartenant au réseau DSC. *Ishida* et *McLean* ont déterminé, par une méthode graphique, ces vecteurs pour des positions de coïncidence inférieures à $\Sigma 19$ [ISH 73].

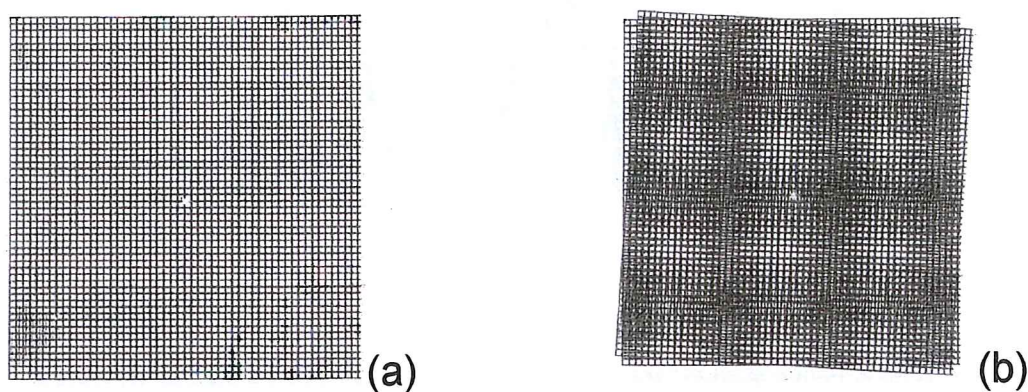


figure 37 : figures de moiré de rotation.

Notre joint $\langle 1 \rangle$ est proche d'un joint de coïncidence $\Sigma 27b$. La complexité de cette relation d'orientation ne nous permet pas de déterminer les rangées de dislocations intergranulaires. Toutefois on peut émettre l'hypothèse que les atomes de chrome se placent suivant ces rangées de dislocations pour relaxer les contraintes liées à l'accommodation des deux réseaux dans le plan du joint $\langle 1 \rangle$. Cette hypothèse a déjà été vérifiée dans des systèmes Pt-3%Ni et Ni-3%Pt par *D.Udler* et *D.N.Seidman* [UDL 92&94, SEI 94b]. Ces auteurs ont simulé des joints de torsion d'axe [001] de faible désorientation. La légère rotation en torsion d'un réseau par rapport à un autre forme un réseau carré de dislocation vis dans le plan du joint. *D.Udler* et *D.N.Seidman* ont montré que l'excès interfacial de *Gibbs* des solutés est proportionnel à la densité de ces dislocations vis. Pour de faibles désorientations $\Sigma 265(5^\circ)$ et $\Sigma 61(10.4^\circ)$, la répartition des solutés dans le plan du joint suit le réseau de dislocations intergranulaires.

6.3.5 Oscillations de concentration perpendiculairement au joint de grains

Un profil de concentration a été tracé à travers le joint référencé $\langle 1 \rangle$, dans une direction perpendiculaire à son plan (figure 38). L'erreur commise sur la mesure de chacune des valeurs de concentration en molybdène est signalée, sur ce profil, par une barre d'erreur dont l'étendue est égale à $\pm 2\sigma$ où $\sigma = \sqrt{\frac{C_{Mo}(1-C_{Mo})}{N}}$.

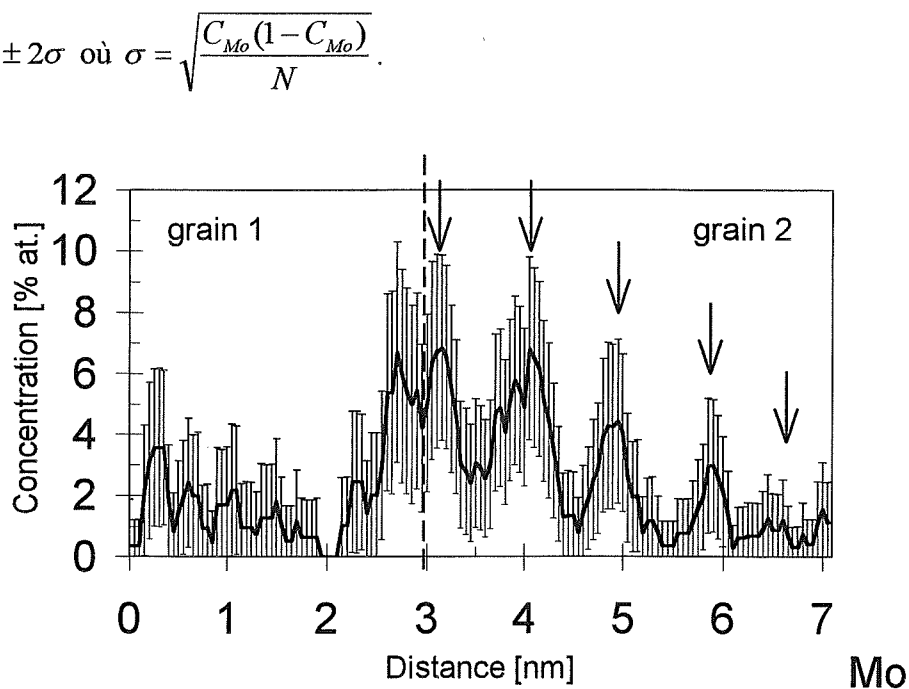


figure 38 : Profil de concentration en Mo. La direction est perpendiculaire au joint référencé $\langle 1 \rangle$.

Des oscillations périodiques sont mises en évidence sur le profil. Le profil de concentration

apparaît asymétrique et la période des oscillations du molybdène est estimée à 1 nanomètre. De manière analogue, des oscillations d'une période de 0,6 nm ont été observées sur le profil de l'aluminium (figure 32).

La mise en évidence de telles oscillations est difficile expérimentalement. *S.M.Kuo* et *D.N.Seidman* ont mis en évidence, en sonde atomique dans un alliage Pt-3%at.Ni, la ségrégation du nickel sur un joint $\Sigma 5$ [KUO 90]. Ces auteurs ont tracé le profil de concentration du nickel à travers le plan du joint (figure 39). Ce profil est asymétrique et il décroît de façon monotone d'un côté et de façon oscillante de l'autre côté. *S.M.Kuo* et *D.N.Seidman* relient ces oscillations du nickel à l'alternance des plans (10 -6 8) à gauche du joint.

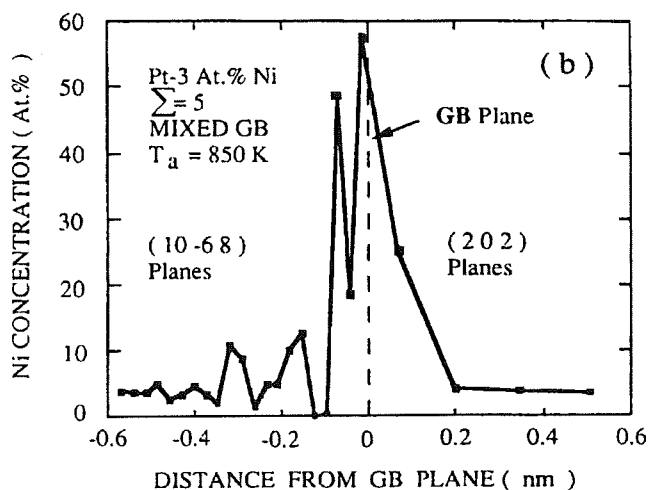


figure 39 : Profil de concentration du nickel à travers un joint de grains $\Sigma 5$ du système Pt-3%at.Ni.

Sur notre joint de grains $\langle 1 \rangle$, la période des oscillations de concentration en molybdène, de l'ordre de 1 nanomètre, n'est pas corrélée avec la distance réticulaire des plans parallèles au plan du joint dans le grain 2. Ces plans, de nature proche de $\{210\}^1$, sont séparés de moins de 0,16 nm. La présence de ces oscillations peut provenir d'une relaxation des contraintes, résultat de l'accommodation entre la géométrie du joint $\langle 1 \rangle$ et celle du joint de coïncidence $\Sigma 27b$.

¹ Les indices caractéristiques de la normale \vec{n} du plan du joint $\langle 1 \rangle$ exprimées dans le grain 2 sont $\langle 17\ 9\ 1 \rangle_2$, direction qui forme un angle de 3° avec une direction $\langle 2\ 1\ 0 \rangle$.

6.4 ANALYSE QUANTITATIVE DE LA SEGREGATION INTERGRANULAIRE

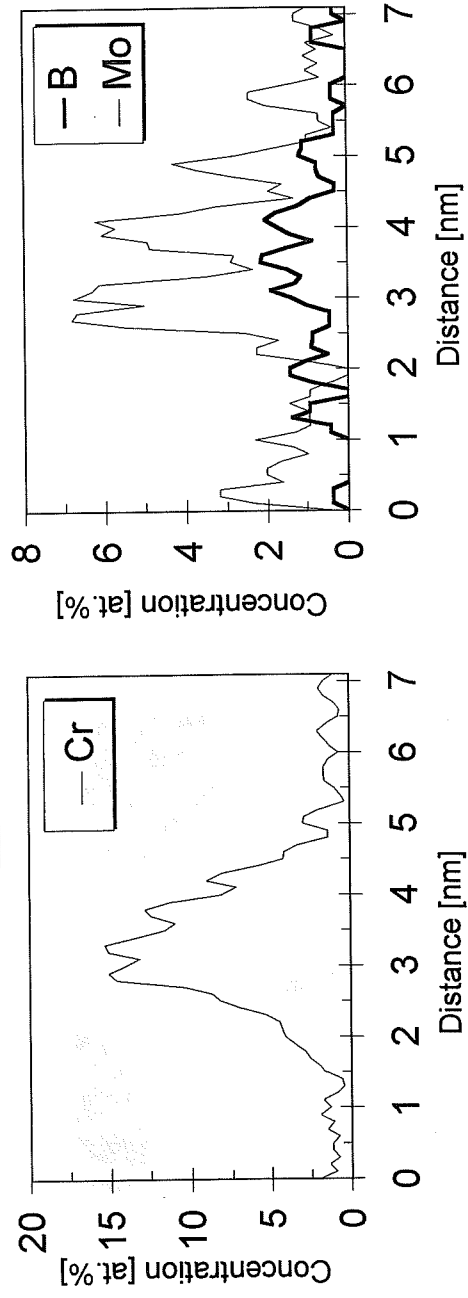
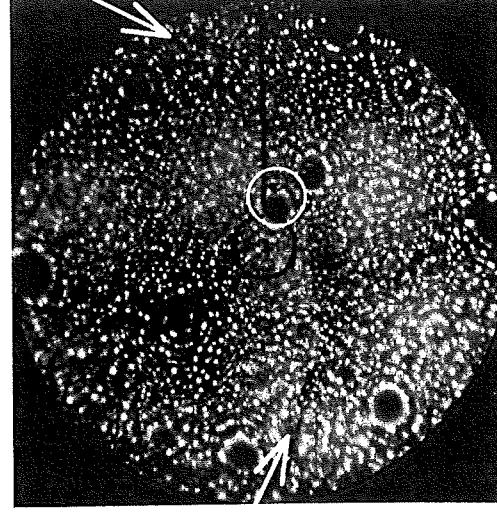
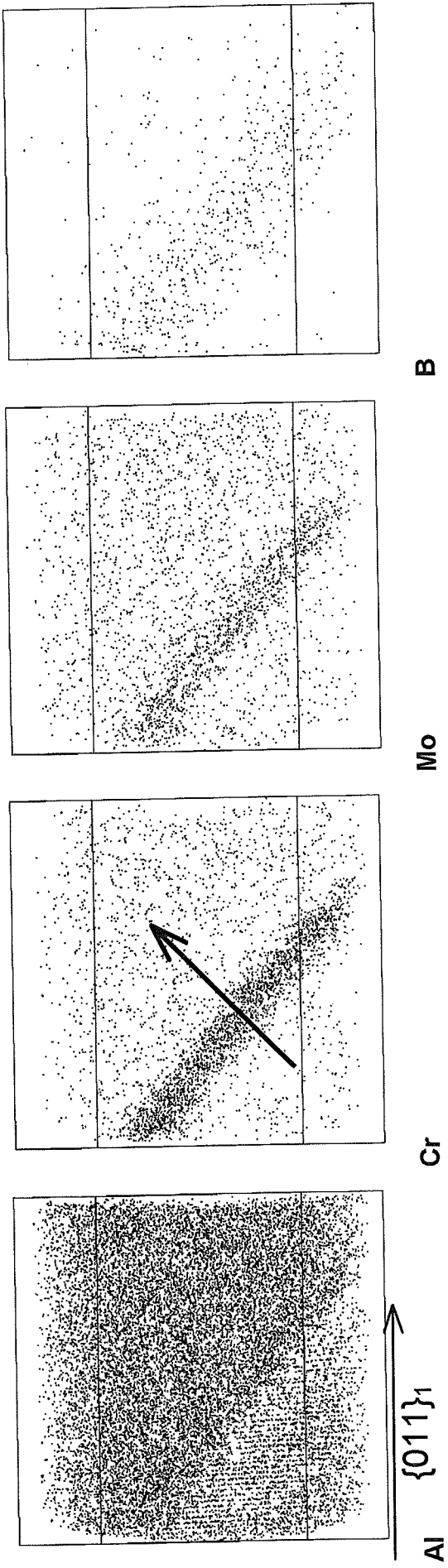
6.4.1 Présentation des joints analysés

Les volumes reconstruits ont été orientés de sorte que le plan du joint soit perpendiculaire au plan de la feuille. Sur les images ioniques prises avant ou après analyse^(#) en sonde tomographique, des flèches (\rightarrow) encadrent la trace de chaque joint. La direction d'analyse est précisée par un rond blanc (O) sur ces images. Quand cette direction est proche d'une direction de surstructure de γ' , une alternance de plans riches et pauvres en aluminium est mise en évidence dans les volumes reconstruits. Les joints <1>, <3> et <4> sont des joints γ'/γ' . Le joint <6> est un joint γ/γ' . Les joints <2>, <5>, <7> et <8> sont des joints γ/γ .

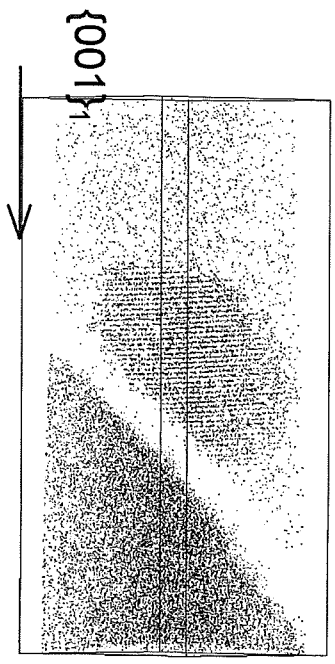
L'image ionique du joint <8> montre que le joint est constitué d'un chapelet de borures extrêmement fins (moins de 5 nm de diamètre). Le volume reconstruit du bore (joint <8>) montre deux petits borures liés entre eux par un film continu riche en bore.

Des profils de concentration en bore, molybdène et chrome sont également consignés dans cette présentation. Le sens et la direction des profils sont précisés à l'intérieur des volumes reconstruits par une flèche (\rightarrow).

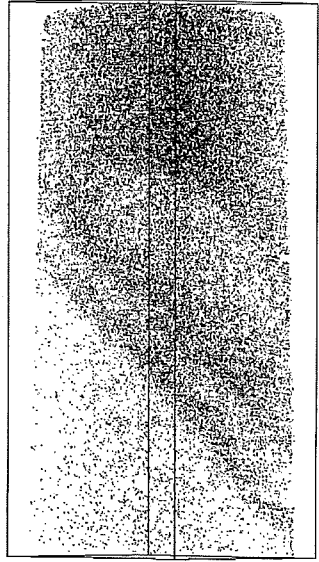
JOINT 1



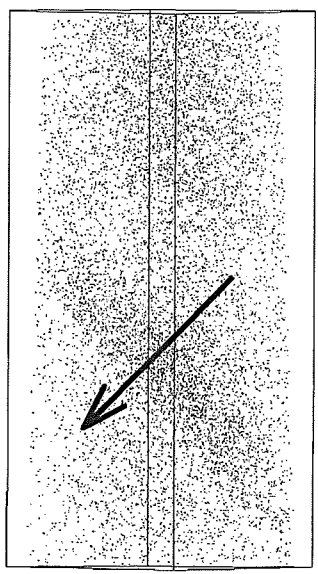
JOINT 2



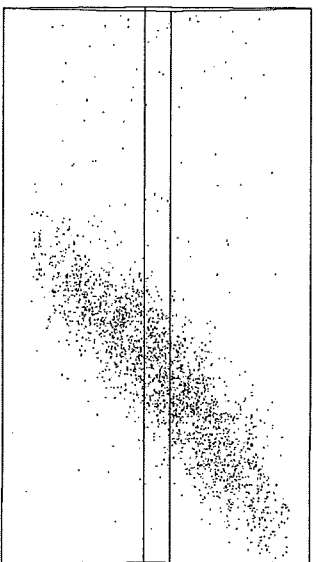
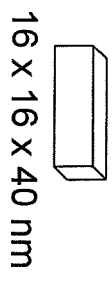
Al



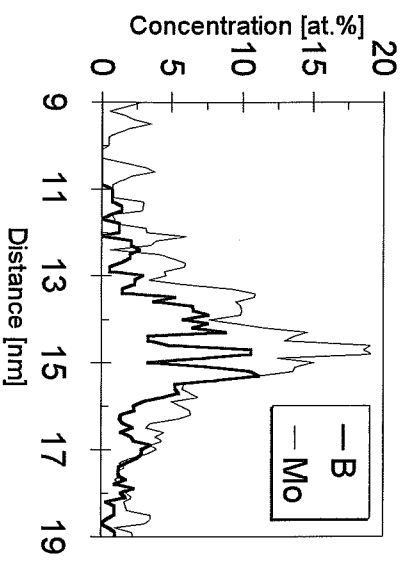
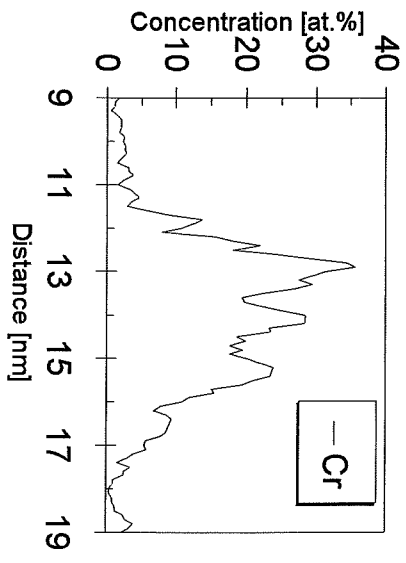
Cr



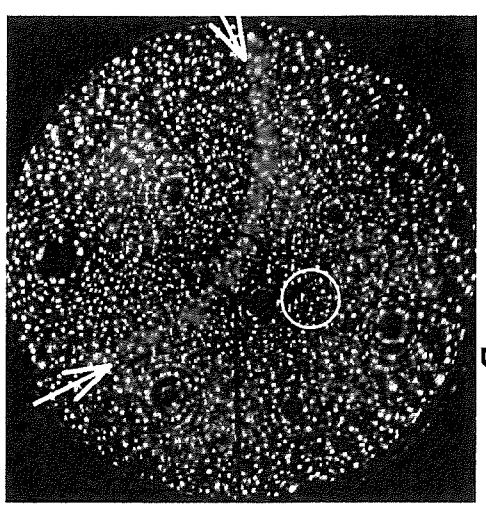
Mo



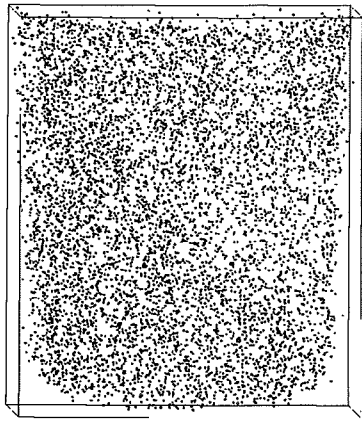
B



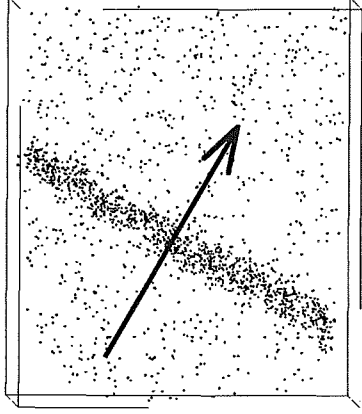
(#)



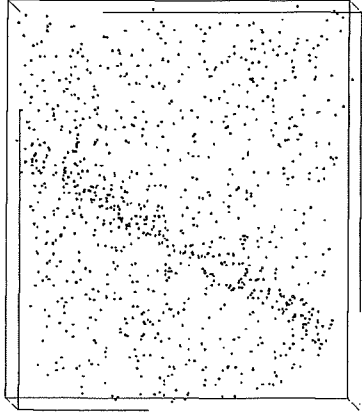
JOINT 3



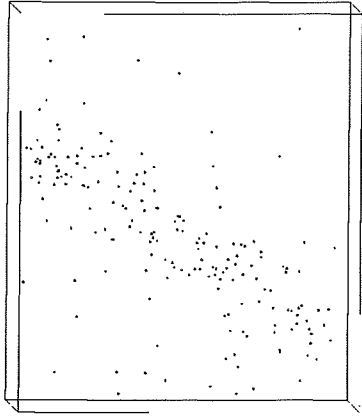
Al



Cr

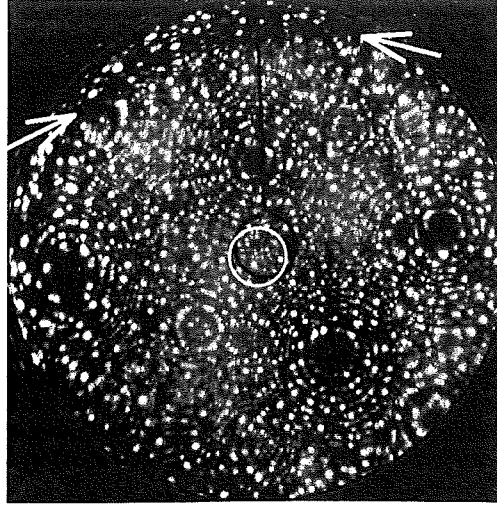
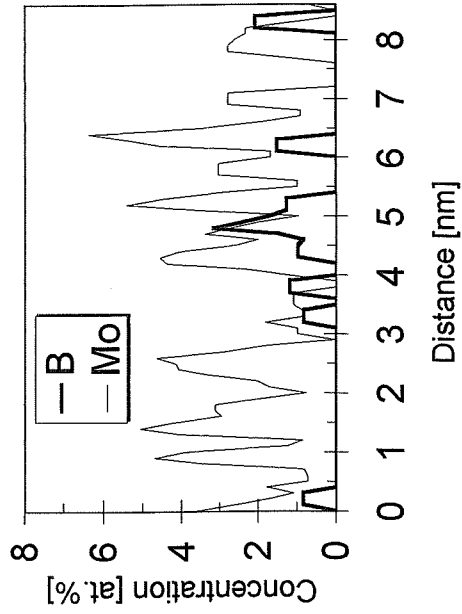
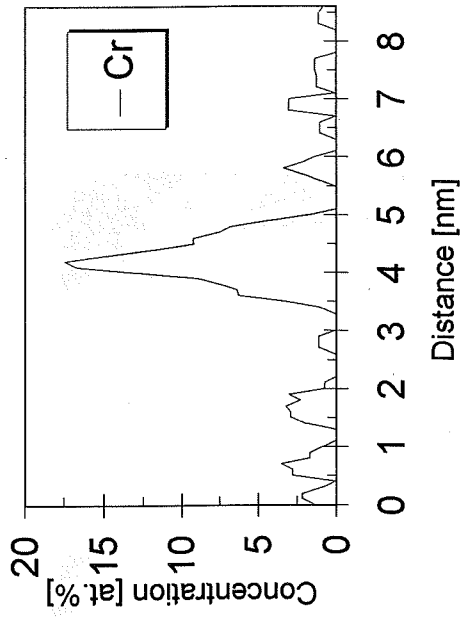


Mo

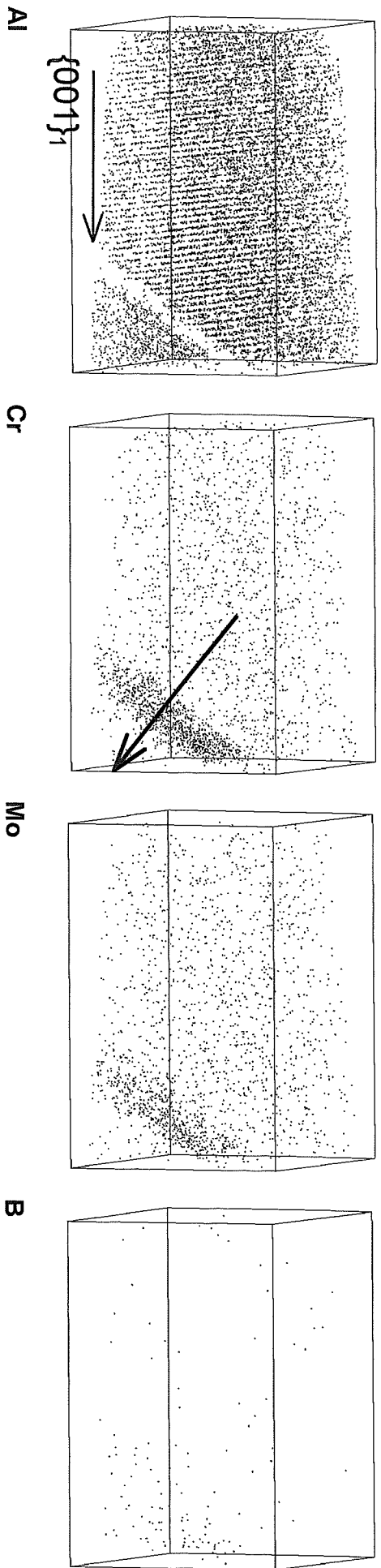


B

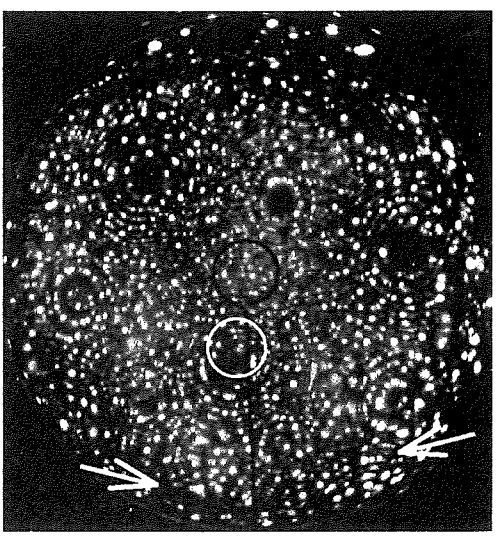
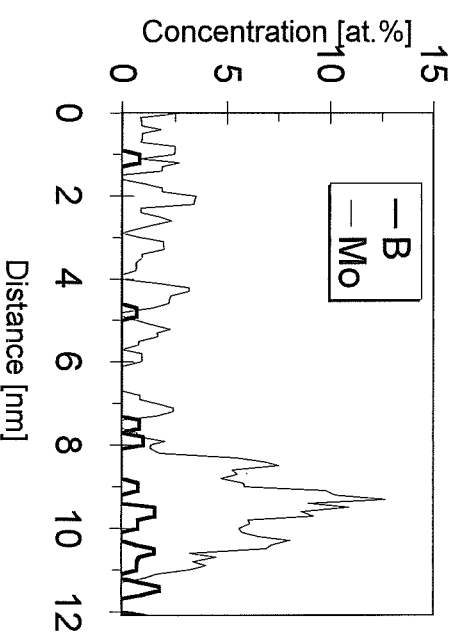
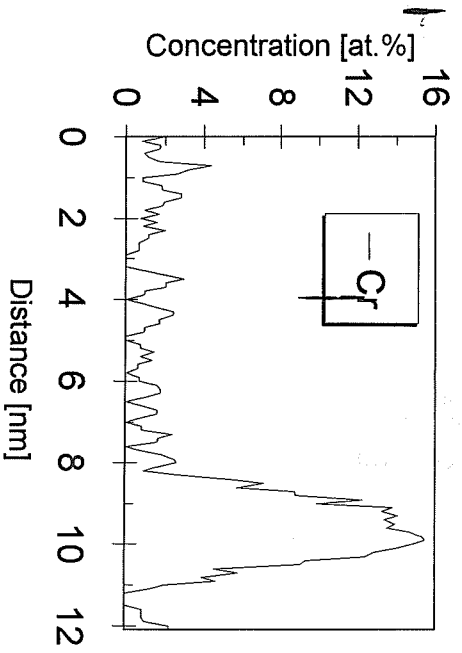
11.4 x 11.4 x 13.2 nm



JOINT 4



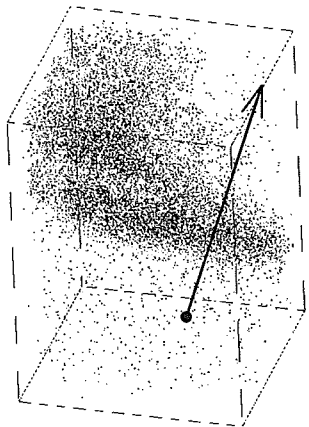
11.4 x 11.4 x 13.2 nm



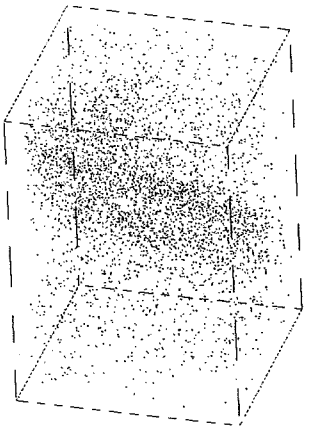
JOINT 5



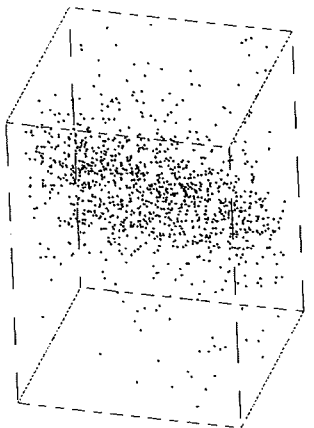
Al



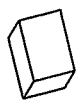
Cr



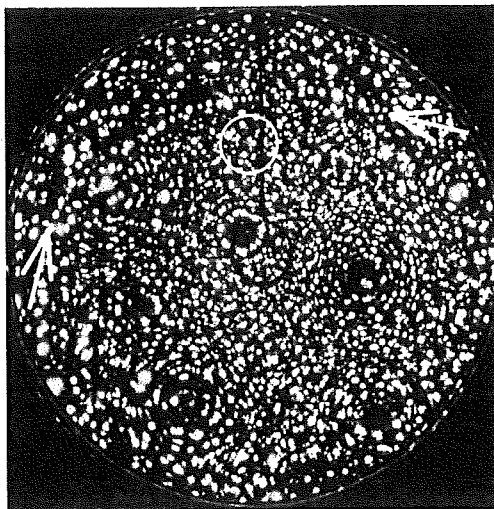
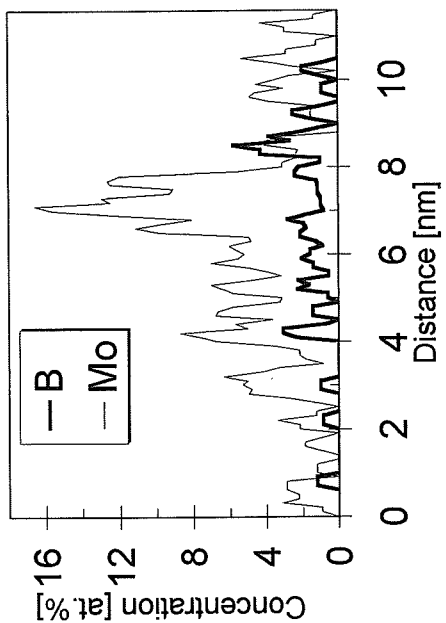
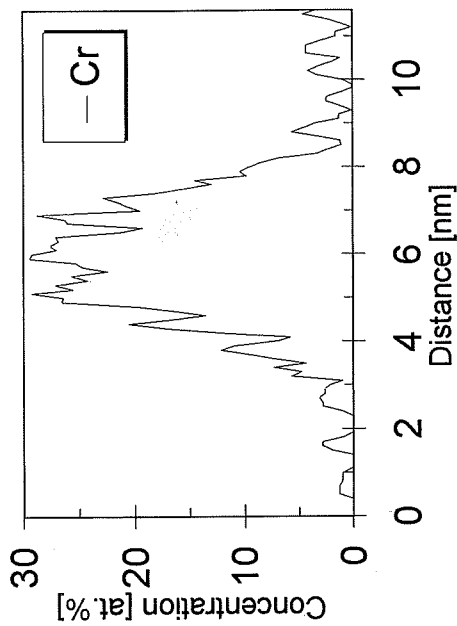
Mo



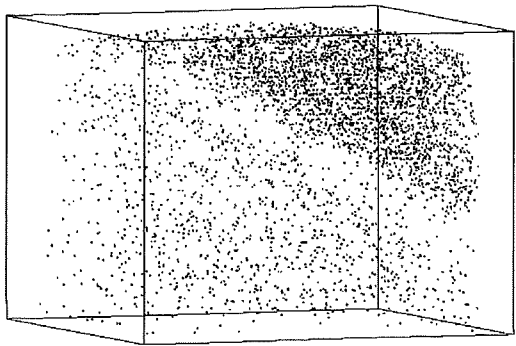
B



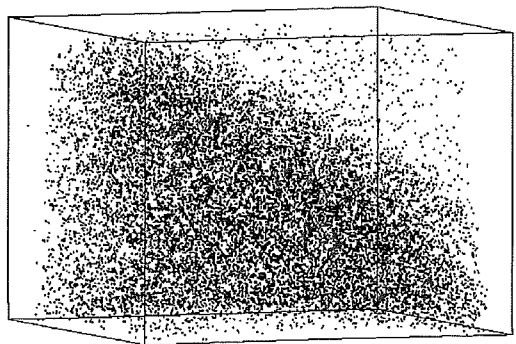
13.4 x 13.4 x 18.7 nm



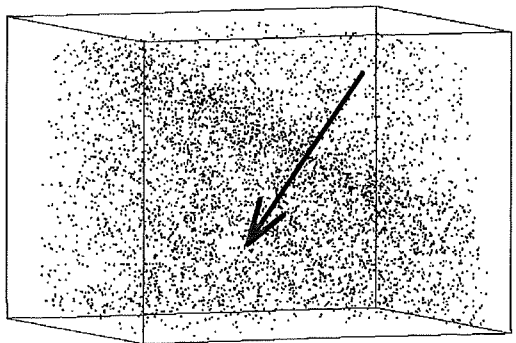
JOINT 6



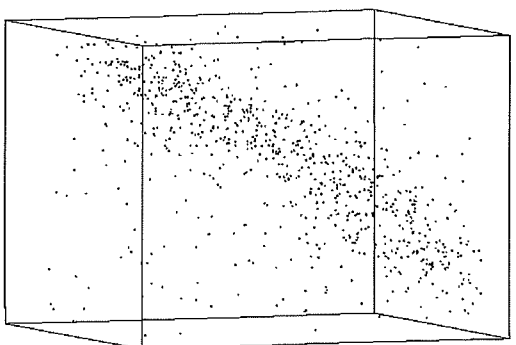
Al



Cr



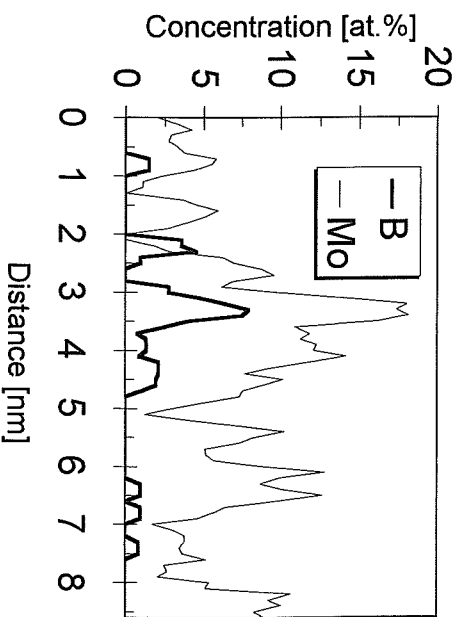
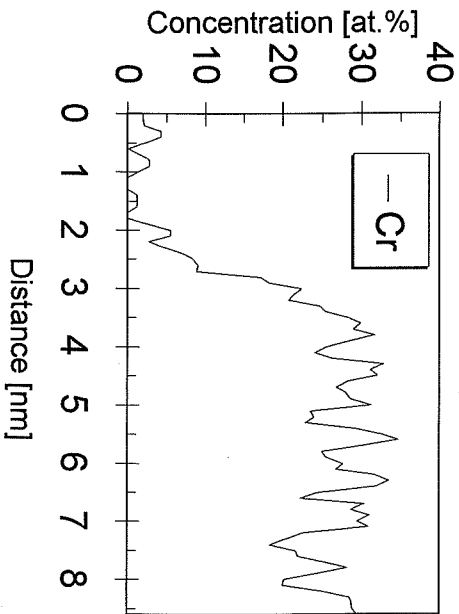
Mo



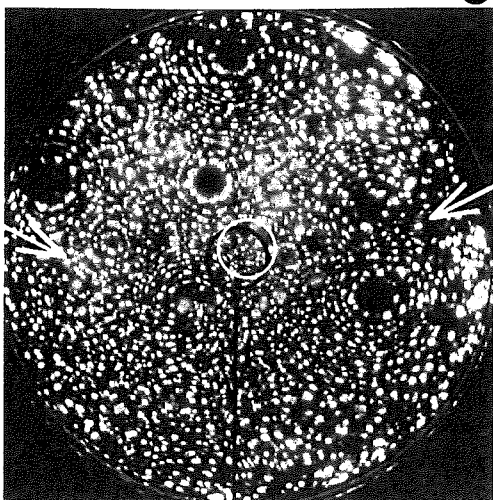
B



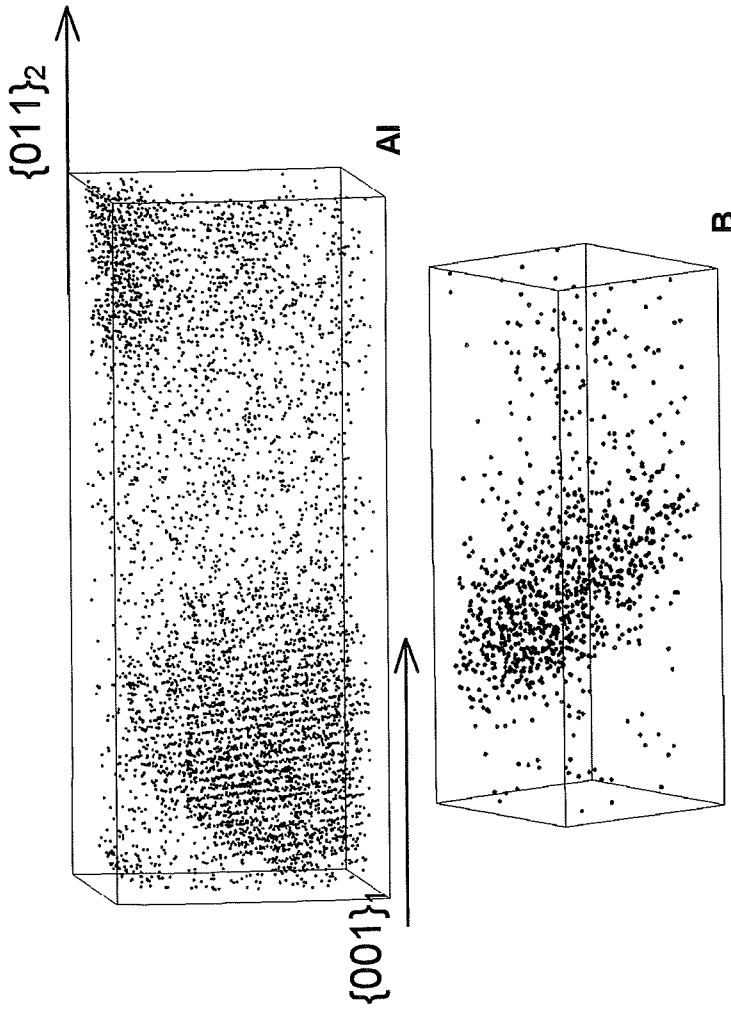
14.6 x 14.6 x 11.3 nm



(#)

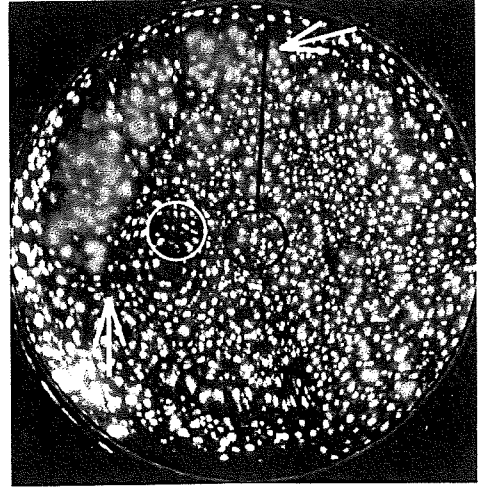
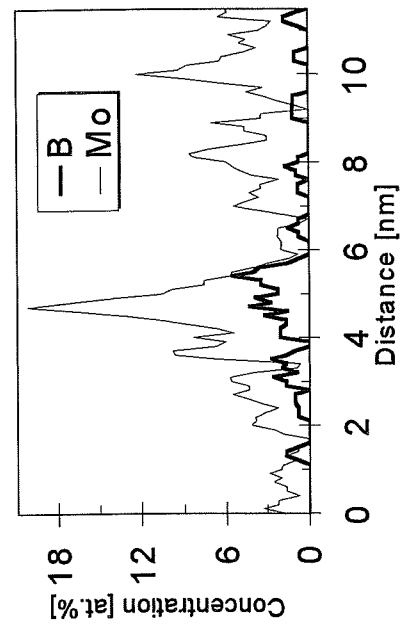
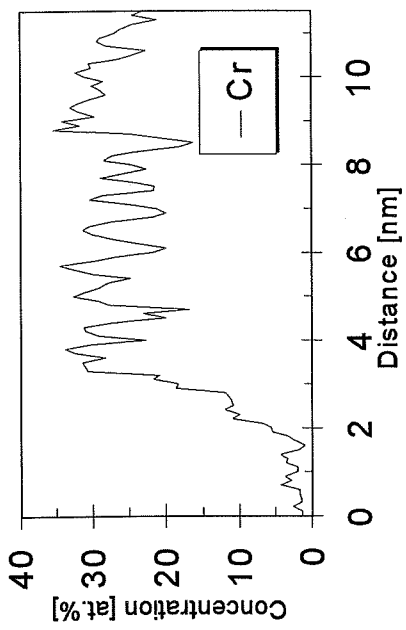


JOINT 7

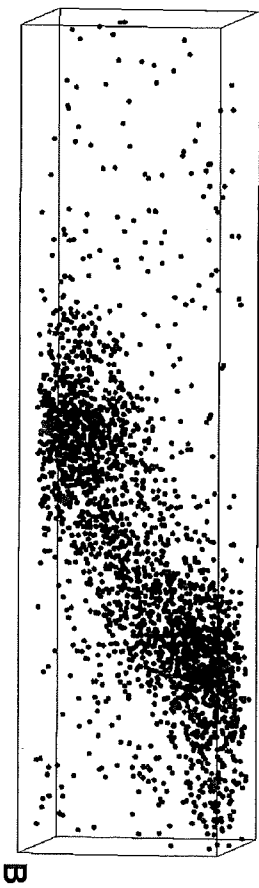
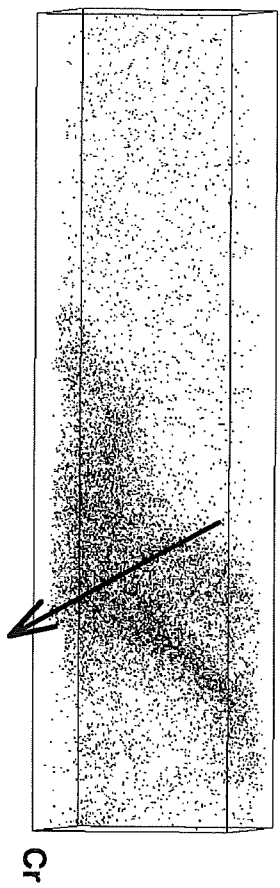
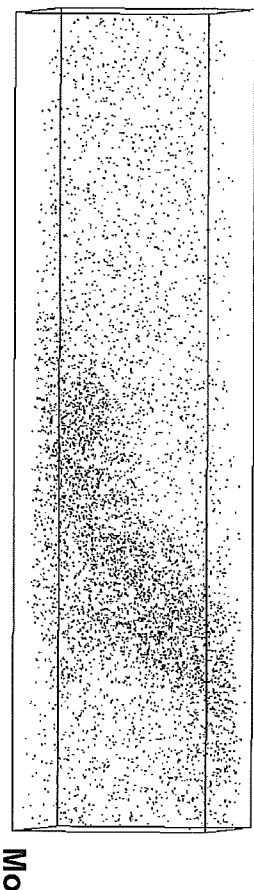
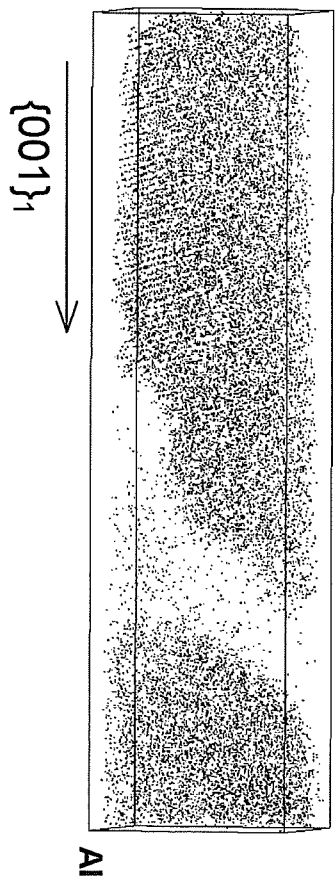


Mo

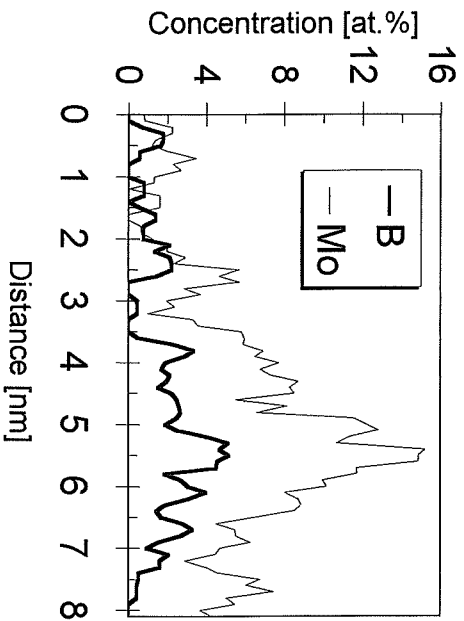
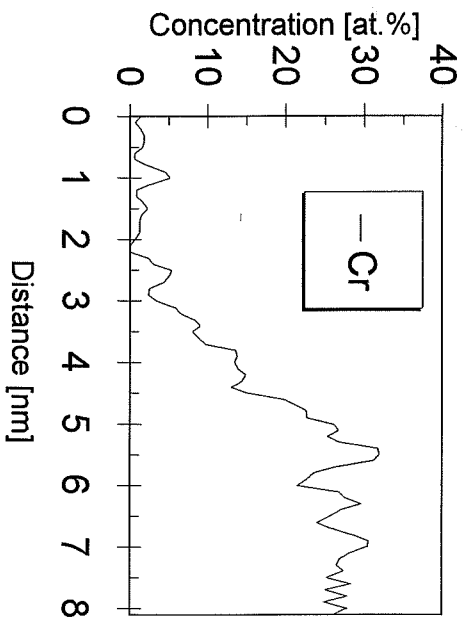
10.9 x 10.9 x 27.8 nm



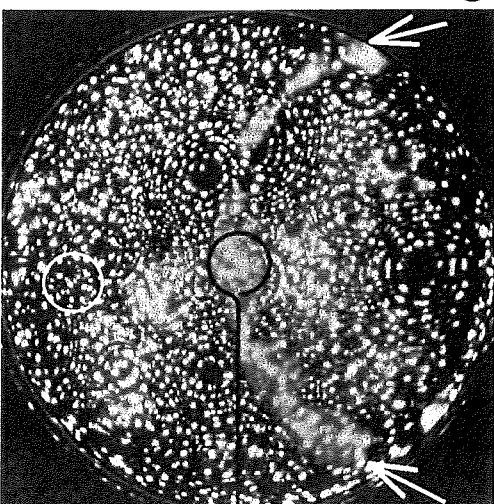
JOINT 8



10.9 x 10.9 x 44.4 nm



(#)



6.4.2 Mesure de l'enrichissement intergranulaire

Le tableau 9 renvoie les valeurs de l'excès interfacial de Gibbs Γ_i pour le chrome, le molybdène et le bore. L'excès de *Gibbs* est calculé par rapport aux phases adjacentes. Si le joint est bordé par de la matrice γ , l'enrichissement en chrome mesuré au joint est nul car la matrice γ est enrichie en chrome à un niveau voisin. Parmi ces valeurs, il convient de noter que l'excès interfacial de Gibbs du bore^(*) pour le joint référencé <4> est très certainement sous-estimé. La rupture prématurée de la pointe <4> ne permet pas de quantifier précisément la part d'atomes de bore ségrégeant dans ce joint.

Il est intéressant de traduire l'enrichissement du joint en équivalent de monocouches. Il existe de nombreuses manières de définir une monocouche. Nous considérons la densité atomique dans le plan compact de la structure cfc du nickel : 18 atomes.nm⁻² pour les plans {111}. L'expression de l'enrichissement du joint en monocouche nous montre que la ségrégation de solutés peut s'étendre au-delà d'un plan atomique.

	Γ_i (atomes.nm ⁻² \pm 2 σ_{Γ_i})			Equivalent monocouche		
	Cr	Mo	B	Cr	Mo	B
Jt<7> γ/γ	0	7,0 \pm 2,6	6,0 \pm 2,2	0	0,38	0,33
Jt<5> γ/γ	0	7,0 \pm 2,6	8,1 \pm 2,5	0	0,38	0,45
Jt<1> γ'/γ'	17,9 \pm 1,4	6,8 \pm 1,0	3,5 \pm 0,6	1	0,37	0,19
Jt<4> γ'/γ'	20 \pm 2,4	12,6 \pm 2,0	2,4 \pm 0,8 ^(*)	1,1	0,7	0,13
Jt<3> γ'/γ'	12,9 \pm 2,0	2,6 \pm 1,2	2,4 \pm 0,9	0,7	0,14	0,13
Jt<8> γ/γ	0	12,1 \pm 1,5	12,5 \pm 1,3	0	0,67	0,69
Jt<2> γ/γ	0	10,9 \pm 1,2	6,4 \pm 0,8	0	0,6	0,35
Jt<6> γ/γ'	13,4 \pm 1,6	8,3 \pm 1,7	4,4 \pm 1,0	0,7	0,46	0,24

tableau 9 : excès interfacial de Gibbs pour les éléments Cr, Mo et B.

A partir de ces données, nous avons tracé les variations de l'excès interfacial de *Gibbs* du bore (Γ_B) en fonction de Γ_{Mo} et de Γ_{Cr} .

6.4.3 Effets liés à l'enrichissement intergranulaire en bore

Interaction bore-molybdène

Les variations de l'excès interfacial de *Gibbs* du bore (Γ_B) et du molybdène (Γ_{Mo}) montrent que

ces éléments suivent les mêmes sens de variations en fonction de la désorientation θ . Comme le montre la figure 40, l'enrichissement Γ_B du bore au joint est corrélé avec celui du molybdène Γ_{Mo} . L'existence d'une telle corrélation entre bore et molybdène suggère un phénomène de co-ségrégation. L'analyse de la ségrégation intergranulaire dans un superalliage sans bore nous permettra de préciser cet aspect.

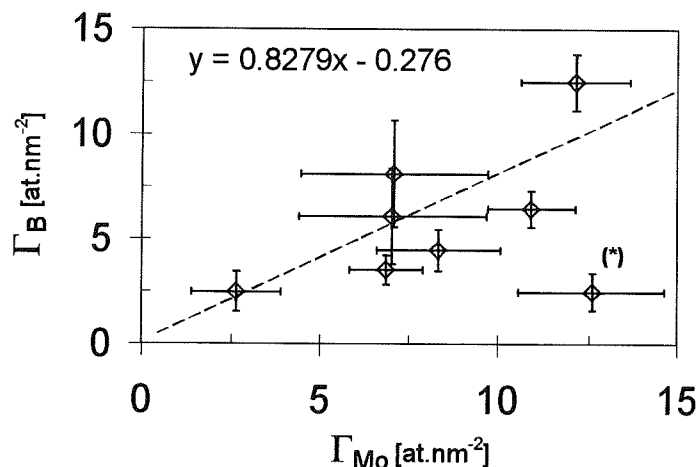


figure 40 : Γ_B en fonction de Γ_{Mo} .

Interaction bore-chrome

La figure 41 est le tracé de Γ_{Cr} en fonction de Γ_B . En dessous d'une certaine valeur critique de $\Gamma_B^C = 5 \cdot 10^{18} \text{ ats} \cdot \text{m}^{-2}$ (figure 41), on mesure des valeurs non nulles de Γ_{Cr} (le joint est bordé de γ'). Pour des valeurs supérieures, le joint est bordé par de la matrice désordonnée γ . En d'autres termes, au-delà d'un taux d'enrichissement critique en bore, Γ_B^C , la phase γ' ne semble jamais présente à proximité du joint. Nous allons tester cette hypothèse dans l'étude qui suit.

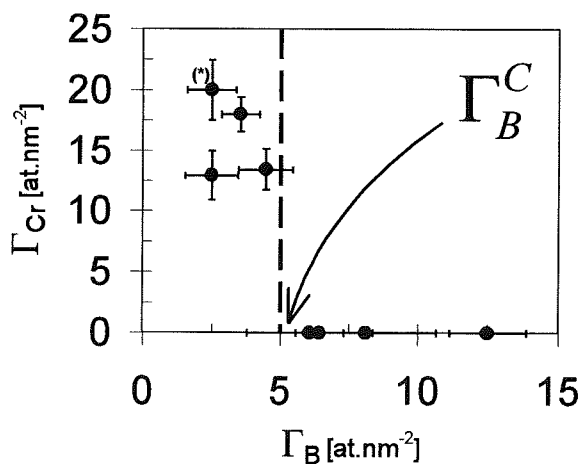


figure 41 : Excès interfacial de Gibbs du chrome Γ_{Cr} en fonction de Γ_B .

La figure 42 représente les reconstructions de l'aluminium et du chrome relatives à l'analyse du joint référencé <4>. Ce joint sépare deux précipités γ' désorientés. Cette analyse, conduite suivant une direction de type <001> nous permet de visualiser l'ordre dans le précipité γ' du grain 1. Les limites du joint sont spécifiées par la ségrégation de chrome. La répartition des atomes d'aluminium montre que l'ordre est préservé jusqu'au joint. Aucune zone intermédiaire, comme par exemple de la matrice γ , ne vient s'intercaler entre les précipités γ' et le joint. L'enrichissement en bore de ce joint de grains est parmi les plus faibles mesurés dans toutes nos analyses.

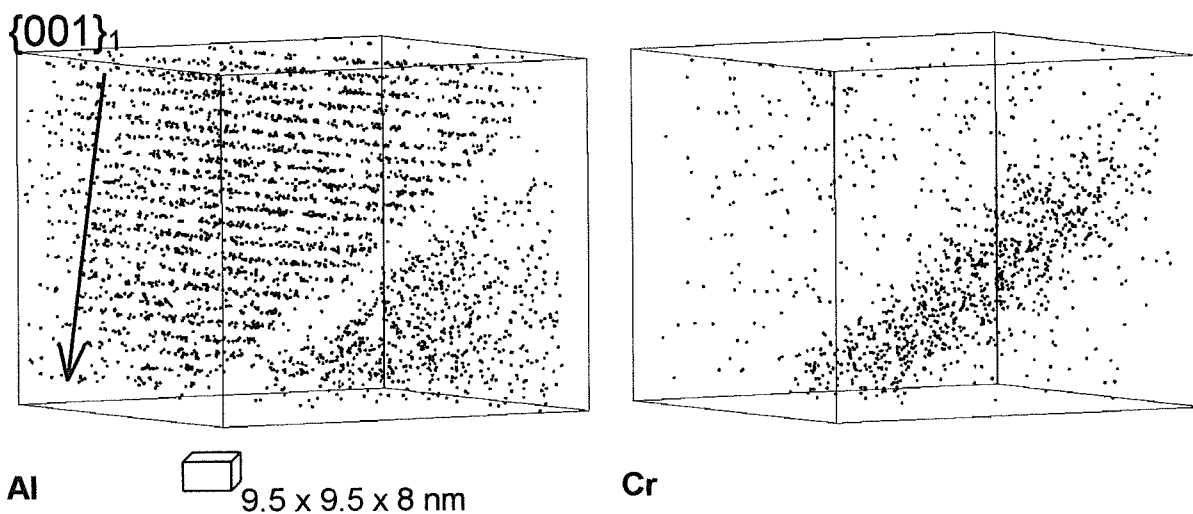


figure 42 : Volumes reconstruits des éléments Al et Cr après analyse du joint <4>.

La figure 43 est l'image du joint <2>, lequel est plus riche en bore que le joint précédent (voir le tableau 9). Un petit précipité γ' d'une dizaine de nanomètres de diamètre est observé dans le grain 1 de gauche dans de la matrice γ . L'analyse, conduite dans une direction de type <100> du grain 1, permet de visualiser l'alternance de plans riches et pauvres en aluminium, signature de l'ordre dans γ' . La répartition des atomes d'aluminium montre que l'ordre ne s'étend pas jusqu'au plan du joint. Une fine lamelle d'épaisseur 1~2 nanomètres riche en chrome (figure 43Cr) sépare le petit précipité γ' du plan du joint de grains. Une lamelle semblable sépare, dans le grain 2, un précipité γ' de plus grande taille et le joint. Ce fait suggère que quel que soit le stade de l'évolution du précipité γ' , il ne parviendra jamais à atteindre le plan du joint. Dès le départ et quelle que soit sa taille au fur et à mesure des traitements thermiques, ce précipité γ' sera séparé du joint par un film γ très fin (~1 nm). Le profil intégral du molybdène tracé dans une direction perpendiculaire au joint <2> confirme cela (figure 44). On traverse

successivement de la matrice γ , le joint enrichi en molybdène, de nouveau de la matrice γ pour atteindre le précipité γ' du grain 2.

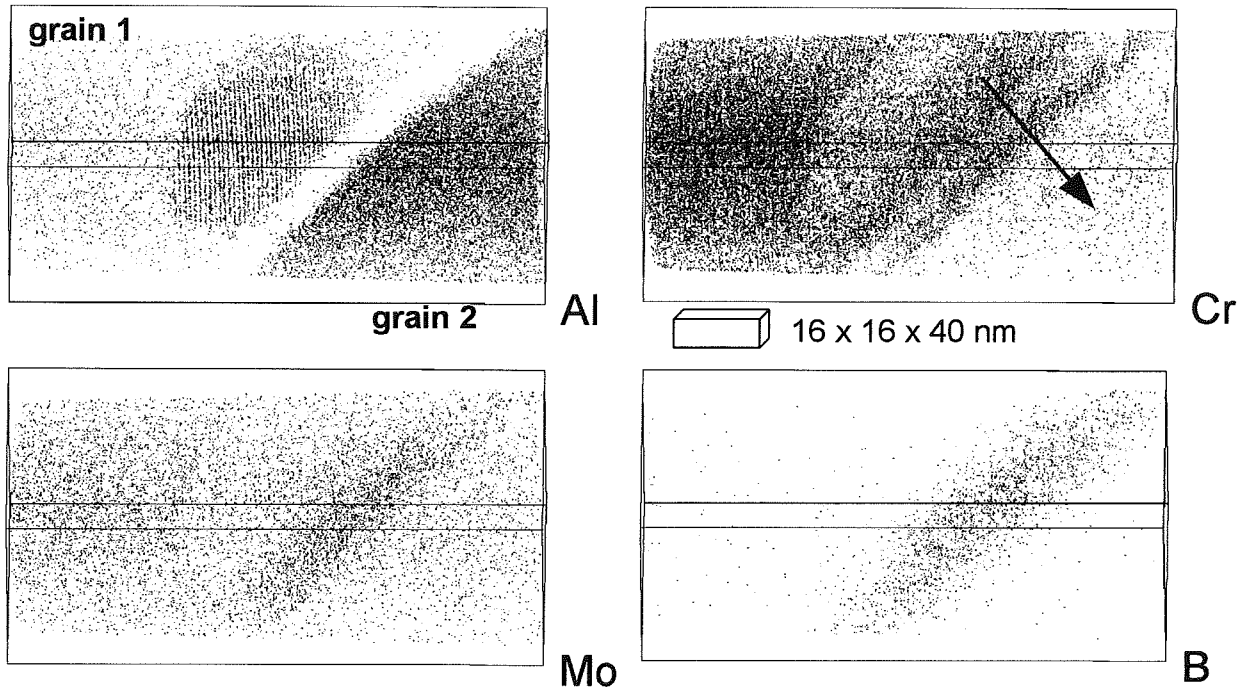


figure 43 : volumes de reconstruction tridimensionnelle des éléments Al, Cr, Mo et B après analyse en sonde atomique tomographique du joint de grains $\gamma/\gamma' <2>$.

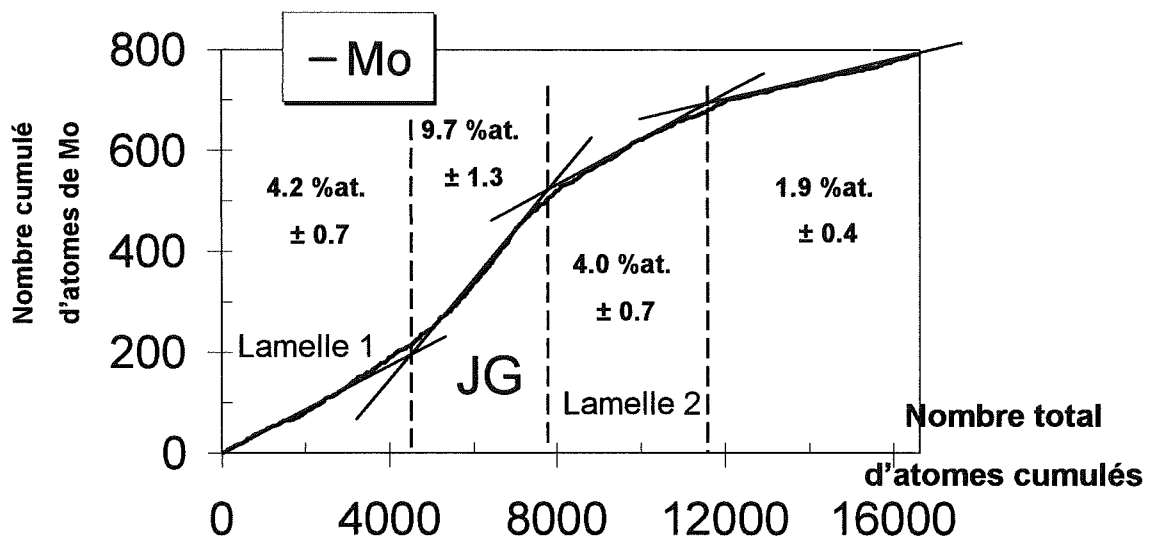


figure 44 : profil intégral du molybdène tracé dans une direction perpendiculaire au joint de grains.

La présence et la nature des lamelles γ entre le joint et les précipités γ' sont confirmées par l'étude du contraste de l'image ionique de ce joint (figure 45a). Le détail de cette image ionique (figure 45b) montre l'existence d'un fin contraste typique de la matrice γ ($\rightarrow \leftarrow$) entre

les zones brillantes du précipité γ' (grain 2) et du joint.

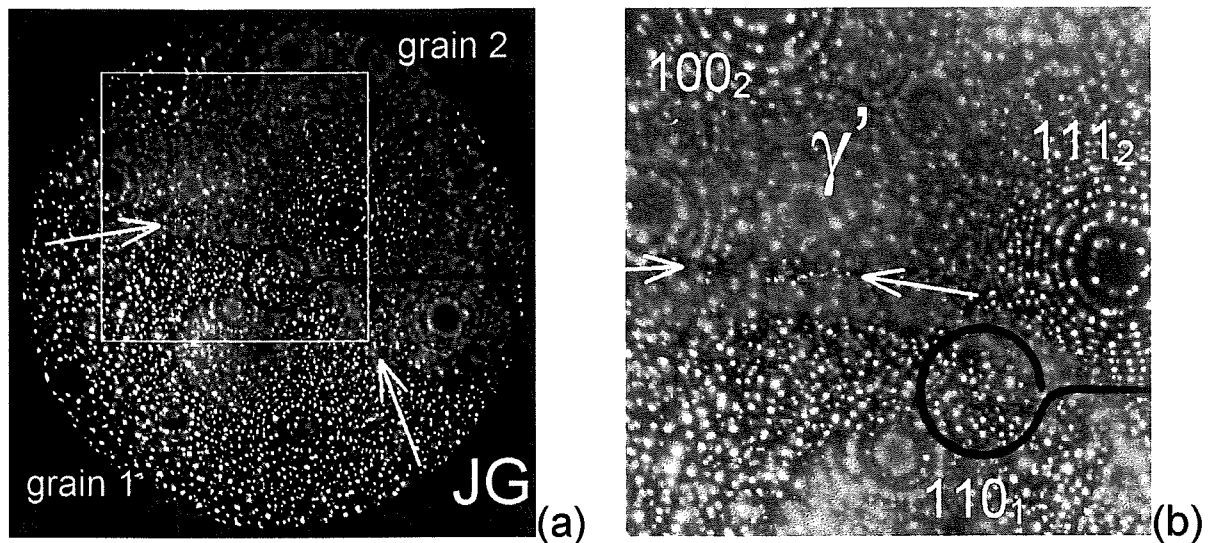


figure 45 : (a) Micrographie ionique du joint $\langle 2 \rangle$ après son analyse en tomographie. (b) Détail de l'image ionique (a).

L'observation d'une fine lamelle de matrice γ de chaque côté du joint prouve que l'orientation du précipité γ' par rapport au plan du joint n'est pas la cause de la formation de ces lamelles. La présence d'une fine lamelle de matrice γ désordonnée entre le joint de grains et les précipités γ' est systématiquement observée dans tous les joints où la ségrégation du bore dépasse le seuil critique Γ_B^C déjà mis en évidence (figure 41). Les joints référencés $\langle 5 \rangle$, $\langle 7 \rangle$ et $\langle 8 \rangle$ sont des joints où les précipités γ' sont toujours séparés par de la matrice γ à proximité du joint (voir planche des joints correspondants).

Ce problème de l'ordre près des joints de grains a alimenté de nombreuses controverses. Ainsi dans les joints de l'alliage Ni_3Al dopé au bore, la présence d'une zone désordonnée riche en nickel au voisinage de certains joints a été mise en évidence. *McKenzie* et *Sass* ont identifié par microscopie en haute résolution la présence d'une région désordonnée d'épaisseur 2 nanomètres au voisinage d'un joint de forte désorientation Ni_3Al dopé au bore [McK 88]. Par la suite, les observations de *M.J.Mills* ont montré que la phase Ni_3Al dopée au bore reste ordonnée jusqu'à proximité du joint pour les joints de faible désorientation et les joints de flexion [MIL 89]. De la même manière, *H.Kung et al.* ont étudié l'ordre local de composition au voisinage des joints dans Ni_3Al dopé au bore [KUN 92, KUN 91]. L'analyse en microscopie électronique en haute résolution révèle que des joints de faible désorientation et des joints de torsion de forte désorientation (proche de $\Sigma 5 \langle 100 \rangle 36.87^\circ$) sont ordonnés jusque tout près de

l'interface. En revanche *H.Kung et al.* observent une région de désordre de composition d'épaisseur 1.5 nanomètres dans des joints de forte désorientation de type général. Cet auteur précise que l'observation d'un tel phénomène ne peut être le résultat d'un artefact d'image dû à une position du plan du joint non parallèle au faisceau d'électrons du microscope en transmission. La sonde atomique classique conforte ces analyses de microscopie en révélant également la présence de cette zone désordonnée séparant le joint riche en bore de la phase Ni₃Al [HOR 90].

Nos analyses montrent qu'au-delà d'une certaine valeur Γ_B^C d'enrichissement intergranulaire en bore, de la matrice désordonnée γ vient toujours s'intercaler entre les précipités γ' et le plan du joint. La formation plus favorable de liaisons interatomiques Ni-B au détriment de liaisons Al-B semble être responsable de la création, moins coûteuse en énergie, de cette bande de matrice γ désordonnée. L'étude de la ségrégation intergranulaire par simulation numérique sur des joints de coïncidence permet en effet de montrer, toujours dans des composés intermétalliques Ni₃Al, la formation de liaisons interatomiques fortes Ni-B au détriment de liaisons Al-B [CHE 89, FUH 96, FU 97]. *J.E.Krzanowski* observe expérimentalement un enrichissement en nickel à proximité de joint Ni₃Al riche en bore, tout en précisant que ces régions riches en nickel ne sont pas obligatoirement désordonnées [KRZ 89].

Le rôle du bore dans l'amélioration de la ductilité des matériaux dopés est complexe. La présence d'une zone désordonnée à proximité du joint est l'un des mécanismes évoqués pour expliquer l'amélioration de la ductilité de ces alliages par la ségrégation intergranulaire du bore. La réduction de l'ordre à proximité des joints par le bore pourrait ainsi améliorer la mobilité des dislocations. L'amélioration de la transmission des dislocations d'un grain à un autre réduirait l'accumulation des dislocations, diminuant ainsi les contraintes et les risques d'amorçage de fissures au niveau des joints [SCH 86, LEE 92]. Un autre mécanisme suggère la formation de liaisons interatomiques fortes avec le bore, renforçant ainsi la cohésion des grains au travers du joint de grains [MES 82]. Nos observations ne permettent pas de trancher. Elles suggèrent pourtant que la présence de ces zones désordonnées à proximité des joints de grains est une conséquence de la présence de bore en forte concentration aux joints.

Nous pensons donc que :

- la désorientation θ définit la structure du joint,
- cette structure fixe le taux de ségrégation du bore,
- et un taux d'enrichissement supérieur ou inférieur à Γ_B^C conduit

ou non à la formation d'un film de γ entre le joint et les précipités γ' .

Nous allons maintenant étudier les variations de l'enrichissement en solutés en fonction de la désorientation θ mais également en fonction de la position de l'axe de rotation \vec{R} par rapport à la normale \vec{n} au plan du joint.

6.5 DISTRIBUTION DES DESORIENTATIONS DANS LE N18 EN EBSD

Des analyses EBSD (pour Electron Back Scattered Diffraction), du superalliage N18, ont été réalisées à l'ONERA (Collaboration *D.Boivin* et *M.Pouchou*). La nature des informations collectées pendant une expérience en EBSD permet d'analyser les désorientations θ entre les grains adjacents. L'analyse est automatisée et menée en balayant un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. La dimension du champ d'analyse illustré en figure 46 est de 40 x 100 μm . A partir de chacun des points de la surface, et suivant un pas de 0,3 μm , un cliché de lignes de Kikuchi est formé sur un écran à partir des électrons rétrodiffusés. L'indexation est automatisée. Le degré de confiance accordé à cette indexation est largement fonction de la netteté des bandes de Kikuchi. Cette confiance s'estime par le calcul d'un indice de qualité.

6.5.1 Carte de l'indice de qualité

La construction de la carte de variation de cet indice de qualité du diagramme de diffraction est la première information fournie par l'EBSD. Cette carte, illustrée en figure 46, permet d'apprécier le bon déroulement de l'acquisition. Elle révèle également la microstructure du superalliage N18 standard.

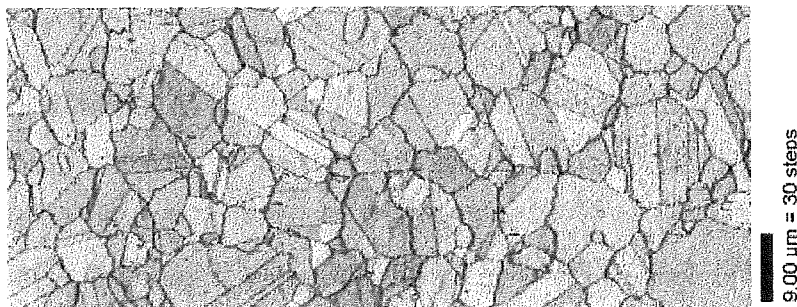


figure 46 : Carte de l'indice de qualité du diagramme de diffraction. Superalliage N18 standard.

Les niveaux de gris de cette image montrent les variations de l'indice de qualité. En un point, plus l'indice de qualité est bas, plus l'indexation est incertaine et plus ce point sera noir sur la carte. Ainsi la formation et l'indexation des clichés de lignes de Kikuchi sur les joints sont

altérées par la superposition des clichés des deux grains adjacents. Les joints sont tracés en noir sur la carte de l'indice de qualité (figure 46). La forme rectiligne de certains joints est attribuée à des joints de haute coïncidence (macles).

6.5.2 Carte d'orientation

Point par point (ici tous les $0,3\mu\text{m}$), la normale ND au plan de l'échantillon est indexée par un cliché de diffraction. Suivant les orientations des grains, la direction ND s'indexe donc différemment. Les indices caractéristiques de la direction ND sont codifiés en couleurs dans un triangle stéréographique (figure 47). Cette cartographie constitue alors une figure de pôles inverse. Cette codification permet de superposer la carte en indice de qualité et la direction ND (figure 47). L'absence de prédominance d'une couleur nous assure visuellement que les directions ND ne suivent pas d'orientations particulières : les grains ne sont pas orientés suivant une texture particulière, mais distribués de façon isotrope.



figure 47 : carte d'orientation

6.5.3 Distribution des désorientations θ

La désorientation entre deux points de la surface se détermine en utilisant l'indexation de la direction ND. A l'intérieur d'un grain, cette indexation varie très peu et les points ne sont pas désorientés entre eux de plus de 5° . Cette désorientation peut provenir de biais instrumentaux introduits par le déplacement du faisceau d'électrons ou de la platine échantillon. Seuls les points placés sur les segments des joints sont désorientés de plus de 5° vis-à-vis de leurs proches voisins. 18160 points situés sur des segments de joints furent ainsi identifiés et analysés en EBSD. La figure 48 est l'histogramme de la distribution en angle de désorientation correspondant à ces points.

Les joints de grains de désorientation proche de 60° sont prédominants dans le superalliage

N18 standard. En appliquant toutes les symétries du système cubique, *J.K.Mackenzie* rappelle que la valeur maximale de l'angle de désorientation ne peut dépasser un angle défini par :

$$2 \times \arccos \frac{1}{4} (2 + \sqrt{2}) = 62.80^\circ \text{ [McK 57].}$$

Les joints de faible désorientation ($\theta < 15^\circ$) sont en très faible proportion (figure 48).

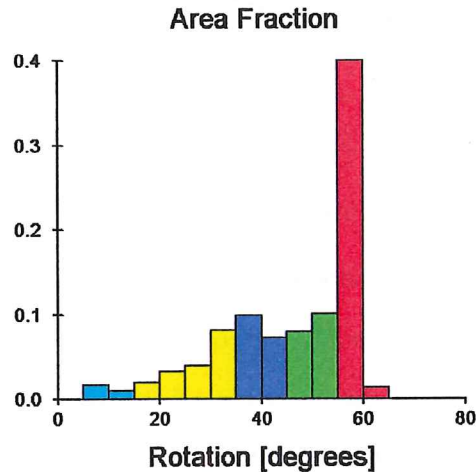


figure 48 : Histogramme de la distribution en angle de désorientation

6.5.4 Distribution des joints de coïncidence

Proportion de joints de coïncidence dans le superalliage N18

L'application du critère de *Brandon* (voir chapitre 4 p.45) sur l'angle de rotation θ limite à 46% le pourcentage de joints du superalliage N18 assimilables à des joints de coïncidence. L'ensemble des désorientations hors des limites du critère de *Brandon* (54% des joints dans le superalliage N18) décrit des structures de joints généraux. La figure 49 reprend la distribution angulaire des joints dans le superalliage N18. Pour chaque segment, le pourcentage de joints assimilables à des joints de coïncidence est précisé par la courbe en points. 90% des joints de désorientation comprise entre 55 et 60° sont assimilables à des joints de coïncidence. Pour des désorientations inférieures à 55°, seuls les joints de désorientation comprise entre 25°-30° et 40-45° sont significativement assimilables, pour un pourcentage de 30%, à des joints de coïncidence.

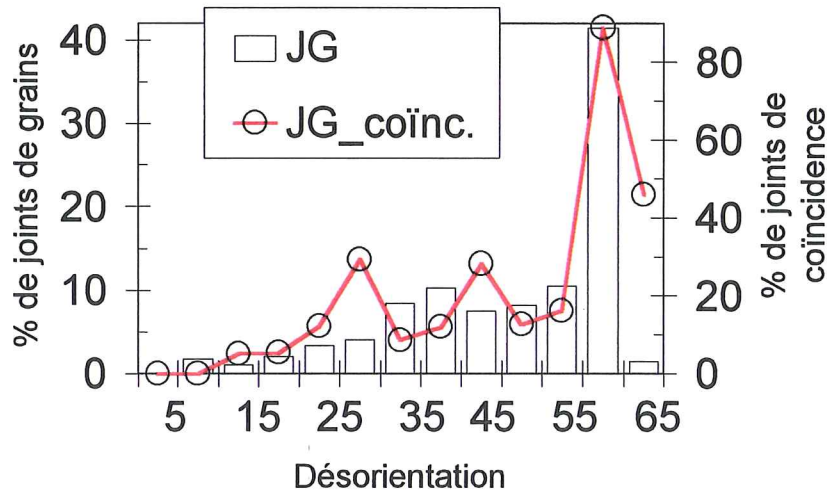


figure 49 : Pourcentage de joints de grains assimilables à des joints de coïncidence.

Nature des joints de coïncidence dans le superalliage N18

Un joint de coïncidence se définit par son axe \vec{R} et son angle de rotation θ . La répartition des joints de coïncidence est tracée en figure 50 sur un histogramme. La codification en couleurs des angles de désorientation de la figure 50 est similaire à celle utilisée en figure 48.

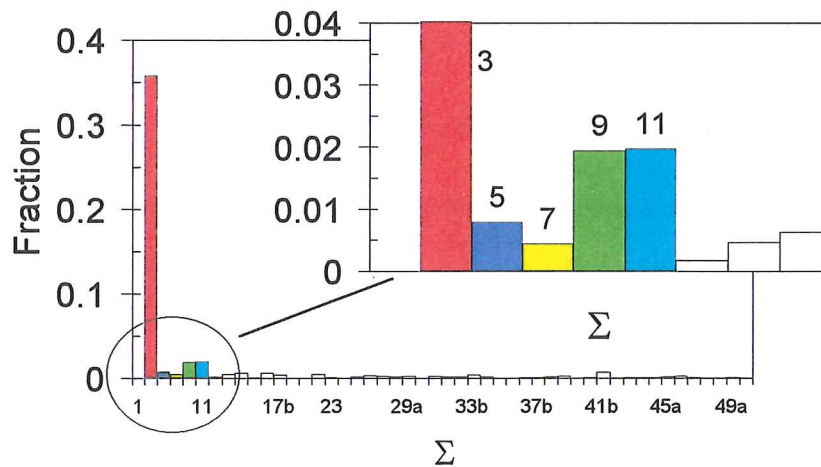


figure 50 : Histogramme de distribution des joints de coïncidence.

Les joints de coïncidence de désorientation $\theta = 60^\circ$ sont des joints $\Sigma 3$ d'axe $\vec{R} \langle 111 \rangle$. Ces joints $\Sigma 3$ représentent 90% des désorientations θ voisines de 60° comme le montre la figure 49. Ils représentent également 36% des 46% de joints de grains décrits comme des joints de coïncidence, soit 17% de la totalité des joints dans le superalliage N18 standard.

La forte proportion de joints $\Sigma 3$ n'est pas surprenante pour une structure cubique. De nombreux auteurs font référence à ce phénomène dans Ni_3Al dont le dopage en bore modifie la prédominance du joint $\Sigma 3$ [CHI 94, ZHO 97].

Les autres joints de coïncidence, présents dans une proportion significative, sont des joints $\Sigma 5$

($\theta = 36,87^\circ$, $\vec{R} <100>$), $\Sigma 7$ ($\theta = 38,21$, $\vec{R} <111>$), $\Sigma 9$ ($\theta = 38,94$, $\vec{R} <110>$) et $\Sigma 11$ ($\theta = 50,48^\circ$, $\vec{R} <110>$).

6.6 RELATION STRUCTURE-CHIMIE DES JOINTS

6.6.1 Structure des joints analysés en MET et SAT

Compte tenu des difficultés expérimentales, seuls huit joints ont pu être caractérisés à la fois en MET et en sonde tomographique. Le tableau 10 donne la valeur de la matrice de désorientation [M], de l'angle de rotation θ et de l'axe de rotation \vec{R} pour chaque joint. Les indices caractéristiques de la normale \vec{n} au plan du joint sont exprimés dans le grain 1.

Les nombres cumulés de joints analysés en EBSD et en microscopie électronique (sur des pointes) sont tracés sur un même graphique, figure 51, en fonction de la désorientation θ .

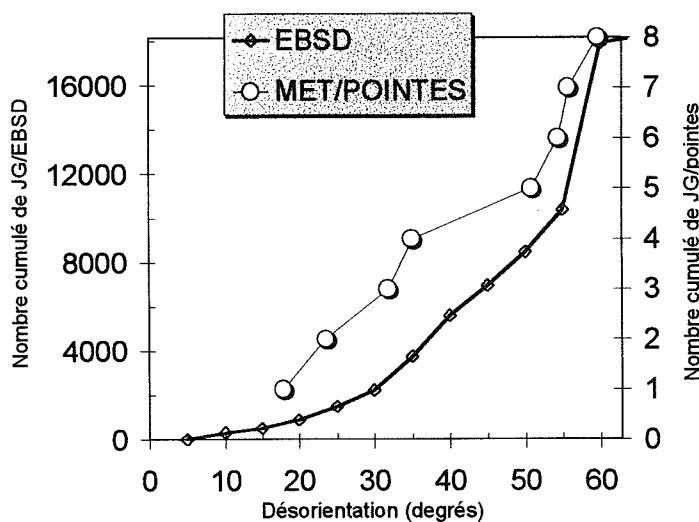


figure 51 : Nombre cumulé de joints analysés en EBSD (\diamond) et en MET sur des pointes (\circ), en fonction de la désorientation θ .

Les désorientations θ déterminées sur des pointes couvrent une plage angulaire s'étendant de 17° et 60° . Aucun joint de faible désorientation ($\theta < 15^\circ$) n'a été analysé. La proportion de joints de désorientation proche de 60° analysés en sonde atomique est inférieure à celle analysée en EBSD. En pratique lors de la préparation des pointes, la sélection d'un joint de grains à l'apex suit la loi du hasard. Certaines de ces pointes cassent par l'application d'un champ électrique et ne seront pas analysées. D'après le tracé de la figure 51, les joints les plus « fragiles » semblent appartenir au groupe des joints de faible désorientation ($\theta < 15^\circ$), et des joints proches de la désorientation $\theta = 60^\circ$.

	\vec{n}	$[M]_{\text{exp}}, \theta, \vec{R}$	$[M]_{\Sigma}, \theta, \vec{R}$	$\Delta\theta_{\text{exp.}}$	$\Delta\theta_B$ (Brandon)
Jt1 γ'/γ'	$[5\ 12\ 11]_1$	0.966 0.119 -0.229 0.003 0.882 0.472 0.255 -0.459 0.851 31.83°; [1000, 520, 124]	27b 0.963 0.074 -0.259 0.074 0.852 0.519 0.259 -0.519 0.815 35.43°; [2, 1, 0]	5.43	2.88
Jt2 γ/γ	$[5\ -12\ 14]_1$	0.822 0.431 -0.372 -0.049 0.704 0.709 0.568 -0.563 0.600 55.74°; [1000, 739, 376]	39b 0.871 0.358 -0.333 -0.051 0.743 0.667 0.487 -0.564 0.667 50.13°; [3, 2, 1]	6.01	2.40
Jt3 γ'/γ'	$[10\ 8\ 7]_1$	0.829 0.431 -0.355 -0.118 0.756 0.644 0.546 -0.492 0.678 50.81°; [1000, 793, 483]	39b 0.871 0.358 -0.333 -0.051 0.743 0.667 0.487 -0.564 0.667 50.13°; [3, 2, 1]	5.73	2.40
Jt4 γ'/γ'	$[-15\ 14\ 5]_1$	0.903 0.337 -0.268 -0.199 0.878 0.436 0.382 -0.340 0.859 34.93°; [1000, 836, 689]	45b 0.889 0.289 -0.356 -0.111 0.889 0.444 0.444 -0.356 0.822 36.87°; [2, 2, 1]	6.28	2.23
Jt5 γ/γ	$[-8\ 24\ -7]_1$	0.980 0.091 -0.177 -0.023 0.935 0.354 0.198 -0.342 0.918 23.54°; [1000, 539, 164]	43b 0.977 0.047 -0.209 0.047 0.907 0.419 0.209 -0.419 0.884 27.91°; [2, 1, 0]	8.88	2.28
Jt6 γ'/γ'	$[12\ 10\ 3]_1$	0.720 -0.151 0.678 0.561 0.702 -0.439 -0.409 0.696 0.590 59.62°; [1000, 957, 627]	43c 0.697 -0.162 0.697 0.581 0.697 -0.418 -0.418 0.697 0.581 60.77°; [3, 3, 2]	4.05	2.28
Jt7 γ/γ	$[17\ -6\ -15]_1$	0.977 0.067 -0.200 -0.020 0.973 0.229 0.210 -0.220 0.953 17.90°; [1000, 915, 195]	33a 0.970 0.030 -0.242 0.030 0.970 0.242 0.242 -0.242 0.939 20.05°; [1, 1, 0]	3.62	2.61
Jt8 γ/γ	$[2\ 0\ -1]_1$	0.799 0.278 -0.533 0.117 0.794 0.597 0.595 -0.542 0.593 53.63°; [1000, 989, 141]	41c 0.780 0.220 -0.585 0.220 0.780 0.585 0.585 -0.585 0.561 55.88°; [1, 1, 0]	5.43	2.34

tableau 10 : récapitulatif des données géométriques concernant les joints de grains analysés en MET et SAT.

6.6.2 Relation chimie et structure des joints

Les joints $\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, $\Sigma 9$ ou $\Sigma 11$ sont les joints de coïncidence les plus répandus dans le N18. Les joints qui possèdent les plus faibles valeurs de Σ montrent des minima en énergie et sont appelés « spéciaux ». Mais nos huit joints expérimentaux ne sont ni assimilables à des joints spéciaux (valeurs de Σ élevées, voir tableau 10), ni même assimilables à des joints de coïncidence (écart angulaire largement supérieur à celui donné par le critère de *Brandon*, voir tableau 10). Il s'agit donc très certainement de joints généraux, sans propriétés spécifiques.

Les cinq paramètres géométriques permettant de décrire la structure d'un joint (3 pour la désorientation du bicristal, 2 pour l'orientation du plan de joint) peuvent être considérés comme des variables d'état [Th Kra].

L'excès interfacial de *Gibbs* d'équilibre dépend :

i) des variables d'états thermodynamique : température, pression et composition qui sont toutes fixées ici,

ii) des cinq paramètres géométriques, tous variables dans cette étude.

Le diagramme de phases permettant de représenter les valeurs d'équilibre de Γ devrait par conséquent être tracé dans un espace à $5+1=6$ dimensions ($\Gamma = f[5 \text{ paramètres géométriques}]$). Pour contourner cette difficulté, une représentation partielle (projetée en 3D) de ce diagramme des phases doit être réalisée. On peut supposer que les paramètres ayant le plus d'influence sur la valeur de Γ sont les suivants :

i) la désorientation θ du bicristal,

ii) l'angle formé entre \vec{R} et \vec{n} , permettant de définir si le joint est de flexion pure ($\cos(\vec{R}, \vec{n}) = 0$), de torsion pure ($\cos(\vec{R}, \vec{n}) = 1$), ou son degré de mixité.

Nous représentons donc les valeurs de Γ_{M_0} , Γ_B et Γ_{C_f} en fonction de θ et $\cos(\vec{R}, \vec{n})$ (figure 52, figure 53 et figure 54).

Bien que ne prenant en compte qu'un nombre limité de points de mesure, ces diagrammes permettent tout de même de dégager de grandes tendances dans l'évolution du paramètre Γ pour les joints généraux. Ces représentations 3D peuvent être analysées en considérant la surface qui s'appuie sur les barres de mesure. Une telle surface doit impérativement couper l'axe des désorientations en zéro. En effet il est communément admis que les joints de faible désorientation ($\theta < 15^\circ$) sont moins concentrés en solutés que les joints généraux et que cet

excès de concentration tend vers zéro pour une désorientation nulle.

Les variations de Γ_{Mo} (figure 52) montrent que plus le joint est désorienté, plus la ségrégation est importante. Cet effet semble d'autant plus marqué que le joint tend vers une position de pure flexion. Les joints $\langle 2 \rangle$ et $\langle 3 \rangle$, tous deux proches d'un joint $\Sigma 39b$ (tableau 10), sont un exemple de cet effet. Le joint $\langle 2 \rangle$, proche d'une position de pure flexion, est plus riche en molybdène et bore que le joint $\langle 3 \rangle$, proche d'une position de pure torsion.

De même pour le bore (figure 53), la ségrégation tend à augmenter quand la désorientation s'accroît, l'effet étant plus fort pour les joints mixtes entre torsion et flexion.

Les variations de Γ_{Cr} tendent à montrer que l'enrichissement en chrome est peu sensible à la désorientation du joint et à la position de \vec{R} par rapport à \vec{n} (figure 54). L'enrichissement intergranulaire en chrome semble peu dépendre de la structure du joint.

Nous n'avons pas analysé de joints de faible désorientation. Cependant, pour une désorientation $\theta = 17^\circ$, nous mesurons déjà une forte ségrégation de bore et de molybdène. Cette observation suggère que la transition entre les joints de faible désorientation et les joints généraux se situe avant une désorientation de 17° .

Les joints les plus riches en bore, $\Gamma_B > \Gamma_B^C$, sont donc des joints mixtes de flexion et de torsion (en rouge sur la figure 53). Ces joints, où se forme un film de γ entre le joint et les précipités γ' , sont donc des joints généraux de forte désorientation ($\theta > 15^\circ$). Cette constatation est en accord avec celles de différents auteurs sur des alliages Ni_3Al dopés au bore. En effet si une zone désordonnée riche en nickel n'est pas mise en évidence jusqu'à proximité du joint pour les joints de faible désorientation et les joints de flexion ou de torsion [MIL89, KUN 91, 92], elle est par contre détectée sur des joints de forte désorientation de type général [McK 88].

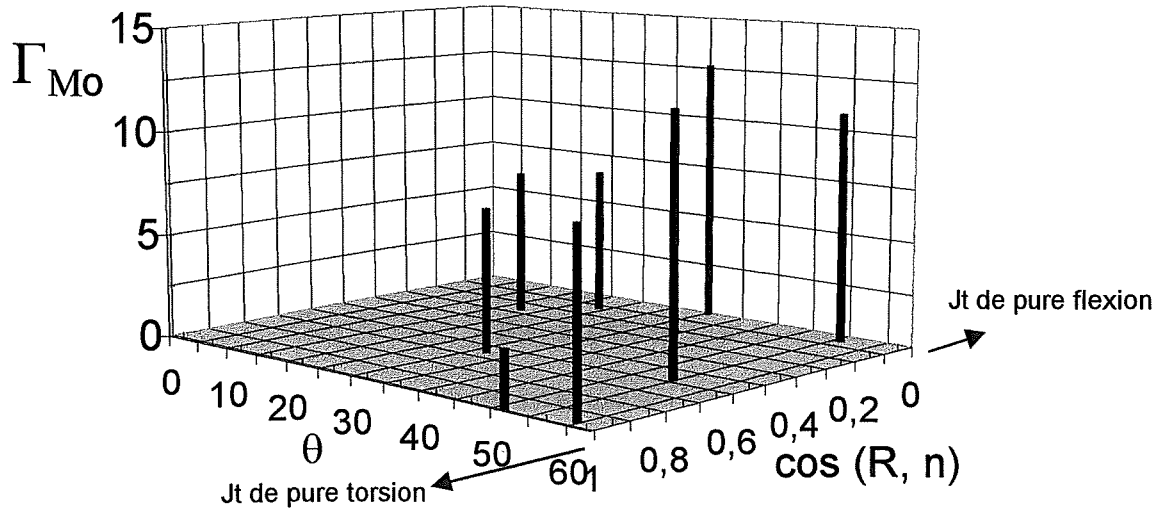


figure 52 : Γ_{Mo} en fonction de θ et $\cos(\vec{R}, \vec{n})$.

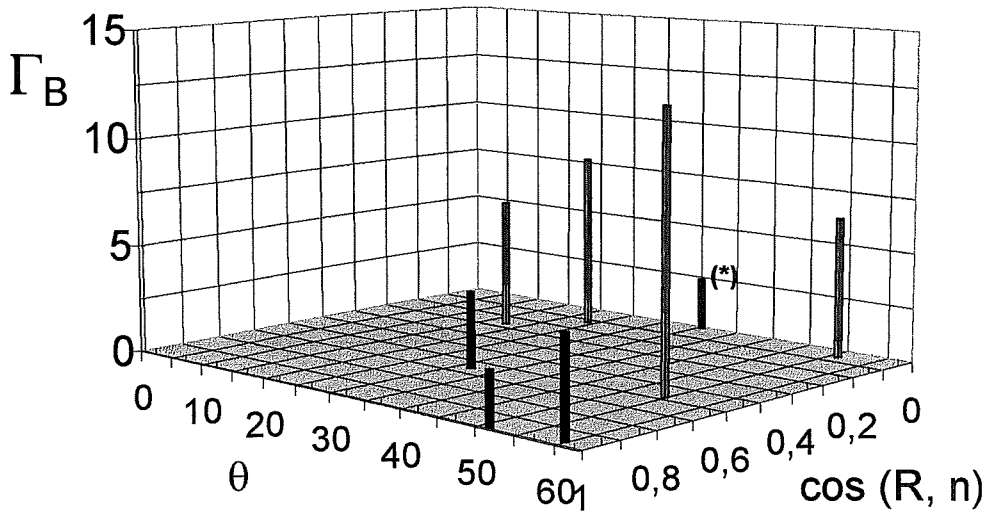


figure 53 : Γ_B en fonction de θ et $\cos(\vec{R}, \vec{n})$.

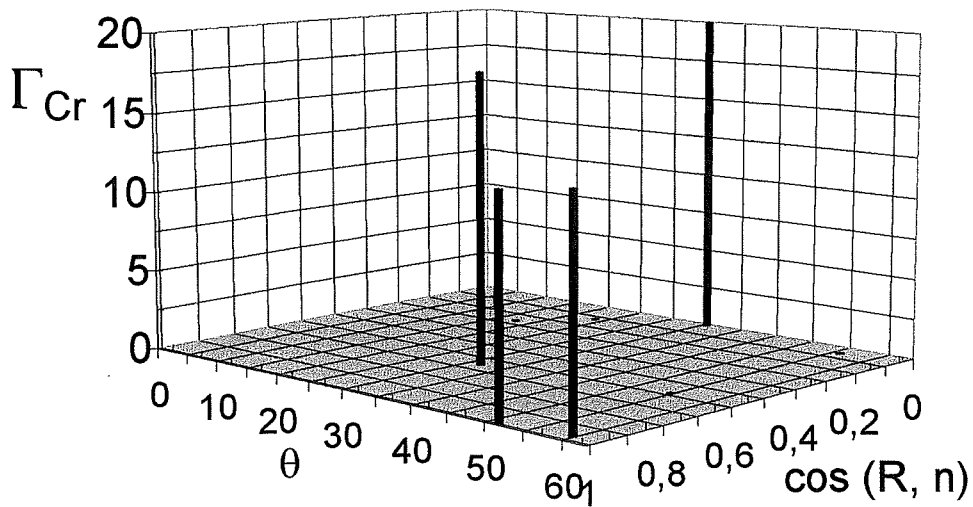


figure 54 : Γ_{Cr} en fonction de θ et $\cos(\vec{R}, \vec{n})$.

6.7 EXISTE T-IL UN PHENOMENE DE CO-SEGREGATION BORE-MOLYBDENE ?

La ségrégation de bore et de molybdène dans les joints suggère l'existence d'un phénomène de co-ségrégation. L'étude de la chimie des joints d'une nuance sans bore (NS8) permet de tester cette hypothèse.

6.7.1 Microstructure du superalliage NS8

A la différence du superalliage N18 ou Astroloy, l'élaboration du superalliage NS8 a été faite sans addition des éléments bore et zirconium (tableau 11).

Elément	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co	C	S	O ₂
% at.	53.3	15.7	8.239	4.41	2.78	15.47	920 ppm	20 ppm	78 ppm
% pond.	56.3	14.7	4.0	3.8	4.8	16.4	199 ppm	14 ppm	45 ppm

tableau 11 : Composition nominale du superalliage NS8 (filage 1952_ONERA).

Le traitement thermique associé à ce superalliage NS8 consiste en un traitement de remise en solution de 1100°C durant 4 heures suivi d'un refroidissement de 50°C/min et de deux traitements de revenu, 700°C pendant 24 heures (refroidissement à l'air) et 800°C pendant 4 heures (refroidissement à l'air). La sonde atomique 1D a permis de mesurer la composition des phases γ et γ' dans le superalliage NS8 (tableau 12).

% at. $\pm 2\sigma$	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co	C
γ	36.75	30.23	2.22	0.46	6.03	24.32	0.00
39333 ions	0.49	0.46	0.15	0.07	0.24	0.43	0.01
γ'	67.23	2.05	12.97	8.54	1.56	7.65	0.00
41885 ions	0.46	0.14	0.33	0.27	0.12	0.26	0.00

tableau 12 : Composition des phases γ et γ' dans le NS8.

La fraction volumique de précipités γ' notée $F_{\gamma'}$ est déterminée en traçant les points $(C_n - C_\gamma) = f(C_{\gamma'} - C_\gamma)$ pour chaque élément de l'alliage (figure 55). Ce graphe repose sur l'application de la règle des leviers $C_n = C_{\gamma'} \cdot F_{\gamma'} + C_\gamma \cdot (1 - F_{\gamma'})$. Rappelons que les éléments stabilisateurs de γ (Cr, Mo et Co) sont dans le quadrant négatif du graphe tandis que les éléments stabilisateurs de γ' (Al, Ti et Ni) sont dans le quadrant positif du graphe. La pente de la droite calculée permet d'évaluer la fraction volumique précipitée $F_{\gamma'} = 53 \%$.

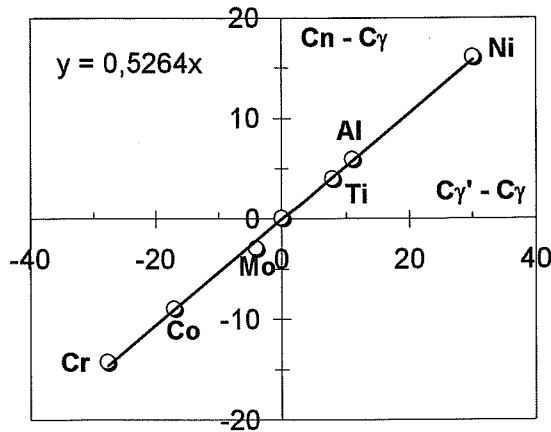


figure 55 : $(C_n - C_\gamma) = f(C_{\gamma'} - C_\gamma)$ dans le superalliage NS8.

La présence d'une phase différente des phases γ et γ' a été détectée mais aucun élément ne permet d'affirmer totalement si cette phase est exclusivement intergranulaire (tableau 13).

	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co	C
% at. $\pm 2\sigma$	7.67	66.67	0.07	2.78	7.10	5.17	10.54
995 ions	1.69	2.99	0.17	1.04	1.63	1.40	1.95

tableau 13 : Composition de la phase supplémentaire analysée en sonde tomographique.

Cette phase est principalement riche en chrome, molybdène et carbone. Peu de nickel, de titane, de cobalt et d'aluminium sont présents dans cette phase. Sa composition est voisine de la composition des carbures $M_{23}C_6$ (tableau 14) présents dans l'Astroloy [BLA 96a, 96b]. L'Astroloy et le NS8 ont subi tous deux les mêmes traitements ($700^\circ\text{C}/24\text{h}$ et $800^\circ\text{C}/4\text{h}$). A l'issue de ces revenus, des carbures de type $M_{23}C_6$ se répartissent le long des joints dans la nuance Astroloy.

	Ni	Cr	Al	Ti	Mo	Co	C
% at. $\pm 2\sigma$	7.4	63	0.3	2.4	7.2	3.5	15.2
4000 ions	0.8	2	0.2	0.5	0.8	0.6	0.9

tableau 14 : Composition d'un carbure $M_{23}C_6$ dans l'Astroloy [Th LET].

6.7.2 Analyses en sonde atomique 1D

Trois images ioniques prises successivement durant l'évaporation d'une pointe de superalliage NS8 en sonde atomique 1D sont présentées en figure 56. Le champ de visualisation restreint

6.7.3 Analyse en sonde atomique tomographique

Les volumes reconstruits ci-dessous (figure 58) sont relatifs à l'analyse d'un joint séparant un grain γ' , d'un grain « mixte » où sont présentes les deux phases γ et γ' . L'analyse a été menée le long de la direction $\langle 001 \rangle$ du grain 1 comme le montre la séquence des plans riches et pauvres en aluminium. Ces analyses confortent les résultats précédemment établis.

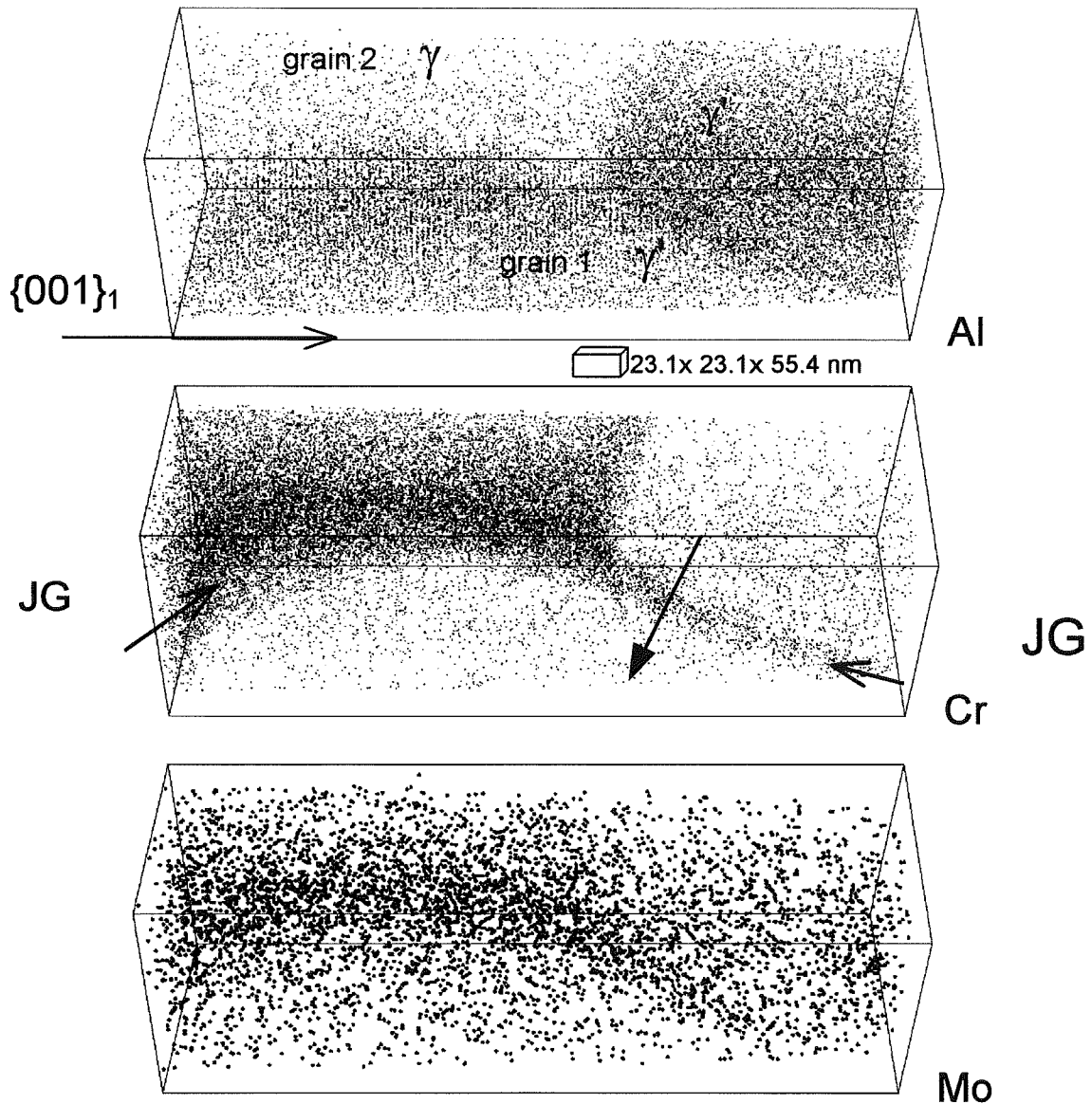


figure 58 : Volumes de reconstruction tridimensionnelle de l'Al, Cr et Mo.

Le tracé d'un profil de concentration (figure 59) dans une direction précisée dans la figure 58, montre la présence du molybdène et du chrome au joint γ'/γ' . Les analyses réalisées en sondes atomiques 1D et tomographique tendent à prouver que, malgré l'absence de bore dans le superalliage NS8, le molybdène continue à ségréger au joint de grains.

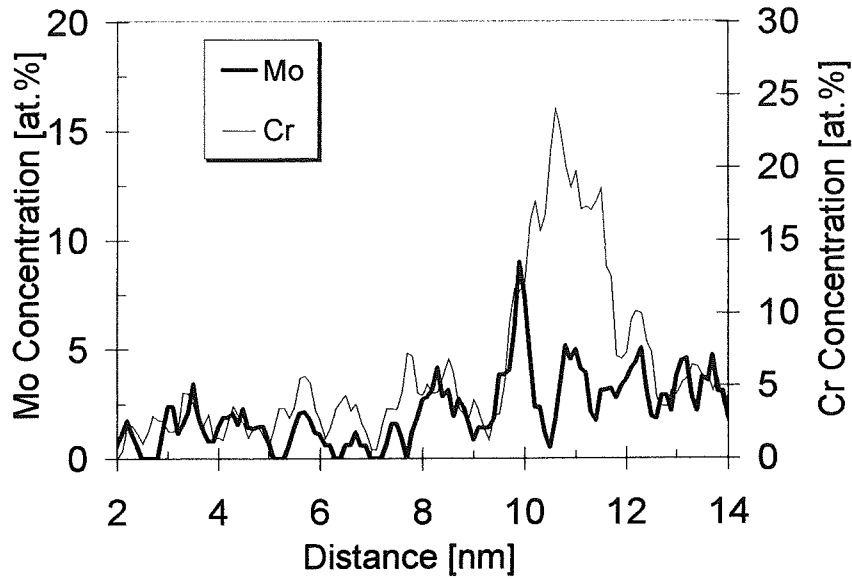


figure 59 : Profils de concentration du molybdène et du chrome travers un joint γ/γ' du superalliage NS8.

6.8 CONCLUSION

L'étude de l'alliage N18 a révélé la précipitation de nodules riches en chrome à l'intérieur des précipités ordonnés γ' . Le rejet de chrome en sursaturation dans le précipité γ' semble être à l'origine de ce phénomène. Ces nodules ont une stœchiométrie proche de $(\text{Ni-Co})_2\text{Cr}$ et sont présents dans une fraction volumique de 4,3% à l'intérieur du γ' . Des analyses en sonde tomographique suivant une direction $\langle 001 \rangle$ du précipité γ' ont montré que l'ordre se poursuivait jusqu'aux limites de ces nodules. De concentration en chrome élevée mais de faible concentration en molybdène, l'analogie entre ces nodules et la matrice γ est loin d'être parfaite. La sonde tomographique a révélé la présence de borures intergranulaires de stœchiométrie M_2B dans l'alliage N18. L'analyse d'un chapelet de ces borures précipitant le long d'un joint a révélé la présence d'un film plan de mouillage de 1 nanomètre d'épaisseur séparant certains borures. Ces bandes fines planaires sont des zones de mouillage entre les différents variants de ces borures.

Les joints du superalliage N18, γ/γ ou γ/γ' ou γ'/γ' sont riches en chrome, en molybdène et en bore. Cet enrichissement du joint est corrélé avec un appauvrissement en nickel, aluminium et titane. D'autres informations marquantes, difficiles à mettre en évidence sans l'utilisation de la sonde tomographique, ont été apportées :

- i) Le premier effet est la présence d'hétérogénéités de chrome dans le plan d'un joint, légèrement désorienté par rapport à une position de coïncidence. Les atomes de chrome se répartissent sous la forme de cellules parallélépipédiques. Cette observation suggère que la densité d'atomes de chrome est plus importante aux endroits où le désaccord entre les deux réseaux adjacents du joint de grains est maximal (analogie avec l'effet de Moiré). La ségrégation du chrome, ayant lieu préférentiellement sur ces sites, pourrait relaxer la structure du joint.
- ii) Le deuxième effet est la mise en évidence d'oscillations de concentration périodiques relevées perpendiculairement au plan de ce même joint. Ces oscillations peuvent être le résultat des relaxations de contraintes au voisinage du plan d'interface.

L'utilisation conjointe de la microscopie électronique en transmission et de la sonde atomique tomographique a permis de quantifier l'enrichissement des joints de grains du superalliage N18 en fonction de leur désorientation θ . L'analyse en EBSD de la distribution des désorientations dans le N18 révèle que 46% des joints sont assimilables à des joints de coïncidence. Pourtant tous les joints que nous avons analysés en sonde atomique sont des joints généraux. La ségrégation du bore, du molybdène et du chrome est mesurée par leur excès interfacial de Gibbs Γ . L'enrichissement en bore et en molybdène du joint est d'autant plus important que le joint est désorienté. Aucun effet de la structure du joint sur l'enrichissement en chrome n'a été mis en évidence. Le tracé de Γ_{Cr} en fonction de Γ_B montre qu'au-delà de $\Gamma_B^C = 5 \cdot 10^{18} \text{ ats} \cdot \text{m}^{-2}$, les joints sont exclusivement γ/γ' . L'ordre dans un précipité γ' est préservé jusqu'au plan de joint uniquement si le joint n'est pas trop riche en bore. Ce phénomène est corrélé avec l'observation d'une fine lamelle de matrice γ séparant les précipités γ' , uniquement au voisinage des joints les plus riches en bore. Ces joints sont des joints généraux de forte désorientation. La formation plus favorable de liaisons interatomiques Ni-B au détriment de liaisons Al-B semble être responsable de la création, moins coûteuse en énergie, de cette bande de matrice γ entre le joint et les précipités γ' .

Pour le superalliage N18, le tracé de Γ_{Mo} en fonction de Γ_B suggère un phénomène de co-ségrégation entre ces deux éléments. Toutefois, des résultats relatifs à l'analyse de joints dans un superalliage ne comportant pas de bore (NS8) ont mis en évidence une ségrégation de molybdène aux joints. Ces expériences montrent que la présence de bore n'est pas nécessaire

pour qu'une ségrégation de molybdène puisse exister. Même si une synergie entre ces deux éléments dans les joints du N18 n'est pas à rejeter, clairement, le molybdène ségrège aux joints de manière autonome.

Conclusion générale

Le principal objectif de cette thèse était l'étude de la ségrégation de solutés, notamment le bore, sur les défauts linéaires et plans. Présent dans les intermétalliques FeAl et le superalliage N18 pour renforcer les joints, le bore ségrège sur d'autres défauts et influence directement la microstructure de ces alliages.

La ségrégation hors équilibre du bore aux joints de Fe-40AlB est connue : elle résulte d'un processus de diffusion de complexes bore-lacune vers les joints. Nous montrons que cette ségrégation de bore a également lieu sur les dislocations $\langle 001 \rangle$, et les fautes, notamment les parois d'antiphase $\{011\}$ de l'alliage Fe-40Al.

Les analyses en MET ont révélé l'existence de fautes d'empilements $\{001\}$. Des études en haute résolution effectuées par *Kumar* montrent le retrait d'un plan d'aluminium $\{001\}$. Cette structure provoque la mise en vis-à-vis de deux plans de fer. Le bore pourrait remédier à cette situation énergétiquement défavorable en s'intercalant. L'analyse en sonde tomographique d'un défaut plan non orienté montre que la concentration en aluminium chute avec l'enrichissement en bore. A ce stade, une analyse en STEM nous permettrait de tracer un profil de concentration perpendiculairement à ces fautes d'empilement $\{001\}$. La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons semble être la technique d'analyse la mieux appropriée pour quantifier un élément léger comme le bore.

Le bore ségrège également sur des défauts contenus dans des plans $\{011\}$. Nos observations suggèrent que ces défauts sont des parois d'antiphase. Le bore diminue l'énergie des parois d'antiphase par un effet similaire à l'effet *Suzuki* sur les fautes d'empilement.

Enfin le bore se place sur les dislocations $\langle 001 \rangle$ pures coin de l'alliage Fe-40AlB. Nous avons visualisé, pour la première fois, une atmosphère de Cottrell : des atomes de bore se répartissent suivant la ligne d'une dislocation coin de vecteur de *Burgers* $a\langle 001 \rangle$. Toutefois la répartition des atomes de bore par rapport à la ligne de dislocation est différente de celle prévue par le modèle de *Cottrell – Bilby*. Elle se situe à la fois au-dessus et au-dessous de la ligne de dislocation. Cela suggère que le bore, en insertion dans le réseau FeAl, pourrait également se placer en substitution sur les sites de l'aluminium dans le champ de contrainte de la dislocation.

La ségrégation de bore sur ces défauts linéaires et plans semble à l'origine de la modification du comportement mécanique et de la microstructure des FeAl dopés. L'existence de ces

défauts ne semble se justifier que par la stabilisation de leur structure grâce à une ségrégation de bore. Il est intéressant de remarquer que l'une des hypothèses permettant d'interpréter l'augmentation de la contrainte de clivage est la ségrégation de bore aux parois d'antiphase. Le bore stabilise les superpartielles $1/2\langle 111 \rangle$ et les empêche de se recombinaison en dislocations $\langle 001 \rangle$, sites d'amorçage du clivage. Nous montrons cette ségrégation de bore sur les parois d'antiphase. Si la contrainte de clivage dépasse la contrainte à la rupture intergranulaire, ce mécanisme peut entraîner une rupture intergranulaire de l'alliage, et cela malgré une ségrégation de bore aux joints.

Le bore ségrège aux joints des superalliages à base de nickel N18. Cette ségrégation s'accompagne de celle du molybdène et du chrome. Ces enrichissements ont été caractérisés en termes d'excès interfacial de *Gibbs* (Γ_B , Γ_{Mo} et Γ_{Cr}). La chimie de chaque joint est corrélée à sa désorientation θ déterminée en MET. Un porte-objet simple tilt pour pointes a été conçu afin de répondre à cet objectif. Ce porte-objet permet de placer l'apex dans la position eucentrique du microscope : la rotation de la pointe s'effectue alors sans translation de l'image. Parallèlement, nous avons développé une méthodologie permettant de calculer la désorientation d'un joint sur une pointe.

Une analyse en EBSD a permis de faire une statistique des désorientations θ des joints du N18. La ségrégation de bore et de molybdène augmente avec la désorientation θ . Le chrome semble moins sensible à la structure du joint. Nos observations montrent qu'au-delà d'une valeur $\Gamma_B^C = 5 \text{ at\%}\cdot\text{nm}^{-2}$, les joints sont exclusivement γ/γ . Une fine lamelle de matrice γ sépare alors toujours les précipités γ' des joints les plus riches en bore. La formation de cette bande de matrice γ entre le joint et les précipités γ' semble moins coûteuse en énergie que de préserver l'ordre jusqu'au plan du joint. En effet la formation de liaisons interatomiques Ni-B est plus favorable que celle des liaisons Al-B. Ces joints, riches en bore et toujours bordés par une zone désordonnée, sont des joints généraux. Cet effet du bore tend vers une amélioration de la ductilité des matériaux dopés en améliorant la mobilité des dislocations à travers les joints. Les risques d'amorçage de fissures, par accumulation de dislocations sur les joints, sont ainsi réduits.

Nous nous sommes intéressés aux interactions entre le bore et le molybdène. Des résultats relatifs à l'analyse de joints dans un superalliage ne comportant pas de bore (NS8) ont mis en évidence la persistance d'une ségrégation de molybdène aux joints. Ces expériences montrent

que la présence de bore n'est pas nécessaire pour qu'une ségrégation de molybdène puisse exister. Même si une synergie entre ces deux éléments dans les joints du N18 n'est pas à rejeter, clairement, le molybdène ségrège aux joints de manière autonome.

Au-delà de ces études sur la ségrégation intergranulaire dans le N18, la microstructure de cet alliage a révélé des phénomènes étonnants : tout d'abord à l'intérieur des précipités γ' , nous avons trouvé des précipités sphériques riches en chrome. Cette précipitation semble être le fruit du rejet de chrome en sursaturation dans le précipité γ' . De stœchiométrie proche de $(\text{Ni-Co})_2\text{Cr}$, l'analogie entre ces nodules et la matrice γ est loin d'être parfaite. Des simulations numériques dans un ternaire NiCrAl sont en cours pour tenter de comprendre cette précipitation dans les précipités γ' . Nos analyses mettent en évidence un film plan qui sépare les borures intergranulaires M_2B . Ces bandes planaires, de 1 nanomètre d'épaisseur, sont des zones de mouillage entre les différents variants des borures.

Un des apports marquants de la sonde tomographique est la mise en évidence d'hétérogénéités de chrome dans le plan d'un joint. Ces hétérogénéités sont observées dans un joint légèrement désorienté par rapport à une position de coïncidence. Le chrome dessine des cellules parallélépipédiques dans le plan du joint. Cette distribution suggère que les atomes de chrome se placent sur un réseau de dislocations intergranulaires qui accommode l'écart à la position de coïncidence. Des oscillations périodiques sont par ailleurs enregistrées perpendiculairement au plan de ce joint. Elles proviendraient de la relaxation des contraintes au voisinage de l'interface. La vérification de ces hypothèses se heurte à la complexité de la structure atomique de ce joint (voisin d'un $\Sigma 27b$).

Pourtant cette étude montre les possibilités offertes par la sonde tomographique : isoler une interface interne et étudier la distribution des solutés dans le plan du joint. Il serait intéressant d'étudier la ségrégation à un joint de flexion symétrique ou de faible désorientation (paroi de dislocations). La structure périodique de ces joints permettrait peut être de mettre en évidence une répartition des solutés qui suit cette périodicité. Mais la préparation des pointes à partir de bicristaux orientés est un exercice difficile : un et un seul joint peut être amené à l'apex. Les premiers essais, sur des grains millimétriques, ont échoué : l'échantillon était découpé parallèlement au plan de l'interface pour augmenter les chances de réussite. La principale difficulté est de visualiser ce joint pour centraliser l'attaque électrochimique autour de celui-ci.

Cette thèse s'inscrit dans une volonté de coupler la microscopie électronique en transmission et la sonde tomographique. La mise en évidence des plans atomiques dans la direction d'analyse permettait déjà d'orienter le volume reconstruit en sonde tomographique. Toutefois un degré de liberté subsistait : la rotation perpendiculaire aux plans imagés. Grâce aux informations récoltées conjointement en microscopie ionique et en microscopie électronique, nous sommes désormais capables de définir des relations d'orientation entre différentes hétérogénéités chimiques à l'intérieur d'un volume de tomographie atomique.

Bibliographie

Publications :

- [ALB 97] ALBER U., Müllejans H., Rühle M., *Ultramicroscopy*, Vol 69, 1997, pp105-116
- [BAG 58] BAGARIATSKI Y.A., Tiapkin Y.D., *Dokl. Akad. nauk SSSR.*, 122, 1958, pp806-
- [BAR 82a] BARNETT D.M., Oliver W.C., Nix W.D., *Acta Met.*, Vol 30, 1982, pp673-678
- [BAR 82b] BARNETT D.M., Wong G., Nix W.D., *Acta Met.*, Vol 30, 1982, pp2035-2041
- [BAS 95] BAS P., *Appl. Surf. Sci.*, 87/88, 1995, pp298-304
- [BES 58] BESHERS D.N., *Acta Met.*, Vol 6, 1958, pp521-523
- [BIS 75] BISCONDI M., *J. de Phys.*, Coll C4, 1975, pp57-69
- [BLA 82] BLAVETTE D., Bostel A., Sarrau J.M., Gallot J., *Rev. Phys. Appl.*, vol 17, 1982, pp435-440
- [BLA 93] BLAVETTE D., Bostel A., Sarrau J.M., Deconihout B., Menand A., *Nature*, 363, 1993, pp432-434
- [BLA 96a] BLAVETTE D., Letellier L., Duval P., Guttman M., *Acta Mater.*, Vol 44, No 12, 1996, pp4995-5005
- [BLA 96b] BLAVETTE D., Letellier L., Duval P., Guttman M., *Mat. Science For.*, Vol 207-209, 1996, pp79-92
- [BLA 98] BLAVETTE D., Deconihout B., Chambrelan S., Bostel A., *Ultramicroscopy*, Vol 70, 1998, pp115-124
- [BOS 89] BOSTEL A., Blavette D., Menand A., Sarrau J.M., *Coll. Phys.*, C8, tome 50, 1989, pp501-506
- [BRA 66] BRANDON D.G., *Acta Metall.*, Vol 14, 1966, pp1479-1484
- [BRE 91] BRENNER S.S., Ming-Jian H., *Scripta Met. Mater.*, Vol 25, 1991, pp1271-1276
- [BUC 92] BUCHON A., Blavette D., *C. R. Acad. Sci. Paris*, t.315, 1992, pp279-284
- [CHA 92] CHANG L., Barnard S.J., Smith G.D.W., *Speich Symp. Proc.*, 1992, pp19-28
- [CHE 89] CHEN S.P., Voter A.F., Hay P.J., *Scripta Met.*, Vol 23, 1989, pp217-222
- [CHO 92] CHOUDHURY A., White C.L., Brooks C.R., *Acta Met.*, Vol 40, 1992, pp57-68
- [CHI 94] CHIBA A., Hanada S., Obana T., *Acta Met.*, Vol 42, No 5, 1994, pp1733-1738

- [CLA 78] CLARK W.A.T., Smith D.A., *Phil Mag. A*, Vol 38, No 4, 1978, pp367-385
- [COT 49] COTTRELL A.H., Bilby B.A., *Proc.Phys.Soc.*, A62, 1949,pp49-
- [CRI 86] CRIMP M.A., Vedula K., *mater. sci. eng.*, vol 78, 1986, pp193-
- [DAH 94] DAHMEN U., *MSA Bulletin*, Vol 24, No 1, 1994, pp341-350
- [DEC 87] DECHAMPS M., Baribier F., Marrouche A., *Acta Metall.*, Vol 35, 1987, pp101-107
- [DEC 92] DECONIHOUT B., Menand A., Bouet M., Sarrau J.M., *Surf. Sci.*, Vol 266, 1992, pp523-528
- [EAT 78] EATON H.C., Bayuzick R.J., *Surf. Sci.*, Vol 70, 1978, pp408-426
- [FON 79a] FONTAINE C., Rocher A., *J. microsc. spec. elec.*, vol 4, 1979, pp19-30
- [FON 79b] FONTAINE C., Rocher A., *J. microsc. spec. elec.*, vol 4, 1979, pp581-586
- [FOU 82] FOURDEUX A., Lesbats P., *Phil. Mag. A*, Vol 45, No 1, 1982, pp81-93
- [FOR 82] FORWOOD C.T., Clarebrough L.M., *Acta Met.*, Vol 30, 1982, pp1443-1451
- [FUH 96] FUHE W., Chongyu W., Jinglong Y., *J.Phys.Cond.Matter.*, Vol 8, 1996, pp5527-5534
- [FU 97] FU C.L., Painter G.S., *Acta Met.*, Vol 45, No 2, 1997, pp481-488
- [FRA 98] FRACZKIEWICZ A., Gay A.S., Biscondi M., *Mater. Sci. Eng.*, A258, 1998, pp108-113
- [FRA 99] FRACZKIEWICZ A., Gay A.S., Biscondi M., *J. Phys. IV*, Vol 9, 1999, pp75-80
- [GAL 71] GALLOT J., Smith D.A., *Rev. Phys. Appl.*, tome 6, 1971, pp11-18
- [GAY 96] GAY A.-S., Fraczkiwicz A., Biscondi M., *J. de phys. IV*, Coll C2, Vol 6, 1996, pp153-158
- [GOU 75] GOUX C., *J. de Phys.*, Coll C4, 1975, pp111-115
- [GRI 74] GRIMMER H., Bollmann W., Warrington D.H., *Acta Cryst.*, A30, 1974, pp197-207
- [GUE 93] GUEDOU J.Y., Lautridou J.C., Honnorat Y., *Jour. of Mat. Eng. & Perform.*, Vol 2, No 4, 1993, pp551-556
- [GUT 74] GUTTMANN-SENICOURT D., *Mem. Sci. Rev. Met.*, Vol 71, No 5, 1974, pp329-337
- [GUT 82] GUTTMANN M., Dumoulin Ph., Wayman M., *Met. Trans. A*, Vol 13A, 1982, pp1693-1711
- [HEI 55] HEIDENREICH R.D., *Acta Met.*, Vol 3, 1955, pp 79-86
- [HER 82] HERSCHITZ R., Seidman D.N., *Scripta Met.*, Vol 16, 1982, pp849-854

- [HER 85a] HERSCHITZ R., Seidman D.N., *Acta met.*, Vol 33, No 8, 1985, pp1547-1563
- [HER 85b] HERSCHITZ R., Seidman D.N., *Acta met.*, Vol 33, No 8, 1985, pp1565-1576
- [HOR 87] HORTON J.A., Miller M.K., *Acta Met.*, Vol 35, No 1, 1987, pp133-141
- [HOR 90] HORTON J.A., Liu C.T., *Scripta Met.*, Vol 24, 1990, pp1251-1256
- [HU 89] HU J.G., Kuo S.M., Seki A., Seidman D.N., *Scripta Met.*, Vol 23, 1989, pp2033-2038
- [ISH 73] ISHIDA Y., McLean M., *Phil. Mag.*, Vol 27, 1973, pp1125-1134
- [JAY 95] JAYARAM R., Miller M.K., *Scripta Met.*, Vol 33, No 1, 1995, pp19-26
- [JUN 82a] JUNQUA N., Desoyer J.C., Grihle J., *Acta Met.*, Vol 30, 1982, pp395-401
- [JUN 82b] JUNQUA N., Desoyer J.C., Grihle J., *Acta Met.*, Vol 30, 1982, pp403-409
- [KEL 94] KELLY T.F., Camus P.P., Larson D.J., Holzman L.M., *MSA Bulletin*, Vol 24, 1994, No 1, pp389-397
- [KRA 90] KRAKAUER B.W., Hu J.G., Kuo S.M., Mallick R.C., Seki A., Seidman D.N., *Rev. Sci. Instrum.*, Vol 61, No 11, 1990, pp4071-4079
- [KRA 92] KRAKAUER B.W., Seidman D.N., *Rev. Sci. Instrum.*, Vol 63, No 9, 1992, pp3390-3398
- [KRZ 89] KRZANOWSKI J.E., *Scripta Met.*, Vol 23, 1989, pp1219-1224
- [KUO 90] KUO S.-M., Seki A., Oh Y., Seidman D.N., *Phys. Rev. Letters*, Vol 65, No 2, 1990, pp199-202
- [KUN 91] KUNG H., Rasmussen D.R., Sass S.L., *Scripta Met. Mater.*, Vol 25, 1991, pp1277-1282
- [KUN 92] KUNG H., Rasmussen D.R., Sass S.L., *Acta Met. Mater*, Vol 40, No 1, 1992, pp81-97
- [LAN 67] LANGE F.F., *Acta Met.*, vol 15, 1967, pp311-318
- [LEE 92] LEE T.C., Robertson I.M., Birnbaum H.K., *Acta Met. Mater.*, Vol 40, No 10, 1992, pp2569-2579
- [LEJ 95] LEJCEK P., Hofmann S., *Crit. Rev. in Sol. and Mat. Sci.*, Vol 20, No1, 1995, pp1-85
- [LEJ 96] LEJCEK P., Hofmann S., *Mat. Sci.Forum*, Vol 207-209, 1996, pp745-748
- [LEJ 97a] LEJCEK P., Paidar V., Adamek J., Hofmann S., *Acta Mater.*, Vol 45, No 9, 1997, pp3915-3926
- [LEJ 97b] LEJCEK P., *Kovove Materialy*, Vol 35, No 5, 1997, pp293-312
- [LIU 93] LIU C.T., George E.P., *Scripta Met.*, Vol 28, 1993, pp857-
- [LOU 56] LOUAT N., *Proc. Phys. Soc. London*, B69, 1956, pp 459-467

- [LOU 81] LOUAT N., *Phil. Mag. A*, Vol 44, No 1, 1981, pp 223-228
- [LUO 98] LUO Y., Yang L., Ning C., *Science in China*, vol 41, 1998, pp140-145
- [MAR 99] MARRAUD A., *Spectra Analyse*, No 209, Août-Sept 1999, pp7-16
- [McK 57] McKENZIE J.K., Thomson M.J., *Biometrika*, Vol 44, 1957, pp205-210
- [McK 88] McKENZIE R.A.D., Sass S.L., *Scripta Met.*, Vol 22, 1988, pp1807-1812
- [MER 73] MERRICK H.F., *Met. Trans.*, Vol 4, 1973, pp885-887
- [MES 82] MESSMER R.P., Briant C.L., *Acta Met.*, Vol 30, 1982, pp457-467
- [MIL 86] MILLER M.K., Horton J.A., *Scripta Met.*, Vol 20, 1986, pp789-792
- [MIL 89] MILLS M.J., *Scripta Met.*, Vol 23, 1989, pp2061-2066
- [MIL 94] MILLER M.K., Jayaram R., L.S. Lin, A.D. Cetel, *appl.surf.sci.*, 76/77, 1994, pp172-176
- [MUL 68] MULLER E.W., Panitz J.A., McLane S.B., *Rev. Sci. Instr.*, Vol 39, 1968, pp83
- [MUL 99] MULLER D.A., Jills M.J., *Mat.Sci.&Eng.*, A260, 1999, pp12-28
- [MUN 91] MUNROE P.R., Baker I., *Acta Met.*, Vol 39, No 5, 1991, pp1011-1017
- [NAB 47] NABARRO F.R.N., *Proc. Phys. Soc.*, Vol 59, 1947, pp256-272
- [NAN 82] NANDEDKAR A.S., Johnson R.A., *Acta Met.*, Vol 30, 1982, pp2055-2059
- [NOR 88] NORDEN H., Andren H.O., *Surf. & Interf. Anal.*, Vol 12, 1988, pp179-184
- [OBL 74] OBLAK J.M., Doherty J.E., Giamei A.F., Kear B.H., *Met. Trans.*, vol 5, 1974, pp1252-1255
- [PAN 98a] PANG L., Chisholm M.F., Kumar K.S., *Phil. Mag.*, Vol 78, No 5, 1998, pp349-355
- [PAN 98b] PANG L., Kumar K.S., *Mat. Sci. & Eng. A258*, 1998, pp161-166
- [PAR 75] PARIS D., Lesbats P., Levy J., *Scr. Met.*, Vol 9, 1975, pp1373-1378
- [PEI 40] PEIERLS R., *Proc. Phys. Soc.*, Vol 52, 1940, pp34-37
- [PON 79] POND R.C., Smith D.A., Vitek V., *Acta Met.*, Vol 27, 1979, pp235-241
- [PUM 71] PUMPHREY P.H., Bowkett K.M., *Scr. Met.*, Vol 5, 1971, pp365-370
- [SCH 86] SCHULSON E.M., Weihs T.P., Baker I., Horton J.A., *Acta Met.*, Vol 34, No 7, 1986, pp1395-1399
- [SEA 80] SEAH M.P., *J.Vac.Sci.Technol.*, Vol 17, No 1, 1980, pp16-24
- [SEI 94a] SEIDMAN D.N., Krakauer B.W., Chan D.K., *MSA Bull.*, Vol 24, No 1, 1994, pp375-388
- [SEI 94b] SEIDMAN D.N., Krakauer B.W., Udler D., *J.Phys.Solids*, Vol 55, No 10, 1994, pp1035-1057

- [SON 91] SONG Z.Y., Hashimoto H., Chou T., Endoh H., *Phil. Mag. A*, Vol 64, No 2, 1991, pp333-339
- [SON 96] SONG Z.Y., Hida M., Sakakibara A., Takemoto Y., *Mat. Trans. JIM*, Vol 37, No 2, 1996, pp109-114
- [SUB 90] SUBA J., *Kovove Materialy*, Vol 28, 1990, pp102-118
- [SUZ 52] SUZUKI H., *Sci. Repts Tohoku Univ.*, A4, 1952, pp455
- [SUZ 62] SUZUKI H., *Jour. Phys. Soc. Jap.*, Vol 17, 1962, pp322-325
- [Th DEC] DECONIHOUT B., thèse, Université de Rouen, 1993
- [Th GAY] GAY A.-S., thèse, ENS Mines de Saint-Etienne, 1998
- [Th LET] LETELLIER L., thèse, Université de Rouen, 1994
- [Th KRA] KRAKAUER B.W., thèse, Northwestern University, 1993
- [UDL 92] UDLER D., Seidman D.N., *Phys. Stat. Sol.(b)*, Vol 172, 1992, pp267-286
- [UDL 94] UDLER D., Seidman D.N., *Acta Met.*, Vol 42, No 6, 1994, pp1959-1972
- [WAR 72] WARRINGTON D.H., Bollmann W., *Phil. Mag.*, Vol 25, 1972, pp1195-1199
- [WAR 75] WARRINGTON D.H., Boon M., *Acta Met.*, Vol 23, 1975, pp599-607
- [WAT 78] WATANABE T., Murakami T., Karashima S., *Scr. Met.*, Vol 12, 1978, pp361-365
- [WOL 85] WOLF D., *J. de Phys.*, Coll C4, tome 46, 1985, pp197-211
- [YOS 96] YOSHIMI K., Hanada S., Onuma T., Yoo M., *Phil. Mag A*, Vol 73, No 2, 1996, pp443-456
- [ZHO 97] ZHOU B., Gao M., Chou Y.T., *Scripta Met.*, Vol 37, 1997, pp 341-346

Ouvrages :

CHEMICAL THERMODYNAMICS OF MATERIALS

LUPIS C.H.P, Edition North-Holland, 1983.

CRYSTAL LATTICES, INTERFACES, MATRICES

BOLLMANN W., 1982.

LES JOINTS DE GRAINS DANS LES MATERIAUX

Ecole d'été Carry-Le-Rouet 1984.

- [CAB 84] CABANE J., *Ségrégation et précipitation intergranulaire dans les métaux*, pp161-197.

INTERFACES ET SURFACES EN METALLURGIE

Ecole d'été Gassin 1973.

[SAI 73] SAINFORT G., *Les dislocations intergranulaires*, pp33-59.

THE MICROSTRUCTURE OF SUPERALLOYS

DURAND-CHARRE M., Gordon and Breach science publishers, 1997.

GRAIN BOUNDARIES IN METALS

Mc LEAN D., Edition Clarendon, 1957.

INTERFACIAL SEGREGATION

A.S.M., Metals Park, Ohio.

[GUT 79] GUTTMANN M, Mclean D., *Grain boudary segregation in multicomponent systems*, pp261-348.

METALS AND MATERIALS, SCIENCE, PROCESS, APPLICATIONS

Smallman R.E., Bishop R.J., Editions Butterworth-Heinemann, 1995.

ATOM PROBE FIELD ION MICROSCOPY

Miller M.K., Cerezo A., Hetherington M.G., Smith G.D.W., Clarendon press Oxford, 1996.

GRAIN BOUNDARIES IN METALS AND SEMICONDUCTORS

Fionova L.K., Artemyev A.V., Les éditions de physique, 1993.

L'ORDRE ET LE DESORDRE DANS LES MATERIAUX

Ecole d'hiver Aussois, Les éditions de physique, 1984.

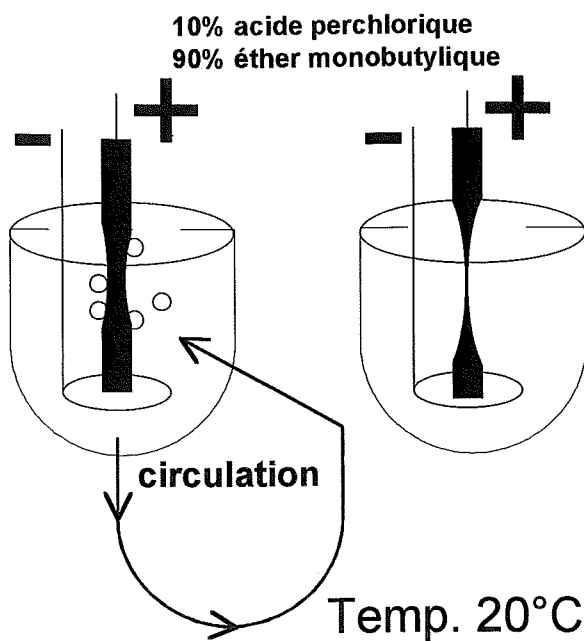
[LAS 84] LASSERRE A., *La méthode de Bragg et Williams appliquée à la structure Ni₂Cr*. pp109-117.

[VAN 84] VANDERSCHAEVE, *Mécanismes de déformation des alliages ordonnés à longue distance.*, pp135-166.

ANNEXE A : Préparation des échantillons pour microscopie électronique en transmission et sonde atomique tomographique

Fabrication d'échantillon classique pour sonde atomique

Les échantillons pour analyse en sonde atomique sont préparés sous forme de pointes par polissage électrolytique en utilisant la méthode de l'anode soluble.



Sous la forme d'un bâtonnet, le matériau est plongé dans un bain électrolytique : 10% d'acide perchlorique-90% éther monobutylique pour les superalliages à base de nickel et les intermétalliques FeAl.

En appliquant une tension continue de 40V à température ambiante, on forme un col sur le bâtonnet par un mouvement de va-et-vient (une attaque préférentielle a lieu à l'interface électrolyte-air). La circulation maintenue de l'électrolyte permet de réguler l'attaque et d'éviter l'oxydation en surface.

La tension est progressivement baissée jusqu'à la rupture du barreau au niveau du col.

Fabrication d'échantillon pour analyse de joints de grains en sonde atomique

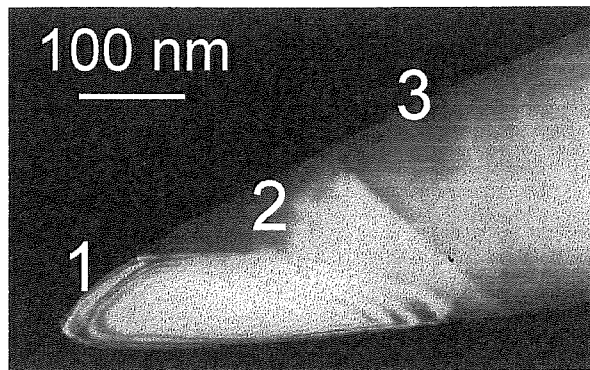
La profondeur analysable en sonde atomique est de l'ordre d'une centaine de nanomètre. La taille des grains des superalliages à base de nickel utilisés dans cette étude est de l'ordre de 10 μ m. Une analyse 'au hasard' en profondeur pour rencontrer un joint de grains conduirait le manipulateur à de très nombreux échecs. Après fabrication de la pointe, des opérations de backpolishing sur la pointe sont nécessaires pour obtenir l'échantillon voulu.

La pointe est analysée en microscopie électronique pour visualiser sa forme, sa transparence et la première interface repérable.

Elle est ensuite plongée dans le même bain électrolytique. Pour placer l'interface visée à moins de 100 nanomètre de l'apex, il est nécessaire de retirer de la matière en appliquant de brèves

impulsions de tension. Celles-ci sont de l'ordre de 30V pour une durée variable de 10ms à 1ms suivant la profondeur à atteindre. L'échantillon lui-même fixe les paramètres d'attaque par sa forme (angle de cône et rayon de courbure). Il est très difficile de trouver des paramètres reproductibles d'une pointe à une autre : bien souvent une attaque trop forte efface le premier joint de grains. Un contrôle en microscopie électronique de la pointe informe le manipulateur sur la distance séparant l'apex de l'interface.

Un va-et-vient entre microscope et backpolishing permet d'obtenir un joint de grains à moins de 100nm de l'apex de la pointe. La figure ci-dessous montre un échantillon présentant deux joints de grains à son apex.

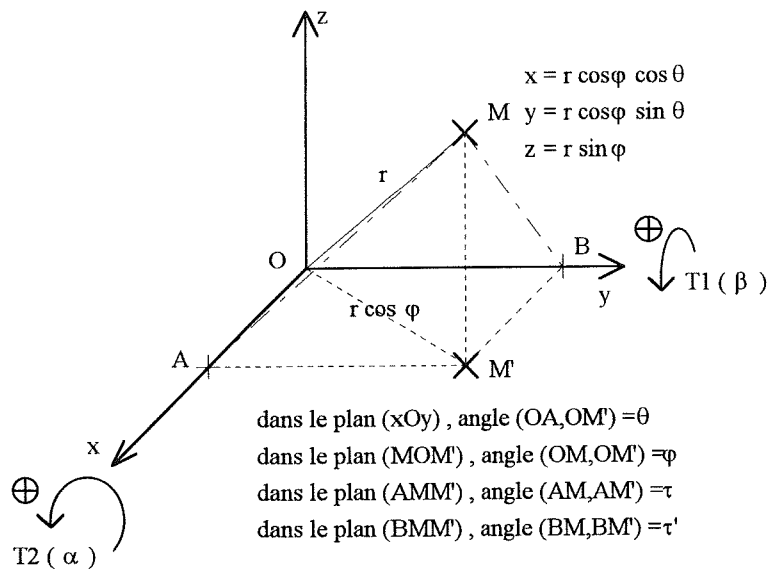


Lame mince pour microscopie électronique en transmission

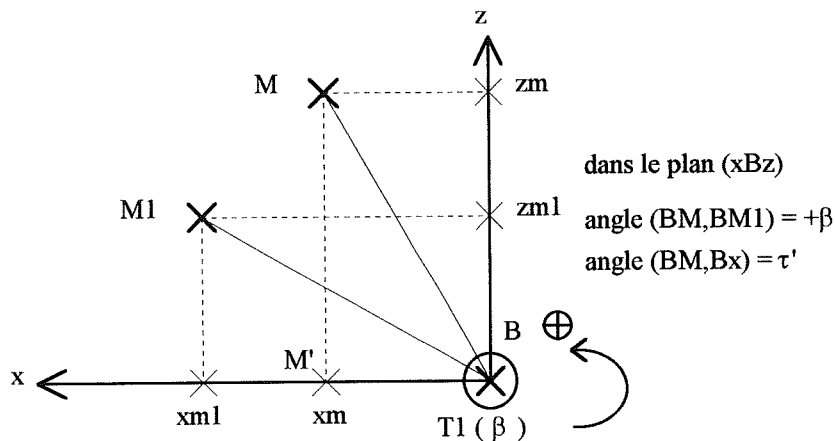
Les lames minces de superalliages à base de nickel pour observation en microscopie électronique sont préparées avec le même électrolyte : 10% d'acide perchlorique- 90% éther monobutylique à température ambiante sous une tension de 15-25V.

ANNEXE B : Cosinus directeurs d'une direction cristallographique A_i définie par les angles α_i et β_i dans le repère G

Trièdre Oxyz direct



Rotation de $T_1(\beta)$: $T_1(M) = M_1$ tel que l'angle $(BM, BM_1) = +\beta$



$$\sin(\tau' - \beta) = \frac{zm1}{BM1} \quad \cos(\tau' - \beta) = \frac{xm1}{BM1} \quad \sin(\tau') = \frac{zm}{BM1} \quad \cos(\tau') = \frac{xm}{BM1}$$

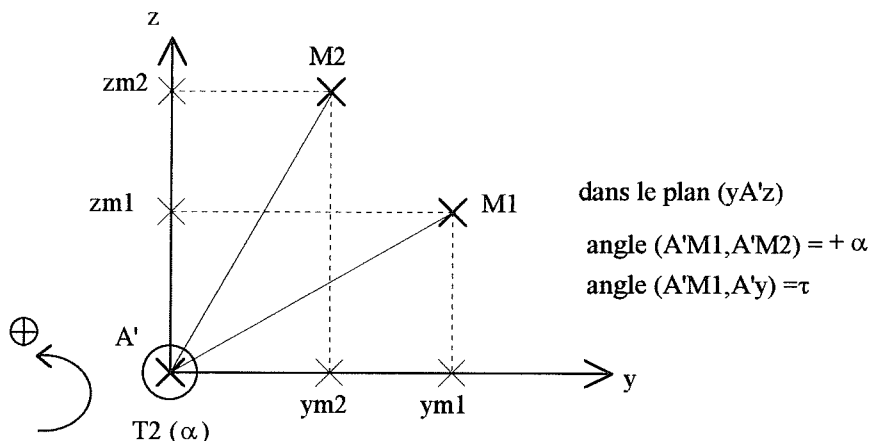
$$xm1 = BM1 * (\cos \tau' * \cos \beta + \sin \tau' * \sin \beta) = xm * \cos \beta + zm * \sin \beta,$$

$$zm1 = BM1 * (\sin \tau' * \cos \beta - \cos \tau' * \sin \beta) = zm * \cos \beta - xm * \sin \beta,$$

matrice de rotation de $T_1(\beta)$

$$M1 \begin{cases} xm1 = xm * \cos \beta + 0 * ym + zm * \sin \beta \\ ym1 = 0 * xm + ym + 0 * zm \\ zm1 = -xm * \sin \beta + 0 * ym + xm * \cos \beta \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{vmatrix}$$

Rotation de T2 (α) : T2(M₁)= M₂ tel que l'angle (A'M₁,A'M₂) = + α



$$\sin(\tau + \alpha) = \frac{zm2}{A'M2} \quad \cos(\tau + \alpha) = \frac{ym2}{A'M2} \quad \sin(\tau) = \frac{zm1}{A'M1} \quad \cos(\tau) = \frac{ym1}{A'M1}$$

$$zm2 = A'M1 * (\sin \tau * \cos \alpha + \cos \tau * \sin \alpha) = zm1 * \cos \alpha + ym1 * \sin \alpha$$

$$ym2 = A'M1 * (\cos \tau * \cos \alpha - \sin \tau * \sin \alpha) = ym1 * \cos \alpha - zm1 * \sin \alpha$$

matrice de rotation de T2 (α)

$$M2 \begin{cases} xm2 = xm1 + 0 * ym1 + 0 * zm1 \\ ym2 = 0 * xm1 + ym1 * \cos \alpha - zm1 * \sin \alpha \\ zm2 = 0 * xm1 + ym1 * \sin \alpha + zm1 * \cos \alpha \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{vmatrix}$$

Rotation R_y (T1, β_i) et R_x (T2, α_i)

$$\begin{vmatrix} \cos \beta_i & 0 & \sin \beta_i \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta_i & 0 & \cos \beta_i \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha_i & -\sin \alpha_i \\ 0 & \sin \alpha_i & \cos \alpha_i \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \cos \beta_i & 0 & \sin \beta_i \\ \sin \alpha_i * \sin \beta_i & \cos \alpha_i & -\sin \alpha_i * \cos \beta_i \\ -\sin \beta_i * \cos \alpha_i & \sin \alpha_i & \cos \alpha_i * \cos \beta_i \end{vmatrix}$$

On amène le faisceau d'électrons (Z) sur la direction A_i que l'on veut analyser : l'axe Z, de

cosinus directeurs (0, 0, 1) dans le repère goniométrique, subit donc la rotation $R_y (T1, \beta_i)$ puis la rotation (T2, α_i). Finalement les cosinus directeurs, dans le repère goniométrique, de la direction A_i sont :

$$\begin{vmatrix} \cos \beta_i & 0 & \sin \beta_i \\ \sin \alpha_i \times \sin \beta_i & \cos \alpha_i & -\sin \alpha_i \times \cos \beta_i \\ -\sin \beta_i \times \cos \alpha_i & \sin \alpha_i & \cos \alpha_i \times \cos \beta_i \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sin \beta_i \\ -\sin \alpha_i \times \cos \beta_i \\ \cos \alpha_i \times \cos \beta_i \end{vmatrix}$$

