

Université Lille 1 - Sciences et Technologies

Laboratoire Unité Matériaux Et Transformations

École doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

**THESE**

en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université

Spécialité : Physique et Science des Matériaux

---

**Etude cinétique et microstructurale de la  
transformation ordre-désordre dans les alliages  
Ni<sub>2</sub>Cr à faible teneur en fer**

---

*par*

**Baptiste STEPHAN**

Soutenue le 15 février 2018 devant la commission d'examen composée de :

Cristelle PAREIGE	Université de Rouen - GPM	Rapporteur
Muriel VERON	INP Grenoble	Rapporteur
Bernard VIGUIER	CIRIMAT - ENSIACET	Examineur
Alexandre LEGRIS	Université Lille 1 - UMET	Examineur et président
Frédéric DELABROUILLE	EDF Lab les Renardières	Co-encadrant
Damien JACOB	Université Lille 1 - UMET	Directeur de Thèse



# Remerciements

Ces 3 années de thèse m'ont tant apportées sur le plan professionnel et personnel. C'est bien évidemment un formidable travail d'équipe. Tout d'abord je tenais à remercier mes rapporteurs et mes examinateurs qui ont évalué ce travail, avec pertinence et une ouverture vers des perspectives nouvelles. Qu'ils soient assurés de mes sincères remerciements. Le manuscrit qui en résulte leur apportera je l'espère entière satisfaction.

Dans cette thèse, j'ai effectué la majorité de mon temps sur le site d'EDF les Renardières au sein duquel j'ai pu compter sur l'aide précieuse de nombreuses personnes. Premièrement, je remercie l'ensemble des collègues du laboratoire microscopie, particulièrement Julien, Dominique et Laurent, maitres *jedi* des microscopes qui m'ont apporté, surtout à mes débuts, une expertise complète sur les microscopes électroniques en transmission. Merci aussi à Michel et Nico, à travers tous les moments que j'ai pu passer en leur compagnie ; vous participiez tous à la vie du labo, toujours avec le sourire, donc de la plus belle des manières.

La vie du labo, c'est aussi grâce aux stagiaires et doctorants, grâce à qui j'ai tant appris. Merci à Benji, Marylou, Abel, Baptiste, Camille (et j'en oublie), compagnons d'infortune avec qui j'ai partagé de supers moments au quotidien. Soyez tous assurés de ma amitié sincère, et bon courage à ceux qui sont encore (ou seront bientôt) dans la rédaction !

Je voulais également remercier Sébastien Saillet et Emeric Brantus, grâce à qui j'ai découvert la technique du pouvoir ThermoElectrique. Merci également aux collègues du laboratoire expertise avec qui j'ai interagi tout au long de ce travail, par exemple sur les techniques d'analyses chimiques. Merci aussi à l'équipe du labo méca, notamment Willy, qui a du me voir passer pas mal de temps à « faire mes petits trous » avec le duromètre. Une pensée pour les gars de l'atelier, que je remercie chaleureusement, notamment Christian, et son esprit *zoom zoom*, pour la gestion de tous les vieillissements thermiques. Il va sans dire que sans lui, je n'aurais eu aucun échantillon à me mettre sous la dent.

Je salue également les copains du badminton, Maxence, Marc, Laurent, Baptiste et tout le monde pour tous ces midis sportifs et super. J'ai repris goût au badminton grâce à vous et à cette ambiance, merci pour ça.

Merci aussi aux collègues lillois du laboratoire UMET, je pense à Maya, et son aide précieuse sur les microscopes en transmission. J'ai aussi une pensée pour *le chef* Yvan qui ira loin ! Au fait, tu as gardé le portrait de toi dessiné lors de cette soirée à Lyon ? Si tu as une photo je suis preneur !

Je salue chaleureusement mon directeur de thèse Damien, la *Rolls* des microscopistes et son cœur gros comme ça (je repense à ton gros chat d'une affection débordante je ne sais pas pourquoi !). Simplement : merci pour tout.

Je salue aussi Frédéric, homme aux multiples casquettes, d'une richesse incroyable, qui a encadré ma thèse à EDF. Là encore merci pour tout, j'espère que tu finiras ton film, le *teaser* était sympa !

Aujourd'hui je marche dans les traces de mon père. Ainsi je remercie ma famille, ma chérie et mes amis qui m'ont toujours soutenu. Cette thèse leur est dédiée.

# Table des matières

---

<b>GLOSSAIRE.....</b>	<b>9</b>
<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>11</b>
<b>2. MISE EN ORDRE DANS LES ALLIAGES METALLIQUES : ELEMENTS THEORIQUES ET METHODES D'ANALYSE USUELLES.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. PHENOMENE DE MISE EN ORDRE.....</b>	<b>15</b>
2.1.1. DEFINITION ATOMIQUE DE LA MISE EN ORDRE .....	15
2.1.2. PARAMETRE D'ORDRE .....	16
2.1.3. TEMPERATURE CRITIQUE.....	17
<b>2.2. TECHNIQUES DE DETECTION DE LA MISE EN ORDRE.....</b>	<b>18</b>
2.2.1. DURETE.....	19
2.2.2. RESISTIVITE.....	19
2.2.3. MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE (PTE).....	21
2.2.4. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	24
2.2.5. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) .....	24
2.2.6. DIFFRACTION DES NEUTRONS.....	26
2.2.7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET) .....	26
2.2.7.1. Diffraction en aire sélectionnée .....	26
2.2.7.2. Imagerie des domaines ordonnés .....	27
<b>2.3. REFERENCES.....</b>	<b>30</b>
<b>3. MISE EN ORDRE DANS LES ALLIAGES NI-CR.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1. L'ALLIAGE BINAIRE NI-CR.....</b>	<b>33</b>
3.1.1. PHASE DESORDONNEE AUSTENITIQUE.....	34
3.1.2. PHASE ORDONNEE Ni <sub>2</sub> Cr .....	35
3.1.3. OBSERVATION DIRECTE DE LA PHASE Ni <sub>2</sub> Cr PAR MET .....	39
3.1.4. L'ALLIAGE INCONEL 690 .....	42
<b>3.2. CINETIQUE DE MISE EN ORDRE DANS LES ALLIAGES NI-CR.....</b>	<b>43</b>
3.2.1. DIAGRAMME TEMPS TEMPERATURE TRANSFORMATION (TTT).....	44
3.2.2. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU MATERIAU .....	46
3.2.2.1. Effet de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre.....	47
3.2.2.2. Influence des autres éléments d'alliage .....	50
3.2.2.3. Effet de l'apparition d'une phase concurrente à la mise en ordre .....	50
3.2.3. INFLUENCE DE LA FABRICATION DU MATERIAU .....	52
3.2.4. INFLUENCE DE LA TECHNIQUE DE DETECTION DE LA MISE EN ORDRE .....	53
<b>3.3. EFFETS DE LA MISE EN ORDRE.....</b>	<b>55</b>
3.3.1. EFFETS SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DU MATERIAU.....	56
3.3.2. MISE EN ORDRE COUPLEE A LA CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT .....	57

<b>3.4. POSITIONNEMENT ET OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE .....</b>	<b>58</b>
3.4.1. EFFET DU MATERIAU .....	58
3.4.2. EFFET DE LA TECHNIQUE DE DETECTION.....	59
<b>3.5. REFERENCES.....</b>	<b>60</b>
<b>4. METHODES EXPERIMENTALES DU TRAVAIL DE THESE.....</b>	<b>65</b>
<b>4.1. VIEILLISSEMENT THERMIQUE .....</b>	<b>65</b>
4.1.1. VIEILLISSEMENTS SUR LES ALLIAGES REFROIDIS A L’AIR .....	65
4.1.2. VIEILLISSEMENTS SUR LES ALLIAGES TREMPES .....	67
<b>4.2. MESURE DE DURETE.....</b>	<b>67</b>
<b>4.3. MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE .....</b>	<b>68</b>
<b>4.4. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....</b>	<b>68</b>
4.4.1. PRINCIPE GENERAL .....	68
4.4.2. MATERIEL ET PREPARATION D’ECHANTILLONS .....	70
4.4.3. LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE .....	71
4.4.4. PRINCIPE DE L’ACQUISITION : DIFFRACTION ET IMAGE .....	74
4.4.5. DIFFRACTION ET PRECESSION ELECTRONIQUE .....	74
4.4.6. CARTOGRAPHIE DE DIFFRACTION.....	78
4.4.6.1. Acquisition .....	78
4.4.6.2. Traitement des données.....	78
4.4.7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION A BALAYAGE (STEM).....	79
4.4.8. PERTE D’ENERGIE .....	81
4.4.8.1. Principe de la perte d’énergie EELS et du spectromètre GIF (Gatan Imaging Filter) .....	81
4.4.8.2. Diffraction filtrée.....	82
4.4.8.3. Cartographie par STEM-EELS .....	83
4.4.9. MESURE D’EPAISSEUR .....	84
<b>4.5. REFERENCES.....</b>	<b>85</b>
<b>5. RESULTATS SUR LA CINETIQUE DE MISE EN ORDRE.....</b>	<b>89</b>
<b>5.1. CARACTERISATION DES MATERIAUX A L’ETAT DE RECEPTION.....</b>	<b>89</b>
5.1.1. TRAITEMENT THERMIQUE D’ELABORATION.....	89
5.1.2. ANALYSES CHIMIQUES .....	90
5.1.3. OBSERVATIONS A LA LOUPE BINOCULAIRE .....	92
5.1.3.1. Alliages refroidis à l’air .....	92
5.1.3.2. Alliages trempés .....	93
5.1.4. OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES .....	93
5.1.4.1. Alliages refroidis à l’air .....	93
5.1.4.2. Alliages trempés .....	95
5.1.5. MESURE DE DURETE ET DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE .....	97
5.1.5.1. Alliages refroidis à l’air .....	97
5.1.5.2. Alliages trempés .....	99
5.1.6. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	100
5.1.7. OBSERVATIONS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	102

<b>5.2. CONSTRUCTION DU DIAGRAMME TEMPS TEMPERATURE TRANSFORMATION DE LA MISE EN ORDRE.....</b>	<b>105</b>
5.2.1. EVOLUTION DE LA DURETE EN FONCTION DU VIEILLISSEMENT SUR LES ALLIAGES REFROIDIS A L'AIR.....	105
5.2.2. APPORT DE LA MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE .....	111
5.2.2.1. Evolution du PTE sur des alliages refroidis à l'air .....	111
5.2.2.2. Comportement anormal aux temps courts et à basse température.....	113
5.2.2.3. Détermination des temps d'incubation de la mise en ordre .....	115
5.2.3. EVOLUTION DE LA DURETE SUR LES ALLIAGES TREMPES .....	116
5.2.4. LIEN A UN MODELE PHENOMENOLOGIQUE ET EFFET DE LA TENEUR EN FER SUR LA CINETIQUE DE MISE EN ORDRE .....	120
<b>5.3. EFFET DE LA MISE EN ORDRE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES ALLIAGES.....</b>	<b>122</b>
<b>5.4. REFERENCES.....</b>	<b>124</b>
<b>6. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE CARACTERISATION PAR MET DE L'ETAT D'ORDRE SUR DES ECHANTILLONS MODELES .....</b>	<b>127</b>
<b>6.1. MOTIVATION.....</b>	<b>127</b>
<b>6.2. ETUDE SEMI QUANTITATIVE EN AIRE SELECTIONNEE.....</b>	<b>128</b>
<b>6.3. CARACTERISATION DE L'ETAT D'ORDRE PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS .....</b>	<b>130</b>
<b>6.4. ETUDE MICROSTRUCTURALE DE LA MISE EN ORDRE PAR IMAGERIE .....</b>	<b>136</b>
6.4.1. ECHANTILLON UTILISE ET METHODOLOGIE GENERALE.....	136
6.4.2. ETUDE MICROSTRUCTURALE PAR IMAGERIE EN CHAMP SOMBRE CONVENTIONNEL .....	138
6.4.2.1. Principe de la méthode .....	138
6.4.2.2. Traitement des données et proportion surfacique de phase ordonnée .....	140
6.4.3. ETUDE MICROSTRUCTURALE PAR CARTOGRAPHIE DE DIFFRACTIONS .....	143
6.4.3.1. Acquisition et traitement de données standard .....	143
6.4.3.2. Résultats de traitement par analyse multivariée.....	147
6.4.3.3. Proportion surfacique des domaines ordonnés par cartographie de diffractions.....	149
6.4.3.4. Comparaison avec les résultats obtenus avec les champs sombres conventionnels.....	150
6.4.4. MESURE DE LA PROPORTION DE PHASE ORDONNEE PAR CARTOGRAPHIE STEM EELS.....	152
6.4.5. IMAGERIE DE DOMAINES ORDONNES, DISCUSSION ET CONCLUSION .....	157
<b>6.5. ETUDE MICROSTRUCTURALE A L'ECHELLE D'UN DOMAINE ORDONNE PAR MICRODIFFRACTION.....</b>	<b>158</b>
6.5.1. ETUDE PAR MICRODIFFRACTION QUANTITATIVE SUR UN DOMAINE ORDONNE .....	158
6.5.1.1. Acquisition d'une microdiffraction sur un domaine ordonné .....	159
6.5.1.2. Simulations de diffractions électroniques .....	162
6.5.1.2.1. La théorie dynamique.....	164
6.5.1.2.2. Rapport d'intensité entre une tache de surstructure et une fondamentale dans la phase ordonnée.....	165
6.5.1.2.3. Influence du paramètre d'ordre et de la teneur en fer.....	167
6.5.1.3. Accord simulation-expérience.....	168
6.5.2. POSITION DU FER DANS LE DOMAINE ORDONNE, OBSERVATION EN HAUTE RESOLUTION .....	172
<b>6.6. REFERENCES.....</b>	<b>175</b>
<b>7. DISCUSSION GENERALE .....</b>	<b>179</b>

<b>7.1. SENSIBILITE DES TECHNIQUES DE DETECTION DE LA MISE EN ORDRE.....</b>	<b>179</b>
<b>7.2. ETUDE DE LA CINETIQUE DE MISE EN ORDRE.....</b>	<b>185</b>
<b>7.3. EXTRAPOLATION DE LA CINETIQUE DE MISE EN ORDRE AU CAS INDUSTRIEL.....</b>	<b>188</b>
7.3.1. CONSTRUCTION DU MODELE .....	188
7.3.2. DETERMINATION D'UN FACTEUR DE MARGE ENTRE LE MODELE ET LE CAS INDUSTRIEL.....	193
<b>7.4. EFFET DE LA MISE EN ORDRE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSANTS .....</b>	<b>194</b>
<b>7.5. CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DE LA MISE EN ORDRE.....</b>	<b>195</b>
<b>7.6. ROLE DU FER DANS LA MICROSTRUCTURE ORDONNEE .....</b>	<b>197</b>
<b>7.7. REFERENCES.....</b>	<b>200</b>

<b>8. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES DE L'ETUDE.....</b>	<b>204</b>
---	------------

<b>ANNEXE 1 : PRINCIPE DU TRAITEMENT DE CARTOGRAPHIES DE DIFFRACTION ET DE CARTOGRAPHIES STEM EELS PAR ANALYSE MULTIVARIEE.....</b>	<b>208</b>
---	------------

DECOMPOSITION EN COMPOSANTES PRINCIPALES (PCA).....	208
SEPARATION AVEUGLE DE SOURCES (BLIND SOURCE SEPARATION).....	211
FACTORISATION PAR MATRICES NON NEGATIVES (NMF) .....	212
SPECIFICITES DE TRAITEMENT DES CARTOGRAPHIES STEM EELS .....	213
REFERENCES.....	214

<b>ANNEXE 2 : AFFINEMENTS RIETVELD SUR LE SPECTRE DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE L'ECHANTILLON A 3 % DE FER VIEILLI 4 000 HEURES A 500 °C .....</b>	<b>215</b>
--	------------

PRINCIPE GENERAL DE L'AFFINEMENT.....	215
PREMIER MODELE : MODELE BIPHASE NON RELAXE.....	216
SECOND MODELE : MODELE MONOPHASE .....	217
REFERENCES.....	219

---

# Glossaire

BF : Bright Field (champ clair)

BSS : Blind Source Separation (séparation aveugle des sources)

CBED : Convergent Beam Electron Diffraction (diffraction électronique en faisceau convergent)

CCD : Charge Couple Devise (dispositif à transfert de charge)

DF : Dark Field (champ sombre)

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)

DW : Debye Waller

EDXS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (analyse dispersive en énergie)

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopie (spectroscopie par perte d'énergie)

EFSTEM : Energy Filtered Scanning Electron Transmission Electron Microscope

FEG : Field Emission Gun (canon à effet de champ)

GIF : Gatan Imaging Filter

GV : Générateur de Vapeur

HAADF : High Angle Annular Dark Field (champ sombre annulaire à grand angle)

HR : Haute Résolution

HV : Hardness Vickers (dureté Vickers)

ICA : Independant Component Analysis (analyse en composantes indépendantes)

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MEO : Mise en Ordre

MET : Microscope Electronique en Transmission

NMF : Non negative Matrix Factorization

PCA : Principal Component Analysis

PIPS : Precision Ion Polishing System

PTE : Pouvoir ThermoElectrique

RCC-M : Règles de Conception Construction pour les matériels Mécaniques

REP : Réacteur à Eau sous Pression

SAD : Selected Area Diffraction (diffraction en aire sélectionnée)

STEM : Scanning Transmission Electron Microscope (microscope électronique en transmission à balayage)

TTT : Temps Température Transformation

# 1. Introduction

Le phénomène de mise en ordre chimique est naturellement présent dans de nombreux systèmes cristallins. La périodicité cristalline ne porte alors plus uniquement sur la position des atomes dans la maille élémentaire mais également sur leur nature chimique. A basse température, la structure ordonnée (ou « surstructure ») est thermodynamiquement plus stable que la structure désordonnée dont elle est issue. Elle ne peut cependant apparaître que si la diffusion des atomes est permise. Dans les conditions d'usage en métallurgie physique, c'est au cours d'un maintien prolongé à température relativement élevée, appelé « vieillissement », que la structure ordonnée peut se former. Cet ordre chimique, appelé « ordre à longue distance » a été mis en évidence pour la première fois dans un alliage Au-Cu en 1916.

La mise en ordre chimique a des conséquences majeures sur les propriétés mécaniques des alliages métalliques, dont la plus importante est le durcissement structural. Dans le domaine de l'aéronautique par exemple, la mise en ordre est à l'origine du durcissement des superalliages à base de nickel via la formation de précipités ordonnés  $\gamma'$  de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Ces précipités nanométriques gênent la propagation des dislocations et ont un fort effet durcissant.

Les alliages à base de nickel sont utilisés pour l'élaboration de nombreux composants de centrale nucléaire. Dans ce domaine, un des alliages le plus utilisé est l'Inconel 690, qui contient environ 60 % de nickel, 30 % de chrome et 10 % de fer. Son utilisation repose sur ses bonnes propriétés mécaniques, sa très bonne résistance à la corrosion et à la corrosion sous contrainte. Dans les réacteurs nucléaires, les composants en Inconel 690 sont soumis à un maintien en température prolongé, parfois équivalent à la durée de vie de la centrale. De par sa composition, proche de la stœchiométrie  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ , cet alliage pourrait présenter une tendance à la mise en ordre par la formation de la phase ordonnée  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ . Dans ce cadre, certaines études précédemment menées sur des alliages de nickel et de chrome ont montré que la cinétique de mise en ordre est d'autant plus longue que la teneur en fer est élevée.

L'objet de ce travail de thèse est double. Le premier objectif est de savoir si la mise en ordre pourrait constituer une préoccupation pour les composants en alliage 690 utilisés dans les centrales. Il s'agit de savoir en combien de temps la mise en ordre pourrait apparaître dans les conditions de vieillissement représentatives de l'exploitation d'une centrale nucléaire. Pour répondre à cet objectif, il est nécessaire de déterminer la cinétique de la mise en ordre de manière précise, en réalisant des essais de vieillissement thermique accélérés. Dans ce but, la cinétique de mise en ordre sera caractérisée à haute température

sur des alliages modèles à faible teneur en fer, élaborés afin d'accélérer le phénomène. L'effet de la teneur en fer sur le temps d'incubation de la mise en ordre sera étudié pour différentes températures de vieillissement.

Le second objectif est de contribuer au développement de méthodes de caractérisation microstructurale de la phase ordonnée afin d'en améliorer la compréhension, la détection et la modélisation. La taille nanométrique des domaines dans lesquels la phase ordonnée précipite, ainsi que leur faible différence de composition chimique avec la phase désordonnée, les rendent difficilement observables. Des caractérisations microstructurales avancées et résolues spatialement sont donc nécessaires. Dans ce travail, nous utiliserons essentiellement la microscopie électronique en transmission. Cette technique permet d'apporter une information morphologique, chimique et cristallographique sur la phase ordonnée de l'échelle nanométrique (domaines ordonnés), à l'échelle atomique. Les apports récents en imagerie (cartographie de diffraction), en analyse chimique (cartographie de perte d'énergie des électrons à l'échelle atomique) et en diffraction (précession électronique) seront utilisés afin de mener à bien cette caractérisation.

Dans ce manuscrit, la présentation du travail de thèse est divisée en trois grandes parties. Dans une première partie (chapitres deux et trois), nous donnerons quelques éléments théoriques sur la mise en ordre et sa détection, dans le cas général, puis dans le cas des alliages Ni-Cr à faible teneur en fer utilisés ici, afin d'effectuer un état de l'art de la transformation ordre-désordre dans ce système. La deuxième partie (chapitre quatre) vise à décrire l'ensemble des techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail pour suivre la cinétique de mise en ordre et en effectuer sa caractérisation microstructurale. Les résultats sont ensuite présentés et discutés dans une troisième partie : le chapitre cinq traite de l'étude du vieillissement des alliages modèles étudiés, le chapitre six porte sur la caractérisation microstructurale d'alliages extraits de l'étude précédente. Le chapitre sept porte enfin sur la discussion des résultats et leur mise en perspective dans un cadre industriel.



## **Chapitre 2 : Mise en ordre dans les alliages métalliques : éléments théoriques et méthodes d'analyse usuelles**

### **Table des matières**

---

<b>2.1. Phénomène de mise en ordre .....</b>	<b>15</b>
2.1.1. Définition atomique de la mise en ordre .....	15
2.1.2. Paramètre d'ordre .....	16
2.1.3. Température critique.....	17
<b>2.2. Techniques de détection de la mise en ordre.....</b>	<b>18</b>
2.2.1. Dureté.....	19
2.2.2. Résistivité .....	19
2.2.3. Mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) .....	21
2.2.4. Grandeurs thermodynamiques .....	24
2.2.5. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	24
2.2.6. Diffraction des neutrons .....	26
2.2.7. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	26
2.2.7.1. Diffraction en aire sélectionnée.....	26
2.2.7.2. Imagerie des domaines ordonnés.....	27
<b>2.3. Références .....</b>	<b>30</b>

---

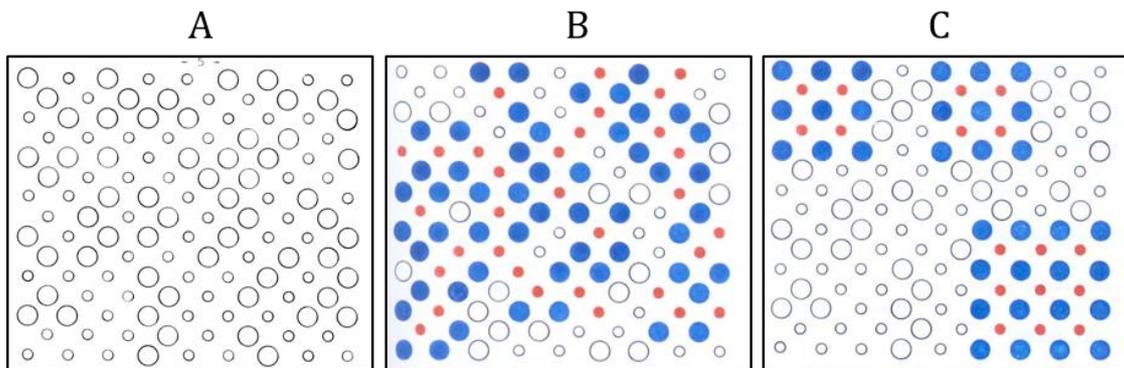
## 2. Mise en ordre dans les alliages métalliques : éléments théoriques et méthodes d'analyse usuelles

Cette partie s'attache à décrire le phénomène de mise en ordre chimique dans une solution solide de substitution. Les principales grandeurs physiques, telles que le paramètre d'ordre et la température critique de formation de la mise en ordre seront décrites. Les techniques de détection usuelles de la mise en ordre seront également présentées.

### 2.1. Phénomène de mise en ordre

#### 2.1.1. Définition atomique de la mise en ordre

La notion d'ordre chimique trouve sa définition dans le réseau périodique d'atomes d'un solide cristallisé. Pour un alliage désordonné, la répartition chimique des atomes sur un site cristallin est aléatoire (Figure 2.1A). En d'autres termes, la probabilité d'occupation d'un site par telle ou telle espèce chimique est égale à la concentration de l'espèce dans la solution solide. Les alliages ayant subi un traitement thermique à haute température sont naturellement désordonnés.



**Figure 2.1** Schéma de la notion d'ordre à l'échelle atomique pour un solide binaire d'espèces chimiques A (bleu) et B (rouge) : A : solide désordonnée ; B : solide ordonné à courte distance ; C : solide ordonné à longue distance. Les cercles vides représentent les sites cristallographiques occupés aléatoirement par A ou B.

Au début d'une transformation de mise en ordre, le cristal auparavant désordonné acquiert un état d'ordre à courte distance (Figure 2.1B). Dans cette configuration, il est possible de prévoir la nature chimique des proches voisins d'un atome, l'état d'ordre étant très localisé.

La transformation de mise en ordre évolue ensuite vers un état d'ordre à longue distance. Dans cette configuration, la nature chimique d'un atome sur son site cristallin est complètement déterminée. En d'autres termes la probabilité qu'une certaine espèce chimique occupe son site cristallin préférentiel est de 100 %. Comme illustré sur la [Figure 2.1C](#), l'apparition d'une phase ordonnée n'est pas homogène, elle est considérée comme un phénomène de nucléation croissance où des domaines ordonnés peuvent coexister avec la matrice désordonnée. Lors de la transformation de mise en ordre, les domaines ordonnés croissent jusqu'à se toucher. A noter que le phénomène de mise en ordre apparaît sur des alliages de composition voisine de la stœchiométrie (alliages binaires AB, A<sub>2</sub>B, A<sub>3</sub>B etc.).

### 2.1.2. Paramètre d'ordre

Le « degré d'ordre chimique » à longue distance  $S$  dans un solide caractérise un alliage allant d'un degré d'ordre nul (alliage complètement désordonné,  $S=0$ ) à complet (entièrement ordonné,  $S=1$ ). Ce degré d'ordre peut être quantifié grâce à une vision statistique. Prenons un alliage binaire constitué d'atomes A et B ayant des concentrations respectives  $c_A$  et  $c_B$ . Ces atomes se placent sur des sites cristallographiques  $\alpha$  ou  $\beta$  qui sont les sites préférentiels des espèces chimiques A et B respectivement. Pour un alliage complètement ordonné, tous les atomes A sont sur des sites  $\alpha$  et tous les atomes B sont sur les sites  $\beta$ . Le paramètre d'ordre du système, appelé  $S$ , est défini comme [1] :

$$S = \frac{P_A^\alpha - c_A}{1 - y_\alpha} \quad \text{Équation 2.1}$$

où  $P_A^\alpha$  est la probabilité qu'un atome A occupe un site  $\alpha$  et  $y_\alpha$  est la fraction de sites  $\alpha$  présents dans la maille cristallographique.

Le paramètre d'ordre  $S$  est donc un indicateur moyenné à grande distance. C'est une définition de champ moyen car on considère que la probabilité de trouver un atome A sur un site  $\alpha$  est indépendante de la nature de ses voisins [1].

Pour une mesure de l'état d'ordre à une échelle plus locale (ordre à courte distance tel qu'illustré sur la [Figure 2.1B](#)), on utilise le paramètre d'ordre local de Warren Cowley [2] défini pour un atome A comme :

$$\alpha_j = 1 - \left( \frac{P_j^{AB}}{c_B} \right) \quad \text{Équation 2.2}$$

où  $P_j^{AB}$  est la probabilité de trouver un atome B en  $j^{\text{ème}}$  voisin de l'atome A et  $c_B$  la concentration en atomes B.

Si l'alliage est complètement désordonné, le paramètre d'ordre local est nul et si l'alliage est complètement ordonné, le paramètre varie de manière discontinue entre 0 et 1.

Nous ne ferons pas d'avantage référence au paramètre d'ordre local dans ce travail.

Nous considérerons uniquement le paramètre d'ordre à longue distance  $S$  auquel nous ferons parfois référence comme « l'état d'ordre ». A noter que cette vision statistique de la mise en ordre est distincte de la proportion volumique des domaines ordonnés dans la matrice désordonnée. Nous parlerons dans ce cas de proportion de phase ordonnée.

### 2.1.3. Température critique

La mise en ordre n'est pas possible au-delà d'une température critique. A l'équilibre thermodynamique (en dehors de toute considération cinétique), le système cherche à minimiser son énergie libre  $F$  définie par la relation :

$$F = E - TS \quad \text{Équation 2.3}$$

où  $T$  est la température du système,  $E$  est l'énergie du cristal, que l'on approxime uniquement par son énergie de configuration et  $S$  l'entropie du système. Si la température est trop élevée, l'énergie libre du système désordonné reste inférieure à celle du système ordonné : la nature chimique des atomes sur leur site cristallin reste aléatoire. En dessous de la température critique, la mise en ordre peut avoir lieu. L'énergie libre du système ordonné (souvent appelée énergie de mise en ordre  $V$ ) est définie selon la théorie de Bragg Williams par [1] :

$$V = \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2} - V_{AB} \quad \text{Équation 2.4}$$

où  $V_{AA}$ ,  $V_{BB}$  et  $V_{AB}$  est l'énergie de paire entre 2 atomes A proches voisins, 2 atomes B proches voisins et 2 atomes A et B proches voisins respectivement.

En utilisant la théorie de Bragg Williams, la minimisation de l'énergie libre  $F$  introduit le paramètre d'ordre  $S$  par la relation [3] :

$$\frac{dF}{dS} = -\frac{Nz}{18} VS + \frac{2kTN}{9} \log \frac{(2S+1)(S+2)}{2(1-S)(1-S)} \quad \text{Équation 2.5}$$

où  $N$  est le nombre de sites cristallins et  $z$  la coordination. A noter que cette relation est valable uniquement pour un alliage binaire de structure orthorhombique telle que  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ .

La résolution de l'équation 2.5 est uniquement graphique (Figure 2.2) ; elle fait apparaître 3 températures, définies ici par ordre croissant [3] :

- La température de formation  $T_0$  en dessous de laquelle la phase désordonnée devient énergétiquement instable ;

## 2.2. Techniques de détection de la mise en ordre

- La température critique (ou de Kurnakov)  $T_c$  (ou  $T_K$ ) en dessous de laquelle l'ordre à longue distance est stable et au-dessus de laquelle la phase désordonnée est stable ;
- La température de décomposition  $T_d$  au-dessus de laquelle l'ordre à longue distance devient instable.

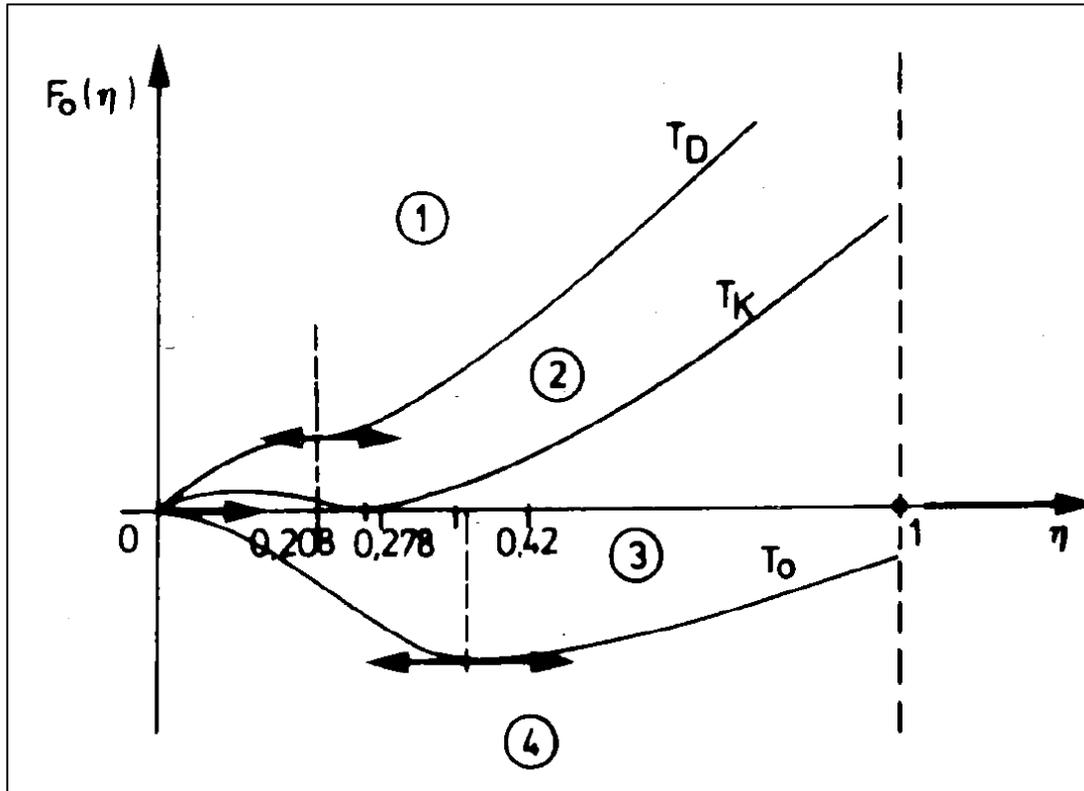


Figure 2.2 : Evolution de l'énergie libre  $\Delta F$  en fonction du paramètre d'ordre (ici noté  $\eta$ ) [3]. En fonction de la température du système, on distingue trois domaines de température.

L'évolution du paramètre d'ordre en fonction de la température est soit discontinue (transition du premier ordre), soit continue (transition du second ordre) à la température critique.

## 2.2. Techniques de détection de la mise en ordre

Lors d'un vieillissement thermique, l'apparition de la phase ordonnée d'une cristallographie différente de la matrice désordonnée modifie les propriétés de l'alliage. Cette section s'attache à faire le lien entre la microstructure ordonnée et les techniques de

détection de la mise en ordre, directes ou indirectes.

### 2.2.1. Dureté

Le durcissement d'un alliage est associé au blocage de la propagation des dislocations [4]. Ainsi, la précipitation de domaines ordonnés nanométriques provoque un durcissement. La mise en ordre est donc détectable par une augmentation de dureté lors du vieillissement.

Si l'interface domaine/matrice est cohérente mais distordue par rapport à la matrice désordonnée, alors un durcissement par contraintes de cohérence peut être observé. Celui-ci résulte de l'interaction du champ de contrainte entre le précipité et le champ de déformation de la dislocation [5]. La modification du paramètre de maille entre la phase ordonnée et la phase désordonnée est à l'origine de cette distorsion et provoque des contraintes internes [6].

Le durcissement peut également être attribué directement à l'ordre chimique. En effet, le passage d'une dislocation sur une structure ordonnée laisse derrière elle un déphasage de la séquence chimique (une paroi d'antiphase) qui ralentit son déplacement. Il faut ensuite une ou plusieurs dislocations dans le même plan pour accommoder le défaut [5], on parle alors de superdislocations.

La précipitation de domaines ordonnés et cohérents avec la matrice est par exemple à l'origine du durcissement des superalliages à base de nickel par l'apparition de la phase Ni<sub>3</sub>Al (précipités  $\gamma'$ ) [7]. L'augmentation de la dureté associée à la mise en ordre a historiquement été observée par dureté Brinell dans les travaux de Nowack sur des alliages Cu-Pt [8].

### 2.2.2. Résistivité

D'après la théorie des bandes, les électrons situés dans la bande de conduction peuvent être facilement déplacés par un champ électrique. La bande de conduction définit alors les propriétés électriques du solide. La résistivité  $\rho$  est définie à partir du nombre  $n$  d'électrons dans la bande de conduction :

$$\rho = m/ne^2\tau \quad \text{Équation 2.6}$$

où  $m$  est la masse effective de l'électron,  $e$  sa charge et  $\tau$  son temps de parcours moyen.

Le temps  $\tau$  dépend de la température, de la périodicité du cristal et du nombre de défauts qui gênent la propagation des électrons et augmentent la résistivité. Il est possible

de séparer les contributions de ces paramètres en écrivant :

$$\rho = \rho(S) + \rho_{\text{température}} + \rho_{\text{défauts}} \quad \text{Équation 2.7}$$

où  $\rho(S)$  est la résistivité due à la périodicité du réseau et qui dépend du paramètre d'ordre à longue distance  $S$ . Plus le degré d'ordre est élevé, plus le cristal est « périodique » et plus la résistivité est faible.

La théorie de Bragg-Williams est applicable à la résistivité si on ne considère pas la présence de défauts. Cette dernière varie linéairement avec la température pour un état d'ordre  $S$  donné [1]:

$$\rho = \rho_d(1 - S) + T \{ \alpha_1 S + \alpha_0(1 - S) \} \quad \text{Équation 2.8}$$

où  $\rho_d$ ,  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$  sont déterminées par des mesures de résistivité sur l'alliage complètement désordonné et ordonné respectivement. Cette formule est difficilement utilisable en pratique ; Taylor et Hinton remarquant qu'il est théoriquement impossible de mesurer  $\rho_d$  et  $\alpha_0$  expérimentalement [9]. De plus, les effets de composition et les défauts présents dans le matériau ne sont pas pris en compte dans le modèle. Il est donc difficile de relier quantitativement la résistivité au paramètre d'ordre.

La résistivité reste la technique la plus utilisée pour suivre l'apparition de la mise en ordre dans les alliages binaires tel que Cu-Au [10]. Expérimentalement, on observe une diminution de la résistivité en fonction du temps de vieillissement tel qu'illustré par la [Figure 2.3](#) [10]. Cette baisse est reliée à l'apparition de la phase ordonnée. On remarque que l'augmentation de la température de vieillissement (si elle reste sous la température critique) accélère la diminution de la résistivité et donc la cinétique de mise en ordre.

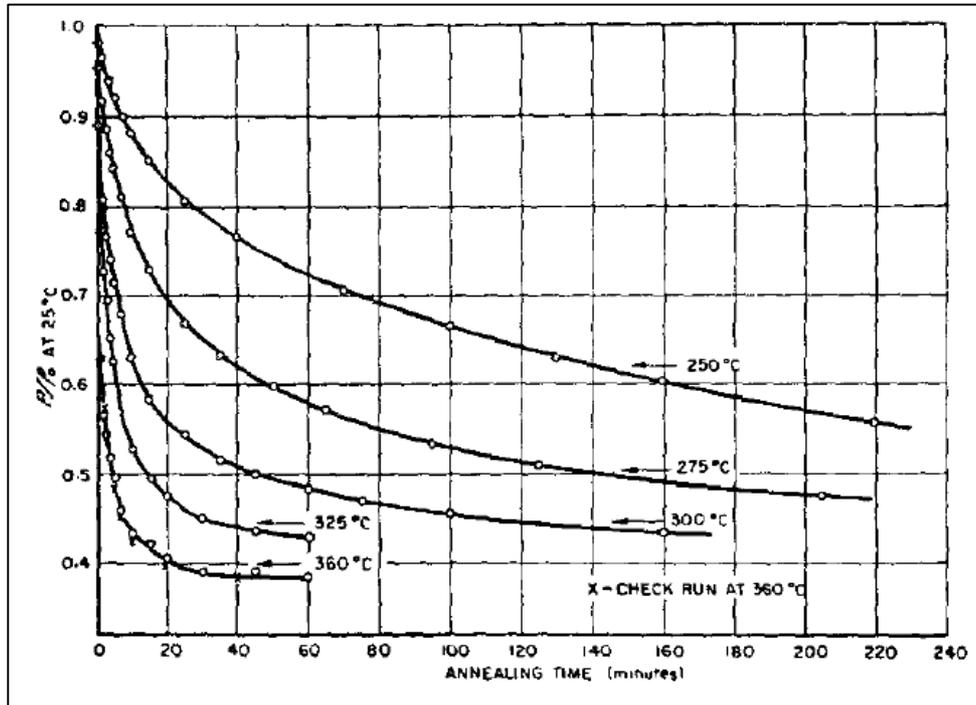


Figure 2.3 : Variation de la résistivité en fonction du temps de vieillissement sur un alliage Au-Cu. Chaque courbe correspond à une température de vieillissement [10].

### 2.2.3. Mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE)

La résistivité relie une différence de potentiel à un courant électrique via la loi d'Ohm. De manière analogue, l'effet Seebeck relie une différence de potentiel  $\Delta V$  à une différence de température  $\Delta T$  par :

$$\Delta S = \Delta V / \Delta T \quad \text{Équation 2.9}$$

où  $\Delta S$  est le pouvoir thermoélectrique relatif (PTE mesuré par rapport à l'appareil de mesure) souvent exprimé en  $\mu\text{V}/\text{K}$ .

Le facteur de mérite d'un matériau thermoélectrique représente sa capacité à générer une différence de potentiel pour une différence de température donnée. Le facteur de mérite  $Z$  (grandeur sans dimensions) est lié au pouvoir thermoélectrique absolu  $S$  et à la résistivité  $\rho$  par la relation :

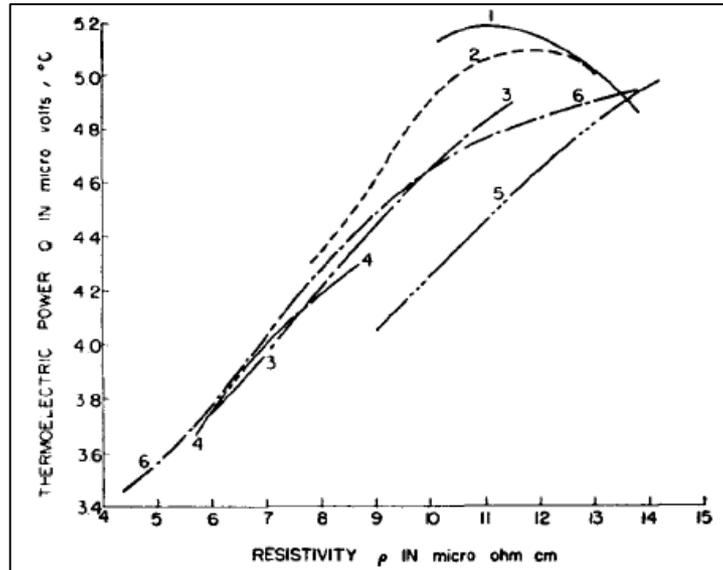
$$Z = S^2 T / \lambda \rho \quad \text{Équation 2.10}$$

où  $T$  est la température du système et  $\lambda$  la conductivité thermique du matériau. Le pouvoir thermoélectrique est donc relié à la résistivité électrique : il est possible de détecter une réaction de mise en ordre en mesurant le pouvoir thermoélectrique.

Expérimentalement, les mesures de résistivité couplées à des mesures de PTE

réalisées par Cooper [11] sur un alliage ordonné Au-Cu montrent que la résistivité varie de façon linéaire avec le PTE pour la plupart des vieillissements testés (Figure 2.4). En revanche les travaux de Blue [12] suggèrent une relation non linéaire entre résistivité et PTE.

On remarque que sur un alliage susceptible de s'ordonner, la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction du temps de vieillissement décroît progressivement. Cette décroissance est corrélée à une chute de la résistivité dans les travaux de Cooper [11] (Figure 2.5). Elle est également observée dans les travaux de Nagy [13] sur un alliage  $\text{Cu}_3\text{Au}$  vieilli aux temps courts (Figure 2.6). Il est difficile de comparer les Figure 2.5 et Figure 2.6 à cause de la différence d'échelle, mais dans les deux cas, les auteurs concluent sur l'apparition d'une phase ordonnée à longue distance. La composition, le traitement thermique de normalisation et l'écroutissage du matériau semblent jouer un rôle important sur la valeur du pouvoir thermoélectrique et sur son évolution [11]. Par exemple, l'ajout de nickel affecte d'avantage la valeur du PTE que la résistivité [12].



**Figure 2.4 :** Evolution du PTE en fonction de la résistivité sur un alliage Au-Cu [11]. Les courbes 1 à 4 présentent le vieillissement d'échantillons trempés vieillis à 100, 149, 198 et 258 °C respectivement. Les courbes 5 et 6 présentent le vieillissement d'échantillons écroutés à 75% puis vieillis à 149 et 258 °C respectivement. Les temps de vieillissement vont jusqu'à 20 000 heures (Figure 2.5).

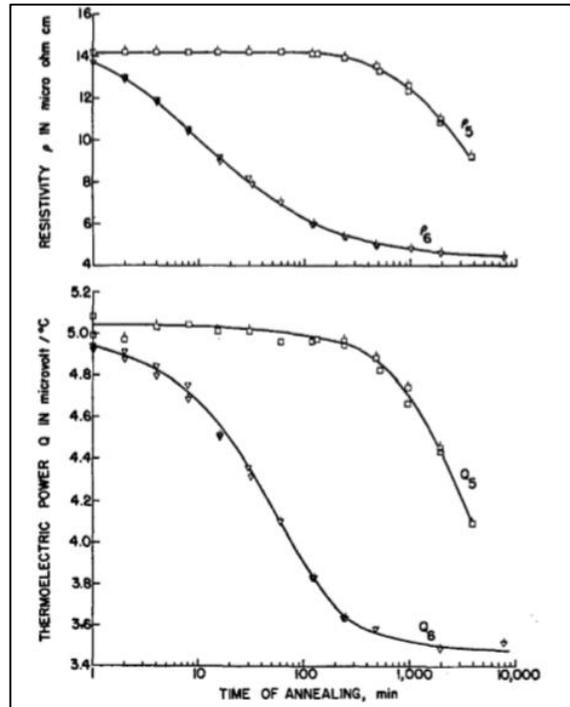


Figure 2.5 : Evolution de la résistivité (en haut) et du PTE (en bas) en fonction du temps de vieillissement sur des alliages Au-Cu écrouis à 75%. Les vieillissements sont effectués à 149 °C (courbe Q5) et 258 °C (courbe Q6) [11].

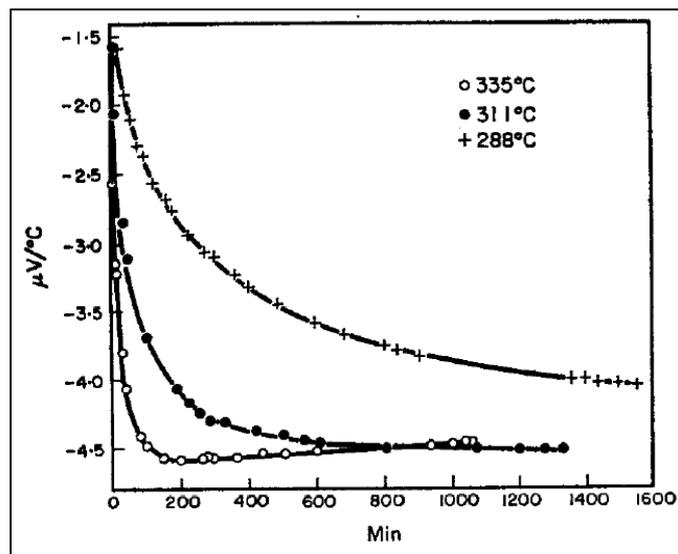
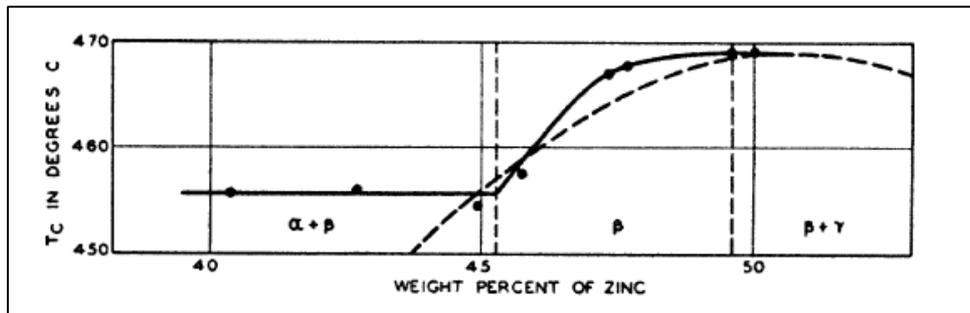


Figure 2.6 : Evolution du PTE en fonction du temps de vieillissement sur un alliage  $\text{Cu}_3\text{Au}$  vieilli à 288, 311 et 335 °C [13].

### 2.2.4. Grandeurs thermodynamiques

La capacité calorifique d'un alliage ordonné présente un pic au niveau de la température critique [14]. Lors d'une expérience de calorimétrie sur un alliage ordonné, on observe un pic exothermique lors d'une montée en température qui correspond au réarrangement atomique suite à la mise en désordre. Ce comportement est par exemple observé sur des alliages Cu-Zn et Fe-Co ordonnés [14, 15]. Une expérience de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer la température critique de mise en ordre lors d'une montée ou descente en température depuis un alliage ordonné et désordonné respectivement. Le phénomène présentant une hystérésis, la montée ou descente en température peuvent donner des résultats différents tel que résumé dans les travaux de Nix et Shockley [16]. La température critique peut également être mesurée par dilatométrie [17].

La mesure de la capacité calorifique est également sensible aux effets de composition pouvant modifier la valeur de  $T_c$ . Cet effet a notamment été étudié sur les alliages Cu-Zn et est illustré par la [Figure 2.7](#) [16]. On observe un fort effet de la composition sur la valeur de  $T_c$  autour de la stœchiométrie.



**Figure 2.7 :** Evolution de la température critique en fonction de la teneur massique en zinc dans un alliage Cu-Zn, les prédictions théoriques sont tracées en pointillés [16].

### 2.2.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de détecter la mise en ordre de deux manières différentes :

- Si la phase ordonnée possède un paramètre de maille différent de celui de la matrice, il est possible de détecter cette différence par DRX, tel qu'observé pour l'alliage  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [18].
- L'ordre chimique crée des pics de diffraction supplémentaires dits « pics de surstructure ».

Ces pics de surstructure ont d'abord été détectés par DRX dans des alliages Cu-Au qui constitue à notre connaissance la première étude structurale d'une transformation de mise en ordre [18].

L'intensité des réflexions de surstructure en diffraction de poudres, pour une raie  $hkl$  donnée, est proportionnelle au carré du facteur de structure de l'alliage par la relation :

$$I_{hkl} = j_{hkl} F_{hkl}^2 / \sin^2(2\theta_{hkl}) \quad \text{Équation 2.11}$$

où  $j_{hkl}$  est le facteur de multiplicité,  $F_{hkl}$  le facteur de structure de l'alliage et  $\theta_{hkl}$  l'angle de Bragg de la raie considérée. Nous ferons référence à l'équation 2.11, valable pour la DRX, comme étant « l'approximation cinématique ».

Le facteur de structure d'une réflexion  $hkl$  dépend des facteurs de diffusion du  $j^{\text{ème}}$  atome et de ses coordonnées  $x_j$ ,  $y_j$  et  $z_j$  par la relation :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{Équation 2.12}$$

Ces facteurs de diffusion atomiques sont connus pour les rayons X et dépendent du numéro atomique [19]. Par exemple, pour un alliage binaire AB désordonné de structure cubique centrée, le facteur de structure s'écrit :

$$F_{hkl} = \frac{1}{2}(f_A + f_B) * (1 + e^{i\pi(h+k+l)}) \quad \text{Équation 2.13}$$

Si  $(h+k+l)$  est impair, le facteur de structure est nul. Si  $(h+k+l)$  est pair, le facteur de structure devient :

$$F_{hkl} = f_A + f_B \quad \text{Équation 2.14}$$

Considérons la même structure cubique centrée ordonné chimiquement avec l'atome B positionné au centre de la maille. Le nouveau facteur de structure  $F'$  s'écrit :

$$F'_{hkl} = f_A + f_B e^{i\pi(h+k+l)} \quad \text{Équation 2.15}$$

Si  $(h+k+l)$  est pair, le facteur de structure reste identique à celui de la phase désordonnée, cependant si  $(h+k+l)$  est impair, le facteur de structure n'est plus nul et devient :

$$F'_{hkl} = f_A - f_B \quad \text{Équation 2.16}$$

De nouvelles conditions de diffraction sont ainsi apparues grâce à l'ordre chimique : on parle de pics de surstructure. Elles sont d'intensité plus faible que celles de la matrice désordonnée si on compare les équations 2.14 et 2.16. En réalité, les pics de surstructure sont uniquement visibles par DRX pour des alliages binaires constitués de deux espèces chimiques ayant des numéros atomiques éloignés tel que Cu-Au [18]. D'autres systèmes comme Ni-Fe ou Ni-Mn, pourtant susceptibles à la mise en ordre, échappent à la détection des pics de surstructure par DRX, de par la trop faible différence des facteurs de diffusion

atomique [16].

### 2.2.6. Diffraction des neutrons

Contrairement aux facteurs de diffusion atomiques des rayons X, des éléments chimiques voisins sur la classification périodique peuvent avoir une longueur de diffusion (notée  $b$ ) différente. Par exemple, la longueur de diffusion des éléments Cr et Fe est respectivement de 0,35 et 0,95 x 10<sup>-12</sup> cm [20]. L'amplitude de diffusion atomique pour des neutrons thermiques s'écrit comme :

$$F(\vec{Q}) = be^{2i\pi\vec{Q}\cdot\vec{r}} \quad \text{Équation 2.17}$$

où  $\vec{Q}$  est le vecteur de diffusion et  $\vec{r}$  un vecteur unitaire du réseau cristallin. La diffraction des neutrons permet ainsi d'observer l'apparition de pics de surstructure sur des alliages tels que Fe-Co ou Ni-Mn [19], dont les éléments chimiques sont voisins sur la classification périodique.

### 2.2.7. Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans un état d'ordre à longue distance, des domaines ordonnés de taille nanométrique apparaissent dans la matrice désordonnée durant le vieillissement. Ils peuvent entraîner une distorsion de la maille cristallographique. L'ordre chimique créé des conditions de diffraction supplémentaires qu'on appelle surstructure.

L'ensemble de ces éléments rend nécessaire l'étude de la mise en ordre par microscopie électronique en transmission. D'une part, la faible taille des domaines impose une technique d'imagerie résolue, d'autre part les distorsions du réseau créées par les domaines ordonnés, la différence de composition chimique entre les domaines et la matrice, ainsi que les réflexions de surstructure sont théoriquement visibles en MET par imagerie et par diffraction respectivement. Nous aborderons successivement l'apport de la diffraction électronique puis celui de l'imagerie directe pour l'analyse des domaines ordonnés. Davantage de détails sur le principe d'acquisition de l'image et de la diffraction sont donnés au [paragraphe 4.4](#). Les techniques de microscopie spécifiques valorisées dans ce travail de thèse seront abordées dans le [chapitre 6](#).

#### 2.2.7.1. Diffraction en aire sélectionnée

La diffraction électronique en aire sélectionnée, centrale dans ce travail, consiste à illuminer une zone de l'échantillon avec un faisceau d'électrons parallèle et d'acquérir un

cliché de diffraction (cliché de points). La taille de la zone illuminée dépend de la taille du diaphragme de sélection d'aire choisi. De nombreuses structures ordonnées ont été étudiées par cette technique telles que Ni-Mo [21]. Un exemple de cliché de diffraction électronique sur cet alliage comportant des réflexions de surstructure est visible en haut de la [Figure 2.9](#).

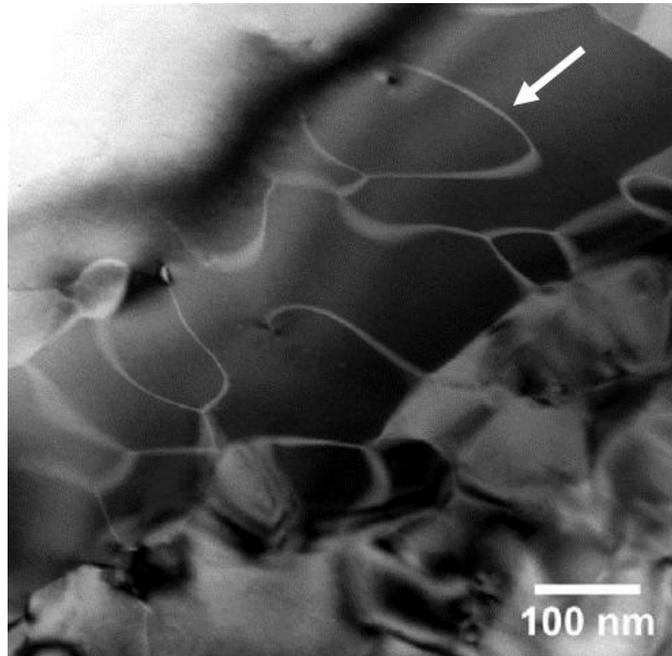
De la même manière que pour les rayons X, l'intensité de la tache de surstructure est très faible si les éléments chimiques A et B d'un alliage binaire ont un numéro atomique proche. En effet, l'approximation cinématique est correcte dans le cas de la diffraction des électrons s'ils traversent une faible épaisseur (moins de 20 nm) [22]. Les interactions électron/matière sont cependant bien plus fortes qu'avec les rayons X si bien que des phénomènes de « diffraction dynamique » des électrons se produisent pour des épaisseur traversées plus importantes<sup>1</sup> [23]. hormis à faible épaisseur, il n'y a donc plus de relation claire entre l'intensité diffractée et le facteur de structure, l'intensité diffractée devenant très dépendante de l'épaisseur et de l'orientation exacte de l'échantillon [24]. La conséquence positive des effets dynamiques est de pouvoir observer des réflexions de surstructure sur des alliages binaires ayant des éléments chimiques à numéro atomique proche [21]. Un des enjeux de ce travail consiste à mesurer le paramètre d'ordre  $S$  à partir de l'intensité de pics de surstructure.

### 2.2.7.2. Imagerie des domaines ordonnés

Les champs de déformation produits par les domaines ordonnés sont visibles par imagerie en champ clair. En effet le contraste d'une image MET est très sensible à l'orientation des plans diffractants. Cette technique ne permet cependant pas d'imager avec précision la frontière réelle des domaines ordonnés de petite taille, elle est donc pertinente si les domaines sont de grande taille et qu'ils génèrent peu de déformation. Un exemple d'image de domaines ordonnés de grande taille avec des frontières bien définies est illustré sur la [Figure 2.8](#).

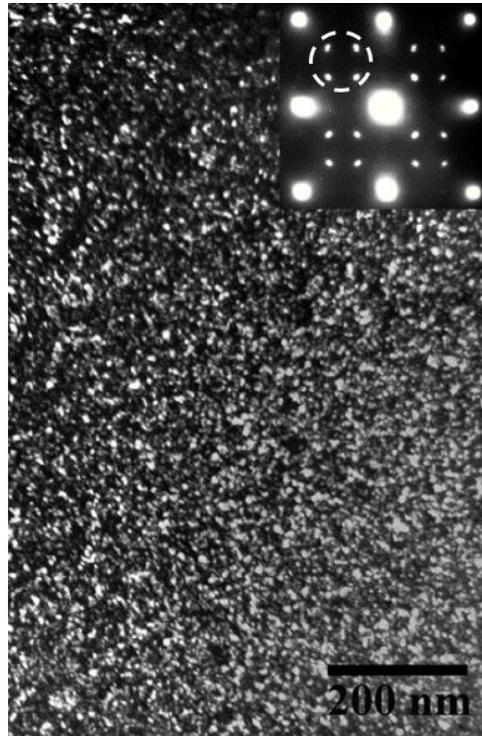
---

<sup>1</sup> La diffraction dynamique se produit lorsqu'un électron diffracte plusieurs fois sur une même famille de plans atomiques.



**Figure 2.8 : Domaines ordonnés de grande taille imagés en champ clair sur un alliage  $\text{Ni}_2(\text{Cr}_{0,5}\text{-Mo}_{0,5})$  [25]. Ils sont délimités par des franges claires qui sont des parois d'antiphase (comme indiqué par la flèche).**

La technique d'imagerie des domaines ordonnés la plus répandue est le champ sombre. En plaçant un diaphragme sur une tache de surstructure, on image uniquement les domaines ordonnés qui diffractent. Un exemple d'image de domaines ordonnés avec le cliché de diffraction associé est illustré sur la [Figure 2.9](#).



**Figure 2.9 : Domaines ordonnés observés en champ sombre sur un alliage  $\text{Ni}_2(\text{Cr}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})$  selon l'axe de zone  $[001]$ . Le cliché de diffraction en haut à droite présente des taches de surstructure bien visibles (entourées) entre les taches fondamentales plus intenses [26].**

En fonction de la cristallographie de la phase ordonnée, les domaines peuvent s'orienter de façon différente par rapport à la matrice (tout en gardant la même structure). Ces différentes combinaisons d'orientation matrice-domaine sont appelées variantes d'orientation. Ainsi pour ces systèmes, l'ensemble de ces variantes ne peut être imagé dans une seule orientation (et donc en un champ sombre). Nous reviendrons à ce problème pour le cas spécifique de la phase ordonnée  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  dans le [paragraphe 3.1.2](#).

## 2.3. Références

- [1] W. L. Bragg et E. J. Williams, « The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 145, n° 855, p. 699-730, juill. 1934.
- [2] J. M. Cowley, « X-Ray Measurement of Order in Single Crystals of Cu<sub>3</sub>Au », *J. Appl. Phys.*, vol. 21, n° 1, p. 24-30, janv. 1950.
- [3] A. Lasserre, « Méthode de Bragg et Williams appliquée à la structure Ni<sub>2</sub>Cr », *Ecole Hiver Aussois Métallurgie Phys. Sur Ordre Désord. Dans Matér.*, 1984.
- [4] N. Clement, « Influence de l'ordre à courte distance sur les mécanismes de déformation des solutions solides », *Ecole Hiver Aussois Métallurgie Phys. Sur Ordre Désord. Dans Matér.*, p. 167-182, 1984.
- [5] B. Dubost et P. Sainfort, « Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium », *Les techniques de l'ingénieur*, 1991.
- [6] A. Marucco, « Development of a New Nickel Based Alloy for use as High Temperature Bolting Material in Steam Turbines », p. 517-524.
- [7] P. Caron et T. Khan, « Improvement of creep strength in a nickel-base single-crystal superalloy by heat treatment », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 61, n° 2, p. 173-184, 1983.
- [8] L. Nowack, « Vergütbare Edelmetall-Legierungen », Thèse de doctorat, 1930.
- [9] A. Taylor et G. Hinton, « A Study of Order-disorder and Precipitation Phenomena in Nickel-Chromium Alloys », *J. Inst. Met.*, vol. 81, n° 169, p. 169-180, 1952.
- [10] G. J. Dienes, « Kinetics of Ordering in the Alloy AuCu », *J. Appl. Phys.*, vol. 22, n° 8, p. 1020-1026, août 1951.
- [11] H. Cooper, P. Schwed, et R. W. Webeler, « Thermoelectric Power of AuCu in Nonequilibrium States », *J. Appl. Phys.*, vol. 27, n° 5, p. 516-518, mai 1956.
- [12] M. D. Blue, « Thermoelectric Effects in Copper-Gold Alloys », *Phys. Rev.*, vol. 117, n° 1, p. 134-138, janv. 1960.
- [13] E. Nagy et J. Tóth, « Ordering in alloy Cu<sub>3</sub>Au—III », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 24, n° 8, p. 1043-1047, août 1963.
- [14] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, et B. Roulet, *Elements de Physique Statistique*, Hermann, vol. 37, 1995.
- [15] H. Sato et R. Kikuchi, « Kinetics of order-disorder transformations in alloys », *Acta Metall.*, vol. 24, n° 9, p. 797-809, sept. 1976.
- [16] F. C. Nix et W. Shockley, « Order-Disorder Transformations in Alloys », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 10, n° 1, p. 1-71, janv. 1938.
- [17] F. C. Nix et D. MacNair, « A Dilatometric Study of the Order-Disorder Transformation in Cu-Au Alloys », *Phys. Rev.*, vol. 60, n° 4, p. 320-329, août 1941.
- [18] C. H. Johansson et J. O. Linde, « Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-Systems », *Ann. Phys.*, vol. 417, n° 1, p. 1-48, 1936.
- [19] C. G. Shull et S. Siegel, « Neutron Diffraction Studies of Order-Disorder in Alloys », *Phys. Rev.*, vol. 75, n° 7, p. 1008-1010, avr. 1949.
- [20] E. Frely, « Étude des interactions entre effets d'irradiation et effets d'ordre chimique dans les alliages ternaires Ni-Cr-Fe », Thèse de doctorat, Université Paris Sud 11, 1997.

- [21] P. L. Martin et J. C. Williams, « Long range order in Ni<sub>3</sub>Mo based ternary alloys—I. Isothermal aging response », *Acta Metall.*, vol. 32, n° 10, p. 1681-1693, oct. 1984.
- [22] A. S. Eggeman et P. A. Midgley, « Precession Electron Diffraction », *Adv. Imaging Electron Phys.*, vol. 170, n° 170, p. 1-63, 2012.
- [23] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, a textbook for material science*, 1996.
- [24] G. Ji, D. Jacob, et J. P. Morniroli, « The State of Order in Fe-Al Studied by Precession Electron Diffraction », *Philos. Mag. Lett.*, vol. 91, n° 1, p. 57-63, 2011.
- [25] A. Verma, N. Wanderka, J. B. Singh, M. Sundararaman, et J. Banhart, « On the Evolution of Long-range Order From Short-range Order in a Ni<sub>2</sub>(Cr<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>) Alloy », *J. Alloys Compd.*, vol. 586, p. 561-566, févr. 2014.
- [26] A. Verma, J. B. Singh, N. Wanderka, et J. K. Chakravartty, « Delineating the roles of Cr and Mo during ordering transformations in stoichiometric Ni<sub>2</sub>(Cr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>) alloys », *Acta Mater.*, vol. 96, p. 366-377, sept. 2015.

## Chapitre 3 : Mise en ordre dans les alliages Ni-Cr

### Table des matières

---

<b>3.1. L'alliage binaire Ni-Cr .....</b>	<b>33</b>
3.1.1. Phase désordonnée austénitique .....	34
3.1.2. Phase ordonnée Ni <sub>2</sub> Cr .....	35
3.1.3. Observation directe de la phase Ni <sub>2</sub> Cr par MET .....	39
3.1.4. L'alliage Inconel 690.....	42
<b>3.2. Cinétique de mise en ordre dans les alliages Ni-Cr .....</b>	<b>43</b>
3.2.1. Diagramme Temps Température Transformation (TTT).....	44
3.2.2. Influence de la composition chimique du matériau.....	46
3.2.2.1. Effet de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre .....	47
3.2.2.2. Influence des autres éléments d'alliage .....	50
3.2.2.3. Effet de l'apparition d'une phase concurrente à la mise en ordre .....	50
3.2.3. Influence de la fabrication du matériau.....	52
3.2.4. Influence de la technique de détection de la mise en ordre.....	53
<b>3.3. Effets de la mise en ordre .....</b>	<b>55</b>
3.3.1. Effets sur les propriétés mécaniques du matériau .....	56
3.3.2. Mise en ordre couplée à la chimie de l'environnement.....	57
<b>3.4. Positionnement et objectifs du travail de thèse.....</b>	<b>58</b>
3.4.1. Effet du matériau .....	58
3.4.2. Effet de la technique de détection.....	59
<b>3.5. Références .....</b>	<b>60</b>

---

### 3. Mise en ordre dans les alliages Ni-Cr

Après avoir décrit la théorie de la mise en ordre de manière générale, cette partie se consacre à un état de l'art du phénomène dans les alliages binaires Ni-Cr et ternaires Ni-Cr-Fe. Tout d'abord, nous effectuerons une description du système Ni-Cr et de l'alliage industriel Inconel 690 puis nous aborderons les considérations cinétiques de la mise en ordre dans ces alliages. Cette description est basée sur des caractérisations expérimentales menées avec les techniques de détection de la mise en ordre décrites dans le précédent chapitre. Les conséquences de la mise en ordre sur les propriétés des matériaux seront également passées en revue.

#### 3.1. L'alliage binaire Ni-Cr

Le diagramme de phase généralement admis pour le système Ni-Cr est donné par Nash sur la [Figure 3.1](#) [1].

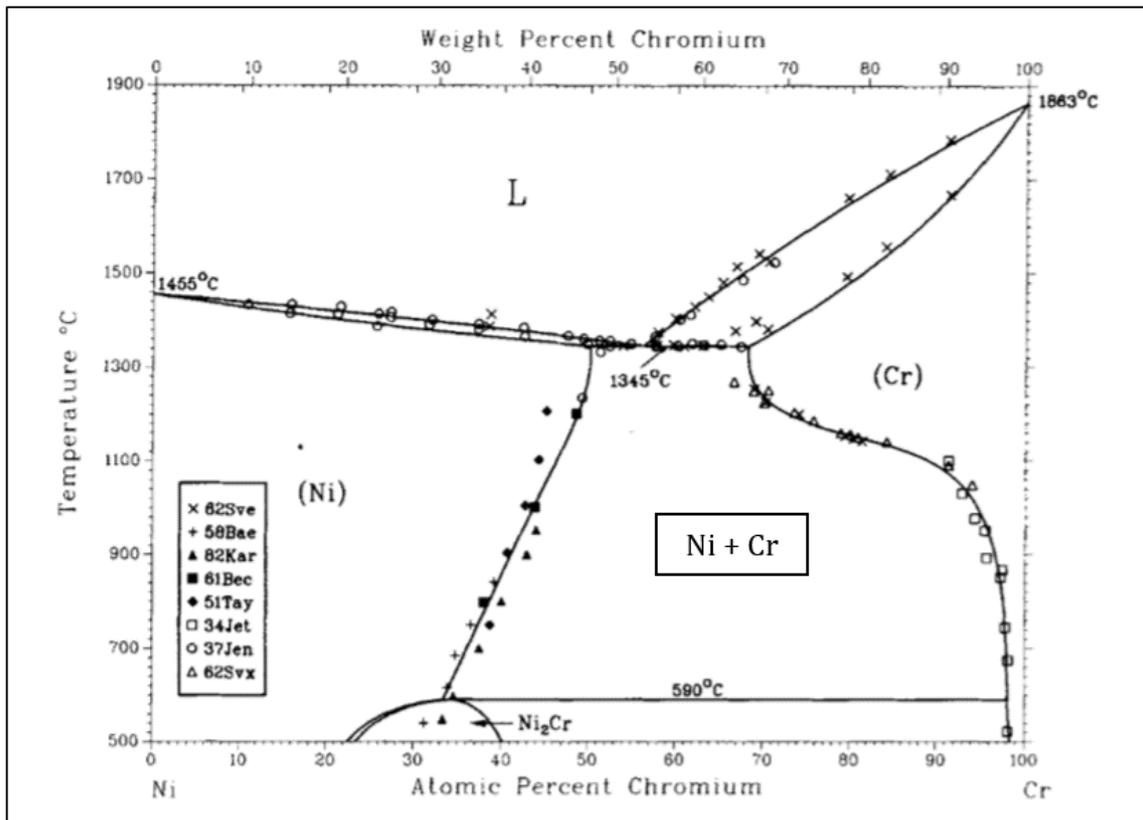


Figure 3.1: Diagramme de phase Ni-Cr d'après Nash [1].

Le nickel pur austénitique (phase  $\gamma$ ) possède une structure cristallographique cubique à faces centrées de paramètre de maille  $a_{Ni} = 0,35241$  nm [1]. De plus amples détails sur la cristallographie de cette phase seront donnés dans le paragraphe suivant. Le chrome pur (phase  $\alpha'$ ) possède une structure cubique centrée de paramètre de maille  $a_{Cr} = 0,28847$  nm [1]. D'après les résultats de Karmazin, le domaine de stabilité de la phase ordonnée  $Ni_2Cr$  s'établit pour une concentration en chrome comprise entre 25 et 40 % at. à 500 °C [2].

La phase  $Ni_2Cr$  a été pour la première fois caractérisée par Baer et par Bagariatskii par DRX [3, 4]. Elle a aussi été identifiée par microscopie électronique en transmission [5-7] et par microscopie ionique [8]. La cristallographie et l'observation directe de la phase ordonnée seront décrites en détail respectivement dans le paragraphe 3.1.2 et 3.1.3 L'étude de Karamzin par DRX a permis d'affiner la limite de solubilité du nickel dans le chrome [2].

La température critique de formation de  $Ni_2Cr$  ( $T_c = 590$  °C) a été déterminée par Hirabayashi & al. [7] par des mesures de chaleur spécifique. Les simulations numériques de Chan & al. [9] donnent un résultat de 587 °C. Enfin, les vieillissements de Karmazin [2] sur des alliages modèles à base de nickel à différentes concentrations en chrome (25 à 45 %) montrent que pour un alliage modèle voisin de la composition  $Ni_2Cr$  :

$$T_d = T_0 + 37 \text{ °C} \quad \text{Équation 3.1}$$

La température de formation  $T_0$  est déterminée par des vieillissements à différentes températures (450 à 545 °C) tandis que la température de décomposition  $T_d$  est déterminée à l'aide de traitements thermiques successifs (de 500 à 570 °C) sur des échantillons déjà ordonnés. L'auteur conclut sur une température critique  $T_d$  de  $572 \pm 5$  °C [2]. La valeur de  $T_c$  pour  $Ni_2Cr$  est donc fluctuante selon les auteurs entre 572 et 620 °C [10]. La valeur haute de 620 °C a été déterminée par mesure du paramètre de maille sur un échantillon Ni-Cr ordonné chauffé *in situ* sur une ligne synchrotron [10].

#### 3.1.1. Phase désordonnée austénitique

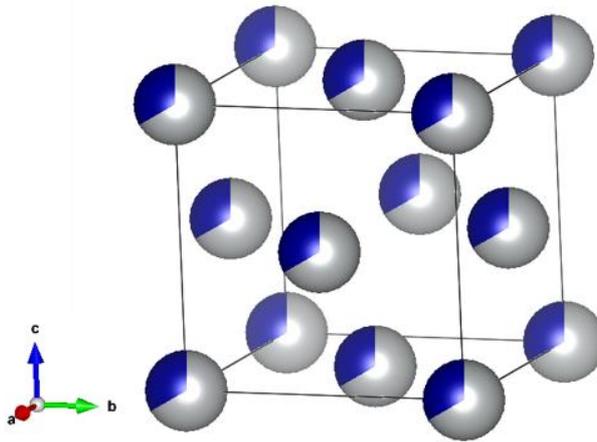
La matrice austénitique désordonnée à base de nickel est de type cubique à faces centrées (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  n°225). Le paramètre de maille est donné comme  $a_{Ni} = 0,35241$  nm [1] pour un alliage de nickel pur mais varie linéairement avec la température et le pourcentage atomique en chrome : pour un alliage stœchiométrique de composition  $Ni_{-33\%}Cr$  à température ambiante,  $a_{Ni-Cr} = 0,3566$  nm [7].

La phase désordonnée est composée d'un atome de nickel ou de chrome doté d'une probabilité d'occupation à la position équivalente tel qu'indiqué dans le [Tableau 3.1](#).

**Tableau 3.1 : Positions équivalentes du nickel et du chrome dans la phase désordonnée austénitique.**

Atome	Symbole Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation
Ni	4a	0	0	0	0,66
Cr	4a	0	0	0	0,33

Chaque position a une probabilité de 66 % d'être occupée par un atome de nickel et de 33 % par un atome de chrome tel qu'illustré sur la Figure 3.2.



**Figure 3.2 : Représentation dans l'espace direct de la phase désordonnée austénitique (logiciel Vesta [11]). Chaque site cristallin a une chance sur trois d'être occupé par un atome de chrome (en bleu) et deux chances sur trois d'être occupé par un atome de nickel (en gris).**

Le facteur de structure de la phase désordonnée s'écrit :

$$F_{hkl} = \left( \frac{2}{3} f_{Ni} + \frac{1}{3} f_{Cr} \right) * \left( 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} \right) \quad \text{Équation 3.2}$$

Si h, k et l ont la même parité :  $F_{hkl} = (4/3) * (2f_{Ni} + f_{Cr})$ , sinon le facteur est nul.

### 3.1.2. Phase ordonnée Ni<sub>2</sub>Cr

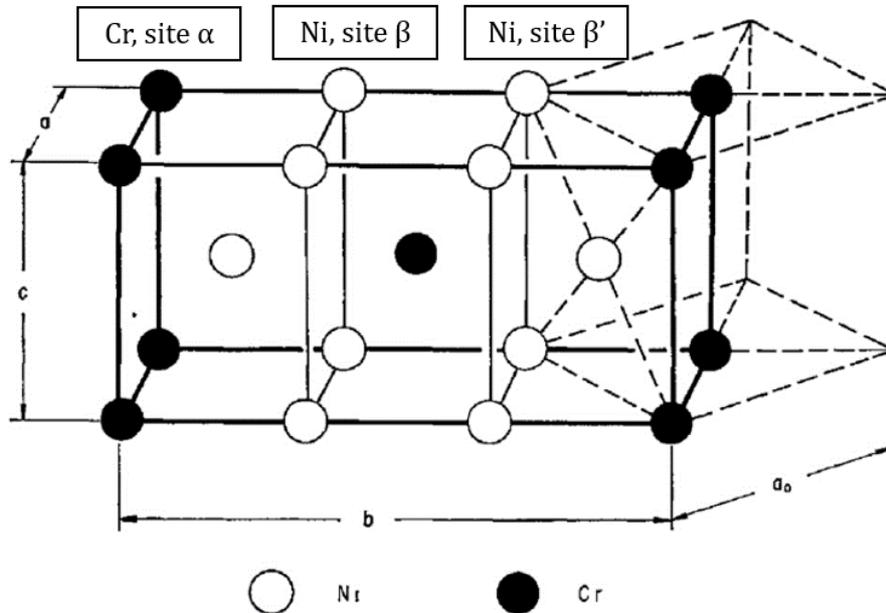
La phase ordonnée Ni<sub>2</sub>Cr est de type orthorhombique Pt<sub>2</sub>Mo [3, 4] de groupe d'espace *I*mmm n°71 (structure OI6). Le motif est composé de deux atomes de nickel et

d'un atome de chrome aux positions équivalentes indiquées dans le [Tableau 3.2](#).

**Tableau 3.2 : Positions du nickel et du chrome dans la phase ordonnée Ni<sub>2</sub>Cr.**

Atome	Symbole Wyckoff	x	y	z	Taux d'occupation
Cr	2a	0	0	0	1
Ni	4g	0	0,333	0	1
Ni	4g	0	0,667	0	1

La structure ainsi que les sous réseaux  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$  sont représentés sur la [Figure 3.3](#). Une alternance de deux plans de nickel et un plan de chrome s'effectue selon la direction  $\langle 010 \rangle$  orthorhombique (parallèle à la direction équivalente  $\langle 110 \rangle$  de la phase cubique désordonnée).



**Figure 3.3 : Schéma de la structure Ni<sub>2</sub>Cr selon Hirabayashi & al. (le réseau cubique face centré de la matrice désordonnée est indiqué en pointillés) [7].**

Les relations d'orientation entre la matrice désordonnée et la phase ordonnée Ni<sub>2</sub>Cr sont les suivantes [4] :

$$[100]_{\text{Ni}_2\text{Cr}} = \langle 110 \rangle_{\gamma}$$

$$[010]_{\text{Ni}_2\text{Cr}} = \langle -110 \rangle_{\gamma}$$

### 3.1. L'alliage binaire Ni-Cr

$$[001]_{\text{Ni}_2\text{Cr}} = \langle 001 \rangle_{\gamma}$$

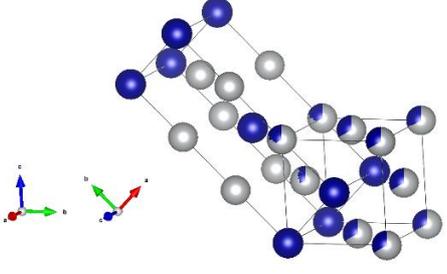
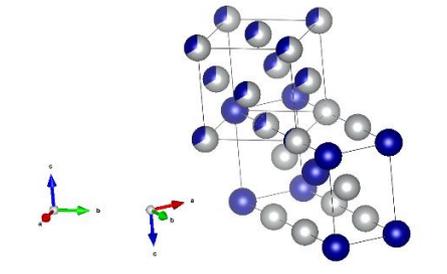
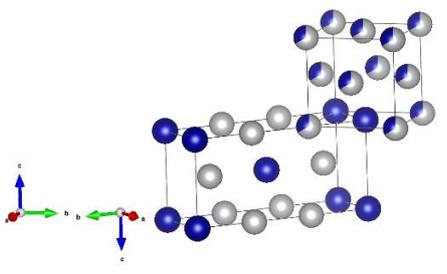
Les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  de la maille orthorhombique sont les suivants :

$$a = a_{fc}/\sqrt{2} = 0,251 \text{ nm} \qquad b = 3a_{fc}/\sqrt{2} = 0,755 \text{ nm} \qquad c = a_{fc} = 0,356 \text{ nm}$$

Il est donc possible d'orienter la maille  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  par rapport aux 6 directions équivalentes  $\langle 110 \rangle$  de la matrice austénitique [5]. Ainsi, il existe 6 variantes d'orientation de la surstructure qui sont représentées dans le [Tableau 3.3](#) pour une orientation donnée de la matrice. Pour chacune des variantes d'orientation, il existe 3 variantes par translation de type  $[010]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$  portant à 18 les différents types de domaines ordonnés.

**Tableau 3.3 : Représentation des variantes d'orientation (repère de droite) dans l'espace direct par rapport à la matrice désordonnée (repère de gauche). L'alternance des plans de nickel et de chrome s'effectue toujours dans la direction  $0y$  orthorhombique.**

Variante n°	Représentation	Relation d'orientation
1		$[101]_{\gamma} // [100]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$ $[\bar{1}01]_{\gamma} // [010]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$ $[0\bar{1}0]_{\gamma} // [001]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$
2		$[\bar{1}01]_{\gamma} // [100]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$ $[101]_{\gamma} // [010]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$ $[010]_{\gamma} // [001]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$
3		$[0\bar{1}1]_{\gamma} // [100]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$ $[011]_{\gamma} // [010]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$ $[\bar{1}00]_{\gamma} // [001]_{\text{Ni}_2\text{Cr}}$

4		$[011]_Y // [100]_{Ni_2Cr}$ $[0\bar{1}1]_Y // [010]_{Ni_2Cr}$ $[100]_Y // [001]_{Ni_2Cr}$
5		$[\bar{1}10]_Y // [100]_{Ni_2Cr}$ $[110]_Y // [010]_{Ni_2Cr}$ $[00\bar{1}]_Y // [001]_{Ni_2Cr}$
6		$[110]_Y // [100]_{Ni_2Cr}$ $[1\bar{1}0]_Y // [010]_{Ni_2Cr}$ $[00\bar{1}]_Y // [001]_{Ni_2Cr}$

Le facteur de structure de la phase  $Ni_2Cr$  s'écrit [5] :

$$F_{hkl} = \left( f_{Cr} + f_{Ni} e^{\frac{2i\pi}{3}k} + f_{Ni} e^{\frac{4i\pi}{3}k} \right) * (1 + e^{i\pi(h+k+l)}) \quad \text{Équation 3.3}$$

- Si  $(h+k+l)$  impair,  $F=0$  (réflexions interdites dans le réseau centré) ;
- Si  $(h+k+l)$  pair et  $k=3p$ ,  $F = 2(2f_{Ni} + f_{Cr})$  : ce sont les réflexions principales. Il est important de noter que ces réflexions occupent les mêmes positions que celles de la matrice désordonnée dans l'espace réciproque. Elles sont donc confondues si les phases ordonnées et désordonnées sont présentes.
- Si  $(h+k+l)$  pair et  $k=3p \pm 1$ ,  $F = 2(f_{Cr} - f_{Ni})$  : ce sont les réflexions de surstructure caractéristiques de la phase ordonnée.

Le paramètre d'ordre  $S$  (voir [paragraphe 2.1.2](#)) peut s'exprimer en fonction de la probabilité  $P_{Cr}^\alpha$  qu'un atome de chrome occupe un site cristallographique  $\alpha$  et en fonction des autres probabilités d'occupation par équivalence. En remplaçant  $P_A^\alpha$ ,  $c_A$  et  $y_\alpha$  dans l'équation 2.1, on obtient :

$$S = \frac{1}{2}(3P_{Cr}^{\alpha} - 1) = 3P_{Ni}^{\beta} - 2 = 1 - 3P_{Cr}^{\beta} = 1 - \frac{3}{2}P_{Ni}^{\alpha} \quad \text{Équation 3.4}$$

Pour un paramètre d'ordre quelconque S, le facteur de structure de la phase Ni<sub>2</sub>Cr s'écrit en injectant les probabilités d'occupation des sites cristallographiques écrites en fonction de S :

$$F'_{hkl} = \left( \frac{1}{3}(2S + 1)f_{Cr} + \frac{2}{3}(1 - S)f_{Ni} + \frac{1}{3}(2 + S)f_{Ni}e^{\frac{2i\pi}{3}k} + \frac{1}{3}(1 - S)f_{Cr}e^{\frac{2i\pi}{3}k} + \left( \frac{1}{3}(2 + S)f_{Ni}e^{\frac{4i\pi}{3}k} + \frac{1}{3}(1 - S)f_{Cr}e^{\frac{2i\pi}{3}k} \right) * (1 + e^{i\pi(h+k+l)}) \right) \quad \text{Équation 3.5}$$

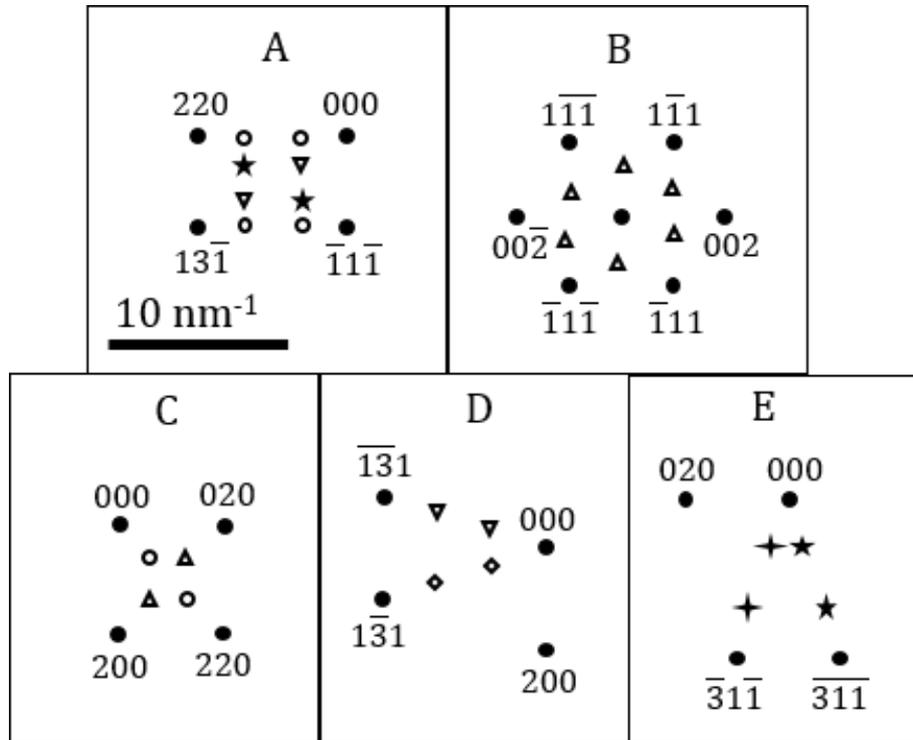
- Si (h+k+l) pair et k=3p,  $\mathbf{F} = 2(2\mathbf{f}_{Ni} + \mathbf{f}_{Cr})$ , ce sont les réflexions principales
- Si (h+k+l) pair et k=3p±1,  $\mathbf{F} = 2\mathbf{S}(\mathbf{f}_{Cr} - \mathbf{f}_{Ni})$ , ce sont les réflexions de surstructure.

Le facteur de structure des réflexions principales est donc indépendant du paramètre d'ordre tandis que le facteur des réflexions de surstructure est directement relié à S.

- Le facteur de structure de la phase ordonnée correspondant aux réflexions de surstructure est proportionnel au paramètre d'ordre S.

### 3.1.3. Observation directe de la phase Ni<sub>2</sub>Cr par MET

Dans le cas de la surstructure Ni<sub>2</sub>Cr, il faut choisir des orientations spécifiques pour voir apparaître les réflexions de surstructure en des points différents des réflexions de la matrice désordonnée. Les directions de type <112>, <110> et <100> sont les plus remarquables et font apparaître différentes variantes d'orientation (Figure 3.4A, B et C). La phase ordonnée Ni<sub>2</sub>Cr est identifiable par les taches de surstructure de faible intensité telles que schématisées sur la Figure 3.4. A cause du triplement du paramètre de maille dans la direction O<sub>y</sub> orthorhombique, 2 taches de surstructure apparaissent entre 2 taches principales en fonction de la direction.

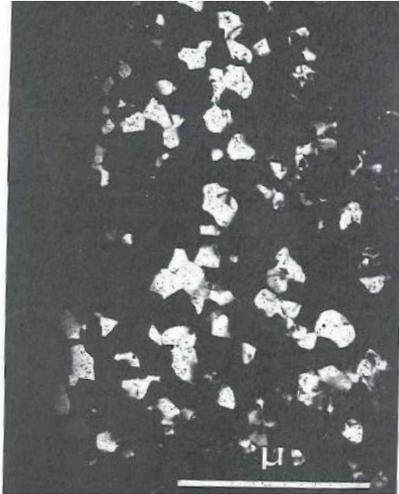


**Figure 3.4 :** Clichés de diffraction schématiques selon les axes de zone cubiques A :  $[\bar{1}12]$ ; B :  $[110]$ ; C :  $[001]$ ; D :  $[013]$  et E :  $[\bar{1}03]$ . Les points  $\bullet$  représentent la diffraction des plans  $hkl$  de la matrice désordonnée tandis que les symboles  $\nabla$   $\diamond$   $\star$   $\star$   $\circ$   $\Delta$  représentent les réflexions de surstructure issues des variantes d'orientation de type 1, 2, 3, 4, 5 et 6 respectivement. Tous les clichés sont à l'échelle.

On remarque que le nombre de variantes d'orientation visibles sur le cliché de diffraction varie en fonction de l'axe de zone. Comme observé sur la [Figure 3.4](#), les directions de type  $\langle 112 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 001 \rangle$  font diffracter respectivement 3, 1 et 2 variantes d'orientation. Il n'est donc pas possible d'observer l'ensemble des domaines ordonnés en champ sombre dans une même orientation. La plage angulaire accessible avec un porte échantillon double tilt standard, les axes de zone  $[001]$ ,  $[013]$  et  $[\bar{1}03]$  suffisent à avoir accès à l'ensemble des variantes d'orientation pour un grain donné (voir [Figure 3.4A, D et E](#)) [12].

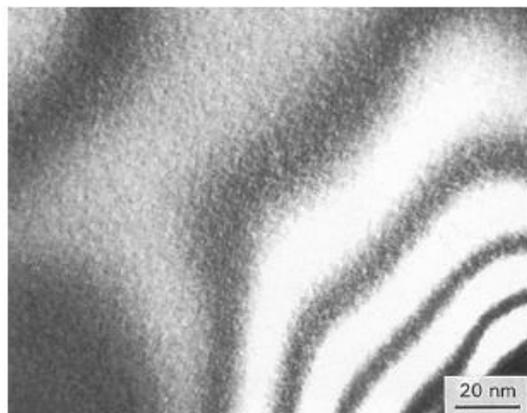
Hormis Marucco qui a pu observer des domaines par microscopie électronique à balayage [13], les domaines sont observables uniquement par MET où il faut utiliser les contrastes de diffraction (champ sombre) pour obtenir des images [5, 7, 14, 15]. Les domaines ordonnés sont relativement sphériques et précipitent de manière homogène si la température reste inférieure au nez de précipitation du diagramme temps température transformation (voir paragraphe 3.2.1). La précipitation est indépendante de la taille de

grains [8]. La taille des domaines semble proportionnelle à la température de vieillissement. Pour un vieillissement à 500 °C, Marucco obtient des domaines ordonnés de 50 nm après de très longs vieillissements (30 000 h) tandis que les domaines de plusieurs centaines de nanomètres se forment lors d'un vieillissement à 600 puis 540 °C (Figure 3.5) [5].



**Figure 3.5 : Champ sombre révélant des domaines ordonnés de plusieurs centaines de nanomètres après vieillissement de 50 h à 600 °C puis de 1100 h à 540 °C [5].**

L'ordre à courte distance et l'ordre à longue distance créent un « contraste moucheté » [15, 16] ou « contraste en tweed » [17] observable en imagerie classique (champ clair). Ce contraste est dû aux domaines ordonnés ou à leur champ de contrainte [15] mais il ne permet pas d'identifier les frontières des domaines avec précision (Figure 3.6). De plus, il peut être confondu avec des oxydes induits par la préparation présents sur la lame mince.



**Figure 3.6 : Champ clair illustrant le « contraste moucheté » créé par les domaines ordonnés [15].**

- Les domaines ordonnés  $Ni_2Cr$  ont un diamètre de quelques nanomètres et sont observables uniquement par MET (en champ sombre). Toutes les variantes d'orientation ne peuvent être imagées dans une même orientation.

#### 3.1.4. L'alliage Inconel 690

L'alliage Inconel 690 est un alliage à base de nickel utilisé dans de nombreux composants des Réacteurs à Eau sous Pression (REP). Sa forte teneur en chrome le rend peu sensible à la corrosion notamment à la corrosion sous contrainte par rapport à l'Inconel 600 (75 % Ni, 15 % Cr et 10 % Fe) qu'il remplace.

Les fourchettes de composition obligatoires que doivent respecter les alliages de grade nucléaire sont données par le RCC-M (Règles de Conception Construction pour les matériels Mécaniques). Deux spécifications RCC-M pour les tubes de générateur de vapeur (GV) en alliage 690 sont données dans le [Tableau 3.4](#). En 1988, le RCC-M 4105 permettait des teneurs en fer comprises entre 7,0 et 11,0 %. La teneur minimale a été augmentée à 8,0 % à partir de 1993 afin de prendre en compte la problématique de mise en ordre sur ce composant.

On peut noter plusieurs points concernant cette composition de référence :

- L'alliage 690 est un alliage ayant un rapport nickel sur chrome voisin de deux dont on a remplacé 10 % de nickel par du fer afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Ce voisinage de la stœchiométrie pourrait le rendre susceptible à la mise en ordre [18].
- La proportion totale des autres éléments d'alliage est inférieure à 2,75 % massique.
- Les métaux d'apport Inconel 52 et 152 ont également été développés pour le soudage de l'alliage 690. Leurs compositions chimiques sont très proches de l'alliage 690. Des éléments traces tels que le manganèse ont été ajoutés pour augmenter leur soudabilité.

**Tableau 3.4 : Composition massique obligatoire de deux spécifications RCC-M pour l'alliage 690.**

<b>Composition massique</b>	<b>Spécification RCC-M-4105 de 1988</b>	<b>Spécification RCC-M-4105 de 1993</b>
<b>C</b>	0,01-0,04	0,01-0,03
<b>Si</b>	≤ 0,5	≤ 0,5
<b>Mn</b>	≤ 0,5	≤ 0,5
<b>S</b>	≤ 0,015	≤ 0,010
<b>P</b>	≤ 0,025	≤ 0,015
<b>Cr</b>	28,0-31,0	28,0-31,0
<b>Ni</b>	≥ 58,0	≥ 58,0
<b>Co</b>	≤ 0,035	≤ 0,035
<b>Ti</b>	≤ 0,5	≤ 0,5
<b>Cu</b>	≤ 0,5	≤ 0,5
<b>Al</b>	≤ 0,5	≤ 0,5
<b>N</b>	≤ 0,025	≤ 0,025
<b>Fe</b>	7,0-11,0	8,0-11,0
<b>Nb</b>	< 0,1	< 0,1
<b>B</b>	-	< 0,003

### 3.2. Cinétique de mise en ordre dans les alliages Ni-Cr

La mise en ordre est une transformation lente et thermiquement activée assimilable à un phénomène de nucléation croissance. Cette nucléation est homogène et fait suite à un état d'ordre à courte distance.

Le but de cette partie est de comprendre quels sont les paramètres qui influencent la cinétique de mise en ordre. L'effet de la teneur en fer sera particulièrement étudié. L'objectif est d'extrapoler les tendances obtenues sur des alliages modèles à différentes teneurs en fer vers l'alliage industriel 690.

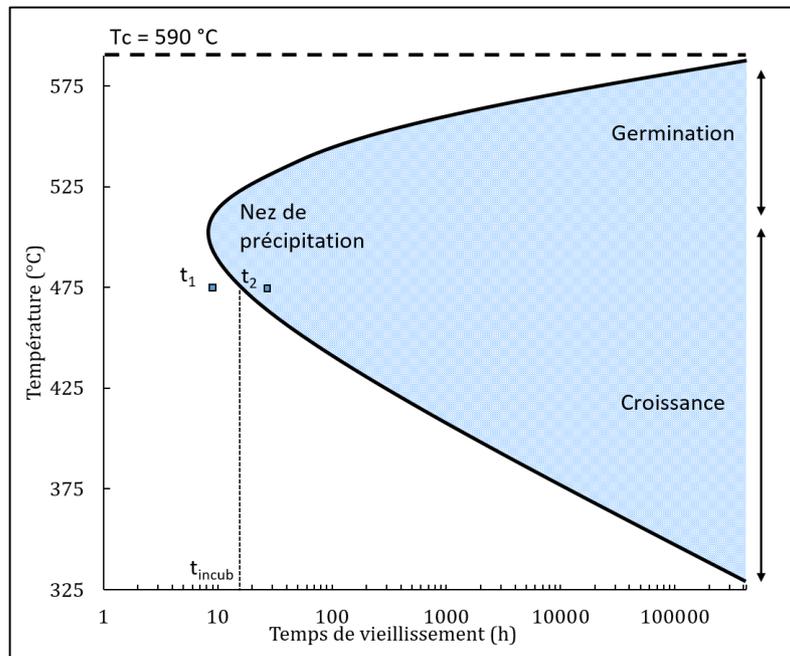
### 3.2.1. Diagramme Temps Température Transformation (TTT)

Pour étudier la cinétique de nucléation croissance des domaines ordonnés, il est usuel d'utiliser un diagramme Temps Température Transformation (TTT). Ce diagramme représente la cinétique de transformation d'une phase en fonction du temps et de la température pour un taux de transformation donné. Pour une température donnée, la mise en ordre apparaît à partir d'un temps d'incubation  $t$  défini comme :

$$t = (t_1 + t_2) / 2 \quad \text{Équation 3.6}$$

où  $t_1$  est le temps le plus long pour lequel on n'a pas observé de mise en ordre et  $t_2$  le premier temps pour lequel on a observé de la mise en ordre. Les différentes techniques permettant de déterminer  $t_1$  et  $t_2$  ont été décrites dans le [paragraphe 2.2](#). On délimite ainsi un domaine de mise en ordre tel que représenté sur la [Figure 3.7](#).

Le temps et la température de vieillissement pour former un alliage ordonné sont deux paramètres fondamentaux. Plus le temps de vieillissement est long, plus le taux de mise en ordre est important. Pour le système Ni-Cr, un vieillissement à 500 °C donne les temps de mise en ordre les plus rapides (« nez de précipitation » du diagramme) [19]. Les vieillissements effectués à une température supérieure au nez de précipitation forment des domaines ordonnés de plus grande taille qu'un vieillissement effectué à une température inférieure [20]. L'extrapolation de la courbe TTT vers les hautes températures tend vers la température critique.



**Figure 3.7 : Courbe temps température schématisé représentant le domaine de mise en ordre pour un alliage de composition Ni<sub>2</sub>Cr.**

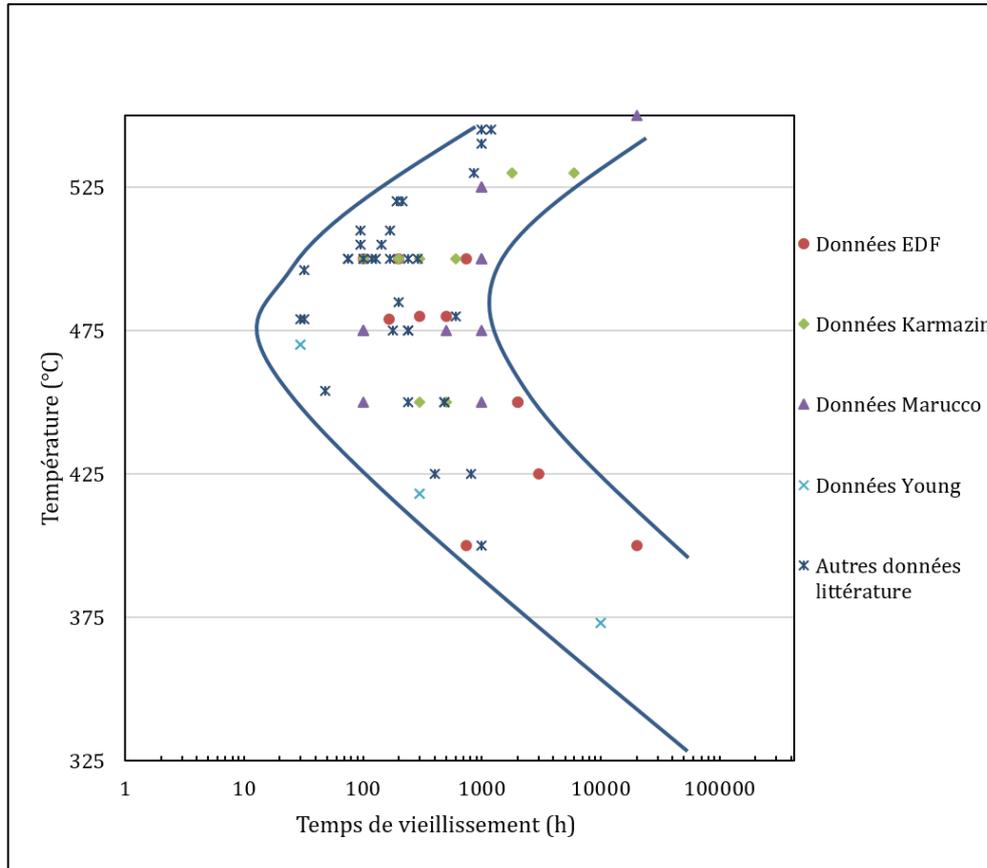
### 3.2. Cinétique de mise en ordre dans les alliages Ni-Cr

Pour les températures situées sous le nez de précipitation, la courbe TTT peut être décrite par un modèle d'Arrhenius où le temps d'incubation  $t$  est défini par :

$$\frac{1}{t} = A e^{\frac{-Q}{RT}} \quad \text{Équation 3.7}$$

où  $A$  est le coefficient pré-exponentiel de la réaction de mise en ordre,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température du système (en Kelvins) et  $Q$  l'énergie d'activation apparente associée à la mise en ordre. Cette description suppose que la mise en ordre est gouvernée par la diffusion des atomes. L'énergie d'activation est également supposée unique et indépendante de la température.

La Figure 3.8 illustre l'ensemble des couples temps température relevés dans la littérature pour lesquels la mise en ordre apparaît (correspond au temps  $t_2$ ) pour des alliages modèles non écrouis ayant une composition voisine de Ni<sub>2</sub>Cr [2, 7, 8, 10, 13–15, 19, 21–34].



**Figure 3.8 : Synthèse bibliographique des temps d'apparition  $t_2$  de la mise en ordre pour un alliage de composition Ni<sub>2</sub>Cr non écroui. Les courbes enveloppe sont schématiques.**

La dispersion des résultats ne permet pas une détermination précise de la cinétique de mise en ordre. Elle est due à plusieurs facteurs :

- La variation de la composition chimique (paragraphe 3.2.2) entre les différents alliages de la bibliographie ;
- L'ensemble des études de vieillissement utilisent des alliages élaborés différemment. Des paramètres tels que la température du traitement thermique d'élaboration et la vitesse de trempe ainsi que l'écrouissage sont susceptibles d'influencer la cinétique de mise en ordre (paragraphe 3.2.3) ;
- La sensibilité de détection de la mise en ordre dépend de la technique de suivi utilisée, ce qui augmente la dispersion des résultats (paragraphe 3.2.4).

Il est donc difficile d'extrapoler une cinétique de mise en ordre à l'alliage 690. Nous rappelons à ce stade les conditions de vieillissement temps/températures typiques d'un REP en faisant l'hypothèse d'une durée de fonctionnement de 60 ans. Le taux de disponibilité moyen étant d'environ 80 %, nous considérons donc une durée de vieillissement de 420 000 heures. Les températures des composants en alliage 690 dans un REP s'échelonnent entre 275 et 350 °C.

- La courbe Temps-Température-Transformation (TTT) permet d'estimer les conditions temps-température nécessaire pour mettre en ordre un alliage. La mesure expérimentale d'une énergie d'activation apparente du phénomène suppose qu'il est gouverné par la diffusion.
- La dispersion de la bibliographie empêche toute détermination précise d'une énergie d'activation apparente de la mise en ordre et de son facteur préexponentiel et donc l'extrapolation de la cinétique de mise en ordre au cas industriel.

#### 3.2.2. Influence de la composition chimique du matériau

Selon les critères de Hume Rothery<sup>1</sup> appliqués à une solution solide binaire AB, on observe une démixtion si les rayons atomiques de A et de B diffèrent de plus de 15 %. De plus, la mise en ordre est énergétiquement peu favorable si les deux rayons atomiques des éléments chimiques sont proches [35]. On comprend donc que les impuretés d'un alliage peuvent modifier sa cinétique de mise en ordre. Nous aborderons successivement deux effets d'une modification de la composition chimique d'un alliage sur la cinétique de mise en ordre :

- 1) Accélération ou ralentissement de la cinétique de mise en ordre par les éléments d'alliage. Le rôle de la teneur en fer sera précisément étudié ;

---

<sup>1</sup> Les règles de Hume Rothery énoncent les principes de base de la stabilité d'une solution solide

- 2) Précipitation d'une phase différente de la phase ordonnée, concurrente au phénomène de mise en ordre.

#### 3.2.2.1. Effet de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre

Dans ce travail de thèse, nous étudierons particulièrement le rôle de la teneur en fer comme inhibiteur de la cinétique de mise en ordre. En effet, un alliage Ni-Cr s'ordonne le plus rapidement à une composition stœchiométrique Ni<sub>33%</sub>Cr [36]. L'effet de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre a déjà été étudié par de nombreux auteurs et les tendances sont résumées par les quatre points suivants [14, 16, 22, 23].

Premièrement, une teneur en fer plus élevée semble ralentir la cinétique de mise en ordre sur la plage des températures d'intérêt (325 – 500 °C). Pour une teneur en fer supérieure à 5 %, la mise en ordre survient après un minimum de 5000 heures [16, 23]. Autrement dit, l'écart à la stœchiométrie (la mise en ordre est la plus rapide à l'exacte stœchiométrie Ni<sub>2</sub>Cr) semble ralentir la cinétique de mise en ordre [36].

Deuxièmement, Frely propose la relation suivante liant  $T_c$  à la teneur en fer [22]:

$$T_c = 590 - 14,4 \% \text{ at. Fe} \quad \text{Équation 3.8}$$

Cependant, la détermination de  $T_c$  varie selon les auteurs et la technique utilisée (calorimétrie, DRX etc.). Il est également possible que cette relation soit valable uniquement pour la composition de l'alliage utilisé dans l'étude de Frely [22], comme le suggèrent les mesures de  $T_c$  par Marucco pour différentes teneurs en fer, qui donnent des résultats différents [32]. Dans l'étude de Marucco, la température critique d'alliages Ni<sub>2</sub>Cr à 1, 2 et 5 % de fer est évaluée par DRX à 542, 537 et 527 °C respectivement en observant une discontinuité du paramètre de maille en fonction de la température. Elle ne suit donc pas de relation linéaire et contraste avec les valeurs de 571, 552 et 496 °C trouvées en utilisant l'équation 3.8.

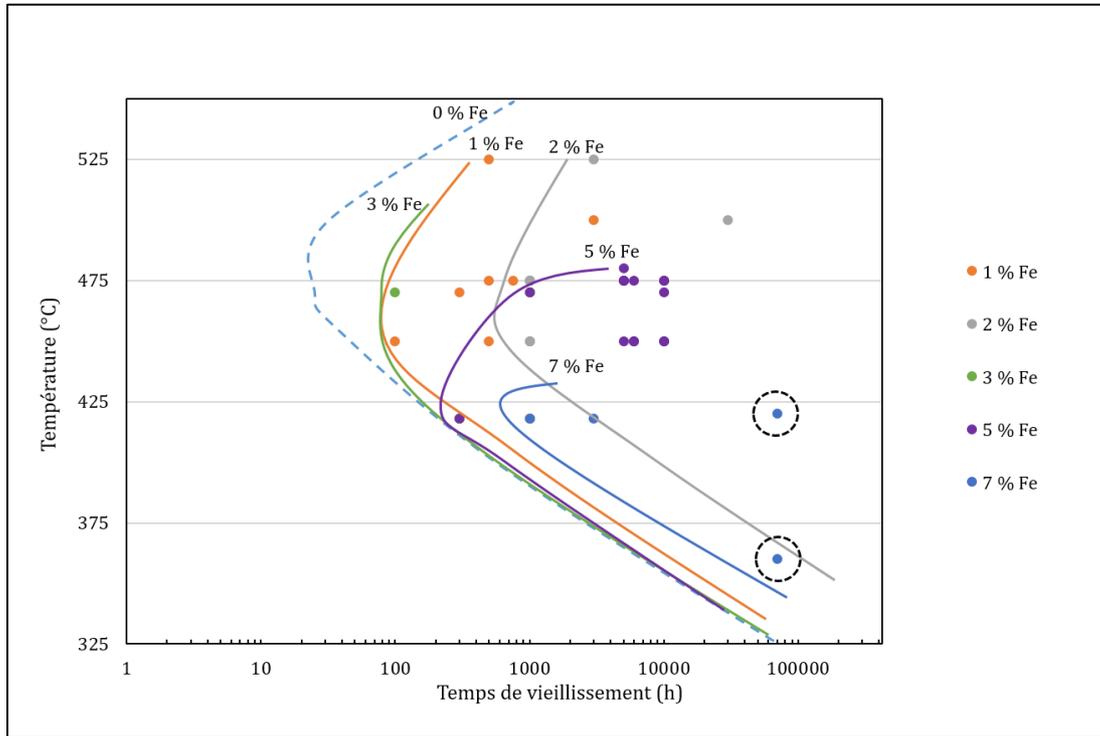
Troisièmement, l'augmentation de la teneur en fer entraîne une diminution de la proportion de phase ordonnée à saturation [22]. En effet, les atomes de fer ne semblent pas s'inclure dans la phase Ni<sub>2</sub>Cr [22] bien que cette conclusion provienne de mesures de résistivité ; aucune analyse chimique locale n'a été réalisée pour le vérifier. En effet, les auteurs ont observé une augmentation de la résistivité au cours du vieillissement (état K) de plus en plus marquée avec la teneur en fer. Cet état K est caractéristique de l'apparition de l'ordre à courte distance. La même observation permet à Marucco [13] de conclure l'inverse : le fer peut se substituer dans la phase ordonnée. Cependant, son analyse se base sur l'étude d'alliages Ni-Cr-Fe dont le fer a été substitué au chrome par hypothèse. A noter que dans les deux travaux, les auteurs utilisent une observation indirecte de l'ordre à courte distance pour conclure sur l'effet de la teneur en fer sur l'ordre à longue distance [13, 22].

Quatrièmement, la teneur en fer ne semble pas influencer l'énergie d'activation apparente de la mise en ordre [14, 18]. Cette énergie d'activation apparente est d'environ  $130 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour des alliages trempés non écrouis [14, 15, 19].

Certaines tendances sont remises en cause dans l'étude de Young & al. [14] dans laquelle la teneur en fer diminue la température critique sans pour autant ralentir la cinétique de mise en ordre pour des températures inférieures à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'étude de Young a été menée sur des alliages modèles (dont la proportion des autres éléments d'alliage est inférieure à 0,15 %). Ceci contraste avec certains résultats expérimentaux obtenus sur des alliages industriels [36], dans lesquels la mise en ordre s'effectue beaucoup plus lentement que pour des alliages modèles à teneur en fer équivalente. En effet d'après les résultats de Frely, la cinétique de mise en ordre est ralentie d'un facteur supérieur à 25 entre un alliage modèle et un alliage industriel 690 [22]. Une des hypothèses est que les autres éléments d'alliage ralentissent beaucoup la cinétique de mise en ordre (voir paragraphe 3.2.2.2).

Afin d'avoir une vision globale sur l'effet de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre, les données bibliographiques disponibles sur les temps d'incubation de la mise en ordre en fonction de la teneur en fer sont représentés sur la [Figure 3.9](#) [13, 14, 16, 18, 23, 32]. Nous avons choisi d'illustrer les données avec des tracés enveloppe schématiques. Contrairement à certaines données bibliographiques [16, 23], cette représentation ne permet pas de mettre en évidence l'effet retardateur de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre, notamment à basse température où les courbes enveloppes sont confondues entre les alliages à 0, 1 et 3 % de fer. En revanche, la diminution de la température du nez de précipitation est claire sur les alliages à 5 et 7 % de fer. A noter que les points à 7 % de fer entourés sont issus de vieillissement sur un alliage industriel (tube de GV). Enfin, l'énergie d'activation apparente est, dans cette représentation est supposée indépendante de la teneur en fer et est voisine de  $135 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (énergie de migration des lacunes dans le nickel [14]).



**Figure 3.9 : Données bibliographiques des temps d'apparition de la mise en ordre en fonction du temps de vieillissement pour différentes teneurs en fer. Les tracés enveloppe sont schématisés et représentent une énergie d'activation apparente de la MEO d'environ 130 kJ/mol. Les points à 7 % de fer entourés sont issus de vieillissements thermiques sur un alliage industriel.**

Dans la synthèse bibliographique de Van Duysen, le temps d'incubation à 330 °C de la mise en ordre sur l'alliage 690 est évalué à 370 000 h, soit environ 53 ans. Ce temps d'incubation s'applique aux coulées ayant les plus faibles teneurs en fer du parc soit 7,0 % en poids.

- L'ajout de fer abaisse la température critique de formation de la phase ordonnée.
- L'énergie d'activation apparente de la mise en ordre ne semble pas dépendre de la teneur en fer.
- Il était initialement admis que la teneur en fer ralentissait la cinétique de MEO pour toutes les températures. Cependant, des vieillissements à plus basse température issus de résultats récents suggèrent que la teneur en fer n'a pas d'influence sur la cinétique de mise en ordre pour des températures de vieillissement inférieures à 450 °C.

### 3.2.2.2. Influence des autres éléments d'alliage

Parmi les éléments d'alliage présents dans la composition de l'alliage 690, seul le phosphore est connu pour accélérer la cinétique de mise en ordre. Les études d'Abd-Elhady et al. [19, 25] portent sur trois alliages de composition chimique identique où seule la teneur en phosphore varie (entre 0,002, 0,017 et 0,078 % en poids). Plus la teneur en phosphore est élevée, plus la cinétique de mise en ordre est rapide. La teneur en phosphore la plus élevée modifie également l'énergie d'activation apparente de la mise en ordre qui passe d'environ 96 à 167 kJ/mol [19]. A noter que la teneur en phosphore élevée (0,078 % en poids) utilisée dans l'étude est bien supérieure à la teneur maximale autorisée par le RCC-M, actuellement fixée à 0,015 % en poids.

Le carbone et l'azote semblent également accélérer la mise en ordre d'après des mesures de dureté effectuées par EDF pendant le vieillissement. En revanche ces observations ne sont pas confirmées par microscopie électronique en transmission. Elles sont en contradiction avec les travaux de Lang & al. [37] qui démontrent l'effet retardateur du carbone sur la cinétique de mise en ordre pour un alliage Nimonic 75 (75 % Ni, 20 % Cr et 5 % Fe).

De nombreux éléments d'alliage sont identifiés comme inhibiteurs de la cinétique de mise en ordre. Les études de diffraction neutronique de Goman'kov [38] montrent que Al, Ti, Nb, W et Mo peuvent se substituer au chrome dans la phase  $Ni_2Cr$  et pourraient ralentir la mise en ordre, ce qui a été expérimentalement confirmé avec Al et Ti [21]. Le molybdène ralentit la cinétique de mise en ordre en dessous de 450 °C mais augmente la température critique de formation de  $Ni_2Cr$  [31]. Enfin, le silicium semble également retarder la mise en ordre d'après les mesures de résistivité de Dimitrov sur un alliage de composition proche de l'alliage 600 [39].

- L'influence des éléments d'alliages sur la cinétique de MEO est encore mal connue et rend l'extrapolation entre des alliages modèles purs et des alliages industriels difficile. Excepté le phosphore, la majorité des éléments d'alliage semblent ralentir la MEO.

### 3.2.2.3. Effet de l'apparition d'une phase concurrente à la mise en ordre

Les simulations de Chan & al. [9] fondées sur la mécanique quantique (DFT) couplée à la thermodynamique montrent que bien qu'il puisse se former plusieurs phases métastables, la phase  $Ni_2Cr$  est énergétiquement la plus favorable pour une composition proche de la stœchiométrie. Les simulations de Wrobel [40] étendues à l'alliage ternaire Ni-Cr-Fe confirment cette tendance, bien que le fer forme facilement des phases ordonnées avec le nickel telle que  $Ni_3Fe$ . Cependant, ce type de phase n'a jamais été observé

expérimentalement autour des compositions et des températures d'intérêt.

La précipitation du chrome en phase  $\alpha'$  (cubique centrée, indiquée par Cr dans la [Figure 3.1](#)) concurrence également la mise en ordre. Les cinétiques de précipitation de la phase  $\alpha'$  sont différentes de la MEO et concernent des températures plus élevées. La phase  $\alpha'$  a été identifiée à partir de 550 °C [13] sur un alliage 690 et sur des alliages modèles de type Ni<sub>2</sub>Cr [15]. Cette phase peut être identifiée directement en microscopie électronique en transmission ou indirectement lorsqu'une baisse de résistivité est observée sans augmentation de dureté ou modification du paramètre de maille. Les observations par MET de Krejci et al. [31] montrent que la phase  $\alpha'$  apparaît sur leurs alliages écrouis Ni<sub>2</sub>Cr en 6000 h à 450 °C et en 100 h à 500 °C : elles indiquent que l'écrouissage semble abaisser la température d'apparition de cette phase. Ceci est confirmé par le fait que la phase  $\alpha'$  n'apparaît pas sur leurs alliages recristallisés même après un vieillissement de 6000 h à 530 °C.

Une étude de Marucco [41] montre que la résistivité augmente pour de longues durées de vieillissement : le phénomène a été constaté à partir de 10 000 h à 600 °C sur un alliage modèle de composition Ni<sub>-32</sub>Cr<sub>-5</sub>Fe. L'auteure associe cette augmentation à la précipitation de la phase  $\sigma$  (FeCr), bien que cette phase n'ait jamais été identifiée sur des alliages vieillis de composition proche de Ni<sub>2</sub>Cr ou de l'alliage 690. Enfin, les alliages modèles Ni<sub>2</sub>Cr d'Ustinovshchikov [42] trempés depuis 1450, 1200 et 1000 °C forment des « clusters » de chrome d'environ 200 nm qui, selon l'auteur, servent de sites de nucléation à la phase orthorhombique de composition Cr<sub>2</sub>Ni. Ce dernier résultat est en contradiction avec le reste de la bibliographie et avec le diagramme de phase de référence du système Ni-Cr [1].

La précipitation de carbures de chrome est susceptible d'influencer la résistivité et la dureté d'un alliage 600 et 690 [43], et par extension la détection de la phase ordonnée. Pour un alliage 600 traité thermiquement de façon à obtenir une forte précipitation de carbures intragranulaires et intergranulaires, l'augmentation de résistivité et de dureté peut atteindre 7 et 6 % respectivement après un écrouissage de 10 % et vieilli à 350 °C. La variation de résistivité peut atteindre 5 % pour l'alliage 690. Ces variations sont un ordre de grandeur en dessous des variations observées suite à l'apparition de l'ordre à longue distance dans des alliages modèles stœchiométriques [15].

- La phase ordonnée Ni<sub>2</sub>Cr est la phase la plus stable pour un alliage Ni-Cr désordonné vieilli en dessous de 600 °C et dont la composition est voisine de la stœchiométrie.

### 3.2.3. Influence de la fabrication du matériau

La vitesse de trempe influence la cinétique de mise en ordre. Pour de faibles vitesses de refroidissement (four coupé), le transitoire de température autorise la formation de germes ordonnés à courte distance. Une trempe plus rapide ne permet pas ce phénomène et retarde la cinétique de mise en ordre, aussi bien à courte distance [35, 44, 45] qu'à longue distance [37]. D'après les travaux de Young et al. [14], le traitement thermique modifie l'énergie d'activation apparente de la mise en ordre. Dans cette étude, la cinétique de mise en ordre de l'alliage refroidi au four coupé n'est pas bien décrite car les temps d'incubation de la mise en ordre mesurés par DRX et dureté ne concordent pas. Néanmoins, l'énergie d'activation apparente de la mise en ordre augmente entre un alliage trempé et un alliage refroidi au four coupé. Les auteurs concluent également que les valeurs des facteurs préexponentiels du modèle d'Arrhenius augmentent entre une vitesse de refroidissement rapide et lente. En d'autres termes, les alliages issus du refroidissement par four coupé s'ordonneraient plus vite que les alliages trempés à l'eau. Cependant cette différence semble associée à trop d'erreur pour être vraiment significative.

L'analyse de l'ensemble de la bibliographie pour un alliage stœchiométrique Ni-<sub>33%</sub>Cr permet également de dégager une tendance sur l'énergie apparente d'activation de la mise en ordre: elle semble augmenter entre les alliages trempés à l'eau et les alliages refroidis au four entre 100 et 170 kJ/mol. Les données bibliographiques sur des alliages refroidis à l'air sont trop peu nombreuses pour déterminer une énergie d'activation apparente. Enfin, les données bibliographiques sont trop dispersées pour conclure à un effet de la vitesse de trempe sur le facteur préexponentiel.

Au même titre que la vitesse de trempe, l'écrouissage est généralement concurrent à la mise en ordre : il supprime un état d'ordre à courte distance préalable au vieillissement et introduit des dislocations. Cependant, dans certaines études expérimentales, l'écrouissage accélère la mise en ordre comme le montrent les travaux d'Abd Elhady entre des alliages modèles trempés et écrouis [19, 25]. L'effet inverse peut également se produire : la suppression de l'ordre à courte distance par un faible écrouissage a un effet retardateur sur la cinétique mise en ordre par rapport à un alliage refroidi au four coupé [25]. De plus, les vieillissements à haute température (450-500 °C) de Karmazin montrent que les alliages écrouis peuvent recristalliser ; ses observations MET montrent que la phase Ni<sub>2</sub>Cr est concentrée dans les régions recristallisées tandis que la précipitation de chrome  $\alpha'$  a été observée dans les zones écrouies (entre 450 et 530 °C) [31]. Enfin, la taille de grain n'a pas d'effet sur la mise en ordre (à écrouissage égal) d'après les analyses par microscopie à champ ionique de Taunt et Ralph [8].

L'écrouissage influence l'énergie d'activation apparente de la mise en ordre par rapport à des alliages ternaires Ni-Cr-Fe trempés. Des vieillissements sur des alliages

modèles à différents teneurs en fer ont été entrepris dans l'étude de Young [14]. La mise en ordre a été suivie par mesure de la dureté et du paramètre de maille par DRX. Les échantillons ont subi différents traitements thermiques : trempe, écrouissage à froid (CW) à 10 et 20 % et refroidissement au four coupé. Young a pu montrer que  $Q_{CW20\%} < Q_{CW10\%} < Q_{trempe}$ . En d'autres termes, l'écrouissage accélère la mise en ordre par rapport à un alliage trempé.

Si la trempe consécutive aux traitements thermiques supprime un éventuel ordre à courte distance, il est possible que des germes soient créés lors de traitements thermiques spécifiques aux procédés industriels. Les traitements de détensionnement des soudures (effectués sur les alliages de type Inconel 52 et 152) dont les effets sur la mise en ordre à longue distance sont considérés comme négligeables peuvent néanmoins créer un ordre à courte distance initial. Par exemple, le traitement de détensionnement de la soudure entre la boîte à eau et la plaque à tubes est composé d'un recuit de 5 h à 500 °C puis de 10 h à 620 °C. Cependant, les tubes périphériques peuvent être localement portés à 550 °C (voir en dessous si on s'éloigne de la soudure) lors du second traitement thermique, si bien que l'ordre à courte distance est susceptible d'apparaître.

- Les paramètres de fabrication du matériau et particulièrement son traitement thermique d'élaboration (vitesse de refroidissement, écrouissage résultant etc.) semblent modifier l'énergie d'activation apparente et le temps d'incubation de la mise en ordre [14].

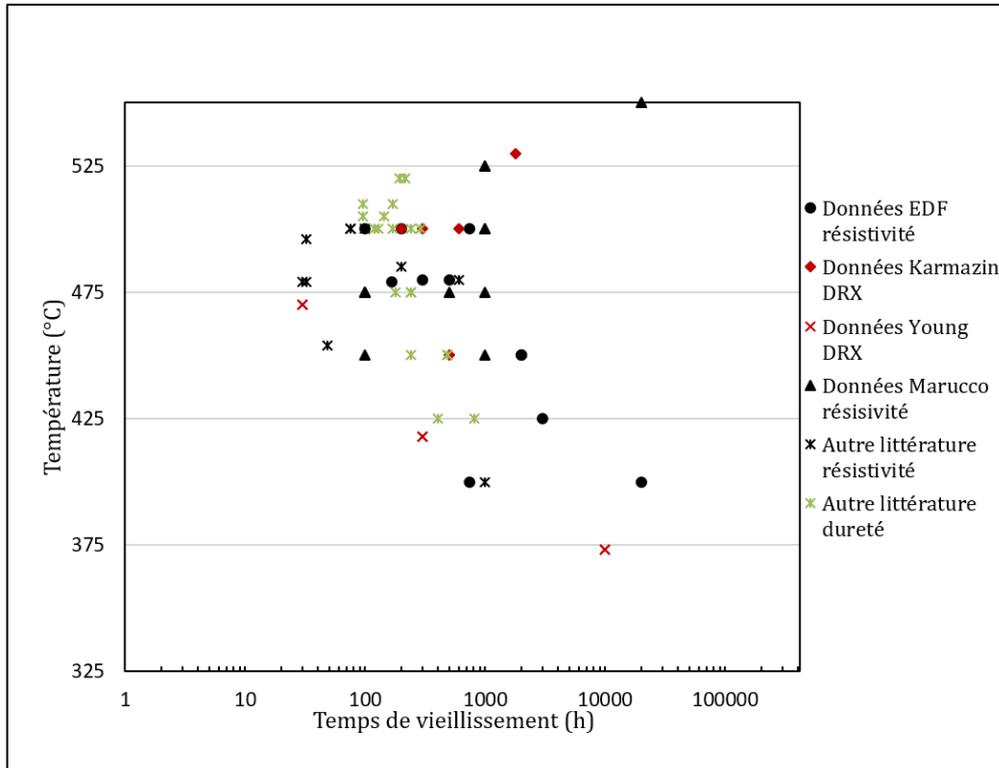
#### 3.2.4. Influence de la technique de détection de la mise en ordre

Pour déterminer le temps d'incubation du phénomène de mise en ordre, il est nécessaire pour chaque température investiguée d'avoir la durée la plus longue pour laquelle la mise en ordre est absente ( $t_1$ ) et le premier temps pour lequel elle apparaît ( $t_2$ ). Or ces temps  $t_1$  et  $t_2$  sont reliés à la sensibilité de la technique de suivi.

Dans les système Ni-Cr, la mise en ordre peut être détectée indirectement par une baisse de résistivité, une augmentation de dureté et une contraction du paramètre de maille observée par DRX allant jusqu'à 80, 90 et 0,3 % respectivement [2, 14, 22]. La précision de la mesure des trois techniques est évaluée à 5, 15 et 0,05 % respectivement. Lorsque l'on divise la précision de la mesure par la variation maximale causée par la mise en ordre, on détermine le seuil de détection de la technique de mesure : pour la résistivité, la dureté et la DRX, ces seuils sont de 6, 17 et 17 % respectivement. La mesure est différente lorsqu'on mesure la grandeur physique et non sa variation comme dans les travaux de Nordheim et Grant [24], dans lesquels le suivi par résistivité de la mise en ordre est très sensible. On remarque que le seuil de détection de la résistivité est plus bas que celui des deux autres techniques. Ceci est possiblement dû au fait que le suivi de la mise en ordre par résistivité

### 3.2. Cinétique de mise en ordre dans les alliages Ni-Cr

est effectué sur un même échantillon tout au long de son vieillissement, contrairement aux autres techniques.



**Figure 3.10 : Synthèse des temps d'apparition de la mise en ordre pour un alliage de composition Ni<sub>2</sub>Cr non écroui classé en fonction de la technique de détection utilisée : les points noirs, rouges et verts ont été déterminés par mesure de résistance, DRX et dureté respectivement.**

La [Figure 3.10](#) présente une synthèse bibliographique des premiers temps de mise en ordre  $t_2$  (données identiques à la [Figure 3.8](#)) et les classe en fonction de la technique utilisée. On remarque que les temps mesurés les plus courts semblent davantage liés à une mesure par résistance que par dureté, ce qui confirme que la mesure de résistance est plus sensible à la mise en ordre que la dureté. Aucune tendance n'est constatée en ce qui concerne la sensibilité de la DRX par rapport aux deux autres techniques.

Le temps de mise en ordre dépend de l'historique de fabrication du matériau et de sa composition (voir paragraphes précédents), il est donc pertinent de comparer la sensibilité des techniques dans une même étude quand cela est possible. Les travaux effectués par Framatome sur des alliages de composition Ni<sub>2</sub>Cr montrent que la mise en ordre est détectée d'abord par une variation de dureté et de résilience (KCU) plutôt que par la

résistivité. A l'inverse, la résistivité dans des travaux, entrepris pour EDF, est plus sensible à la mise en ordre que la dureté. Chez certains auteurs, la sensibilité d'une technique par rapport à l'autre est variable [14–16]. Les travaux de Young sur des alliages modèles de composition Ni<sub>2</sub>Cr utilisent la dureté et la DRX pour suivre la mise en ordre. Ils semblent montrer que cette première technique est plus sensible que la seconde sur des matériaux trempés ou refroidis au four et inversement pour des alliages écrouis [14].

Les données de Marucco [15, 16] indiquent que la mesure du paramètre de maille par DRX est plus sensible à la mise en ordre (par rapport à la résistivité) lorsque la température de vieillissement est élevée. Dans un de ses travaux [32], l'auteure indique qu'un vieillissement à 550 °C entraîne la nucléation d'un faible nombre de domaines ordonnés et donc une faible variation de résistivité. En revanche, la croissance des domaines est très rapide à cette température et induit une forte variation du paramètre de maille. Cette tendance a été expliquée par Frely [22], qui indique que la croissance de gros domaines ordonnés (en petit nombre) a un effet plus important sur le paramètre de maille que sur la résistivité (qui est plus sensible au nombre de domaines). Si on augmente la température de vieillissement, on favorise la croissance des domaines et une mesure DRX peut alors devenir plus sensible que la résistivité.

Le MET est souvent employé en mode imagerie ou diffraction afin de confirmer la présence d'ordre à longue distance sur des échantillons très vieillis. L'étude de Krejci et al. a permis de déterminer un seuil de détection de la phase ordonnée par diffraction électronique sur un alliage stœchiométrique recristallisé [31]. D'après leurs observations, les pics de surstructure caractéristiques de la mise en ordre deviennent détectables après un vieillissement de 300 et 100 heures à 450 et 500 °C respectivement. Les auteurs ont également remarqué un « contraste moucheté » dans leurs échantillons et attribué ce phénomène à la précipitation de germes ordonnés à courte distance. Cette hypothèse est identique à celle de Marucco [15, 16]. A notre connaissance, aucune étude de sensibilité à la détection de la mise en ordre par diffraction électronique n'a été conduite en couplage avec des mesures de dureté ou de résistivité pour un alliage stœchiométrique Ni-Cr.

- D'après la majorité des données bibliographiques, le suivi de la mise en ordre par résistivité semble être la technique de détection de la mise en ordre la plus précise. Cette mesure nécessite des échantillons à géométrie contrôlée, contrairement à la dureté et à la diffraction des rayons X qui ne nécessitent qu'une surface préparée par polissage mécanique. De plus, le même échantillon doit être suivi par résistivité tout au long de son vieillissement pour que la mesure soit pertinente.

### 3.3. Effets de la mise en ordre

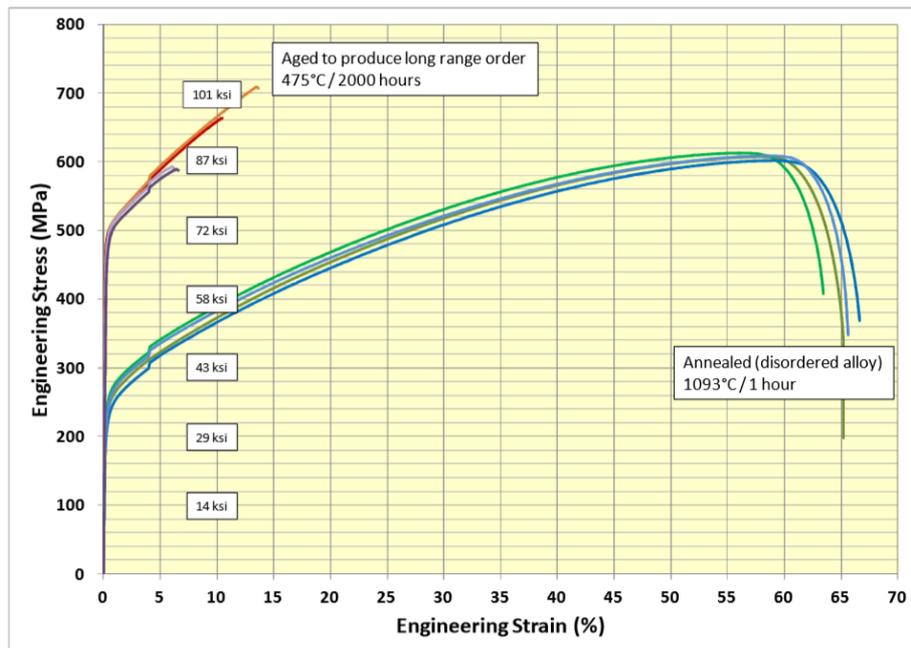
La mise en ordre est susceptible d'influencer les propriétés mécaniques des

composants et de modifier leur sensibilité à la corrosion sous contrainte dans l'environnement d'un réacteur à eau sous pression.

#### 3.3.1. Effets sur les propriétés mécaniques du matériau

La croissance par vieillissement thermique de domaines ordonnés cohérents dans une matrice désordonnée gêne le mouvement des dislocations et durcit l'alliage. La mise en ordre provoque une augmentation de la dureté pouvant aller jusqu'à 90 % dans l'alliage Ni-Cr [15]. Elle provoque également une chute de la résilience KCU allant jusqu'à 15 daJ.cm<sup>-2</sup> observée dans les études de Framatome et EDF. Dans cette étude, cette baisse intervient avant une variation de la résistivité et l'apparition de pics de surstructure en diffraction électronique.

La mise en ordre influence également les propriétés mécaniques de traction. Elle provoque une augmentation du module d'Young, de la limite d'élasticité et de la résistance à la traction et une diminution de la ductilité dans les alliages Ni-Cr [14, 46, 47] (Figure 3.11).



**Figure 3.11 : Courbes de traction d'un alliage désordonné de composition Ni<sub>2</sub>Cr traité thermiquement à 1093 °C puis trempé à l'eau et du même alliage ordonné vieilli 2000 h à 475 °C [14].**

La présence de la phase ordonnée Ni<sub>2</sub>Cr semble favoriser la rupture intergranulaire. Elle affecte la susceptibilité du matériau à la fragilisation par l'hydrogène. Si les mécanismes

de fragilisation exacts sont encore mal compris [48], plusieurs travaux s'accordent à dire qu'un alliage modérément ordonné diminue la fragilisation à l'hydrogène [49, 50]. La susceptibilité est du même ordre de grandeur entre un alliage désordonné et un alliage très ordonné [48, 49].

- Les domaines ordonnés sont cohérents avec la matrice et gênent le passage des dislocations. Le durcissement de l'alliage constaté après vieillissement thermique impacte aussi bien la résistance mécanique que la ductilité.
- Un taux de mise en ordre intermédiaire diminue la fragilisation intergranulaire causée par l'hydrogène dans les alliages Ni-Cr.

#### 3.3.2. Mise en ordre couplée à la chimie de l'environnement

A notre connaissance, seul Pao et son équipe [51] ont étudié l'effet de la mise en ordre sur la corrosion assistée par la fatigue sur un alliage Ni-Cr. Dans leur étude, la mise en ordre retarde la propagation de fissure dans l'air ainsi que dans le chlorure de sodium [51], ce qui semble dû aux bandes de glissements présentes dans les alliages ordonnés. En effet, la vitesse de fissuration est 10 fois plus rapide dans le milieu NaCl que dans l'air. Ce comportement est observé dans le cas d'un alliage complètement ordonné et d'un alliage désordonné. Pour un alliage modérément ordonné, l'accélération est d'un facteur 2 [51]. La mise en ordre semble donc décélérer la vitesse de fissuration dans l'environnement NaCl ce qui rejoint les résultats de Berkowitz et Kargol [49, 50] sur l'hydrogène.

Selon une récente étude de Young, un alliage modèle Ni<sub>2</sub>Cr vieilli 2000 heures à 475 °C est plus sensible qu'un alliage désordonné à la corrosion sous contrainte en milieu primaire REP [52]. Ces essais ont été réalisés sur des éprouvettes CT standard.

L'alliage 690 possède une très bonne résistance à la corrosion sous contrainte due à sa forte teneur en chrome. Une étude Framatome indique que des éprouvettes contraintes de type *C-ring* issues de zones dudgeonnées<sup>2</sup> (donc qui présentent des contraintes internes) ont été placées pendant 169 000 heures (24 ans) en milieu primaire sans se fissurer.

Enfin, l'alliage 600 semble également susceptible de s'ordonner à courte distance et à fragiliser d'après les essais de traction lente de Kim et al. à 360 °C dans de l'eau contenant de l'oxygène dissous [53]. L'apparition de l'ordre à courte distance est observée par une légère contraction du paramètre de maille en diffraction des neutrons et par l'observation de taches de diffusion diffuse en diffraction électronique en pointe de fissure.

---

<sup>2</sup> Le dudgeonnage permet de relier le tube de GV à la plaque à tube par expansion radiale. Le tube est donc déformé plastiquement.

- L'effet de la mise en ordre sur la susceptibilité à la corrosion sous contrainte dans un milieu REP a été démontré uniquement sur des alliages modèles. Aucune étude de corrosion sur l'alliage 690 ordonné n'a encore été réalisée, bien que cet alliage ne semble pas se fissurer à l'état désordonné même après un vieillissement très long.

### 3.4. Positionnement et objectifs du travail de thèse

La mise en ordre a été très étudiée dans le système Ni-Cr. La cristallographie de la phase ordonnée  $Ni_2Cr$  ainsi que sa température critique de formation ( $590\text{ °C}$ ) sont connues. Cependant, il ressort de cette revue bibliographique que les cinétiques de mise en ordre publiées dans le système Ni-Cr sont très dispersées. Il est possible de classer l'origine de cette dispersion en deux grandes familles : l'effet du matériau (composition chimique, traitement thermique de fabrication, écrouissage) et l'effet des techniques de détection utilisées pour détecter l'apparition de la phase ordonnée  $Ni_2Cr$ .

#### 3.4.1. Effet du matériau

Premièrement, il semble important d'essayer de comprendre la diversité des données bibliographiques sur la cinétique de mise en ordre de l'alliage binaire. L'étude de la mise en ordre sur l'alliage Ni-Cr sans fer permettra d'apporter des éléments de réponse.

Dans le cas des alliages Ni-Cr contenant du fer, les données bibliographiques sont encore plus dispersées. Cela ne permet pas d'extrapoler de tendances et ainsi prévoir l'apparition de la mise en ordre sur les alliages industriels de type Inconel 690, pour des températures et des durées de fonctionnement représentatives d'un REP.

Deuxièmement, le rôle de la teneur en fer dans la cinétique de mise en ordre doit être clarifié, notamment avec des vieillissements effectués à basse température ( $< 450\text{ °C}$ ). En effet, les données bibliographiques historiques sur son effet retardateur sur la cinétique de mise en ordre sont remises en cause par des résultats plus récents.

Pour répondre à ces deux points, nous choisissons de travailler sur des alliages synthétiques ayant une pureté voisine des alliages industriels et ayant une teneur en fer comprise entre 0 et 3 % massique afin d'accélérer les essais de vieillissement par rapport aux alliages industriels. Une matrice de vieillissement complète sera établie entre 325 et 500 °C afin d'explorer les cinétiques de vieillissement à basse température et comparer nos résultats à la bibliographie pour les hautes températures. L'influence d'un traitement thermique de refroidissement à l'air ou de trempe, qui semble jouer un rôle crucial dans la cinétique de mise en ordre [14], sera étudiée. En revanche, les effets des éléments d'alliage et de l'écrouissage [14, 21], bien qu'importants, seront mis de côté dans cette étude.

Une comparaison entre ces résultats et des vieillissements thermiques effectués sur

des alliages industriels 690 déjà effectués par EDF sera entreprise. Les données de cette étude seront utilisées pour affiner la prévision de la cinétique de mise en ordre dans le cadre industriel.

#### 3.4.2. Effet de la technique de détection

La bibliographie disponible sur la cinétique de mise en ordre fait appel à de nombreuses techniques de détection, ce qui est à l'origine d'une partie de la dispersion des résultats.

Ce chapitre bibliographique fait apparaître la résistivité comme la technique de détection de la mise en ordre la plus sensible. Cette technique n'étant pas disponible pour notre étude, nous explorerons la mesure du pouvoir thermoélectrique comme technique de suivi de la mise en ordre.

D'autre part, nous utiliserons la macrodureté Vickers comme technique de suivi standard de l'apparition de la mise en ordre. Contrairement à la microdureté, les tailles d'empreintes plus importantes de la macrodureté moyennent la présence de précipités, les effets de texture et d'anisotropie de la microstructure pouvant être présents dans l'échantillon.

Il n'est pas possible d'observer la phase  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  avec des techniques simples telles que microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique par EDXS<sup>3</sup>. Il est nécessaire d'utiliser des techniques de caractérisation pointue telles que la microscopie électronique en transmission ou la diffraction des neutrons.

La microscopie électronique en transmission ressort comme la principale technique d'observation de la microstructure ordonnée. Elle donne des informations plus locales sur l'état d'ordre et permet d'étudier la croissance des domaines ordonnés par imagerie et par diffraction. Cependant, la faible différence de composition chimique entre les domaines ordonnés et la matrice et la faible différence de numéro atomique entre le nickel et chrome sont des limitations fortes. A ce jour, aucune détermination quantitative de la proportion de phase ordonnée  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  par MET n'a été fructueuse. Il est donc important d'explorer les possibilités offertes par les nouvelles techniques disponibles (telles que la précession électronique, la cartographie de diffraction et la cartographie chimique) pour mener à bien ces études quantitatives. Des corrélations entre les observations faites en imagerie en champ sombre, par cartographie de diffraction et par cartographie chimique seront également entreprises.

Enfin, la seule technique quantitative connue permettant d'accéder à l'état d'ordre

---

<sup>3</sup> Analyse dispersive en énergie (Energie Dispersive X-ray Spectroscopy)

dans le système Ni-Cr est la diffraction des neutrons, bien que le traitement des données puisse conduire à une certaine erreur [22], elle sera appliquée dans ce travail afin de disposer de mesures fiables sur le taux de mise en ordre sur un échantillon témoin. Enfin, l'état d'ordre à l'échelle du domaine ordonné sera étudié par microdiffraction quantitative et observé à l'échelle atomique par HR-STEM.

Dans cette étude, nous choisissons donc de corréliser des techniques de détection de la mise en ordre qualitatives et quantitatives. L'objectif est d'associer des grandeurs macroscopiques, décrivant la cinétique de mise en ordre, à une image plus locale de l'état d'ordre. Cette étude doit permettre une meilleure compréhension du phénomène de mise en ordre et de sa cinétique afin d'ouvrir la voie à l'étude de ses conséquences sur les composants industriels et de la possibilité de sa détection sur site industriel.

### 3.5. Références

- [1] P. Nash, « The Cr–Ni (Chromium-Nickel) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 7, n° 5, p. 466-476, oct. 1986.
- [2] L. Karmazin, « Lattice Parameter Studies of Structure Changes of Ni-Cr Alloys in the Region of Ni<sub>2</sub>Cr », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 54, n° 2, p. 247-256, 1982.
- [3] H. G. Baer, « Superstructure and K State in the Nickel-Chromium System », *Z Met.*, vol. Vol: 49, déc. 1958.
- [4] I. U. Bagariatskii et I. D. Tiapkin, « The Atomic Structure of Solid Solutions of Chromium in Nickel », *Tech. Phys.*, p. 1025-1028, 1958.
- [5] A. Lasserre, F. Reynaud, et P. Coulomb, « Observation des parois d'antiphase et résolution de la structure ordonnée périodique (3.8A) dans l'alliage Ni<sub>2</sub>Cr », *Philos. Mag.*, vol. 29, n° 3, p. 665-678, 1973.
- [6] H. J. Klein, C. R. Brooks, et E. E. Stansbury, « The Establishment of Long-Range Order in Ni<sub>2</sub>Cr Using Electron Microscopy », *Phys. Status Solidi B*, vol. 38, n° 2, p. 831-836, janv. 1970.
- [7] M. Hirabayashi, M. Koiwa, K. Tanaka, T. Tadaki, T. Saburi, S. Nenno, et H. Nishiyama, « An Experimental Study on the Ordered Alloy Ni<sub>2</sub>Cr », *Trans. Jpn. Inst. Metals*, vol. 10, n° 5, 1969.
- [8] R. J. Taunt et B. Ralph, « Ordering and K-effect in Ni<sub>2</sub>Cr », *Phys. Status Solidi*, vol. 29, n° 2, p. 431-442, 1975.
- [9] K. S. Chan, Y. M. Pan, et Y. D. Lee, « Computation of Ni-Cr Phase Diagram via a Combined First-principles Quantum Mechanical and CALPHAD Approach », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, n° 7, p. 2039–2050, 2006.
- [10] B. Gwalani, T. Alam, C. Miller, T. Rojhirunsakool, Y. S. Kim, S. S. Kim, M. J. Kaufman, Y. Ren, et R. Banerjee, « Experimental investigation of the ordering pathway in a Ni-33 at.%Cr alloy », *Acta Mater.*, vol. 115, p. 372-384, août 2016.

### 3.5. Références

---

- [11] K. Momma et F. Izumi, « VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, n° 6, p. 1272-1276, déc. 2011.
- [12] M. Sundararaman, L. Kumar, G. E. Prasad, P. Mukhopadhyay, et S. Banerjee, « Precipitation of an intermetallic phase with Pt<sub>2</sub>Mo-type structure in alloy 625 », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30, n° 1, p. 41–52, 1999.
- [13] A. Marucco, « Effects of Composition on the Order-Disorder Transformation in Ni-Cr Based Alloys », *Key Eng. Mater.*, vol. 48, p. 77-90, 1991.
- [14] G. A. Young, J. D. Tucker, et D. R. Eno, « The Kinetics of Long Range Ordering in Ni-Cr and Ni-Cr-Fe Alloys », présenté dans Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water-Reactors, Asheville, 2013.
- [15] A. Marucco, « Atomic Ordering and  $\alpha'$ -Cr Phase Precipitation in Long-term Aged Ni<sub>3</sub>Cr and Ni<sub>2</sub>Cr alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 16, p. 4188-4194, 1995.
- [16] A. Marucco, « Atomic ordering in the Ni-Cr-Fe system », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A189, n° 1-2, p. 267-276, 1994.
- [17] L. Karmazin, J. Krejčí, et J. Zeman, «  $\gamma$  Phase and Ni<sub>2</sub>Cr-type Long-range Order in Ni-rich NiCrMo Alloys », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 183, n° 1–2, p. 103-109, juin 1994.
- [18] F. Delabrouille, D. Renaud, F. Vaillant, et J.P. Massoud, « Long range ordering of alloy 690 », présenté dans Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water-Reactors, Virginia Beach, 2009.
- [19] M. A. Abd-Elhady et G. A. Sargent, « A Study of the Effects of Phosphorus on the kinetics and mechanism of the order-disorder transformation in an Ni<sub>2</sub>Cr Alloy », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 10, p. 3643-3647, 1986.
- [20] Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, et Y. Quéré, *Eléments de métallurgie physique*, vol. 4, 6 vol., INSTN, 1990.
- [21] W. Spyra, « Untersuchungen über Zustandsänderungen in Nickel-Chrom-Legierungen mit unterschieldlichem Chromgehalt », *DEW-Tech. Berichte*, vol. 9, p. 230-247, 1969.
- [22] E. Frely, « Étude des interactions entre effets d'irradiation et effets d'ordre chimique dans les alliages ternaires Ni-Cr- Fe », Thèse de doctorat, Université Paris Sud 11, 1997.
- [23] A. Marucco et B. Nath, « Phase Transformation in Ni-Cr Alloys Containing Fe », *Phase Transform.*, p. 588-591, 1987.
- [24] R. Nordheim et N. J. Grant, « Resistivity Anomalies in the Nickel-chromium System as Evidence of Ordering Reactions », *J. Inst. Met.*, vol. 82, n° 9, p. 440-444, 1953.
- [25] M. A. Abd-Elhady et G. A. Sargent, « A study of the effects of phosphorus content, cold rolling and heat treatment on the kinetics of ordering in Ni<sub>2</sub>Cr alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 8, p. 2657-2663, 1986.
- [27] A. Marucco et B. Nath, « Effect of Ordering on the Properties of Ni-Cr Alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 23, n° 6, p. 2107-2114, 1988.
- [28] L. Barnard, G. A. Young, B. Swoboda, S. Choudhury, A. V. der Ven, D. Morgan, et J. D. Tucker, « Atomistic Modeling of the Order-disorder Phase Transformation in the Ni<sub>2</sub>Cr Model Alloy », *Acta Mater.*, vol. 81, p. 258-271, 2014.
- [31] J. Krejci et L. Karmazin, « Phase Transformation and Recrystallisation in Ni-33at.%Cr Alloy », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A188, n° 1, p. 185-191, 1994.
- [32] A. Marucco, « XRD Studies on Atomic Ordering of Ni-Cr Based Alloys », *Mater. Sci. Forum*, vol. 79, p. 575-580, 1991.

- [33] A. A. Gadalla et A. C. Filemonowicz, « Some investigations on the nature of ordered alloy Ni<sub>2</sub>Cr », *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 23, n° 2, p. 94-98, 1985.
- [34] I. S. Belyatskaya, Y. Z. Vintaykin, et G. G. Urushadze, « HARDENING OF THE ALLOY Ni<sub>2</sub>Cr ON ORDERING », *Fiz Met. Met.*, vol. 29, n° 1, p. 235-238, 1969.
- [35] F. C. Nix et W. Shockley, « Order-Disorder Transformations in Alloys », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 10, n° 1, p. 1-71, janv. 1938.
- [36] O. Raquet, C. Dufour, G. Watilliaux, et D. Besnard, « Résistance à la CSC en milieu primaire REP de matériaux tubulaires en Alliage 690 soumis à une déformation globale constante, Rapport Technique RT-SCCME 618 », CEA, 2003.
- [37] E. Lang, V. Lupinc, et A. Marucco, « Effect of Thermomechanical Treatments on Short-range Ordering and Secondary-phase Precipitation in Ni-Cr-based Alloys », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A114, p. 147-157, 1989.
- [38] V. I. Goman'kov, G. I. Nosova, V. V. Rtishchev, S. E. Manaenkov, et L. E. Fykin, « Atomic ordering in the phases of a nickel-chromium-based superalloy », *Russ. Metall. Met.*, vol. 2008, n° 6, p. 500-505, déc. 2008.
- [39] C. Dimitrov, D. Huguenin, P. Moser, et O. Dimitrov, « Electron-irradiation Induced Defects in an Fe<sub>9</sub>Cr<sub>16</sub>Ni<sub>75</sub> Austenitic Alloy », *J. Nucl. Mater.*, vol. 174, n° 1, p. 22-34, nov. 1990.
- [40] J. S. Wrobel, D. N.-. Manh, M. Y. Lavrentiev, M. Muzyk, et S. L. Dudarev, « Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 2, janv. 2015.
- [41] A. Marucco, « Phase Transformations During Long-term Ageing of Ni-Fe-Cr Alloys in the Temperature Range 450-600°C », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A194, n° 2, p. 225-233, 1995.
- [42] Y. I. Ustinovshchikov, « Structures of Ni<sub>40</sub>Cr<sub>60</sub> and Ni<sub>68</sub>Cr<sub>32</sub> Alloys After Heat Treatment at Various Temperatures », *Russ. Metall. Met.*, vol. 2013, n° 9, p. 691-698, sept. 2013.
- [43] H. Kajimura et K. Yamanaka, « Effect of Chromium Carbides on Electrical Resistivity of Nickel Based Alloys by Low Temperature Aging », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 5, n° 11, p. 1128-1134, 1989.
- [44] M. Svoboda et L. Karmazin, « Influence of the initial heat treatment on the kinetics of “K state” formation in Ni-20at.% Cr solid solution », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 75, n° 1, p. L9-L11, 1985.
- [45] R. L. Klueh, « Discontinuous Creep in Short-range Order Alloys », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 54, n° 1, p. 65-80, 1982.
- [46] A. Marucco et B. Nath, « The Effect of Ordering on the High Temperature Deformation of Nickel Based Alloys », *Mech. Behav. Mater. 4*, vol. 1, p. 299-305, 1984.
- [47] L. Y. Popov, E. V. Kozlov, N. M. Matveyeva, et I. A. Tsukanova, « EFFECT OF ATOMIC ORDERING ON THE STRAIN HARDENING OF THE ALLOY Ni<sub>2</sub>Cr », *Phys Met. Metall.*, vol. 23, n° 4, p. 189-191, 1966.
- [48] R. J. Coyle, J. A. Kargol, et N. F. Fiore, « The effect of aging on hydrogen embrittlement of a nickel alloy », *Metall. Trans. A*, vol. 12, n° 4, p. 653-658, avr. 1981.
- [49] B. J. Berkowitz et C. Miller, « The Effect of Ordering on the Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Ni<sub>2</sub>Cr », *Metall. Trans. A*, vol. 11A, n° 11, p. 1877-1881, 1980.
- [50] J. A. Kargol, M. V. Zeller, R. Asfahani, et T. M. Parrill, « AES Studies of Phosphorus Impurity on Hydrogen Embrittlement of Ni<sub>2</sub>Cr », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 15, n° 1, p. 129-148, 1983.
- [51] P. S. Pao, S. J. Gill, C. R. Feng, et D. J. Michel, « Fatigue and fracture of a Ni<sub>2</sub>Cr ordered intermetallic alloy », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A153, n° 1, p. 532-537, 1992.

### 3.5. Références

---

- [52] G. A. Young, D. S. Morton, N. Lewis, R. Morris, J. Pyle, L. Barnard, et R. Najafabadi, « Effect of Long Range Order on the Stress Corrosion Susceptibility of a Nickel-33 at% Chromium Alloy », *Corrosion*, vol. 72, n° 11, p. 1433-1437, nov. 2016.
- [53] Y. S. Kim, W. Y. Maeng, et S. S. Kim, « Effect of short-range ordering on stress corrosion cracking susceptibility of Alloy 600 studied by electron and neutron diffraction », *Acta Mater.*, vol. 83, p. 507-515, janv. 2015.

## Chapitre 4 : Méthodes expérimentales du travail de thèse

### Table des matières

---

<b>4.1. Vieillessement thermique</b> .....	<b>65</b>
4.1.1. Vieillessements sur les alliages refroidis à l'air .....	65
4.1.2. Vieillessements sur les alliages trempés .....	67
<b>4.2. Mesure de dureté</b> .....	<b>67</b>
<b>4.3. Mesure du pouvoir thermoélectrique</b> .....	<b>68</b>
<b>4.4. Microscopie électronique en transmission</b> .....	<b>68</b>
4.4.1. Principe général .....	68
4.4.2. Matériel et préparation d'échantillons.....	70
4.4.3. La diffraction électronique.....	71
4.4.4. Principe de l'acquisition : diffraction et image.....	74
4.4.5. Diffraction et précession électronique .....	74
4.4.6. Cartographie de diffraction .....	78
4.4.6.1. Acquisition.....	78
4.4.6.2. Traitement des données.....	78
4.4.7. Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM).....	79
4.4.8. Perte d'énergie.....	81
4.4.8.1. Principe de la perte d'énergie EELS et du spectromètre GIF (Gatan Imaging Filter).....	81
4.4.8.2. Diffraction filtrée.....	82
4.4.8.3. Cartographie par STEM-EELS .....	83
4.4.9. Mesure d'épaisseur .....	84
<b>4.5. Références</b> .....	<b>85</b>

---

### 4. Méthodes expérimentales du travail de thèse

L'observation et la caractérisation de la mise en ordre est l'un des objectifs principaux de ce travail. Ce chapitre décrit d'abord les matrices de vieillissement thermique utilisées pour déterminer la cinétique de mise en ordre dans le système Ni-Cr-Fe. Il décrit ensuite, sur le principe et d'un point de vue pratique, les trois principales techniques de détection de la mise en ordre utilisées dans ce travail.

#### 4.1. Vieillissement thermique

Nous disposons de quatre alliages modèles Ni-Cr-Fe<sub>x</sub> de teneurs en fer de 0, 1, 2 et 3 %. La cinétique de mise en ordre sera caractérisée à différentes températures. Les alliages ont été laminés à chaud à 1200 °C avec une température de fin de laminage supérieure à 1000 °C et un taux de corroyage supérieur à 3. En fonction de la matière disponible et de la technique de suivi de la mise en ordre utilisée, les matrices de vieillissement effectuées nécessitent des adaptations qui seront détaillées dans les paragraphes suivants. Deux états de réception ont été étudiés : les alliages refroidis à l'air et les alliages trempés à l'eau. Une description détaillée des microstructures de ces alliages et de leurs traitements thermiques sera effectuée dans le [paragraphe 5.1](#). Lors du vieillissement thermique, l'échantillon est introduit dans le four chaud puis refroidi à l'air.

##### 4.1.1. Vieillissements sur les alliages refroidis à l'air

Disposant de beaucoup de matière pour cet état, nous avons choisi d'associer un coupon (d'environ un cm<sup>3</sup>) à chaque couple temps-température pour ensuite mesurer la dureté. Ces coupons peuvent servir à la préparation de lames minces pour les observations au microscope électronique en transmission.

Les coupons servant à la mesure du PTE nécessitent une géométrie particulière et sont donc moins nombreux : la mesure du PTE sera effectuée sur le même échantillon soumis à des vieillissements successifs pour une température donnée. Les échantillons PTE sont placés dans des ampoules de verre dans une atmosphère d'argon de 300 mbar pour éviter une oxydation de surface trop importante dans le four.

La matrice d'essais des traitements thermiques initialement prévus pour les quatre alliages est donnée dans le [Tableau 4.1](#). L'affinement des temps d'incubation de la mise en ordre a nécessité des traitements thermiques supplémentaires suivis d'une mesure de dureté qui n'apparaissent pas dans le [Tableau 4.1](#). Ces traitements thermiques

#### 4.1. Vieillessement thermique

supplémentaires apparaissent sur les courbes d'évolution de la dureté où toutes des données sont compilées (voir [paragraphe 5.2.1](#)). En revanche, l'ensemble des temps de défournement correspondant aux mesures PTE est reporté sur le [Tableau 4.1](#). Les couples temps-température pour lesquels un échantillon a été observé au MET sont également indiqués.

**Tableau 4.1 : Matrice des vieillissements thermiques réalisés sur les quatre alliages d'étude refroidis à l'air. Légende : couleurs : 0 % Fe, 1 % Fe, 2 % Fe, 3 % Fe ;  $\diamond$  : dureté mesurée ; PTE : pouvoir thermoélectrique mesuré ; MET : lame mince observée au microscope électronique en transmission. Certains vieillissements encore en cours n'apparaissent pas dans le tableau.**

T (°C) / t (h)	8	16	24	50	100	250	500	1000	2000	4000	6500	10000	20000
500	$\diamond$	$\diamond$	$\diamond$ , PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, MET	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, MET	$\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, MET	$\diamond$ , PTE, PTE, PTE, MET, MET	$\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, MET, MET	$\diamond$ , $\diamond$ , MET	
450			$\diamond$	$\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE, MET, MET	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE, MET, MET, MET	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE, MET, MET, MET	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE, MET, MET	$\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE	$\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$
420						$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$				
400						$\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$
360									$\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , PTE, PTE, PTE, PTE	$\diamond$
325										$\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$	$\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$ , $\diamond$

### 4.1.2. Vieillissements sur les alliages trempés

Disposant de peu de matière pour cet état, le suivi de la mise en ordre a été effectué uniquement par dureté. Le même échantillon est soumis à des vieillissements successifs pour une température donnée. La cinétique de mise en ordre étant dépendante du traitement thermique effectué, une matrice d'essai spécifique a été construite (Tableau 4.2).

**Tableau 4.2 : Matrice des vieillissements thermiques réalisés sur les quatre alliages trempés. Les temps de défournement peuvent légèrement varier entre les teneurs en fer. Légende : couleurs : 0 % Fe, 1 % Fe, 2 % Fe, 3 % Fe ;  $\diamond$  : dureté mesurée. Certains vieillissements encore en cours n'apparaissent pas dans le tableau.**

Temps (h) / Température (°C)	24	50	100	250	500	1000	2000	4000
500°C	$\diamond$	$\diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond$	$\diamond$	
450°C		$\diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond, \diamond$		
400°C				$\diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond, \diamond$	
360°C						$\diamond, \diamond, \diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond, \diamond, \diamond$	$\diamond, \diamond$

## 4.2. Mesure de dureté

Les mesures de macrodureté Vickers sont effectuées sur tous les échantillons à l'état de réception et pour chaque état vieilli. La surface des échantillons est polie mécaniquement jusqu'au papier abrasif SiC 2000. La pointe Vickers est de forme pyramidale à base carrée avec un angle d'ouverture de 136 °. La charge appliquée est de 5 kg durant 10 s. La dureté est calculée comme le rapport de la charge appliquée (en kgf) par la surface de l'indent. On mesure la surface de l'indent grâce aux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de l'empreinte :

$$Surface = d^2 / 2 \sin (68^\circ) \quad \text{Équation 4.1}$$

où  $d$  est la moyenne entre les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  (en mm).

Deux profils perpendiculaires de 15 indents sont effectués sur chaque échantillon. Leur diagonale étant inférieure à 300  $\mu\text{m}$ , les indents sont espacés de 1 mm, pour respecter la norme ISO 6507. Cela permet de ne pas influencer la mesure par l'écrasement résiduel de l'empreinte voisine. La valeur de dureté retenue est moyennée sur les 30 points.

### 4.3. Mesure du pouvoir thermoélectrique

L'appareil de mesure du PTE a été conçu à l'INSA Lyon et fabriqué par TechLab [1]. La mesure du pouvoir thermoélectrique (PTE) est faite sur un même échantillon à l'état de réception puis tout au long de son vieillissement (traitements thermiques successifs). Cette précaution est employée car la mesure du PTE est sensible à de nombreux paramètres tels que la composition ou l'érouissage (voir [paragraphe 2.2.3](#)).

La mesure du pouvoir thermoélectrique est effectuée sur des échantillons de dimensions 30\*8\*1,5 mm<sup>3</sup> découpés par électroérosion. La surface sur laquelle est effectuée la mesure est polie mécaniquement au papier SiC 800. L'échantillon est dégraissé à l'éthanol et posé entre 2 blocs de cuivre à T= 15 et 25 °C respectivement et séparés de 20 mm. Le gradient de température  $\Delta T$  appliqué sur l'échantillon est donc de 10 °C. La différence de potentielle  $\Delta V$  est mesurée à l'aide d'un amplificateur stabilisé. Le pouvoir thermoélectrique relatif  $\Delta S$  (par rapport à l'appareil de mesure, donc par rapport au cuivre) est mesuré en nV/°C comme :

$$\Delta S = \Delta V / \Delta T \quad \text{Équation 4.2}$$

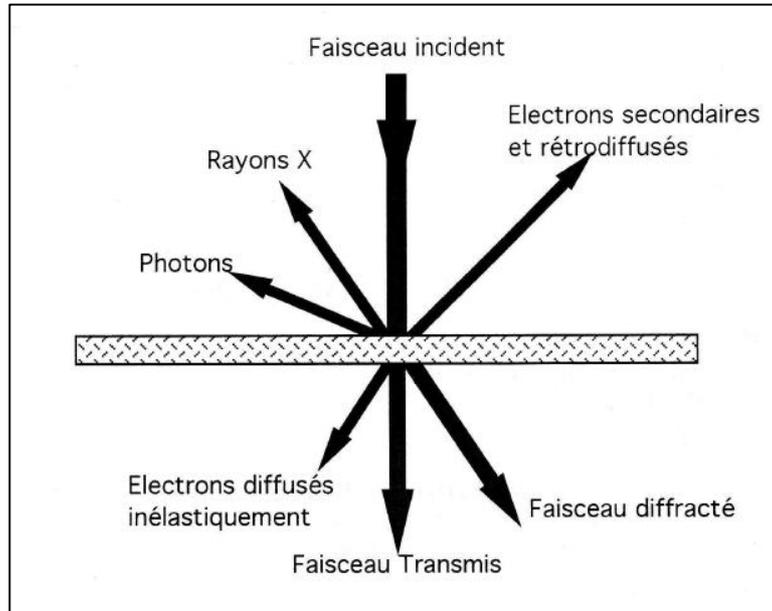
Pour chaque température de vieillissement, deux échantillons sont préparées pour doubler la mesure. L'appareil de mesure est systématiquement calibré avant une série de mesures grâce à des échantillons étalon de cuivre, d'aluminium et de constantan (55 % Cu, 45 % Ni).

### 4.4. Microscopie électronique en transmission

Dans ce paragraphe, des descriptions basiques du microscope électronique en transmission, de la diffraction électronique, de l'acquisition d'une image et d'un diagramme de diffraction seront effectuées. Le principe de la microscopie en transmission à balayage (STEM) sera également décrit.

#### 4.4.1. Principe général

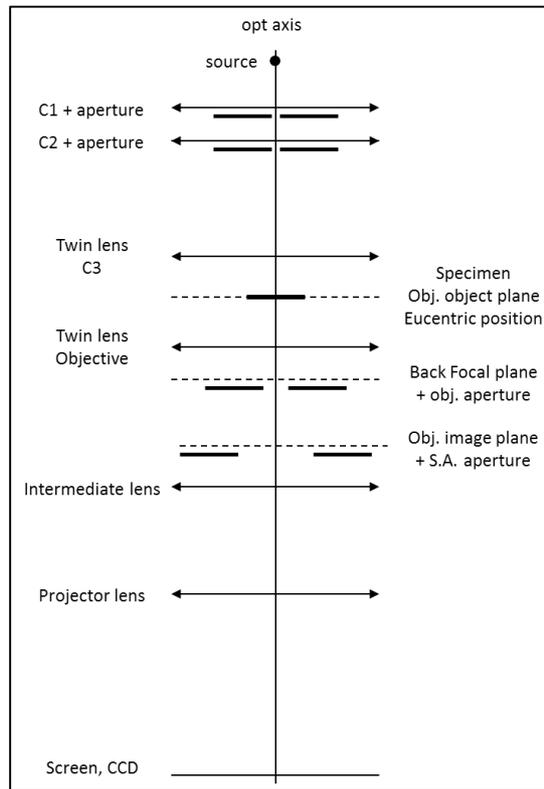
La [Figure 4.1](#) reprend l'ensemble des interactions entre un faisceau d'électrons et un échantillon mince. La microscopie électronique en transmission se base principalement sur la récupération et l'analyse des trois signaux traversant : les électrons transmis (imagerie), les électrons diffusés de manière élastique (imagerie, diffraction) et inélastique (spectroscopie de perte d'énergie). Les rayons X réémis par l'échantillon servent également à l'analyse chimique par la technique de l'EDXS (analyse dispersive en énergie).



**Figure 4.1 : Ensemble des interactions entre un faisceau d'électron et un échantillon mince [2].**

Les électrons doivent traverser l'échantillon, ce qui impose la préparation d'échantillons très fins, d'épaisseur inférieure à 100 nm, voir 20 nm dans le cas d'une observation à l'échelle atomique. La préparation d'échantillons de bonne qualité est critique pour les observations en MET : elle détermine la qualité des analyses et la résolution des images obtenues. Les contrastes observés en image dépendent principalement de l'épaisseur de la lame mince, de l'orientation cristallographique et de la composition chimique de l'échantillon.

Comme illustré sur la [Figure 4.2](#), la colonne est constituée du canon (source d'électrons), du système de condenseurs (deux ou trois lentilles notées C1, C2 et C3), de l'échantillon dans le porte objet, de la lentille objectif, de la lentille intermédiaire, de la lentille projecteur et de l'écran phosphorescent (ou caméra). Toutes ces lentilles sont électromagnétiques : elles ont un point de focalisation variable en fonction du courant appliqué. En pratique, elles s'apparentent à des lentilles minces convergentes.



**Figure 4.2 : Les principaux éléments de la colonne d'un MET [3].**

Le système de condenseurs (2 ou 3 lentilles avec un diaphragme associé) permet de contrôler l'illumination du faisceau d'électron sur l'échantillon. Le condenseur C1 permet de faire varier la taille de sonde tandis que le condenseur C2 (parfois complété par C3) a un effet sur l'angle de convergence du faisceau. Ainsi, le faisceau d'électrons peut illuminer l'échantillon parallèlement à l'axe optique ou de manière convergente (avec un angle modulable).

La formation de l'image ou de la diffraction est d'abord produite par la lentille objectif puis agrandie par les lentilles intermédiaires et de projection. Il est possible de former l'image agrandie sur différents plans de la colonne en fonction du détecteur utilisé (écran phosphorescent, caméra, etc.).

#### 4.4.2. Matériel et préparation d'échantillons

Dans cette étude, les observations ont été effectuées sur trois microscopes FEI : un Tecnai G2 de 200 kV équipé d'une source thermoioniques (LaB<sub>6</sub>) (CCM, Lille) et un Tecnai Osiris équipé d'une source FEG (Field Emission Gun) (EDF) et un FEI Titan à 3 condenseurs,

équipé d'un correcteur d'aberrations de sonde et d'un canon à fort courant XFEG. Des observations sont également conduites en mode balayage (STEM) en champ clair et en champ sombre. La composition chimique est analysée par EDXS (analyse dispersive en énergie). Les deux microscopes sont équipés de la précession électronique du faisceau (système Nanomegas Digistar) et d'un spectromètre de perte d'énergie (système Gatan quantum ER GIF). La collecte des images et des clichés de diffraction est effectuée sur des caméras CCD à réponse linéaire. Une référence de bruit de fond et de gain est effectuée à chaque début de session.

Pour préparer une lame mince, les échantillons sont d'abord amincis mécaniquement jusqu'à 80  $\mu\text{m}$  puis électropolés dans une solution d'acide perchlorique et d'éthanol à  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  à environ 21,5 V. Les lames minces obtenues sont ensuite nettoyées aux ions  $\text{Ar}^+$  accélérés à 200 V pendant au moins 15 minutes par un appareil Gatan Pips II afin d'enlever les oxydes résiduels présents sur la lame mince. Les observations par cartographie de diffraction et par cartographie chimique (voir paragraphes 4.4.6 et 4.4.8.3) demande des lames de bonne qualité, afin d'éviter la contamination de la surface et comporter des zone de faible épaisseur (environ 50 nm). Pour les observations à l'échelle atomique, cette épaisseur doit être inférieure à 20 nm.

#### 4.4.3. La diffraction électronique

Un cristal parfait est assimilable à un réseau à trois dimensions de « nœuds », chaque nœud étant environné d'un motif identique d'atomes. Les nœuds du réseau sont répartis sur des plans cristallographiques séparés par une distance, appelée interréticulaire, qui définit une famille de plans réticulaires dans l'espace réel. La diffraction électronique se produit lorsque qu'une famille plans réticulaires de l'échantillon est en incidence de Bragg par rapport au faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$ . L'incidence de Bragg est régie par la loi du même nom :

$$2d_{hkl}\sin\theta_b = \lambda \quad \text{Équation 4.3}$$

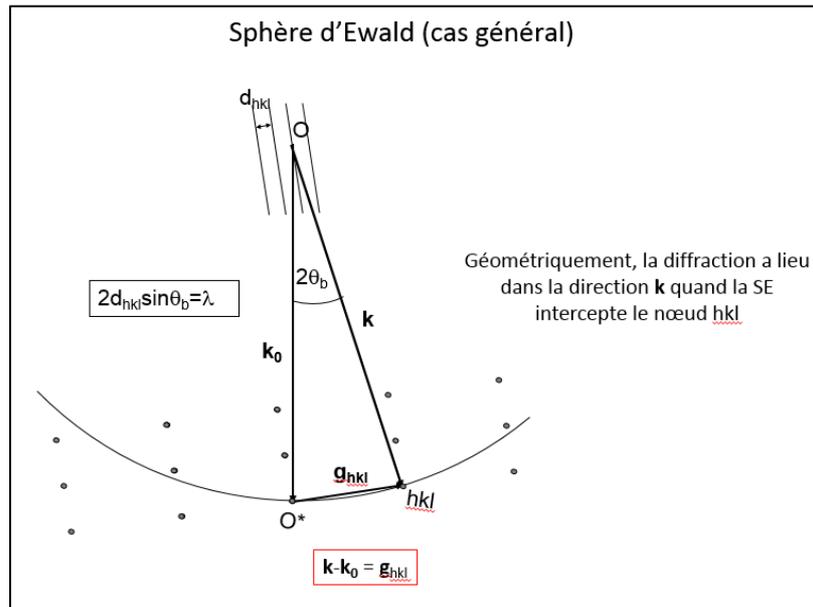
où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire séparant les plans de la famille  $hkl$ ,  $\theta_b$  l'angle d'incidence de Bragg et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.

On peut représenter cette situation grâce à la sphère d'Ewald de rayon  $1/\lambda$  centrée en une origine arbitraire O de l'échantillon. Le vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  incident d'origine O a son extrémité localisée sur l'origine O\* (arbitraire) du réseau réciproque (Figure 4.3). Il y a diffraction en un vecteur d'onde  $\vec{k}$  si :

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}_{hkl} \quad \text{Équation 4.4}$$

où  $\vec{g}_{hkl}$  est le vecteur du réseau réciproque de norme  $1/d_{hkl}$ , joignant l'origine O\* au

nœud  $hkl$ . Le nœud est alors situé sur la sphère d'Ewald.



**Figure 4.3 : Diffraction entre le faisceau incident de vecteur d'onde  $k_0$  et une famille de plans réticulaires séparés par une distance  $d_{hkl}$ . La diffraction se produit si la loi de Bragg (écrite à gauche) est respectée. En d'autres termes, il y a diffraction dans la direction  $\vec{k}$  si la sphère d'Ewald coupe le nœud  $hkl$  du réseau réciproque.**

Les échantillons pour le MET étant très minces, il y a relâchement des conditions de Bragg dans la direction parallèle au faisceau d'électrons. Les nœuds du réseau réciproque deviennent alors des bâtonnets verticaux comme illustré sur la [Figure 4.4](#). Le vecteur d'excitation  $\vec{s}$  définit l'écart aux conditions de Bragg par la relation :

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}_{hkl} + \vec{s} \quad \text{Équation 4.5}$$

Une famille de plans voisine des conditions de Bragg crée une tache de diffraction dans le réseau réciproque. Selon la symétrie du cristal, plusieurs familles de plan peuvent simultanément diffracter en fonction de l'orientation. La direction spécifique commune à ces plans atomiques est appelée « axe de zone » (notée  $[uvw]$ ). Le principe d'une diffraction en axe de zone est illustré par la [Figure 4.5](#).

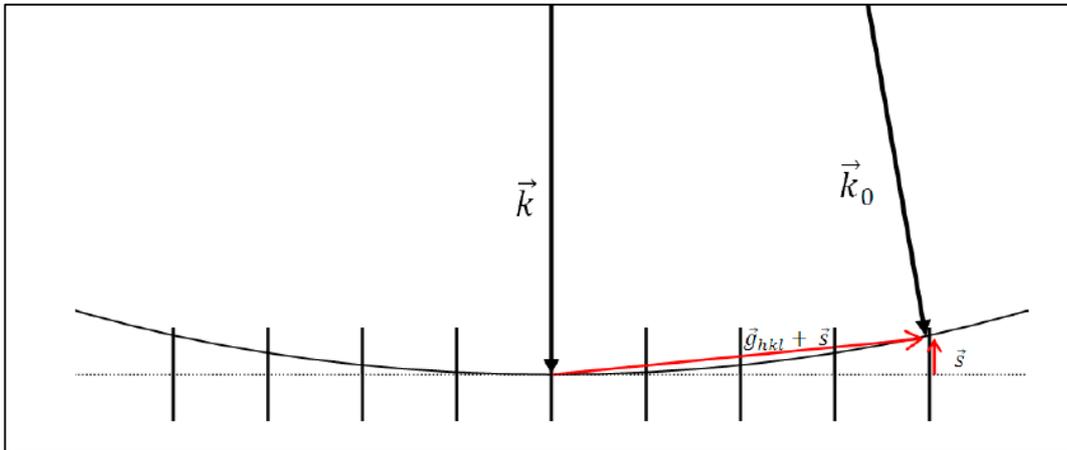


Figure 4.4 : Relâchement des conditions de Bragg par le vecteur  $\vec{s}$  [2]. Les nœuds du réseau réciproque sont représentés par des bâtonnets. La diffraction se produit si la sphère d'Ewald intercepte un bâtonnet.

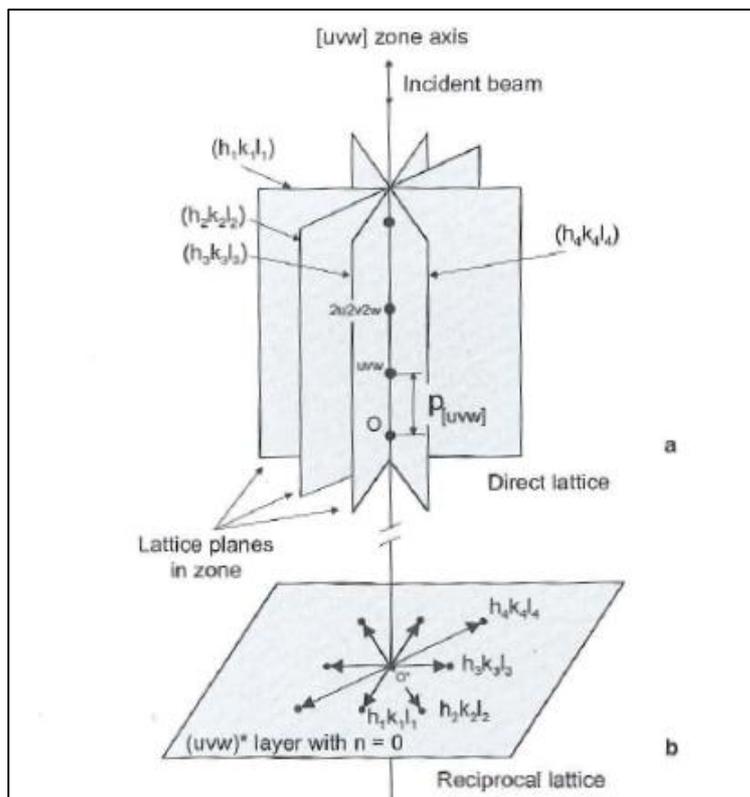


Figure 4.5 : Diffraction en axe de zone d'une lame mince [3] : a : le faisceau incident est parallèle à une direction commune des plans réticulaires  $h_i k_i l_i$  appelée axe de zone ; b : chacun des plans crée un faisceau diffracté donnant différents points dans l'espace réciproque : c'est le cliché de diffraction.

### 4.4.4. Principe de l'acquisition : diffraction et image

Dans un MET, il est possible d'acquérir simultanément un cliché de diffraction et une image en illuminant l'échantillon avec un faisceau d'électron parallèle à l'axe optique.

Le mode classique d'acquisition est appelé diffraction en aire sélectionnée (Selected Area Diffraction). Les faisceaux d'électrons transmis et diffractés par l'échantillon sont focalisés par la lentille objectif dans son plan focal (Figure 4.6) : c'est le cliché de diffraction. Il est constitué de points, le central correspondant au faisceau transmis. Pour en faire une image sur l'écran, le plan objet de la lentille intermédiaire correspond, en mode diffraction, au plan focal de l'objectif. Pour sélectionner la zone que l'on souhaite faire diffracter, on utilise le diaphragme de sélection d'aire placé au niveau de l'image intermédiaire.

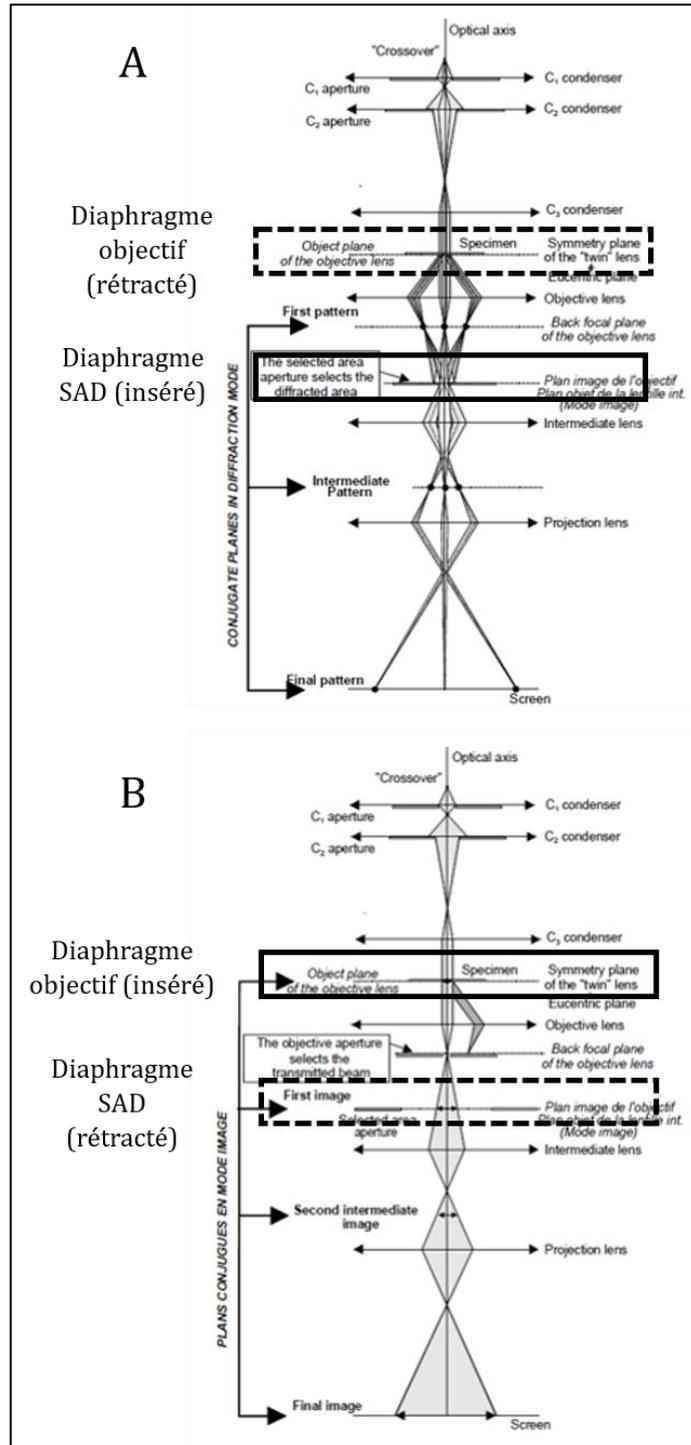
Dans le mode imagerie classique (ou champ clair), on bloque le trajet d'une partie faisceaux diffractés afin qu'ils ne contribuent pas à l'image pour créer ainsi un contraste. Dans le plan focal de l'objectif, on centre le diaphragme objectif autour du faisceau transmis. Dans ce mode, c'est le plan image de la lentille objectif qui est confondu avec le plan objet de la lentille intermédiaire (Figure 4.6).

Il est possible de placer le diaphragme objectif à différents endroits du cliché de diffraction, il en résulte deux modes d'imagerie qui donnent des contrastes complémentaires :

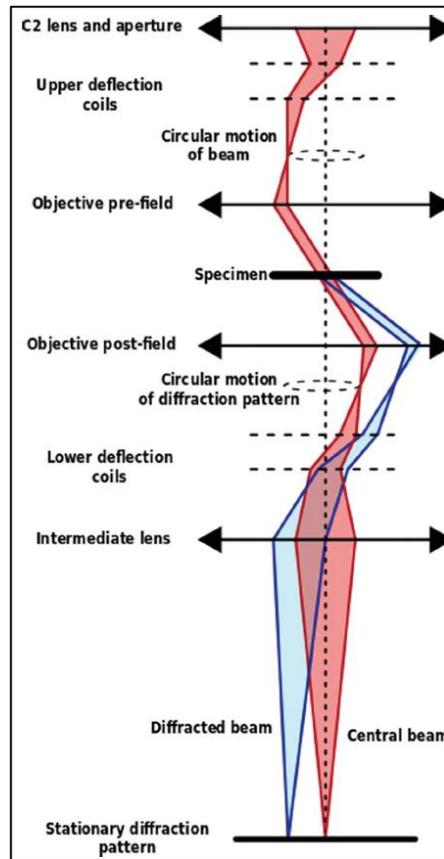
- Le mode champ clair (BF) décrit plus haut : le diaphragme objectif est centré sur l'axe optique et placé autour du faisceau transmis, on collecte alors le rayonnement transmis pour former l'image.
- Le mode champ sombre (DF) : le diaphragme objectif est centré sur un faisceau diffracté. On observe ainsi une des parties de l'échantillon qui diffractent. En sélectionnant une tache de diffraction spécifique, on observe en image les zones de l'échantillon où la famille de plan  $hkl$  correspondant diffracte.

### 4.4.5. Diffraction et précession électronique

La technique de précession électronique a été développée par Vincent & Midgley en 1994 [4]. Elle consiste à incliner le faisceau électronique par rapport à l'axe optique et à lui imprimer un mouvement de précession (Figure 4.7). Ce mouvement est ensuite contrebalancé dans le système de projection par une « précession inverse » appelée *descan* pour reconstituer le cliché de diffraction (cliché de points) comme si le faisceau incident était fixe.



**Figure 4.6 : Formation d'un cliché de diffraction (à gauche) et d'une image (à droite) : la différence est due au placement du plan objet de la lentille intermédiaire : dans le plan focal de l'objectif en mode diffraction et dans le plan image de l'objectif en mode image [3].**



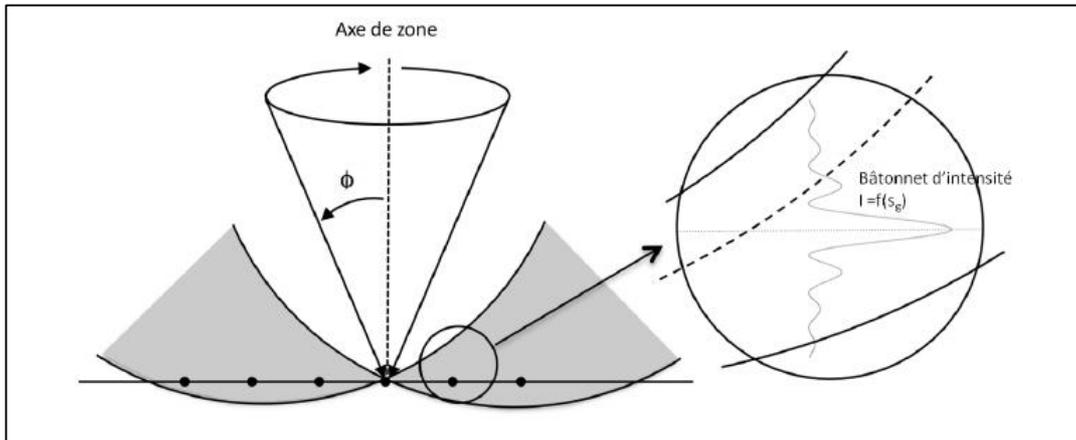
**Figure 4.7 : Trajet optique des électrons dans le MET avec un mouvement de précession [5].**

Le trajet optique des électrons diffère par rapport à celui d'une image (ou d'une diffraction) classique. Les principales différences entre un faisceau électronique avec et sans précession, particulièrement intéressantes en diffraction, sont résumées à travers les points suivants :

- Le faisceau d'électrons n'illumine plus l'échantillon parallèlement à l'axe optique mais selon un cône creux d'incidence égal à l'angle de précession. Le faisceau peut être parallèle ou convergent.
- Considérons un échantillon orienté en axe de zone par rapport à l'axe optique. Avec la précession électronique, le faisceau tourne autour de l'axe de zone sans être parfaitement orienté. On atténue ainsi les effets de diffraction dynamiques<sup>1</sup> lors de l'acquisition d'une diffraction. Les effets de double diffraction sont également réduits.

<sup>1</sup> La diffraction dynamique se produit si un électron est diffracté plusieurs fois par la même ou plusieurs familles de plan. Ce phénomène est constamment observé en diffraction électronique.

- Le faisceau tourne à grande vitesse. Dans l'espace réciproque, ceci se traduit par une intégration de l'intensité le long des *rocking curves*<sup>2</sup> associées aux nœuds du réseau (Figure 4.8). Les effets de désorientation associés à la courbure de la lame mince sont alors réduits. Cela permet aussi de faire apparaître des taches de diffraction plus éloignées par rapport à une diffraction classique.



**Figure 4.8 : Effet du mouvement de précession du faisceau électronique sur la sphère d'Ewald. L'intensité est intégrée en chaque nœud le long de la rocking curve  $I=f(s_g)$  où  $\vec{s}_g$  est l'écart à la condition de Bragg.**

La précession électronique permet d'étendre l'approximation cinématique aux épaisseurs plus importantes (voir paragraphe 2.2.7.1). Plus l'angle de précession est important, plus on se rapproche des conditions cinématiques [6]. Sur les deux microscopes utilisés dans ce travail, la précession est contrôlée par le logiciel Digistar (société Nanomegas).

L'intensité expérimentale d'une réflexion enregistrée sur un cliché de diffraction est obtenue par un profil d'intensité (via DigitalMicrograph) et est intégrée sur une certaine largeur en pixels. La largeur du profil d'intensité dépend de celle de la tache. Il a été vérifié que le rapport d'intensité entre deux taches ne dépend pas de la largeur d'intégration du profil. L'intensité de la tache est assimilée à la valeur maximale (en coups/seconde) relevée sur le profil.

<sup>2</sup> La *rocking curve* représente l'intensité diffracté par rapport à l'écart (angulaire) à la condition de Bragg (voir Figure 4.8).

### 4.4.6. Cartographie de diffraction

#### 4.4.6.1. Acquisition

La cartographie de diffraction consiste à balayer une zone de l'échantillon point par point en enregistrant en chaque point un cliché de diffraction sur une caméra. Dans le système commercialisé par Nanomegas, la caméra utilisée est une caméra rapide qui filme l'écran phosphorescent. La précession électronique peut être utilisée. Il est important de garder une taille de sonde minimale pour maximiser la résolution spatiale, ce qui limite expérimentalement l'angle de précession utilisable. On veille également à minimiser l'angle de convergence de la sonde incidente (sur l'Osiris, il est voisin de  $0,7 \text{ mrad}^3$  avec un diaphragme C2 de  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ) de façon à obtenir des réflexions les plus ponctuelles possibles. Les acquisitions ont été effectuées avec la suite logicielle Astar et Topspin sur le microscope Tecnai Osiris de 200 kV.

Les acquisitions sont effectuées en axe de zone. Des images virtuelles en champ clair ou en champ sombre sont reconstituées en associant à chaque point de la cartographie un niveau de gris correspondant à l'intensité du faisceau transmis ou de la tache de diffraction sélectionnée. La sélection des lames minces propices à la cartographie de diffraction s'effectue selon 2 critères :

- 1) Les domaines ordonnés doivent être plus gros que la taille de sonde.
- 2) La zone analysée doit être plus fine que le diamètre des domaines : en effet, on doit s'assurer que le faisceau électronique ne traverse qu'un domaine ordonné dans l'épaisseur pour pouvoir déterminer une proportion surfacique. Autrement, une contribution commune de la matrice et de la phase ordonnée dans la diffraction serait trop difficile à interpréter. Ce critère est bien plus limitant que le premier car il faut produire un échantillon possédant de gros domaines ordonnés. Nous considérerons que 20 nm est la valeur minimale du diamètre admissible pour les domaines ordonnés. En effet, les zones les plus fines issues de nos lames électropolies mesurent cette épaisseur. D'après la bibliographie, l'obtention de domaines de plus de 20 nm nécessite de longs vieillissements à haute température (telle que  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [7].

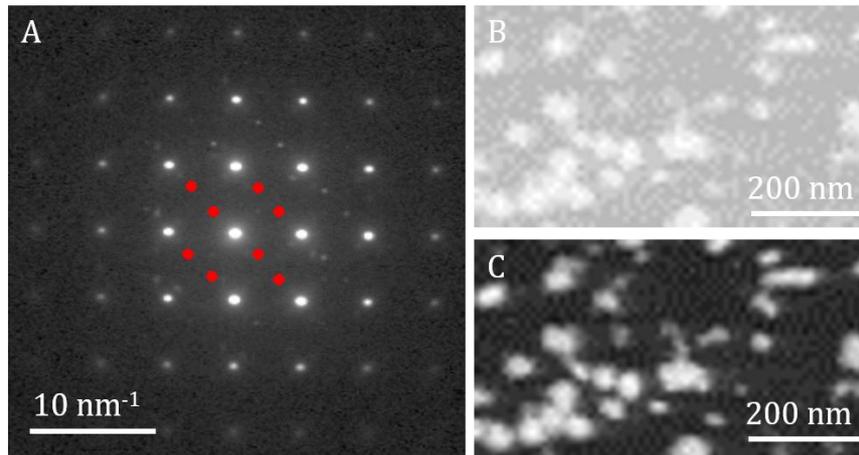
#### 4.4.6.2. Traitement des données

Le jeu de données final est un « *data cube* » dans lequel chaque pixel de la surface balayée est associé à un cliché de diffraction. Pour observer les zones diffractantes

---

<sup>3</sup> Les angles de convergence et de collection utilisés dans ce travail sont les angles complets et non les demi-angles.

particulières, dans notre cas, des domaines ordonnés, on applique un masque sur l'ensemble des diffractions en ne sélectionnant qu'une ou plusieurs réflexions (Figure 4.9A). L'image reconstruite est appelée « champ sombre virtuel ». La reconstruction du champ sombre virtuel est effectuée en prenant l'intensité moyenne de la partie de la diffraction couverte par le masque (méthode *average intensity*, voir Figure 4.9B). Si plusieurs réflexions sont sélectionnées, on peut reconstituer l'image en prenant l'écart type moyen de la partie masquée (méthode *standard deviation*, voir Figure 4.9C). Les Figure 4.9B et C permettent d'observer les domaines ordonnés.



**Figure 4.9 : Acquisition Astar dans un échantillon à 3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C selon l'axe de zone [001] cubique : A : cliché de diffraction sur un domaine ordonné, l'information sélectionnée par le masque apparaît en rouge ; B : champ sombre virtuel correspondant, méthode *average intensity* ; C : champ sombre virtuel correspondant, méthode *standard deviation*.**

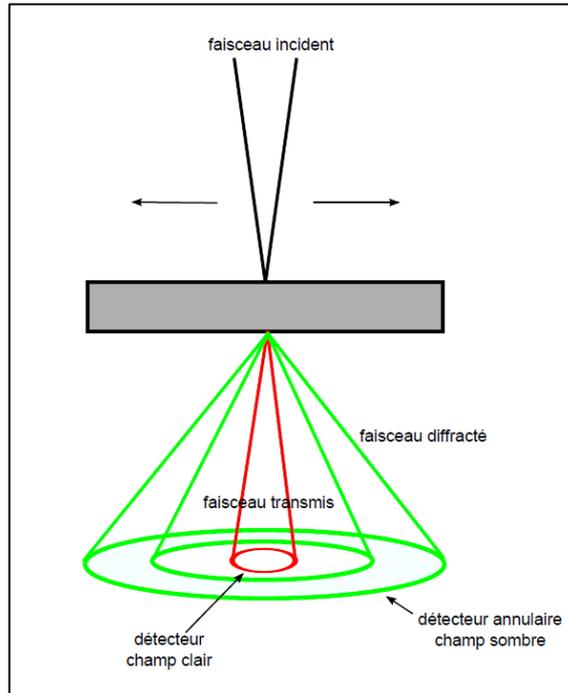
Les données ont également été traitées par des traitements statistiques de réduction de données. Ces traitements appelés *Principal Component Analysis* (PCA), *Independent Component Analysis* (ICA) et *Non negative Matrix Factorization* (NMF) sont décrits en Annexe 1. Le principe de ces traitements est d'optimiser la représentation des données afin d'observer la contribution des variantes d'orientation dans les clichés de diffraction.

#### 4.4.7. Microscopie électronique en transmission à balayage (STEM)

Le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) consiste à balayer l'échantillon avec un faisceau convergent de taille nanométrique (voir sub-nanométrique en haute résolution) et à récupérer un signal en chaque point pour reconstituer l'image. Les condenseurs C1, C2 et C3 restent les mêmes et deux bobines de déflexions sont activées

pour imprimer au faisceau un mouvement de balayage.

La première différence du STEM par rapport au mode image classique est que la résolution du STEM dépend uniquement de la taille de sonde du faisceau convergent. Les détecteurs sont également différents. On utilise un détecteur axial pour le mode champ clair et un détecteur annulaire pour le mode champ sombre localisés dans le plan conjugué au plan focal de l'objectif. Le schéma de principe est illustré par la [Figure 4.10](#).



**Figure 4.10 : Détecteurs STEM *bright field* (en rouge) et *dark field* (en vert) [2].**

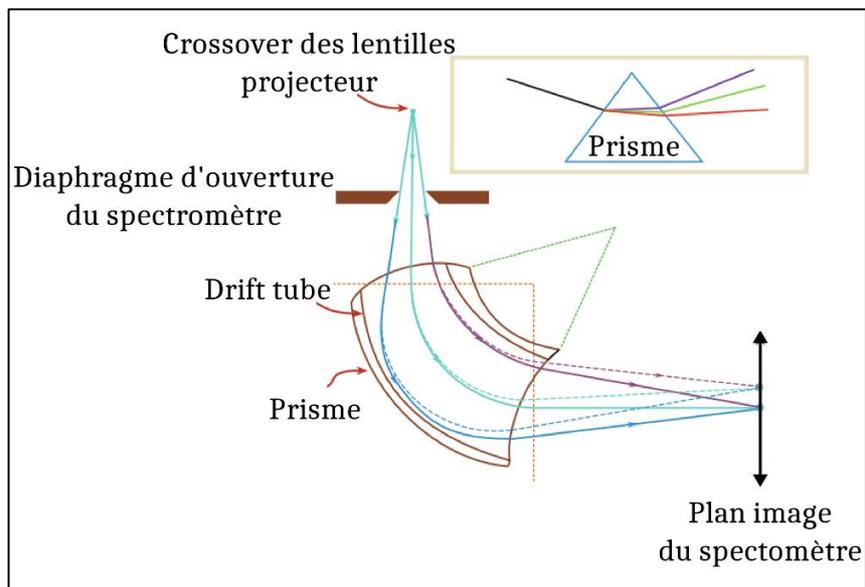
Le détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) a une ouverture angulaire plus importante que le détecteur STEM champ sombre (il est possible de détecter à plus de 80 mrad du faisceau transmis). Pour ces fortes déviations, les électrons récoltés ont interagi de manière inélastique avec un angle de diffusion important. Cette perte d'énergie dépend du numéro atomique traversé, on parle donc de « contraste en Z » sur une image acquise avec un détecteur HAADF. La faible différence de composition entre la matrice et les domaines ordonnés rend inefficace cette technique d'imagerie.

#### 4.4.8. Perte d'énergie

##### 4.4.8.1. Principe de la perte d'énergie EELS et du spectromètre GIF (Gatan Imaging Filter)

Le spectromètre EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) (dans cette étude un GIF Quantum de Gatan) est installé sur l'Osiris et placé en bas de la colonne du microscope. Il collecte et disperse les électrons ayant interagi inélastiquement avec l'échantillon en fonction de leur perte d'énergie. Un spectre EELS représente l'intensité mesurée en fonction de la perte d'énergie des électrons (en eV).

Le trajet des électrons dans le détecteur GIF est illustré sur la [Figure 4.11](#). Une fois arrivés en bas de la colonne, les électrons sont déviés de 90° dans la première partie du spectromètre (*drift tube*). Cependant, les électrons les plus énergétiques sont déviés moins sévèrement. C'est donc en fonction de la position sur laquelle arrive un électron sur la caméra CCD qu'on mesure sa perte en énergie.

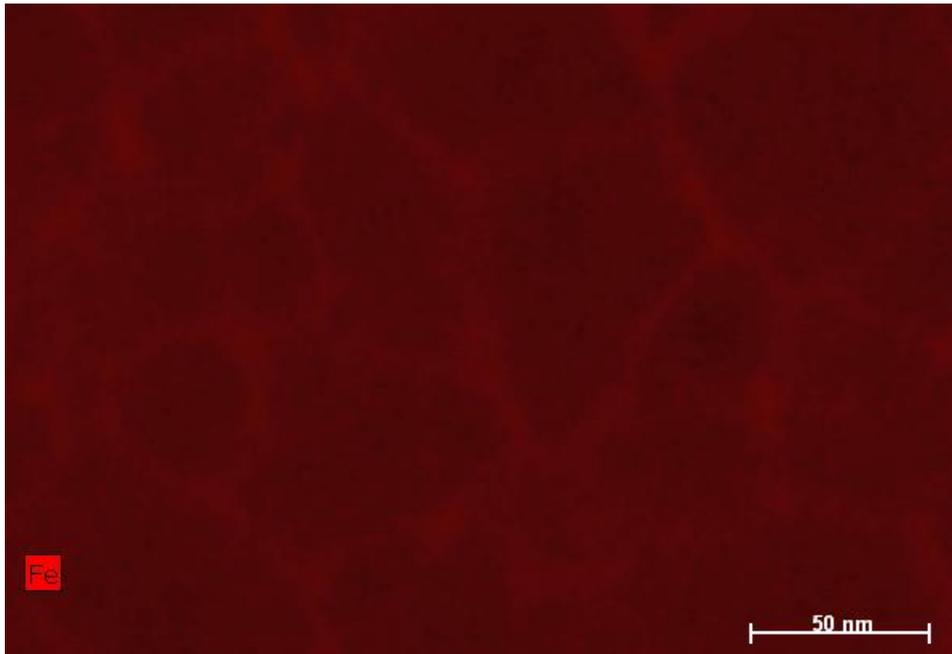


**Figure 4.11 : Schéma du trajet des électrons dans un spectromètre GIF [8].**

L'intérêt de l'EELS est multiple. Tout d'abord il permet de travailler sur une gamme d'énergie importante qui autorise l'analyse d'éléments chimiques dans les pertes d'énergie lointaines. En effet, les pics d'ionisation permettent de remonter à l'identification chimique de l'échantillon à la manière de l'EDXS. La technique de l'EDXS n'a pas été utilisée dans ce travail car elle n'est pas parvenue à détecter les variations de composition chimique aussi bien qu'avec les cartographies STEM EELS (détaillées au paragraphe 4.4.8.3). Un exemple de cartographie EDXS (acquis au microscope Osiris qui présente un système de 4

détecteurs) est illustré sur la [Figure 4.12](#) sur laquelle le contraste chimique du fer autour des domaines ordonnés est très faible. Cette cartographie a entraîné une forte contamination de l'échantillon.

Bien que la quantification chimique soit plus compliquée dans le cas des cartographies STEM EELS que pour l'EDXS, c'est la technique STEM EELS qui a été retenue afin de cartographier les faibles variations de composition entre la matrice désordonnée et les domaines ordonnés. De plus, la technique est mieux résolue en analyse que l'EDXS.



**Figure 4.12 : Cartographie quantitative du fer sur un échantillon à 3 % de fer vieilli 4000 heures à 500 °C.**

#### 4.4.8.2. Diffraction filtrée

Le détecteur GIF possède une fonction de projection de l'image tout en pouvant filtrer en énergie son contenu. Il est alors possible de prendre une image ou un cliché de diffraction et de le filtrer en énergie. Dans le cas de la diffraction, ceci permet d'augmenter le rapport signal sur bruit du cliché de diffraction, notamment en éliminant les bandes de Kikuchi présentes dans les clichés pour les fortes épaisseurs. Dans ce travail, les clichés de diffraction sont filtrés avec une fente large de 10 à 20 eV.

##### 4.4.8.3. Cartographie par STEM-EELS

Le développement de cette méthode afin d'observer les domaines ordonnés a été impulsé par Laurent Legras à EDF Lab. Les cartographies EELS en utilisant le mode STEM ont été réalisées sur le Tecnai Osiris et sur le Titan. Dans le mode cartographie 2D, un spectre EELS est acquis pour chaque position (x,y) de la sonde, la résolution spatiale dépend de la taille de sonde. Cette méthode est employée ici dans le but d'étudier la distribution du fer dans la microstructure ordonnée. Il s'agit donc de travailler à fort courant de sonde afin de détecter de petites variations sur la teneur en fer.

La fonction *EELS advisor* du logiciel Digital Micrograph nous renseigne sur les conditions expérimentales à utiliser pour une acquisition optimale. Afin de détecter une faible variation de la teneur en fer, un angle élevé de collection, un fort courant de sonde et le un temps d'acquisition maximal du spectre EELS sont à privilégier.

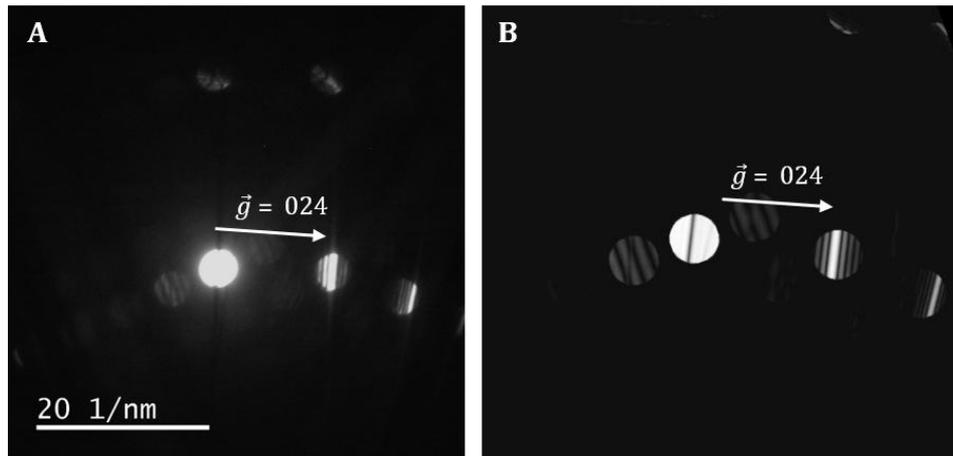
Les acquisitions sont donc optimisées pour obtenir un rendement maximum. Un courant de sonde compris entre 0,5 et 1 nA sera utilisé. Un diaphragme C2 de 70 ou 100  $\mu\text{m}$  sera employé, ce qui correspond à un angle de convergence de 21 et 30 mrad respectivement sur le Tecnai Osiris. Le diaphragme à l'entrée du détecteur GIF est de 5 mm ; La longueur de caméra est très faible afin de maximiser l'angle de collection (la valeur de 54 mm a été fréquemment choisie ce qui correspond à un angle de collection de 48 mrad avec un diaphragme d'entrée de GIF de 5 mm). Le temps de comptage par pixel sera maximisé en fonction de la zone investiguée, typiquement entre 0,2 et 0,5 s. Le signal peut ensuite être intégré sur plusieurs pixels de la cartographie pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit.

Pour les cartographies STEM EELS effectuées à l'échelle atomique, le microscope FEI Titan avec une sonde corrigée a été utilisé. La sonde convergente (diaphragme C2 de 70  $\mu\text{m}$ , angle de convergence de 48 mrad) de taille voisine de 0,1 nm a été utilisée (spot size 8). Le courant de sonde correspondant est d'environ 0,15 nA afin d'éviter une contamination de l'échantillon trop rapide de l'échantillon. L'angle de collection utilisé en mode STEM est de 84 mrad (il correspond à une longueur de caméra de 38 mm). Cet angle a été augmenté pour certaines acquisitions grâce au mode EFSTEM à 94 mrad.

Les données peuvent être traitées directement grâce aux outils de Digital Micrograph (calibration en énergie des spectres, correction de dérive, identification des éléments chimiques etc.) ou par traitement de réduction de données tel que décrit en Annexe 1.

#### 4.4.9. Mesure d'épaisseur

La mesure d'épaisseur est basée sur un cliché de diffraction en faisceau convergent (CBED). Dans cette situation, les taches de diffraction sont des disques dont l'intensité est inhomogène. Pour faciliter la détermination de l'épaisseur, on compare le cliché expérimental à des clichés simulés à différentes épaisseurs pour la même orientation (simulations dynamiques via JEMS, voir paragraphe 6.5.1.2). L'épaisseur de l'échantillon correspond à l'épaisseur du cliché simulé ayant le meilleur accord avec le cliché expérimental (Figure 4.13).



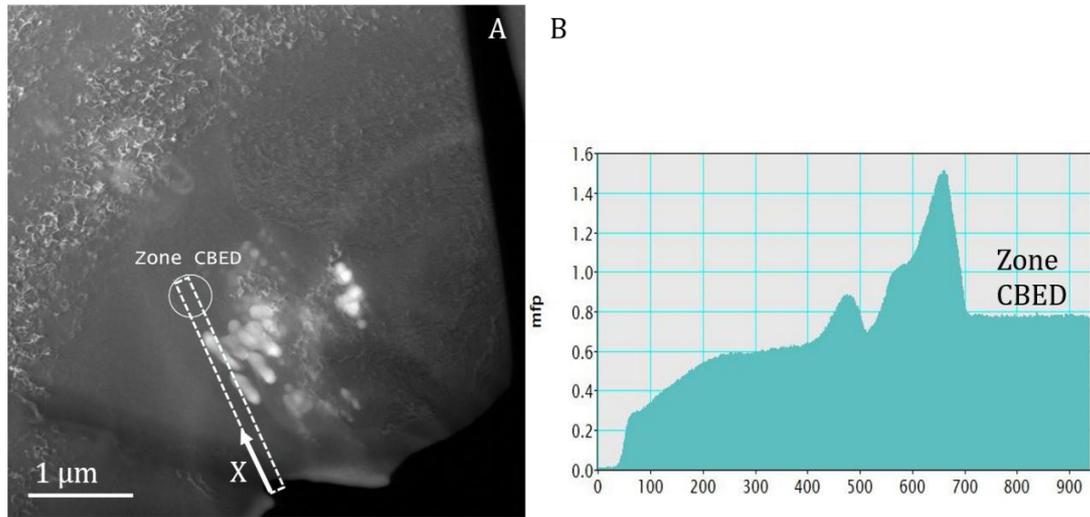
**Figure 4.13 : Mesure d'épaisseur sur un cliché CBED « 2 ondes » ; A : cliché expérimental ; B : cliché simulé à  $55 \pm 5$  nm d'épaisseur dans la phase désordonnée (échantillon à 3 % de fer vieilli 4000 heures à 500 °C).**

La mesure d'épaisseur peut être également effectuée en utilisant le spectre de perte d'énergie. En effet, la diffusion inélastique augmente avec l'épaisseur de l'échantillon. Considérons un spectre de perte d'énergie ayant une intensité  $I_0$  pour le pic *zero loss*<sup>4</sup>. Pour une certaine perte d'énergie  $i$ , le spectre a une intensité  $I_i$ . On peut alors calculer l'épaisseur  $t$  comme [8] :

$$t = \lambda \ln \left( \frac{I_i}{I_0} \right) \quad \text{Équation 4.6}$$

où  $\lambda$  est le libre parcours moyen de l'électron dans l'échantillon. Pour le nickel, le chrome et le fer, ce libre parcours moyen est voisin de 100 nm à 200 kV [9]. On peut tracer directement une cartographie  $t/\lambda$  (Figure 4.14) qui rend compte de l'épaisseur locale d'un échantillon.

<sup>4</sup> Dans un spectre EELS, le *zero loss* est situé à 0 eV de perte d'énergie : il s'agit des électrons ayant subi des interactions uniquement élastiques.



**Figure 4.14 : A : Cartographie d'épaisseur de la zone investiguée en CBED (Figure 4.13). Le bord de l'échantillon apparaît en noir. Des traces de contaminations au carbone apparaissent en blanc, le contraste moucheté en haut à gauche de l'image est dû aux domaines ordonnés ; B : profil d'épaisseur, indiqué sur la figure A, tracé depuis le bord de l'échantillon (3 % de fer vieilli 4000 h à 500 °C).**

En comparant une mesure d'épaisseur en CBED sur notre alliage (55 nm) avec la valeur  $t/\lambda$  d'une cartographie au même endroit (environ 0,775), on remonte au libre parcours moyen de l'alliage :  $\lambda \approx 70$  nm. A noter que ce libre parcours moyen semble être inférieur d'environ 30 % du libre parcours moyen du nickel pur (98 nm) [9]. Il est donc possible de mesurer directement une épaisseur  $t$  à partir d'une cartographie  $t/\lambda$ , plus simple à mettre en œuvre que des mesures par CBED. Pour appliquer ce résultat à l'ensemble des échantillons, nous ferons l'hypothèse que le libre parcours moyen ne dépend pas du taux de mise en ordre, ni de la teneur en fer.

## 4.5. Références

- [1] J.-M. Leborgne, « Appareil de mesure locale du pouvoir thermoélectrique : application au contrôle du vieillissement thermique des aciers inoxydables austénoferritiques moulés des réacteurs à eau pressurisée », Thèse de doctorat, Lyon, INSA, 1996.
- [2] P. Cuvillier, « Analyse quantitative des phénomènes de diffusion dans des échantillons météoritiques : étude par microscopie électronique en transmission », Thèse de doctorat, Université Lille 1, 2017.

- [3] J. P. Morniroli, *Large-angle Convergent-beam Electron Diffraction (LACBED), applications to crystal defects*, Société Française des Microscopies, 2002.
- [4] R. Vincent et P. A. Midgley, « Double Conical Beam-rocking System for Measurement of Integrated Electron Diffraction Intensities », *Ultramicroscopy*, vol. 53, n° 3, p. 271-282, 1994.
- [5] P. A. Midgley et A. S. Eggeman, « Precession Electron Diffraction - A Topical Review », *IUCrJ*, vol. 2, n° 1, p. 126-136, 2015.
- [6] A. S. Eggeman et P. A. Midgley, « Precession Electron Diffraction », *Adv. Imaging Electron Phys.*, vol. 170, n° 170, p. 1-63, 2012.
- [7] A. Marucco, « Atomic Ordering and  $\alpha'$ -Cr Phase Precipitation in Long-term Aged Ni<sub>3</sub>Cr and Ni<sub>2</sub>Cr alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 16, p. 4188-4194, 1995.
- [8] D. B. Williams et C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, a textbook for material science*, 1996.
- [9] K. Iakoubovskii, K. Mitsuishi, Y. Nakayama, et K. Furuya, « Mean free path of inelastic electron scattering in elemental solids and oxides using transmission electron microscopy: Atomic number dependent oscillatory behavior », *Phys. Rev. B*, vol. 77, n° 10, mars 2008.



## Chapitre 5 : Résultats sur la cinétique de mise en ordre

### Table des matières

---

<b>5. Résultats sur la cinétique de mise en ordre.....</b>	<b>89</b>
<b>5.1. Caractérisation des matériaux à l'état de réception.....</b>	<b>89</b>
5.1.1. Traitement thermique d'élaboration .....	89
5.1.2. Analyses chimiques.....	90
5.1.3. Observations à la loupe binoculaire .....	92
5.1.3.1. Alliages refroidis à l'air .....	92
5.1.3.2. Alliages trempés .....	93
5.1.4. Observations métallographiques .....	93
5.1.4.1. Alliages refroidis à l'air .....	93
5.1.4.2. Alliages trempés .....	95
5.1.5. Mesure de dureté et du pouvoir thermoélectrique.....	97
5.1.5.1. Alliages refroidis à l'air .....	97
5.1.5.2. Alliages trempés .....	99
5.1.6. Observations au microscope électronique à balayage.....	100
5.1.7. Observations au microscope électronique en transmission.....	102
<b>5.2. Construction du diagramme temps température transformation de la mise en ordre .....</b>	<b>105</b>
5.2.1. Evolution de la dureté en fonction du vieillissement sur les alliages refroidis à l'air.....	105
5.2.2. Apport de la mesure du pouvoir thermoélectrique .....	111
5.2.2.1. Evolution du PTE sur des alliages refroidis à l'air.....	111
5.2.2.2. Comportement anormal aux temps courts et à basse température.....	113
5.2.2.3. Détermination des temps d'incubation de la mise en ordre .....	115
5.2.3. Evolution de la dureté sur les alliages trempés .....	116
5.2.4. Lien à un modèle phénoménologique et effet de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre .....	120
<b>5.3. Effet de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques des alliages.....</b>	<b>122</b>
<b>5.4. Références .....</b>	<b>124</b>

---

## 5. Résultats sur la cinétique de mise en ordre

Cette partie vise tout d'abord à décrire les matériaux modèles étudiés dans ce travail à l'état de réception. Ces matériaux modèles possèdent des teneurs en fer comprises entre 0 et 3% afin d'accélérer le phénomène de mise en ordre. Les alliages ont été élaborés par deux traitements thermiques distincts; ceci vise à comprendre l'effet du traitement thermique d'élaboration sur la cinétique de mise en ordre. Afin de caractériser cette cinétique de manière complète, une matrice de vieillissement sera établie.

La description des matériaux à l'état de réception sera effectuée de l'échelle macroscopique à nanoscopique. L'étude de la cinétique de mise en ordre sur ces alliages vieillis thermiquement sera ensuite présentée à l'aide du suivi de la mesure de dureté et du pouvoir thermoélectrique lors du vieillissement thermique. Le rôle de la teneur en fer dans la cinétique de mise en ordre sera alors étudié. Enfin, l'effet de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques de traction sera présenté.

### 5.1. Caractérisation des matériaux à l'état de réception

#### 5.1.1. Traitement thermique d'élaboration

Les quatre barres utilisées dans ce travail de thèse proviennent de coulées fabriquées par Arcelor-Mittal. Le site de fabrication est dédié à l'élaboration d'alliages base nickel de type Inconel 690. Ces coulées synthétiques ont des teneurs en fer différentes, les concentrations visées étant de 0, 1, 2 et 3 % en poids. Les procès-verbaux de recette sont résumés dans le [Tableau 5.1](#).

**Tableau 5.1: Composition chimique des quatre coulées (en % poids, données Arcelor-Mittal).**

Alliage	Ni	Cr	Fe	Al	Si	Ni/Cr
0 % Fe	66,92	30,71	0,043	0,071	0,095	2,18
1 % Fe	67,34	30,49	1,08	0,054	0,094	2,21
2 % Fe	67,17	29,91	2,205	0,046	0,093	2,25
3 % Fe	65,39	29,64	3,02	0,046	0,083	2,21

Après le laminage, aucun traitement thermique n'a été effectué : nous parlerons alors d'alliages refroidis à l'air.

## 5.1. Caractérisation des matériaux à l'état de réception

Certains coupons ont subi un traitement thermique supplémentaire de 1 heure à 1090 °C suivi d'une trempe à l'eau afin d'étudier l'effet d'un refroidissement rapide sur la cinétique de mise en ordre : nous parlerons alors d'alliages trempés. Nous ferons l'hypothèse que ce traitement thermique d'hypertrempe ne change pas la composition chimique des alliages.

### 5.1.2. Analyses chimiques

La composition chimique donnée par le fabricant a été vérifiée par des analyses par fluorescence X sur les alliages refroidis à l'air à l'état de réception. Cette technique fournit une composition quantitative à l'échelle macroscopique. Les échantillons utilisés pour l'analyse sont des cylindres de 39 mm de diamètre et de 10 mm de haut. Les éléments investigués sont Al, Si, P, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo et W pour les alliages testés.

Les analyses des éléments légers (carbone, soufre, oxygène et azote) ont été effectuées par combustion de 5 g de copeaux (pour le carbone et le soufre) et de cylindres de 5 mm de diamètre par 10 mm de hauteur (pour l'oxygène et l'azote). Ces analyses ont une sensibilité de l'ordre de 10 ppm.

Les analyses chimiques effectuées par fluorescence X et par combustion sont données dans le [Tableau 5.2](#). Toutes les teneurs en éléments, à l'exception du fer, respectent la norme RCC-M 4105 de 1993. A noter la dispersion de la teneur en oxygène entre les 4 alliages : elle est plus basse sur les alliages à 1 et 3 % de fer que sur les alliages à 0 et 2% de fer.

**Tableau 5.2 : Composition chimique des alliages modèles (% poids).**

Alliage / % m	C	N	S	O	Ni	Cr	Fe	Al	Si	P	Ti	Mn	Co	Cu	Mo	W
0 % Fe	0,020	0,013	0,001	0,007	Bal	29,9	0,06	0,05	0,08	0,003	< 0,007	< 0,009	0,006	< 0,009	< 0,004	0,02
1 % Fe	0,018	0,012	0,002	0,005	Bal	30,0	1,1	0,05	0,07	0,003	< 0,007	< 0,009	0,005	< 0,009	< 0,004	0,01
2 % Fe	0,021	0,014	0,001	0,008	Bal	29,4	2,2	0,05	0,08	0,003	< 0,007	< 0,009	< 0,005	< 0,009	< 0,004	0,01
3 % Fe	0,018	0,013	0,001	0,004	Bal	29,5	3,0	0,04	0,07	0,003	< 0,007	< 0,009	< 0,005	< 0,009	< 0,004	0,01

La teneur en éléments traces de ces alliages pourrait être plus élevée par rapport à

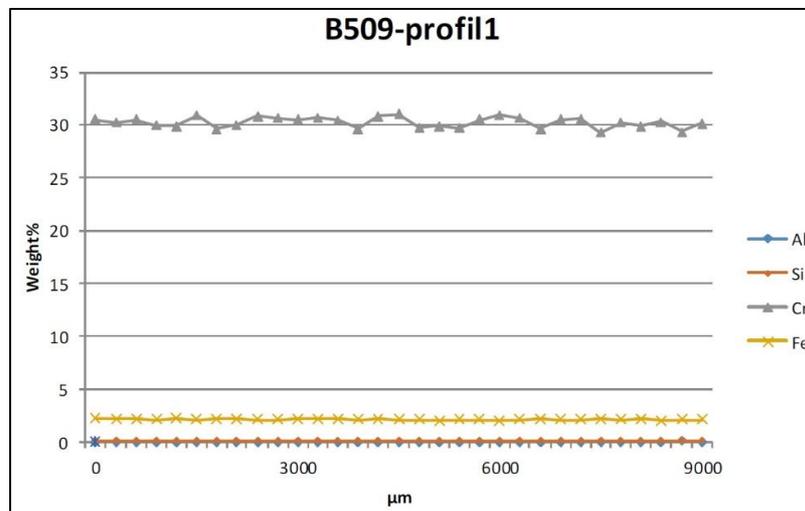
## 5.1. Caractérisation des matériaux à l'état de réception

certaines données bibliographiques (les compositions chimiques ne sont pas toujours détaillées). En effet, nos alliages ont été fabriqués sur site industriel et possèdent des éléments traces, là où les alliages de laboratoires sont d'une plus grande pureté.

Les alliages de Young sont les alliages de la bibliographie pour lesquels nous disposons de la composition chimique complète et ne sont pas d'une grande pureté [1]. La teneur en impuretés de nos alliages est systématiquement inférieure à ceux de Young sauf pour le silicium et le tungstène. Nos coulées disposent de peu d'éléments traces par rapport aux tolérances acceptées dans le RCC-M, les alliages étudiés ici sont plus purs que les tubes de GV dont le vieillissement thermique a été effectué dans l'étude de Delabrouille [2]. L'objectif de fabriquer des alliages modèles possédant la même teneur en éléments traces que les coulées industrielles n'est donc pas atteint.

Pour vérifier la présence de microségrégations, des profils ont été effectués par microsonde de Castaing sur des échantillons polis miroir. Deux profils perpendiculaires sont acquis pour l'ensemble des échantillons à l'état de réception sur une longueur de 9 mm minimum. La distance entre chaque pointé est de 300  $\mu\text{m}$ .

Les profils sont effectués sur des coupes transverses par rapport au sens de laminage sur toutes les coulées (Figure 5.1). Pour vérifier l'homogénéité chimique selon le sens de prélèvement, une coupe longitudinale a été analysée sur l'alliage à 0 % de fer. Les éléments détectés sont le nickel, le chrome, l'aluminium, le silicium et le fer. Les profils confirment les analyses menées par fluorescence X et se révèlent tous homogènes, un écart type maximum de 0,8 % étant relevé sur certains profils du chrome. On peut considérer que l'ensemble des échantillons respectent les teneurs indiquées par le RCC-M (sauf pour le fer) et que leur composition est homogène.

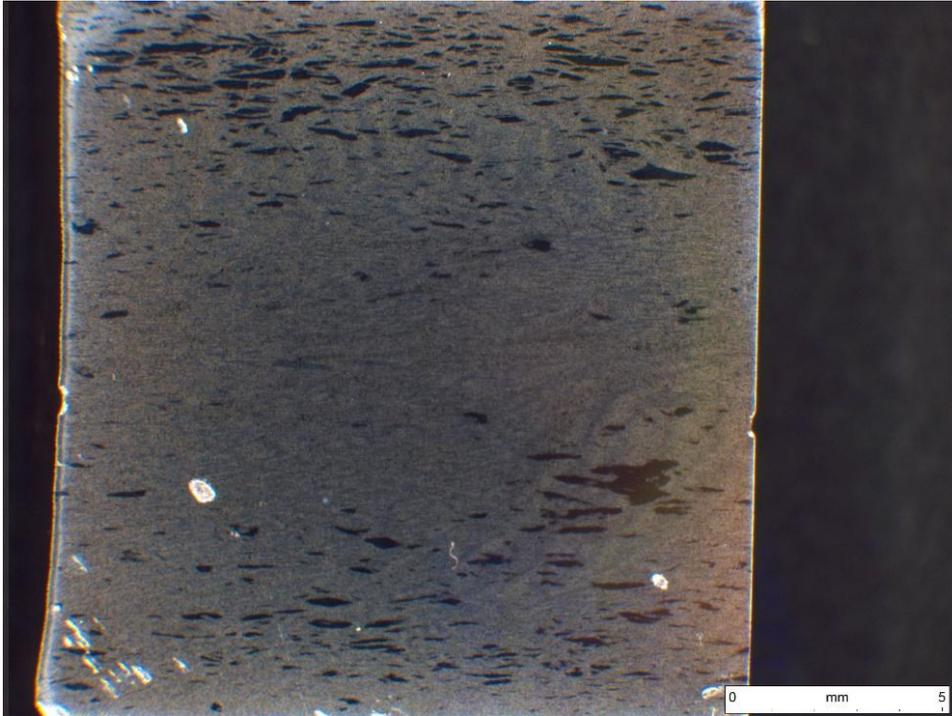


**Figure 5.1 : Profil quantitatif réalisé à la microsonde de Castaing sur l'échantillon à 2 % de fer à l'état de réception.**

### 5.1.3. Observations à la loupe binoculaire

#### 5.1.3.1. Alliages refroidis à l'air

L'ensemble des alliages à l'état de réception et pour quelques états vieillis ont été observés à la loupe binoculaire (exemple [Figure 5.2](#) pour l'alliage à 0 % de fer vieilli 500 h à 450 °C). Les échantillons sont polis jusqu'à une solution diamantée de 1  $\mu\text{m}$  et attaqués à l'acide oxalique à 10 % à 1,8 V entre 1 min et 2 min 30.

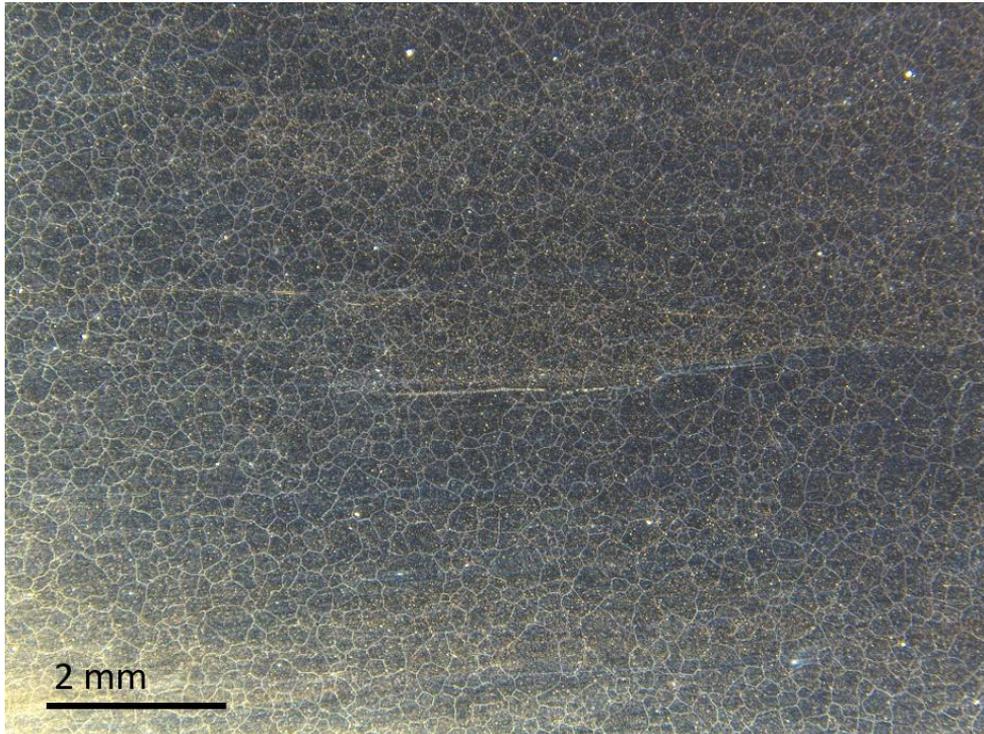


**Figure 5.2 : Observation à la loupe binoculaire (10x) d'une coupe longitudinale de l'alliage à 0 % de fer vieilli 500 h à 450 °C. L'épaisseur de la barre est dans l'axe vertical et le plan de laminage dans l'axe horizontal.**

La [Figure 5.2](#) est représentative de la microstructure à faible grandissement pour l'ensemble des échantillons observés. On peut y distinguer en noir des grains allongés dans le plan de laminage et présents majoritairement en peau. Cette tendance est indépendante du sens de prélèvement (transversal ou longitudinal). Néanmoins ces gros grains semblent moins allongés dans les coupes transverses que dans les coupes longitudinales ce qui est révélateur du sens de laminage. Aucune grosse inclusion ou cavité n'a été observée dans ces alliages.

### 5.1.3.2. Alliages trempés

La microstructure observée à la loupe binoculaire sur un alliage trempé à 2 % de fer en peau de l'échantillon est illustrée par la [Figure 5.3](#).



**Figure 5.3 : Observation à la loupe binoculaire (1,6x) d'une coupe longitudinale de l'alliage à 2 % de fer à l'état de réception. Le bord de l'échantillon est situé en bas de l'image.**

La microstructure à cœur et en peau est représentative de l'ensemble des échantillons observés à cette échelle pour tous les alliages. La microstructure se révèle homogène avec des grains équiaxes, qui semblent plus gros que les grains des alliages refroidis à l'air. Ce point doit être confirmé par des observations métallographiques. Aucune grosse inclusion ou cavité n'a été observée dans ces alliages.

### 5.1.4. Observations métallographiques

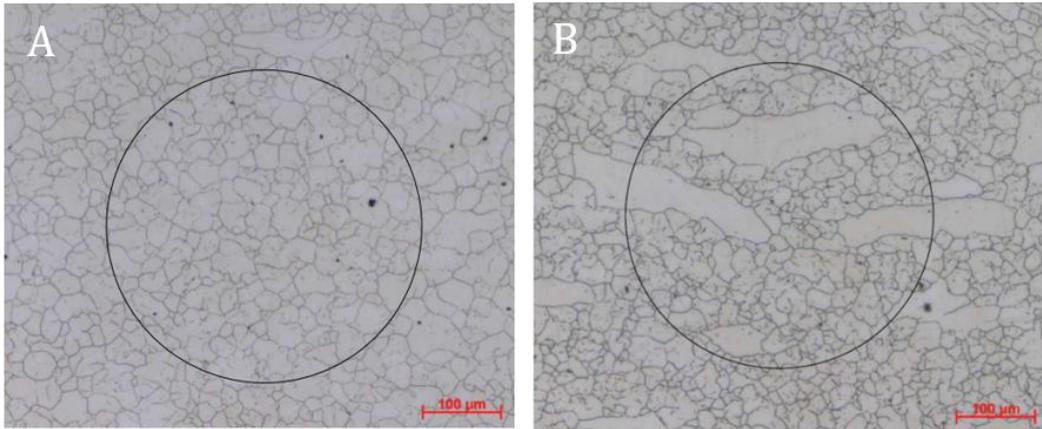
#### 5.1.4.1. Alliages refroidis à l'air

Des observations métallographiques ont été effectuées sur les mêmes échantillons que ceux observés à la loupe binoculaire. Ces observations sont faites à cœur et en peau

## 5.1. Caractérisation des matériaux à l'état de réception

---

(exemple [Figure 5.4A et B](#)). Elles confirment les examens effectués à la loupe binoculaire et révèlent une microstructure maclée, homogène à cœur et hétérogène en peau de l'échantillon.



**Figure 5.4 : Observation métallographiques de la microstructure de l'alliage à 0 % de fer à l'état de réception ( $g = 200$ ) : A à cœur, B en peau. L'échelle est de 100 microns.**

L'indice de grosseur de grain  $G$  a été déterminé pour l'ensemble des teneurs en fer ainsi que pour certains états vieillis pour l'alliage à 0 % de fer ([Tableau 5.3](#)). L'indice  $G$  est représentatif du nombre moyen de grains par unité de surface. La micrographie est comparée à une série d'images type à grossissement 100 qui présentent des numéros. Il est déterminé comme :

$$G = M + 6,64 \log \frac{g}{100} \quad \text{Équation 5.1}$$

où  $M$  est le numéro de l'image type possédant la taille de grains la plus similaire à la micrographie et  $g$  le grossissement de la micrographie.

**Tableau 5.3 : Indice de grosseur de grains en coupe transverse des différents alliages utilisés (entre parenthèses sont indiqués les résultats des coupes longitudinales). Les valeurs de G pour les grains allongés sont indicatives.**

Echantillons	G	G (grains allongés)
0 % Fe	8-9 (7)	3-4
1 % Fe	8-9 (7-8)	3
2 % Fe	8 (7-8)	3-4
3 % Fe	8-9 (7)	3-4
0 % 500 h 500 °C	7-8	3
0 % 500 h 400 °C	8	< 3

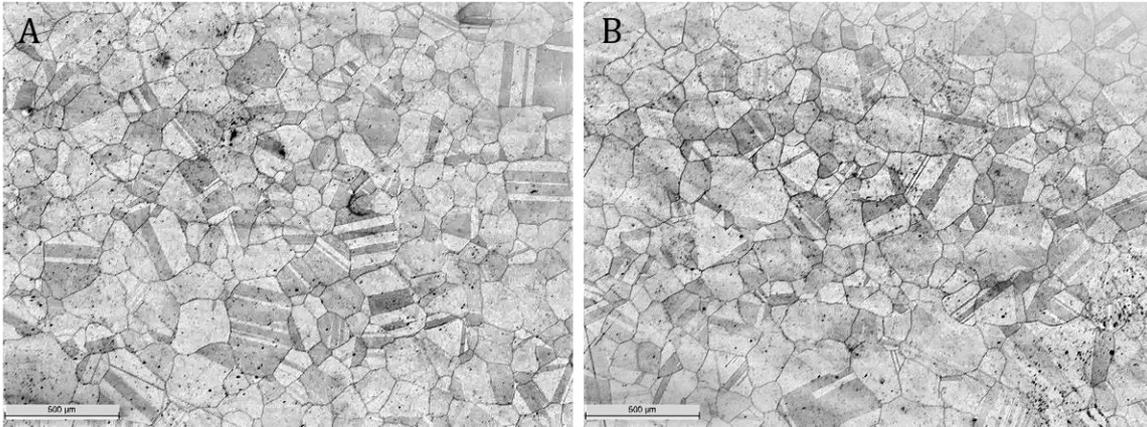
La taille de grain est équivalente entre tous les alliages, la teneur en fer ne semble donc pas l'affecter de manière significative. Les grains équiaxes semblent également plus gros dans le sens de prélèvement longitudinal que transversal de laminage. De plus, le rapport de longueur-largeur des grains allongés est compris entre 2 et 3 sur l'ensemble des échantillons observés.

Le vieillissement ne semble pas affecter la taille de grain de manière significative compte tenu de la précision de la mesure. Pour finir, les observations révèlent des précipités de plusieurs micromètres majoritairement intragranulaires qui seront investigués à une échelle plus fine.

- La microstructure des alliages refroidis à l'air est hétérogène avec des grains allongés dans le plan de laminage. La taille de grain des coupes longitudinales est légèrement supérieure à celle des coupes transverses.

#### 5.1.4.2. Alliages trempés

La microstructure des alliages trempés est illustrée sur l'échantillon à 0 % de fer par la [Figure 5.5](#).



**Figure 5.5 : Observation métallographique de la microstructure de l'alliage trempé à 0 % de fer à l'état de réception (g = 50) : A à cœur, B en peau.**

Les observations métallographiques confirment les observations effectuées à la loupe binoculaire : elles révèlent une microstructure homogène avec des grains équiaxes à cœur et en peau d'échantillon sur tous les alliages à l'état de réception. Des précipités en position majoritairement intragranulaire sont également observés.

L'indice de grosseur de grain des échantillons trempés est résumé dans le [Tableau 5.4](#).

**Tableau 5.4 : Indice de grosseur de grains des alliages trempés. Les valeurs de G entre parenthèses sont issues d'observations effectuées sur coupes longitudinales et les autres sur coupes transverses.**

Echantillon	G à cœur	G en peau
0 % Fe	3 (2-3)	2-3 (1-2)
1 % Fe	2-3	2-3
2 % Fe	(2-3)	(1-2)
3 % Fe	(2-3)	(2)

La taille de grain à cœur de l'échantillon est identique pour chaque composition, en revanche la taille de grain semble être plus élevée en peau de l'échantillon, en particulier s'il s'agit d'une coupe longitudinale. Le traitement thermique à haute température a provoqué une nette augmentation de la taille de grain et la disparition des grains allongés par rapport aux alliages refroidis à l'air.

- La microstructure des alliages trempés puis refroidis à l'air est homogène et présente des grains plus gros que les alliages non trempés et refroidis à l'air.

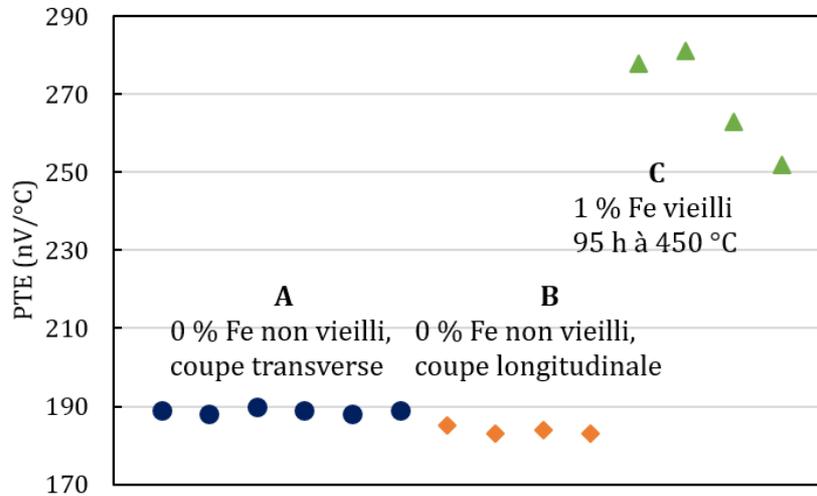
### 5.1.5. Mesure de dureté et du pouvoir thermoélectrique

#### 5.1.5.1. Alliages refroidis à l'air

Les mesures de dureté et du pouvoir thermoélectrique à l'état de réception sur les alliages refroidis à l'air sont données dans le [Tableau 5.5](#). Les erreurs sont calculées comme l'écart type sur la série de mesure. Pour chaque composition, la mesure du PTE initial a été moyennée sur 10 échantillons tandis que la dureté initiale a été moyennée sur un minimum de 2 échantillons (30 indents chacun). Il a été vérifié que la mesure du pouvoir thermoélectrique est reproductible et indépendante du sens et de la zone de prélèvement de l'échantillon (voir détails [Figure 5.6](#)). La mesure est relativement stable dans le temps avec un écart type maximal constaté de 5 % entre des mesures espacées de trois semaines.

**Tableau 5.5 : Mesures du pouvoir thermoélectrique et dureté à l'état de réception pour les alliages trempés à l'air.**

Alliage	PTE initial (nV/°C)	Dureté initiale coupe transverse (HV5)	Dureté initiale coupe longitudinale (HV5)
0 % Fe	187 ± 3	177 ± 4	171 ± 4
1 % Fe	78 ± 3	186 ± 6	174 ± 5
2 % Fe	206 ± 3	177 ± 5	168 ± 4
3 % Fe	83 ± 6	181 ± 6	171 ± 3



**Figure 5.6 : Stabilité de la mesure du PTE en fonction de : A : la zone de prélèvement de l'échantillon (mesures sur plusieurs coupes transverses de l'alliage à 0 % de fer non vieilli) ; B : le sens de prélèvement de l'échantillon (mesures sur plusieurs coupes longitudinales de l'alliage à 0 % de fer non vieilli) ; C : stabilité de la mesure PTE dans le temps sur un échantillon à 1 % de fer vieilli 95 h à 450 °C : les trois premières mesures ont été effectuées à une semaine d'intervalle chacune et la dernière mesure a été effectuée après une seconde préparation de la surface par un polissage mécanique au papier SiC 800. L'écart type sur les mesures du groupe C est d'environ 5 %.**

La dureté des alliages non vieillis semble indépendante de la teneur en fer. On observe cependant un léger durcissement entre les coupes longitudinales et transverses qui peut être expliquée par la présence de grains plus gros et allongés dans ce sens de prélèvement.

La mesure du PTE initial semble indépendante de la teneur en fer, cependant la dispersion entre les quatre alliages est très importante. Le pouvoir thermoélectrique à l'état de réception des alliages à 0 et 2 % de fer est au moins deux fois plus élevé que celui des alliages à 1 et 3 % de fer. La valeur du PTE est sensible à de nombreux paramètres chimiques et microstructuraux. Il a déjà été reporté une influence du taux de carbone provoquant une baisse de la valeur du PTE [3]. Cependant, le phénomène inverse se produit dans notre cas : un taux de carbone supérieur de 0,002 % en poids traduit un doublement de la valeur du PTE à l'état de réception sur nos alliages. Nous supposons ici que la différence du PTE initial est due à la teneur en oxygène des alliages, plus élevée dans les alliages à 0 et 2 % de fer que dans les alliages à 1 et 3 % de fer (voir [Tableau 5.2](#)).

### 5.1.5.2. Alliages trempés

Pour écarter un éventuel effet microstructural sur la valeur du PTE à l'état de réception, un coupon servant à la mesure PTE a été soumis à un traitement thermique à 1090 °C pendant 20 minutes suivi d'une trempe à l'eau pour trois teneurs en fer. Les valeurs du PTE mesurées sur le même échantillon avant et après traitement thermique sont données dans le [Tableau 5.6](#).

**Tableau 5.6 : Effet du traitement thermique d'homogénéisation sur la valeur du PTE d'un alliage non vieilli.**

Echantillon	PTE à l'état de réception (refroidi à l'air) ( $\pm 1$ )	PTE après revenu et trempe ( $\pm 1$ )
0 % Fe	183	431
1 % Fe	79	263
2 % Fe	208	455

Le traitement thermique d'homogénéisation suivi d'une trempe a provoqué une augmentation du PTE d'un facteur supérieur à 2 que l'on peut relier avec l'augmentation de la taille de grain et l'homogénéisation de la microstructure. Cependant, les mêmes tendances demeurent et la valeur du PTE de l'alliage à 1 % de fer est inférieure aux deux autres. L'effet de l'oxygène sur la valeur du PTE initial est donc conforté.

La dureté à l'état de réception des alliages trempés est donnée dans le [Tableau 5.7](#). Elle est moyennée sur quatre échantillons non vieillis pour chaque teneur en fer.

**Tableau 5.7 : Dureté à l'état de réception sur les alliages trempés. Les valeurs entre parenthèses sont issues de coupes longitudinales.**

Alliage	Dureté initiale
0 % Fe	139 $\pm$ 8 (137 $\pm$ 7)
1 % Fe	136 $\pm$ 5
2 % Fe	(136 $\pm$ 6)
3 % Fe	(137 $\pm$ 7)

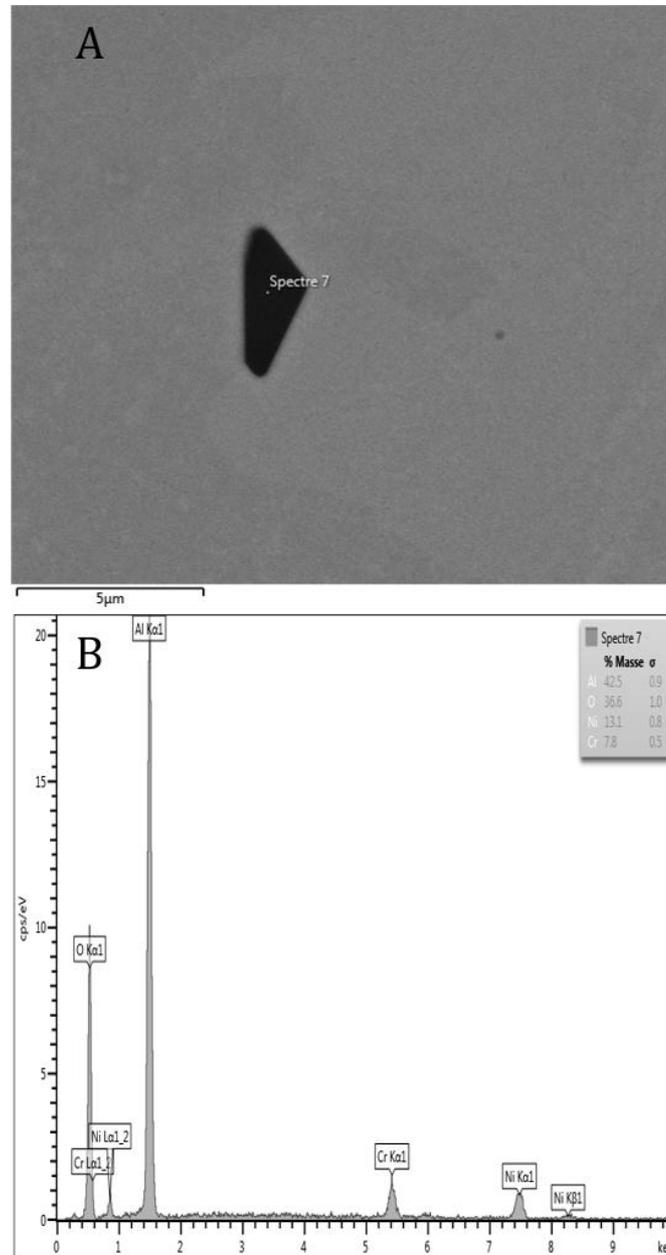
La dureté est indépendante de la teneur en fer et du sens de prélèvement compte tenu de l'erreur sur les résultats, ce qui est cohérent avec les observations métallographiques effectuées. La dureté initiale des alliages trempés est inférieure à celle des alliages refroidis à l'air. Cet adoucissement est dû à l'augmentation de la taille de grains, mais il est limité par l'effet durcissant de la trempe lié à l'introduction de dislocations.

- La dureté à l'état de réception est identique pour toutes les compositions ;
- La dureté des alliages trempés est inférieure à celle des alliages refroidis à l'air ; conformément aux observations métallographiques. Pour les alliages refroidis à l'air ; les coupes transverses sont légèrement plus dures que les coupes longitudinales.
- La mesure du PTE est reproductible sur un même alliage ; elle est indépendante de la zone de prélèvement ;
- La valeur du PTE à l'état de réception semble indépendante de la teneur en fer mais semble être liée à teneur en oxygène.

### 5.1.6. Observations au microscope électronique à balayage

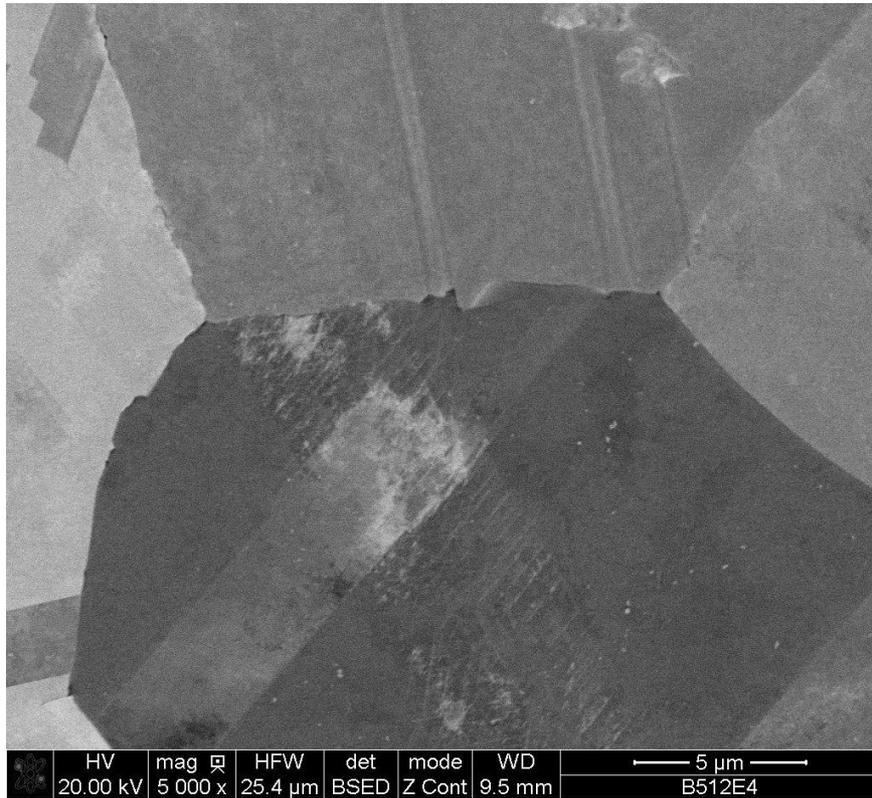
Des échantillons refroidis à l'air polis miroir sont observés au microscope électronique à balayage (FEI Quanta équipé d'un détecteur EDXS). Les observations microstructurales utilisent le contraste des électrons secondaires et rétrodiffusés.

Ces observations ont permis d'identifier les inclusions observées en microscopie optique comme étant de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , voir [Figure 5.7](#)) qui semblent provenir de la fabrication. Des précipités intergranulaires dont la taille est inférieure au micromètre sont également observés ; les analyses EDXS montrent qu'ils sont enrichis en chrome. Ces précipités seront étudiés de manière plus détaillée au MET.



**Figure 5.7 : Observation MEB et analyse EDS d'un précipité micrométrique d'alumine sur un échantillon de l'alliage à 0 % de fer à l'état de réception. Le nickel et le chrome détectés dans le spectre EDS proviennent de la matrice austénitique.**

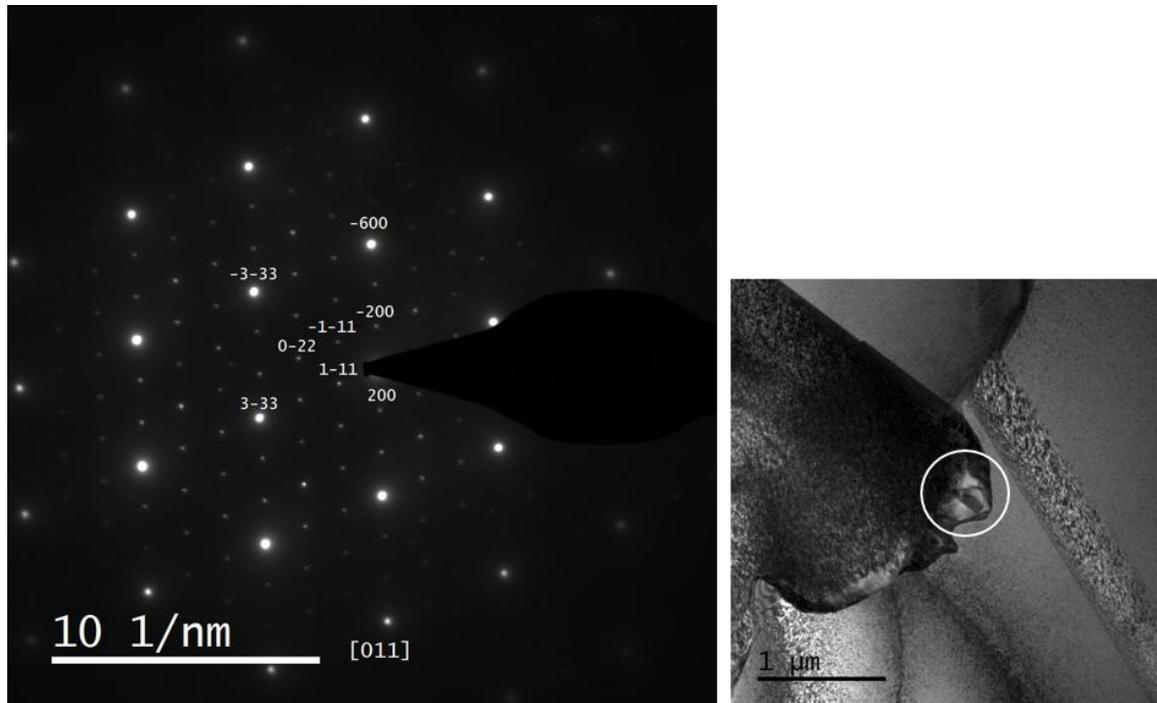
La microstructure maclée laisse apparaître des micromacles supplémentaires, certainement dues à l'écroissage résiduel induit par la préparation, sur un échantillon vieilli 500 heures à 500 °C (Figure 5.8).



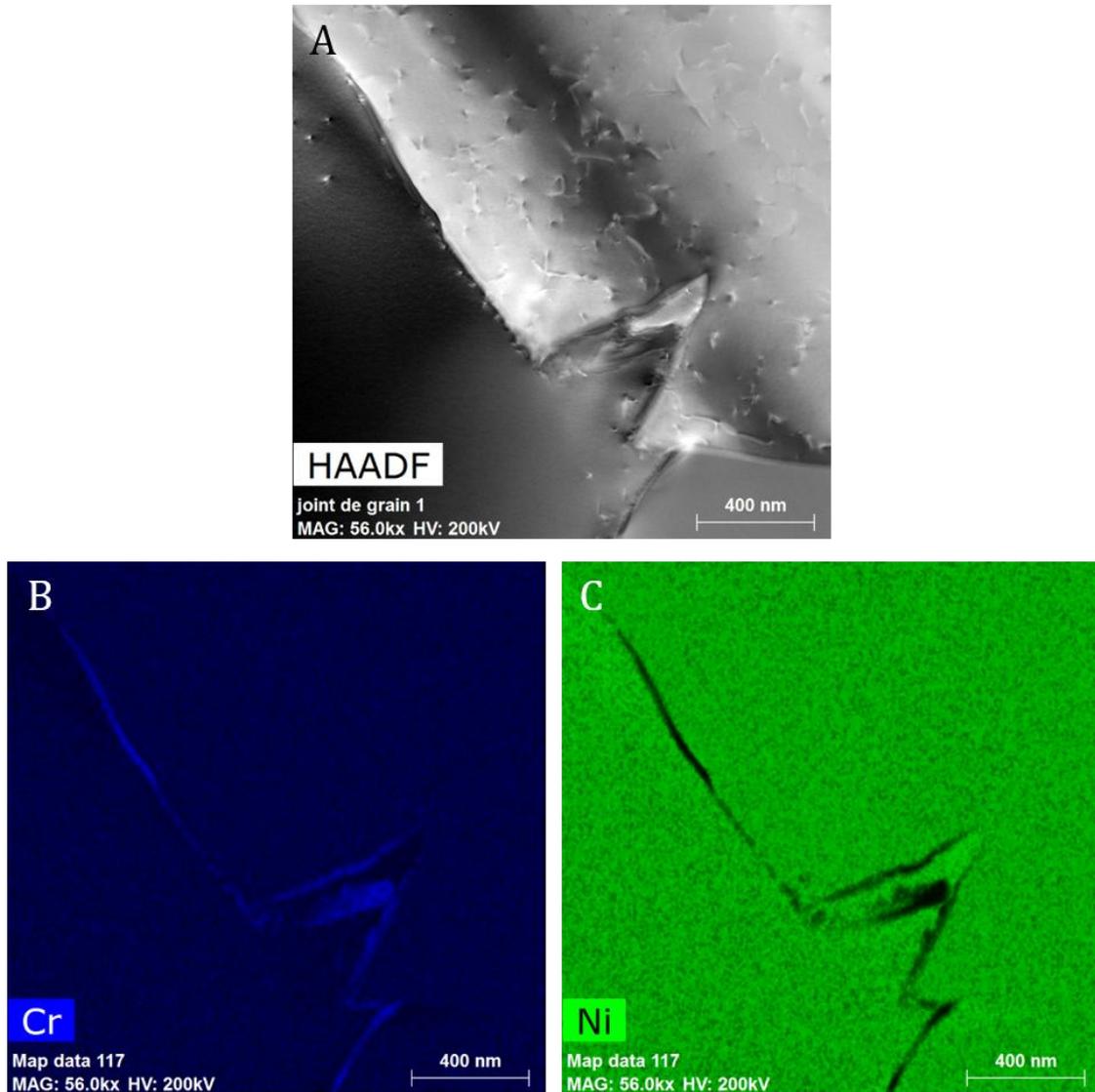
**Figure 5.8 :** Image aux électrons rétrodiffusés (détecteur BSED) d'un échantillon vieilli 500 heures à 500 °C (ordonné) sur l'alliage à 0 % de fer (grandissement 5000x).

### 5.1.7. Observations au microscope électronique en transmission

L'observation d'une lame mince à l'état de réception sur l'alliage à 0 % de fer refroidi à l'air a été entreprise. L'imagerie couplée à la diffraction en aire sélectionnée confirme la présence de carbures de chrome de type  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  en position intergranulaire (Figure 5.9). Cependant les carbures sont relativement rares et fins. Ces observations sont confortées par des analyses chimiques montrant un enrichissement en chrome, ainsi qu'un appauvrissement en nickel de certains joints de grains dû à la précipitation de carbures (Figure 5.10).



**Figure 5.9 : Cliché de diffraction en aire sélectionnée selon l'axe [011] de l'austénite et indexée selon les indices du carbure de chrome. La zone diffractante est entourée en blanc sur l'image de droite et contient un carbure de chrome de type  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Les taches de type 600 et 3-33 du carbure coïncident avec les taches de type 200 et 1-11 de l'austénite. Echantillon observé : 0% de fer vieilli 500 heures à 500 °C.**



**Figure 5.10 : Analyse chimique quantitative par EDXS d'un joint de grain imagé en STEM HAADF (A) sur l'alliage à 1 % de fer vieilli 500h à 450 °C. On y observe un enrichissement en chrome (B) et une déplétion en nickel (C) du à la précipitation de carbures de chrome en position intergranulaire.**

On n'observe aucun contraste moucheté en image, ni aucune tache diffuse ou de surstructure en diffraction. Le refroidissement lent n'a donc pas créé de germes ordonnés à courte distance, ni de domaines ordonnés détectables par MET.

## 5.2. Construction du diagramme temps température transformation de la mise en ordre

Dans ce travail, la description de la cinétique de mise en ordre sera le plus souvent représentée sur un diagramme Temps Température Transformation (TTT) tel qu'introduit au [paragraphe 3.2.1](#). Cette partie traite de la détermination des temps d'incubation de la mise en ordre à différentes températures. Les deux premiers paragraphes synthétisent les résultats acquis sur les alliages refroidis à l'air, les temps d'incubation ayant été déterminés par mesure de dureté et par mesure du pouvoir thermoélectrique. La cinétique de mise en ordre sera également décrite (grâce à la dureté uniquement) sur les alliages trempés afin d'étudier l'effet du traitement thermique d'élaboration sur la cinétique de mise en ordre.

En fonction de ces résultats, la détermination d'un modèle phénoménologique de la cinétique de mise en ordre sera entreprise. Enfin, le rôle de la teneur en fer sur cette cinétique sera traité tout au long des paragraphes suivants.

### 5.2.1. Evolution de la dureté en fonction du vieillissement sur les alliages refroidis à l'air

La variation de la dureté en fonction du temps de vieillissement est illustrée pour les différents teneurs en fer et les différentes températures de vieillissement sur les [Figure 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 et 5.16](#).

La variation de dureté est normalisée par rapport à la dureté initiale (légèrement différente selon le sens de prélèvement, voir [paragraphe 5.1.5.1](#)). Elle est calculée d'après la formule suivante :

$$\text{Variation (\%)} = \frac{\text{dureté}_{\text{vieilli}} - \text{dureté}_{\text{init}}}{\text{dureté}_{\text{init}}} * 100 \quad \text{Équation 5.2}$$

L'erreur sur la variation de dureté est calculée par rapport à l'écart type sur la série des 30 mesures de la dureté de l'alliage non vieilli ( $\text{erreur}_{\text{dureté init}}$ ) et sur l'alliage vieilli ( $\text{erreur}_{\text{vieilli}}$ ) :

$$\text{Erreur variation} = \frac{\Delta HV * \text{erreur}_{\text{dureté init}} + \text{dureté}_{\text{init}} * \text{erreur}_{\Delta HV}}{\text{dureté}_{\text{init}}^2} * 100 \quad \text{Équation 5.3}$$

où  $\Delta HV$  est la différence entre la dureté de l'alliage vieilli et sa dureté initiale. L'erreur sur  $\Delta HV$  est la somme des erreurs de la dureté initiale et celle de l'alliage vieilli ( $\text{erreur}_{\text{dureté init}} + \text{erreur}_{\text{vieilli}}$ ).

Sur les [Figure 5.11, 5.12, 5.13 et 5.14](#), les courbes de dureté sont approximées par une fonction de type tangente hyperbolique, sans signification physique particulière :

$$d = \left( \frac{1}{2} * \left( 1 + \tanh \left( \frac{x-x_t}{l} \right) \right) \right) * d_{max} \quad \text{Équation 5.4}$$

où  $d$  est la variation de dureté lissée,  $x$  est le temps de vieillissement (en valeur logarithmique),  $x_t$  et  $l$  étant respectivement les facteurs d'inflexion et de largeur ajustés à partir des données expérimentales. Enfin  $d_{max}$  est la variation de dureté maximale observée à la température de vieillissement considérée.

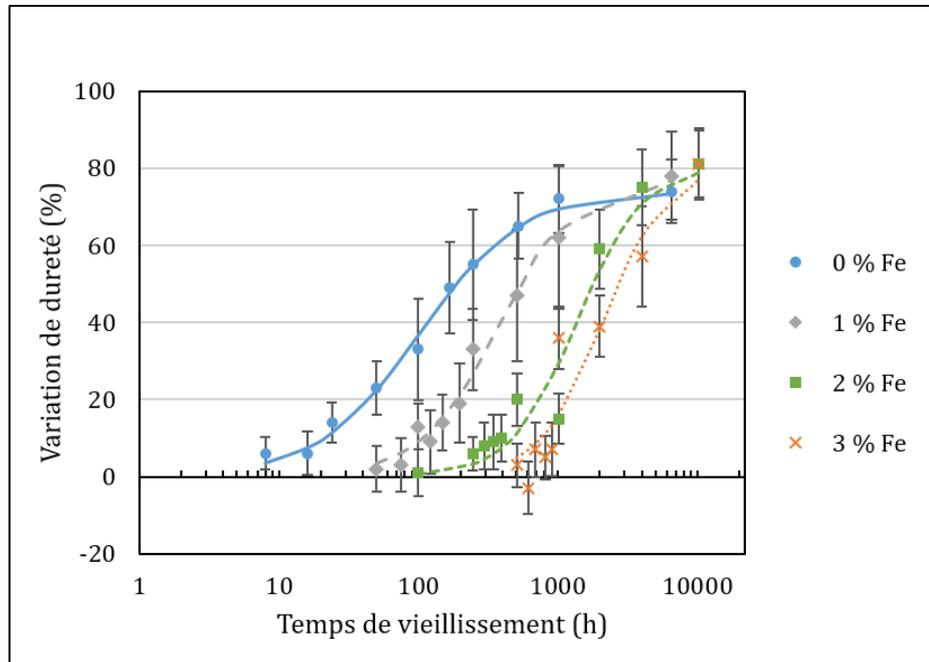


Figure 5.11 : Variation de la dureté pour les alliages refroidis à l'air vieillis à 500 °C.

## 5.2. Construction du diagramme temps température transformation de la mise en ordre

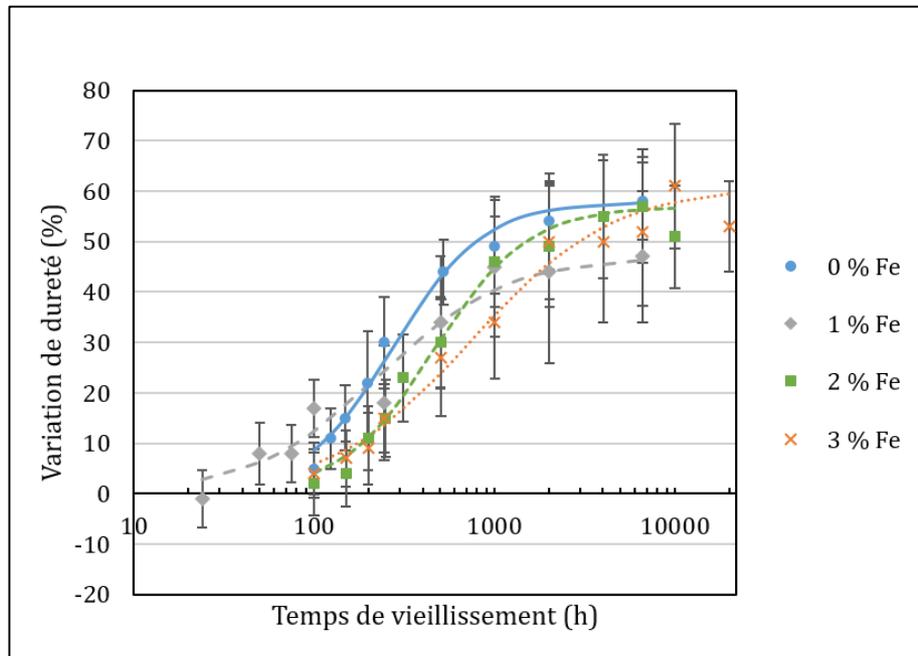


Figure 5.12 : Variation de la dureté pour les alliages refroidis à l'air vieillis à 450 °C.

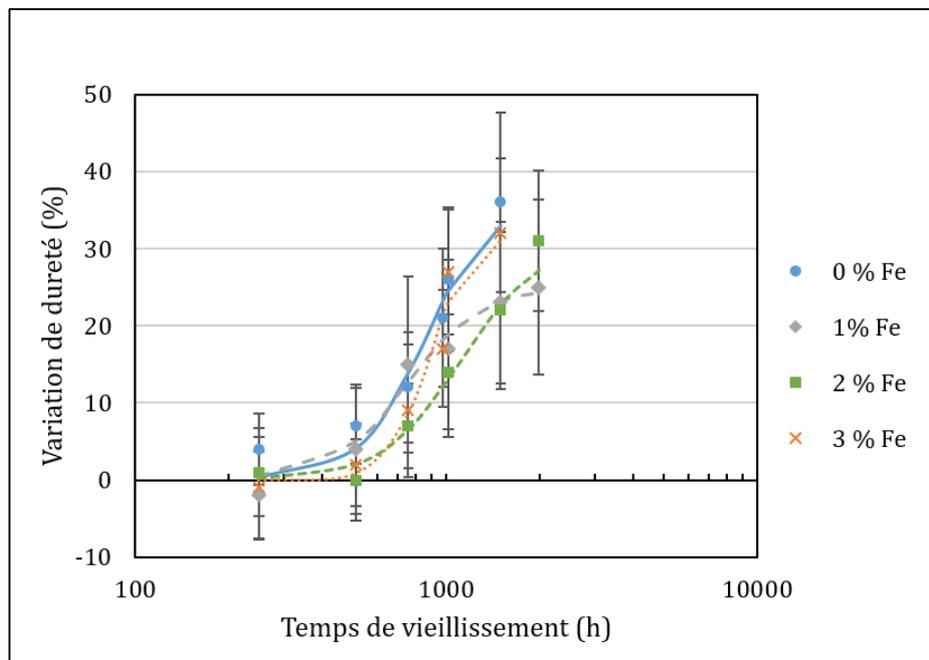


Figure 5.13 : Variation de la dureté pour les alliages refroidis à l'air à 420 °C.

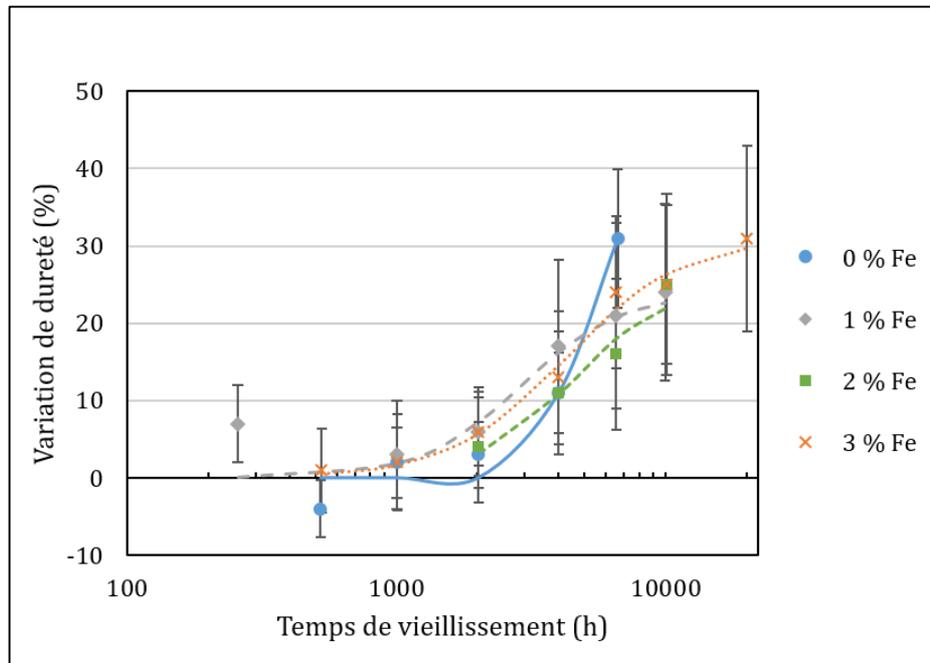


Figure 5.14 : Variation de la dureté pour les alliages refroidis à l'air vieillis à 400 °C.

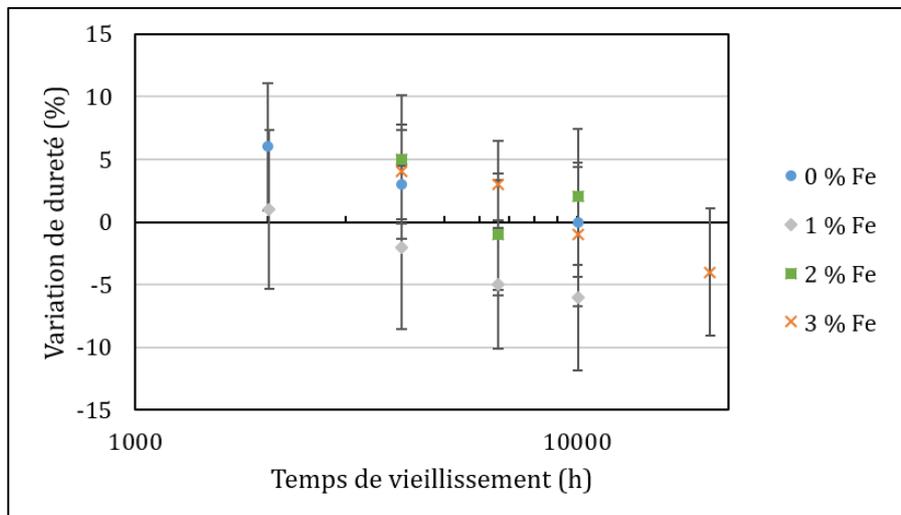
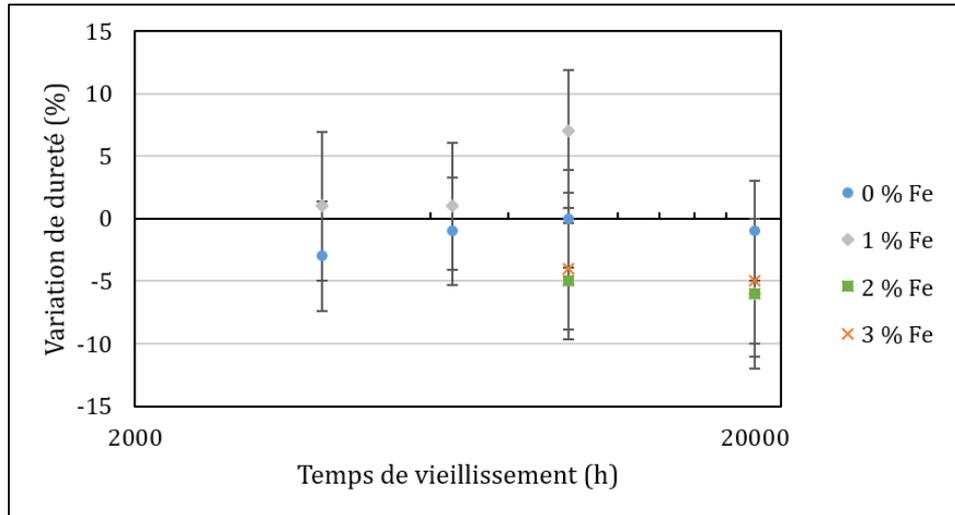


Figure 5.15 : Variation de la dureté pour les alliages refroidis à l'air vieillis à 360 °C.



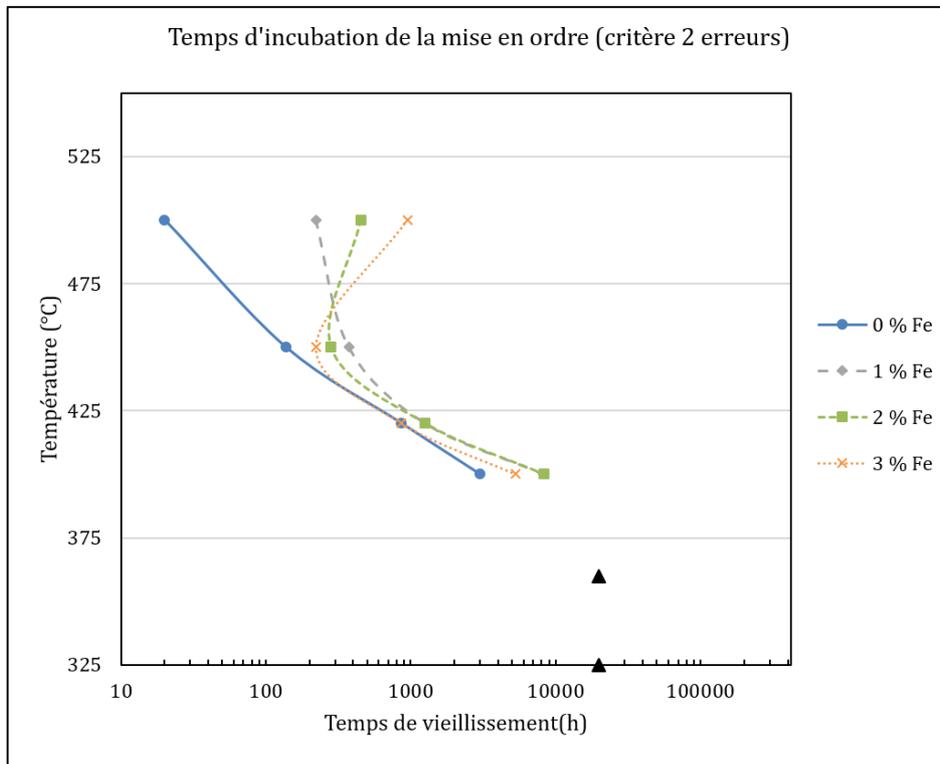
**Figure 5.16 : Variation de la dureté pour les alliages refroidis à l'air vieillis à 325 °C.**

Plusieurs remarques peuvent être faites d'après l'observation de ces courbes :

- Pour les températures de vieillissement comprises entre 400 et 500 °C, on observe une augmentation graduelle de la dureté en fonction du temps de vieillissement pour l'ensemble des alliages. La phase ordonnée semble donc apparaître.
- L'augmentation de la température de vieillissement avance le temps de début de durcissement entre 400 et 450 °C. En d'autres termes, l'augmentation de la température accélère la cinétique de mise en ordre entre 400 et 450 °C (Figure 5.12, 5.13 et 5.14).
- La durée de début de durcissement est identique à 400, 420 et 450 °C (Figure 5.12 à 5.14) pour les quatre teneurs en fer. La cinétique de mise en ordre semble donc indépendante de la teneur en fer à ces températures.
- A 500 °C (Figure 5.11), le temps de début de durcissement augmente avec la teneur en fer ce qui indique que l'ajout de fer ralentit la cinétique de mise en ordre à cette température.
- Les alliages contenant 1, 2 et 3 % de fer durcissent plus vite à 450 qu'à 500 °C (Figure 5.11 et 5.12) ; la température de 500 °C est donc située au-dessus du nez de précipitation du diagramme TTT pour ces trois compositions (Figure 5.17).
- La variation maximale de dureté ne semble pas dépendre de la teneur en fer pour les températures investiguées, compte tenu de l'erreur sur les mesures.
- Aucune évolution notable de la dureté n'est observée après 10 000 heures de vieillissement à 325 et 360 °C pour l'ensemble des alliages (Figure 5.15 et 5.16). La phase ordonnée n'est donc pas encore apparue. A 360 °C une légère baisse de dureté semble apparaître progressivement sans être significative.

## 5.2. Construction du diagramme temps température transformation de la mise en ordre

On considère une variation de dureté comme significative (et caractéristique de l'apparition de la phase ordonnée) si elle est supérieure à deux fois son erreur (donc deux fois l'écart type sur la variation). Le premier temps de défournement pour lequel une variation significative de dureté est mesurée sera assimilé au premier temps de mis en ordre  $t_2$  (voir [paragraphe 3.2.1](#)). Le temps précédent de défournement (pour lequel on n'a pas encore détecté de variation visible) sera assimilé à  $t_1$ . Les temps d'incubation de la mise en ordre déterminés à partir des résultats de dureté sont représentés sur un diagramme TTT sur la [Figure 5.17](#). Ils seront considérés comme les temps d'incubation de référence dans la suite de ce travail.



**Figure 5.17 : Représentation temps-température des temps d'incubation de la mise en ordre issus des résultats de dureté pour les alliages refroidis à l'air (critère 2 erreurs).**

Pour les quatre alliages, les courbes obtenues ont l'allure caractéristique d'un diagramme TTT. A 500 °C, la cinétique de mise en ordre est d'autant plus lente que la teneur en fer est élevée. A 420 et 400 °C, elle est pratiquement identique entre les 4 alliages. Il est difficile de positionner avec précision le nez de précipitation compte tenu des résultats : la température pour laquelle la mise en ordre est la plus rapide est supérieure à 450 °C pour l'alliage à 0 % de fer et elle est comprise entre 420 et 500 °C pour les alliages à 1,2 et 3 % de fer. Ces cinétiques de vieillissement sont relativement similaires à celles des

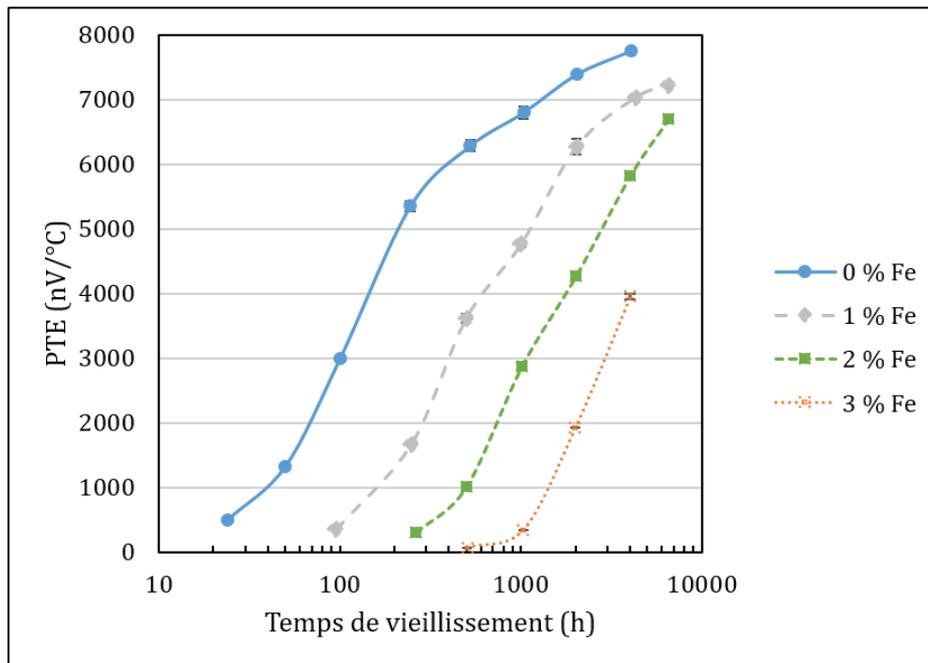
alliages trempés et ceux refroidis au four dans l'étude de Young [1].

- La mesure de dureté a permis la détermination des temps d'incubation de la mise en ordre à 400, 420, 450 et 500 °C pour toutes les teneurs en fer considérées.
- L'ajout de fer ralentit la cinétique de mise en ordre seulement pour les hautes températures (500 °C) et n'a pas d'effet sur la cinétique pour des températures inférieures à 450 °C.
- La teneur en fer abaisse la température du nez de précipitation du diagramme temps température transformation.

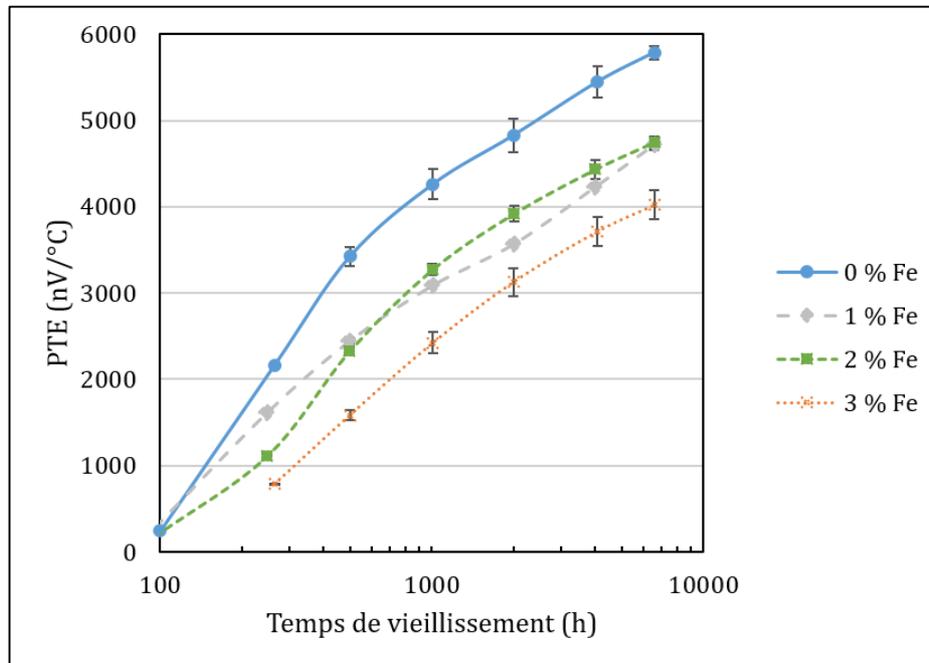
### 5.2.2. Apport de la mesure du pouvoir thermoélectrique

#### 5.2.2.1. Evolution du PTE sur des alliages refroidis à l'air

L'évolution du PTE en fonction du temps de vieillissement pour les quatre alliages refroidis à l'air est représentée pour des vieillissements effectués à 500 et 450 °C (Figure 5.18 et 5.19). L'erreur de mesure du PTE est la somme de l'incertitude de l'appareil ( $\pm 1$  nV/°C) et de l'erreur aléatoire (écart type entre les 2 mesures).



**Figure 5.18 : Evolution du PTE en fonction du temps de vieillissement pour les quatre alliages vieillis à 500 °C. Les barres d'erreur sont affichées.**



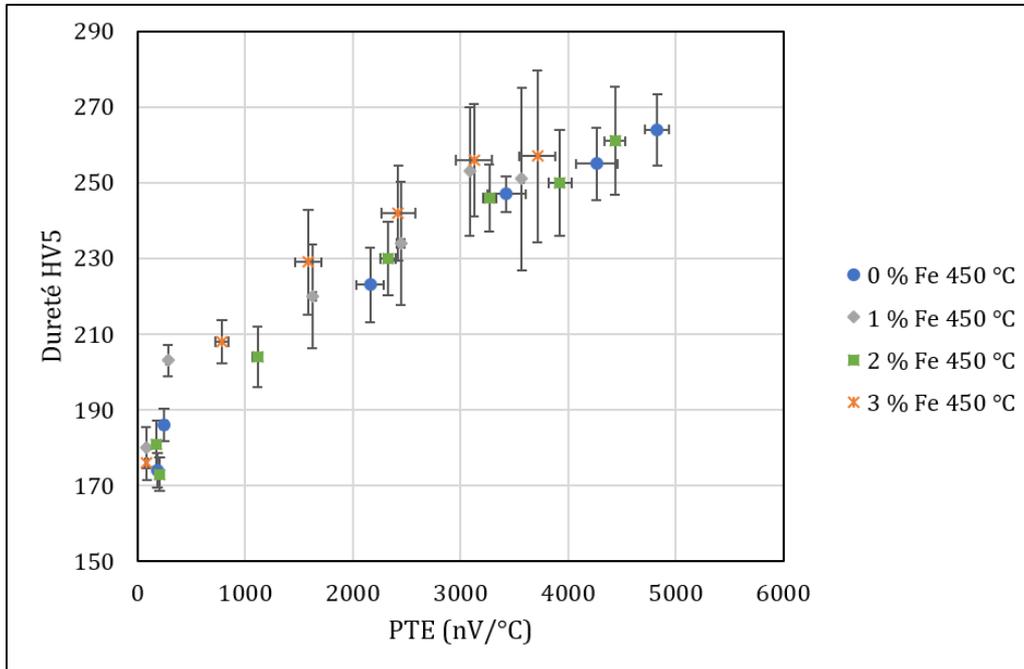
**Figure 5.19 : Evolution du PTE en fonction du temps de vieillissement pour les quatre alliages vieillis à 450 °C.**

Plusieurs remarques peuvent être faites suite à l'observation de ces courbes :

- Dans l'ensemble des cas, on observe une augmentation progressive de la valeur du PTE d'au moins un ordre de grandeur. Cette augmentation apparaît au même moment que le durcissement et semble donc liée à l'apparition de la phase ordonnée.
- L'augmentation de la teneur en fer retarde l'augmentation du PTE pour les vieillissements à 500 °C, ce qui a également été constaté avec les mesures de dureté.
- Pour les vieillissements à 450 °C, l'augmentation du PTE s'effectue approximativement au même moment pour les quatre teneurs en fer. Celui-ci ne semble donc pas influencer les premiers stades d'évolution du PTE. Ces observations sont identiques à celles issues des mesures de dureté.
- La variation maximale du PTE semble diminuer avec la teneur en fer : sur la [Figure 5.19](#), le PTE atteint 5500 nV/°C pour l'alliage à 0 % de fer vieilli 6500 heures contre 4000 nV/°C pour l'alliage à 3 % de fer. Cette caractéristique a déjà été observée sur des alliages modèles vieillis suivis par résistivité : la variation maximale de résistivité décroît avec la teneur en fer [4]. Les courbes de dureté ne reproduisent pas ce comportement.

De manière générale, la corrélation entre l'évolution de la dureté et celle du PTE est très bonne. Elle est représentée sur la [Figure 5.20](#) pour les quatre alliages vieillis à 450 °C.

L'allure linéaire des courbes montre la bonne corrélation entre les deux grandeurs.

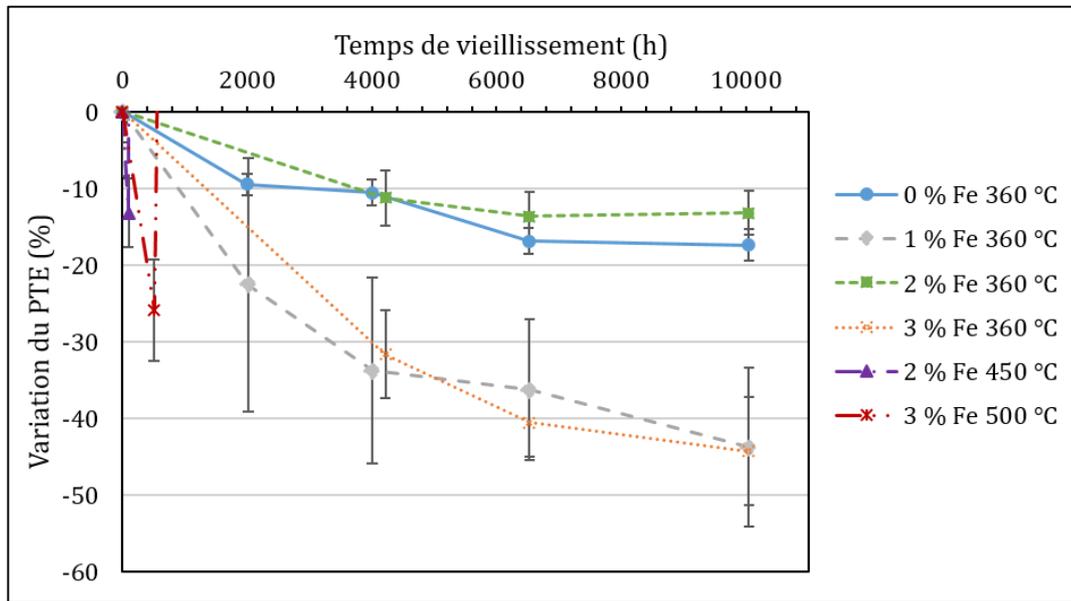


**Figure 5.20 : Evolution de la dureté en fonction du PTE sur les quatre alliages vieillies à 450 °C.**

Un léger décalage des courbes vers la gauche est observé avec l'augmentation de la teneur en fer. Il est donc possible que la teneur en fer ait un effet sur la variation du PTE (Figure 5.19) bien que les erreurs de mesure soient trop importantes pour pouvoir conclure.

### 5.2.2.2. Comportement anormal aux temps courts et à basse température

L'évolution du PTE à 360 °C pour les quatre alliages est représentée sur la Figure 5.21. Etant donnée la dispersion initiale sur la valeur du PTE entre les quatre alliages, c'est la variation du PTE par rapport à sa valeur initiale (formule identique à la dureté donnée par l'Equation 5.2) qui est représentée en ordonnée de la Figure 5.21. Les mesures du PTE pour les temps courts de vieillissement dans le cas de l'alliage à 2 % de fer vieilli à 450 °C et à 3 % de fer vieilli à 500 °C sont ajoutées : la Figure 5.21 compile l'ensemble des cas pour lesquels une baisse du PTE a été observée.



**Figure 5.21 : Données sur la baisse du PTE en fonction du temps de vieillissement.**

Les remarques suivantes peuvent être faites suite à l'observation de la [Figure 5.21](#):

- Etant donnée la valeur initiale du PTE plus élevée pour les alliages à 0 et 2 % de fer, la variation du PTE par rapport à la valeur initiale « écrase » leur courbe d'évolution par rapport aux alliages à 1 et 3 % de fer.
- Une faible baisse du PTE est constatée sur les alliages vieillis à 360 °C et pour certains temps courts de défournements (alliage à 2 % de fer vieilli à 450 °C et à 3 % de fer vieilli à 500 °C). Pour ces temps courts, elle précède la forte augmentation du PTE illustrée par les [Figure 5.18](#) et [5.19](#).
- Pour l'ensemble des couples temps-température sur lesquels la baisse de PTE a été observée, aucune évolution notable de la dureté n'a été constatée.

Nous avons vu au [paragraphe 2.2.2](#) que l'ordre à longue distance était responsable d'une forte baisse de la résistivité. Dans le cas du PTE, l'inverse se produit : l'apparition de l'ordre à longue distance semble se traduire par sa forte augmentation.

Dans le système Ni-Cr, il a fréquemment été observé une légère augmentation de la résistivité sur des alliages vieillis aux temps courts précédant la forte baisse de la résistivité aux temps longs [5]-[6]. Cette augmentation de résistivité, appelée « état K », est caractéristique d'un état d'ordre à courte distance (qui précède l'OLD). De la même manière, la légère baisse du PTE illustrée sur la [Figure 5.21](#) peut indiquer un état d'ordre à courte distance dans nos alliages. Les variations de PTE observées ici restent très faibles et pourraient aussi être dues à des phénomènes de relaxation des contraintes internes dans les premiers stades de vieillissement. Nous ne discuterons pas davantage de ce résultat qui

sort du cadre de ce travail. Pour tenter de valider l'hypothèse de l'ordre à courte distance, une lame mince de l'alliage à 0 % de fer vieilli 6 500 heures à 360 °C a été étudiée au MET et aucune tache de diffusion n'a été observée en diffraction ; l'ordre à courte distance n'a donc pas été formellement identifié.

### 5.2.2.3. Détermination des temps d'incubation de la mise en ordre

Les temps d'incubation de la mise en ordre déterminés à l'aide des mesures PTE (à 450 et 500 °C) sont compilés dans le [Tableau 5.8](#) avec les temps d'incubation donnés par la dureté. Etant donnée la faible statistique de mesure PTE (seulement deux mesures pour un couple temps température), l'erreur aléatoire des mesures PTE est probablement sous-estimée. Pour déterminer le temps d'incubation de la mise en ordre, nous avons utilisé un critère différent de celui utilisé pour la dureté : on considère une variation significative de PTE quand celui-ci augmente de plus de 40 nV/°C par rapport à la mesure initiale. En effet, il a été constaté un écart type maximal d'environ 20 nV/°C sur les séries de mesures PTE (dans le cas de l'alliage à 3 % de fer à l'état de réception), la valeur de 40 nV/°C a donc été choisie ce qui correspond environ à deux fois l'écart type. Le temps de défournement correspondant est ensuite assimilé à  $t_2$ . L'erreur sur le temps d'incubation est calculée comme  $(t_1-t_2)/2$ .

**Tableau 5.8 : Temps d'incubation de la mise en ordre pour des vieillissements à 450 et 500 °C sur les quatre alliages déterminés par dureté et par mesure du PTE.**

Alliage	0 % Fe		1 % Fe		2 % Fe		3 % Fe	
<b>Température de vieillissement (°C)</b>	450	500	450	500	450	500	450	500
<b>Temps d'incubation dureté (h)</b>	137 (± 13)	20 (± 4)	374 (± 129)	222 (± 24)	281 (± 31)	452 (± 57)	223 (± 23)	959 (± 53)
<b>Temps d'incubation PTE (h)</b>	50 (± 50)	12 (± 12)	48 (± 48)	48 (± 48)	172 (± 77)	132 (± 132)	132 (± 132)	769 (± 264)

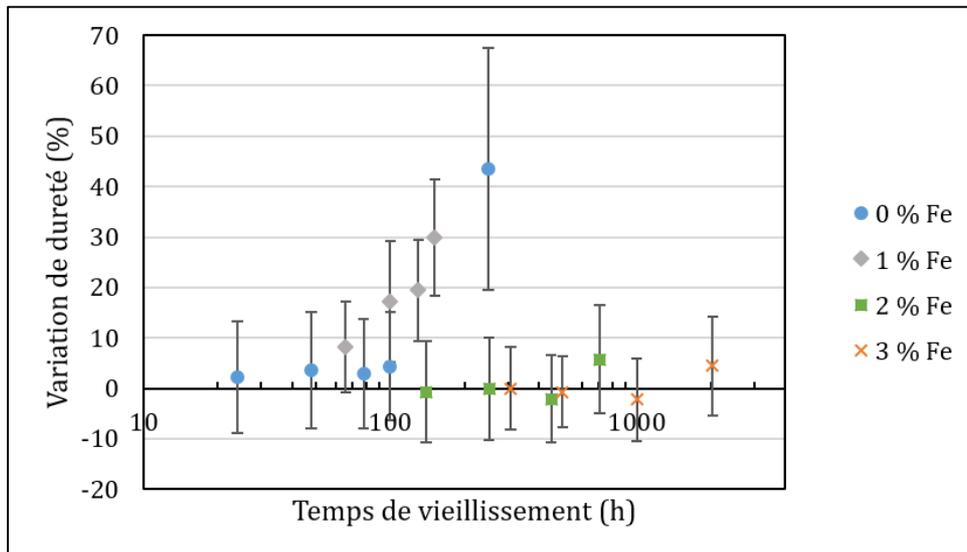
On remarque que les temps d'incubation donnés par PTE sont systématiquement plus courts que ceux donnés par la dureté. Le PTE est donc plus sensible à l'apparition de la mise en ordre que la dureté. Cependant, la précision sur le temps d'incubation est meilleure pour les résultats de dureté, ceci étant dû aux plus nombreux points de mesures (plus de

défournements).

- L'augmentation du PTE lors d'un vieillissement est reliée à l'apparition de la phase ordonnée.
- Le PTE et la dureté sont bien corrélés et prédisent des cinétiques de mise en ordre similaires. Cependant, le PTE semble être plus sensible que la dureté pour la détection des premiers stades de vieillissement (détection de l'ordre à courte distance).

### 5.2.3. Evolution de la dureté sur les alliages trempés

La variation de la dureté sur les quatre alliages trempés vieillis à 500, 450, 400 et 360 °C est présentée sur les [Figure 5.22](#), [5.23](#), [5.24](#) et [5.25](#) respectivement. La variation de dureté ainsi que l'erreur est calculée de la même façon que pour les alliages refroidis à l'air.



**Figure 5.22 : Variation de la dureté pour les alliages trempés vieillis à 500 °C.**

## 5.2. Construction du diagramme temps température transformation de la mise en ordre

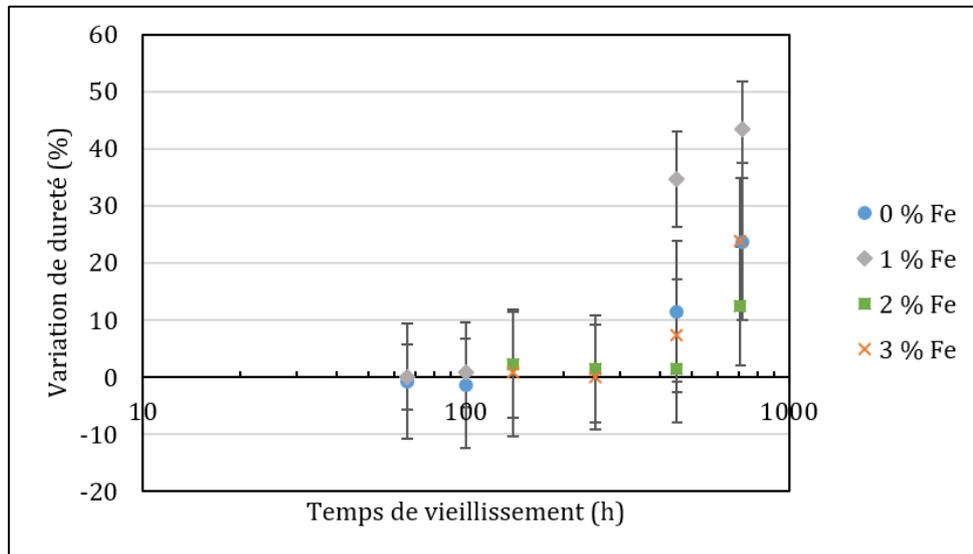


Figure 5.23 : Variation de la dureté pour les alliages trempés vieillis à 450 °C.

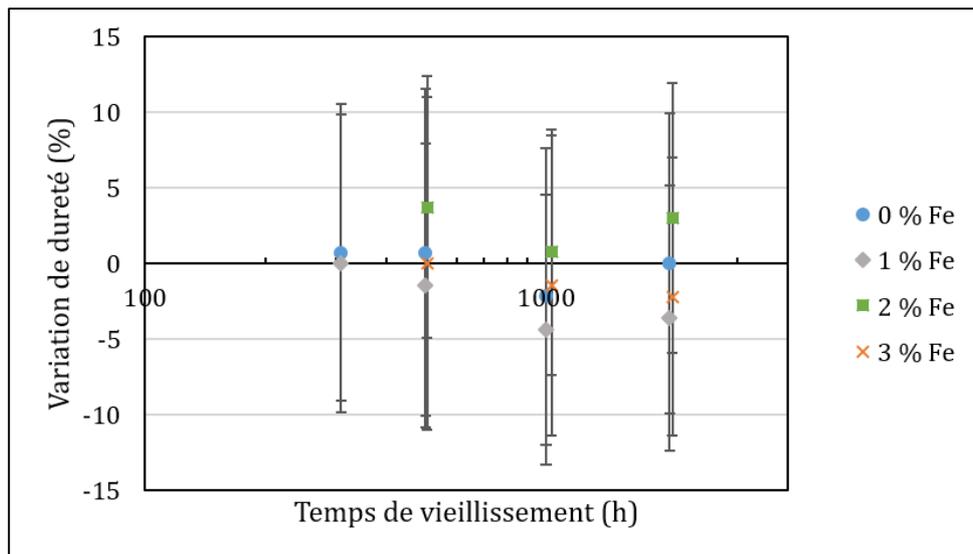
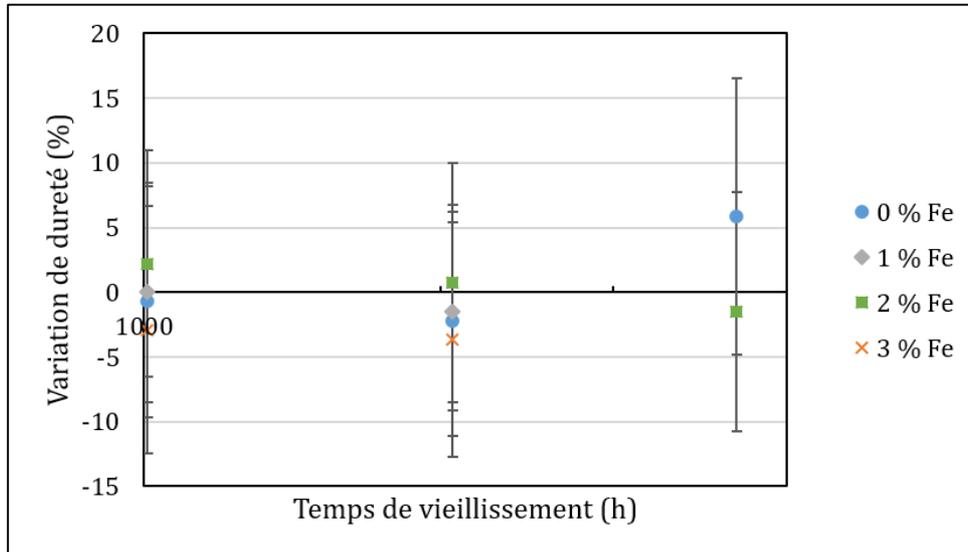


Figure 5.24 : Variation de la dureté pour les alliages trempés vieillis à 400 °C.



**Figure 5.25 : Variation de la dureté pour les alliages trempés vieillis à 360 °C.**

Les remarques suivantes peuvent être faites après l'observation des quatre figures :

- Une augmentation de dureté est observée pour les faibles teneurs en fer (0 et 1 %) lors d'un vieillissement à 500 °C. A cette température, la mise en ordre semble apparaître au bout d'environ 100 heures sur les alliages à 0 et 1 % de fer et en plus de 1000 heures pour les alliages à 2 et 3 % de fer. L'augmentation de la teneur en fer semble donc retarder l'apparition de la mise en ordre à cette température.
- Une augmentation de dureté est observée pour l'ensemble des teneurs en fer pour un vieillissement à 450 °C. Cette augmentation intervient au bout d'environ 500 heures sur les alliages à 0 et 1 % de fer et en 700 heures pour les alliages à 2 et 3 % de fer. La teneur en fer semble là encore retarder la cinétique de vieillissement, mais de manière plus ténue qu'à 500 °C.
- Aucune augmentation significative de dureté n'a été constatée sur les quatre alliages vieillis à 400 et 360 °C au bout de 2000 et 4000 heures de vieillissement respectivement.
- Des vieillissements plus longs sont nécessaires afin de confirmer l'ensemble des tendances observées.

Les temps d'incubation de la mise en ordre n'ont pas pu être déterminés pour l'ensemble des alliages et des températures de vieillissement. A cause des faibles variations observées, on considère qu'une variation significative de la dureté est supérieure à son erreur statistique (critère 1 écart type, noté  $1\sigma$ ). Les temps d'incubation de la mise en ordre déterminés à partir de cette méthode sont résumés dans le [Tableau 5.9](#). Ils sont comparés avec ceux issus des alliages refroidis à l'air en utilisant le même critère.

**Tableau 5.9 : Comparaison des temps d'incubation de la mise en ordre entre les alliages trempés et les alliages refroidis à l'air (critère  $1\sigma$ ).**

Alliage	Température de vieillissement (°C)	Temps d'incubation, alliage trempé, critère $1\sigma$ (h)	Temps d'incubation, alliage refroidi à l'air, critère $1\sigma$ (h)
0 % Fe	500	175	20
	450	584	112
1 % Fe	500	83	88
	450	275	38
2 % Fe	500	> 708	173
	450	579	175
3 % Fe	500	> 2032	959
	450	579	125

On remarque que les temps d'incubation de la mise en ordre des alliages trempés sont systématiquement plus longs que ceux des alliages refroidis à l'air. Cette conclusion rejoint celle de Young, qui explique ce phénomène par la création d'un état d'ordre à courte distance initial lors du refroidissement lent [1]. A l'inverse, la création de lacune suite à la trempe devrait abaisser l'énergie d'activation de la mise en ordre et théoriquement accélérer la réaction pour les basses températures. Ceci n'a pour l'instant pas été observé, notamment après 2 000 heures de vieillissement à 400 °C sur les alliages trempés. Le temps d'incubation de la mise en ordre est d'environ 3 000 heures à 400 °C sur les alliages refroidis à l'air en utilisant le critère  $1\sigma$ . Des vieillissements plus longs à 360 et 400 °C sont donc nécessaires afin de confirmer ce point.

Bien que l'alliage à 1 % de fer semble le plus rapide à se mettre en ordre à 450 et 500 °C, la teneur en fer ne semble pas modifier la cinétique de mise en ordre de manière importante pour les vieillissements effectués à 450 °C. Cette tendance doit être confirmée par des vieillissements plus longs et à plus basse température pour rejoindre les observations effectuées sur les alliages refroidis à l'air.

- La cinétique de mise en ordre des alliages trempés est plus lente que celle des alliages refroidis à l'air lors des vieillissements à 450 et 500 °C.
- La teneur en fer influence la cinétique de mise en ordre à 500 °C, son effet est plus faible à 450 °C ce qui rejoint les tendances sur le vieillissement des alliages refroidis à l'air. Des vieillissements plus longs à toutes les températures sont nécessaires afin de confirmer ce point.

### 5.2.4. Lien à un modèle phénoménologique et effet de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre

Il est possible de construire un modèle phénoménologique à partir des temps d'incubation de la mise en ordre en utilisant l'équation d'Arrhenius (voir [équation 3.7](#)). En traçant l'inverse de la température (en °K) en fonction de l'inverse du temps, on modélise ces données par une fonction exponentielle où les énergies d'activation apparentes de la mise en ordre et les facteurs pré-exponentiels sont déduits. Le [Tableau 5.10](#) résume les valeurs trouvées à partir des temps d'incubation obtenus par dureté sur les alliages refroidis à l'air. Les erreurs exprimées sont égales à l'écart type de la valeur ajustée. Ne disposant pas de temps d'incubation à moins de 450 °C, il n'a pas été possible de modéliser les données PTE par une équation d'Arrhenius.

**Tableau 5.10 : Energies d'activation apparentes de la mise en ordre et facteurs pré-exponentiels déterminés à partir des résultats de dureté sur les alliages refroidis à l'air.**

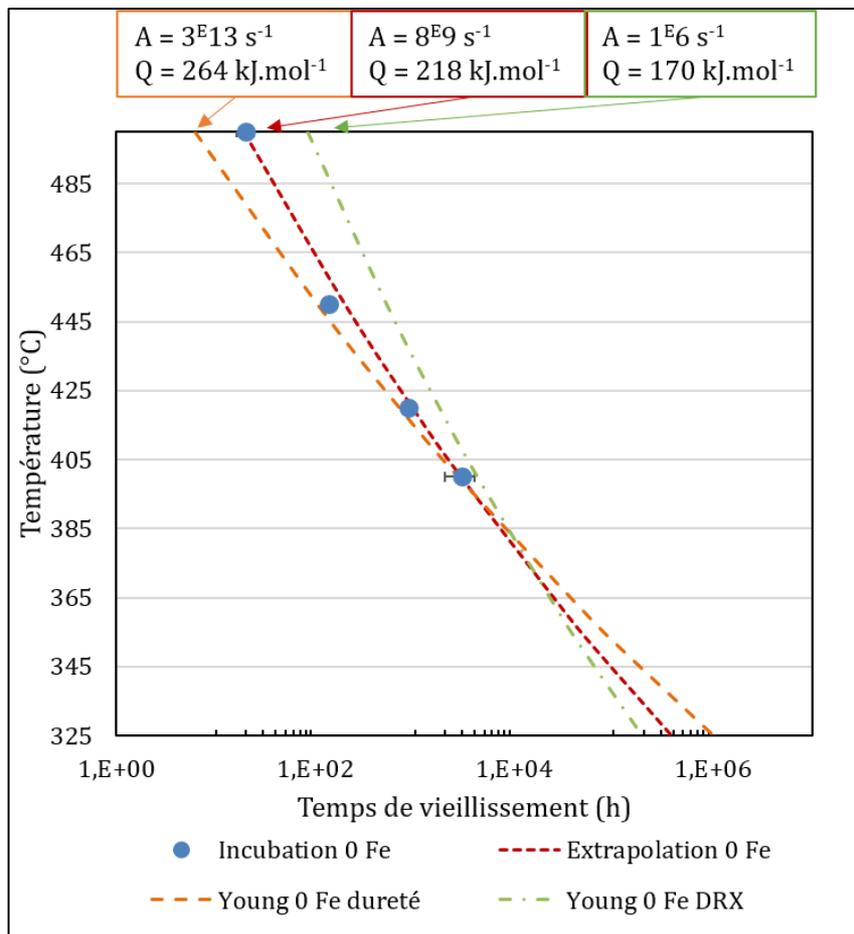
Alliage	0 % Fe	1 % Fe	2 % Fe	3 % Fe
<b>Q (kJ/mol)</b>	218 ± 14	245 ± 55	270 ± 44	256 ± 45
<b>Log A (s<sup>-1</sup>)</b>	10 ± 1	11 ± 4	13 ± 3	12 ± 3

On remarque que sur les quatre alliages, les énergies d'activation apparentes de la mise en ordre sont proches, voire égales, compte tenu de l'erreur sur la mesure. Ce résultat est similaire à l'étude de Young où l'énergie d'activation apparente d'alliages refroidis au four à 0, 1 et 3 % de fer sont voisines entre elles. Dans cette présente étude, les facteurs pré-exponentiels sont également voisins.

La valeur des énergies d'activation apparentes sont différentes de la valeur de 75 kJ/mol trouvée par Delabrouille [2] à partir de données bibliographiques sur un alliage à

## 5.2. Construction du diagramme temps température transformation de la mise en ordre

5 % de fer. Les énergies d'activation apparentes trouvées dans cette étude sont proches de l'énergie de migration du chrome dans le nickel (275 kJ/mol [1]). Ces énergies sont en revanche supérieures à l'énergie de migration du nickel (135 kJ/mol [1]). Enfin, elles sont similaires à l'énergie d'activation apparente obtenue dans l'étude de Young par suivi de dureté sur un alliage à 0% de fer refroidi au four (264 kJ/mol [1]). En revanche le suivi par DRX sur ce même échantillon a conduit à une énergie d'activation apparente de 170 kJ/mol [1]. Les facteurs pré-exponentiels déterminés dans l'étude de Young par dureté et DRX sur l'alliage à 0 % de fer refroidi au four sont respectivement de  $3^{E13}$  et  $1^{E6}$ . Là encore, les données de dureté de Young sont davantage en accord avec nos facteurs pré-exponentiels. L'extrapolation de ces résultats est illustrée par la [Figure 5.26](#).



**Figure 5.26 : Extrapolation des résultats sur l'alliage à 0 % de fer d'après un modèle d'Arrhenius. En rouge : selon cette étude ; en orange : selon les mesures de dureté de Young et en vert : selon les mesures DRX de Young [1]. En bleu sont illustrés les temps d'incubation expérimentaux de cette étude déterminés par mesure de dureté sur les alliages refroidis à l'air.**

### 5.3. Effet de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques des alliages

L'extrapolation des résultats de cinétique de mise en ordre issus de ce travail vers les composants industriels, moyennant certaines hypothèses, sera effectuée dans le paragraphe 7.3.

- La teneur en fer ne semble pas influencer l'énergie d'activation apparente ou le facteur pré-exponentiel de la mise en ordre pour des vieillissements à moins de 450 °C.

La sensibilité des méthodes de détection utilisées dans ce chapitre sera discutée dans le chapitre 7. Une discussion générale sur la cinétique de mise en ordre, ainsi que l'extrapolation des résultats de ce chapitre au cas industriel sera présentée.

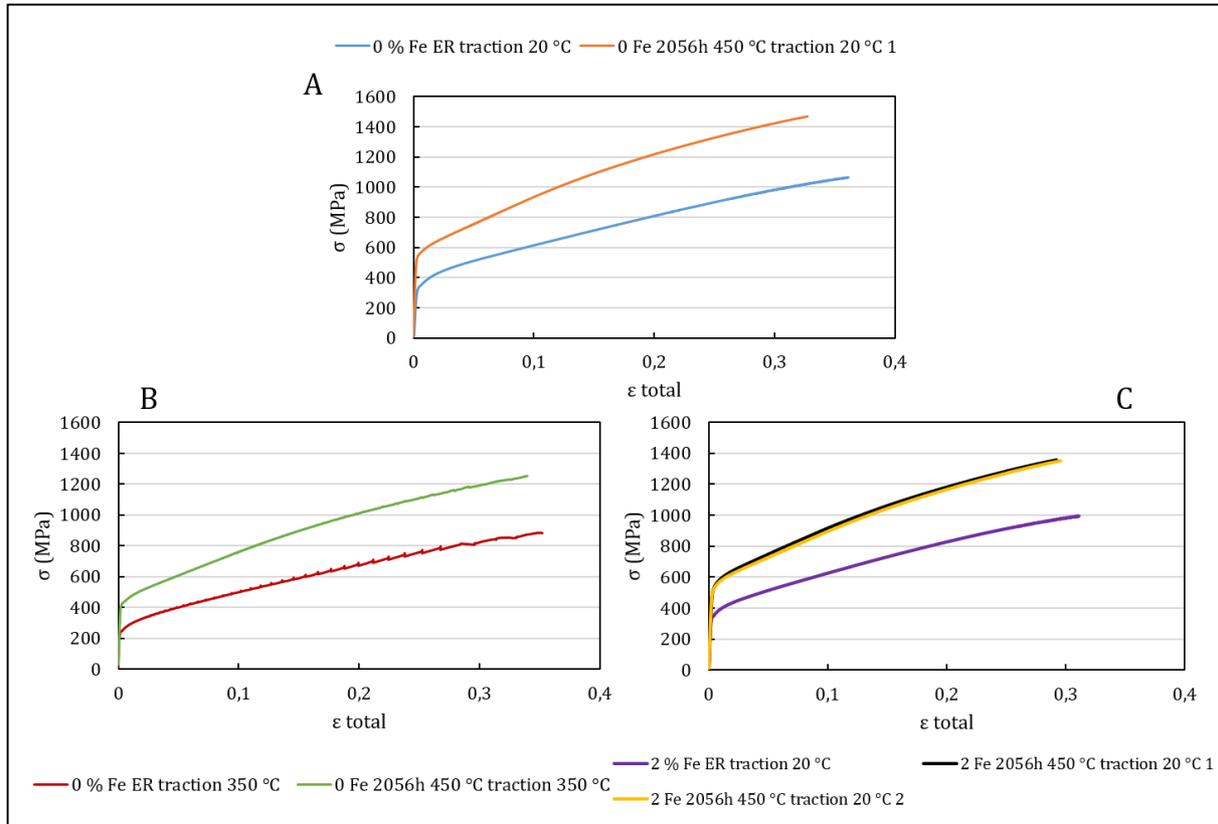
### 5.3. Effet de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques des alliages

Des essais de traction ont été menés dans cette étude afin de vérifier l'effet de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques de nos alliages. Les essais ont été menés sur des éprouvettes TC4 à une vitesse de déformation de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Les essais de traction ont été conduits à 20 et à 350 °C sur des alliages à 0 et 2 % de fer à l'état de réception et vieillis 2056 heures à 450 °C. Les résultats des courbes conventionnelles de cette étude sont résumés dans le [Tableau 5.11](#) et illustrés sur la [Figure 5.27](#).

**Tableau 5.11 : Données des courbes de traction conventionnelles effectuées à 20 et 350 °C sur des alliages à 0 et 2 % de fer vieillis 2056 heures à 450 °C et à l'état de réception.**

Echantillon	Température d'essai (°C)	Rp <sub>0,2</sub> (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Z (%)	E (GPa)
0 % Fe non vieilli	20	339	745	-	68	153
	350	246	626	47	48	240
0 % Fe vieilli 2056 h à 450 °C	20	548	1060	35	44	224
	350	430	893	31	45	207
2 % Fe non vieilli	20	345	731	-	62	202
2 % Fe vieilli 2056 h à 450 °C (n°1)	20	534	1013	31	47	213
2 % Fe vieilli 2056 h à 450 °C (n°2)	20	525	1006	31	44	218

### 5.3. Effet de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques des alliages



**Figure 5.27 : Courbes de traction rationnelles des alliages testés : A : essais de traction à 20 °C de l'alliage à 0 % de fer ; B : essais de traction à 350 °C de l'alliage à 0 % de fer ; C : essais de traction à 20 °C de l'alliage à 2 % de fer.**

Premièrement, aucune différence significative des propriétés mécaniques entre l'alliage à 0 et à 2 % de fer n'est constatée pour les mêmes conditions d'essai. On remarque une légère diminution des propriétés mécaniques à 350 °C par rapport à 20 °C ainsi que l'apparition de l'effet Portevin Le Chatelier. Dans chaque cas, on constate une augmentation de la résistance mécanique maximale ( $R_m$ ), de la résistance à 0,2 % d'allongement ( $R_{p0.2}$ ) et du module d'Young ( $E$ ) avec le vieillissement. Cependant, le vieillissement thermique ne semble pas impacter la ductilité de manière très importante. Ce point sera discuté dans le chapitre 7.

La première étape vers l'établissement des relations microstructure-propriétés est de pouvoir caractériser un état d'ordre de manière précise. L'objet du prochain chapitre est d'explorer la caractérisation de l'ordre par microscopie électronique en transmission. Des résultats de diffraction neutronique y seront également présentés.

## 5.4. Références

- [1] G. A. Young, J. D. Tucker, et D. R. Eno, « The Kinetics of Long Range Ordering in Ni-Cr and Ni-Cr-Fe Alloys », présenté dans Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water-Reactors, Asheville, 2013.
- [2] F. Delabrouille, D. Renaud, F. Vaillant, et J.P. Massoud, « Long range ordering of alloy 690 », présenté dans Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water-Reactors, Virginia Beach, 2009.
- [3] J.F. Coste, S. Jumel, et R. Borrelly, « Nondestructive characterization of RPV steels by thermoelectric power measurements », présenté dans 7th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, Japan, 1999, p. 1-6.
- [4] A. Marucco, « Atomic ordering in the Ni-Cr-Fe system », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A189, n° 1-2, p. 267-276, 1994.
- [5] R. Nordheim et N. J. Grant, « Resistivity Anomalies in the Nickel-chromium System as Evidence of Ordering Reactions », *J. Inst. Met.*, vol. 82, n° 9, p. 440-444, 1953.
- [6] A. Marucco et B. Nath, « Phase Transformation in Ni-Cr Alloys Containing Fe », *Phase Transform.*, p. 588-591, 1987.



## **Chapitre 6 : Développement d'une méthode de caractérisation par MET de l'état d'ordre sur des échantillons modèles**

### **Table des matières**

---

<b>6.1. Motivation.....</b>	<b>127</b>
<b>6.2. Etude semi quantitative en aire sélectionnée .....</b>	<b>128</b>
<b>6.3. Caractérisation de l'état d'ordre par diffraction des neutrons.....</b>	<b>130</b>
<b>6.4. Etude microstructurale de la mise en ordre par imagerie .....</b>	<b>136</b>
6.4.1. Echantillon utilisé et méthodologie générale .....	136
6.4.2. Etude microstructurale par imagerie en champ sombre conventionnel.....	138
6.4.2.1. Principe de la méthode .....	138
6.4.2.2. Traitement des données et proportion surfacique de phase ordonnée .....	140
6.4.3. Etude microstructurale par cartographie de diffractions.....	143
6.4.3.1. Acquisition et traitement de données standard.....	143
6.4.3.2. Résultats de traitement par analyse multivariée .....	147
6.4.3.3. Proportion surfacique des domaines ordonnés par cartographie de diffractions.....	149
6.4.3.4. Comparaison avec les résultats obtenus avec les champs sombres conventionnels .....	150
6.4.4. Mesure de la proportion de phase ordonnée par cartographie STEM EELS .....	152
6.4.5. Imagerie de domaines ordonnés, discussion et conclusion .....	157
<b>6.5. Etude microstructurale à l'échelle d'un domaine ordonné par microdiffraction</b>	<b>158</b>
6.5.1. Etude par microdiffraction quantitative sur un domaine ordonné .....	158
6.5.1.1. Acquisition d'une microdiffraction sur un domaine ordonné .....	159
6.5.1.2. Simulations de diffractions électroniques.....	162
6.5.1.3. Accord simulation-expérience.....	168
6.5.2. Position du fer dans le domaine ordonné, observation en haute résolution .....	172
<b>6.6. Références .....</b>	<b>175</b>

---

# 6. Développement d'une méthode de caractérisation par MET de l'état d'ordre sur des échantillons modèles

## 6.1. Motivation

Dans le précédent chapitre, la cinétique de mise en ordre dans des alliages modèles Ni-Cr-Fe a été décrite en suivant l'évolution de la dureté des alliages. Cette augmentation de dureté est due à l'apparition de domaines ordonnés cohérents Ni<sub>2</sub>Cr ayant une cristallographie différente de la phase désordonnée, leur densité et leur taille influençant les propriétés finales de l'alliage. Le premier objectif est de corrélérer de manière certaine l'augmentation la dureté et l'apparition de la phase ordonnée. Un rapprochement semi quantitatif entre ces deux paramètres est conduit dans le paragraphe 6.2 en utilisant la diffraction électronique en aire sélectionnée.

A l'échelle macroscopique, la diffraction des neutrons s'impose comme la technique la plus quantitative pour caractériser un taux de mise en ordre. Dans le paragraphe 6.3, la détermination préliminaire d'un taux de mise en ordre sur un échantillon à 3 % de fer vieilli 4000 heures à 500 °C par diffraction des neutrons sera effectuée. L'effet de la teneur en fer sur le taux de mise en ordre ainsi que l'état d'ordre des domaines ordonnés sera discuté.

La compréhension des relations entre la mise en ordre et les propriétés mécaniques de l'alliage passe par une description précise de la microstructure ordonnée. Des observations au microscope électronique en transmission ont donc été conduites sur un échantillon test très vieilli (3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C). Ce vieillissement prolongé a pour but de maximiser la taille des domaines ordonnés et étudier plus facilement la microstructure. Afin de la caractériser, deux approches locales seront entreprises. La première approche s'effectue par la visualisation des domaines ordonnés et consiste à caractériser l'état d'ordre par la détermination d'une proportion surfacique et de la taille moyenne des domaines ordonnés. Cette approche nécessite l'emploi de procédés expérimentaux spécifiques ayant été décrits au [paragraphe 4.4](#). Le principe de cette approche ainsi que ses résultats seront abordés dans le [paragraphe 6.4](#). La présence de fer dans les domaines ordonnés sera analysée par cartographie chimique par STEM EELS.

La seconde approche consiste à mesurer de façon locale le paramètre d'ordre  $S$ , qui est directement contenu dans l'expression du facteur de structure de la phase ordonnée ([équation 3.5](#)). Cette approche utilise la diffraction électronique quantitative sur un domaine ordonné et sera décrite dans le [paragraphe 6.5](#). L'influence de la présence éventuelle de fer dans les domaines ordonnés sera également discutée à l'aide de différents résultats expérimentaux, notamment à l'aide d'observations à l'échelle atomique.

## 6.2. Etude semi quantitative en aire sélectionnée

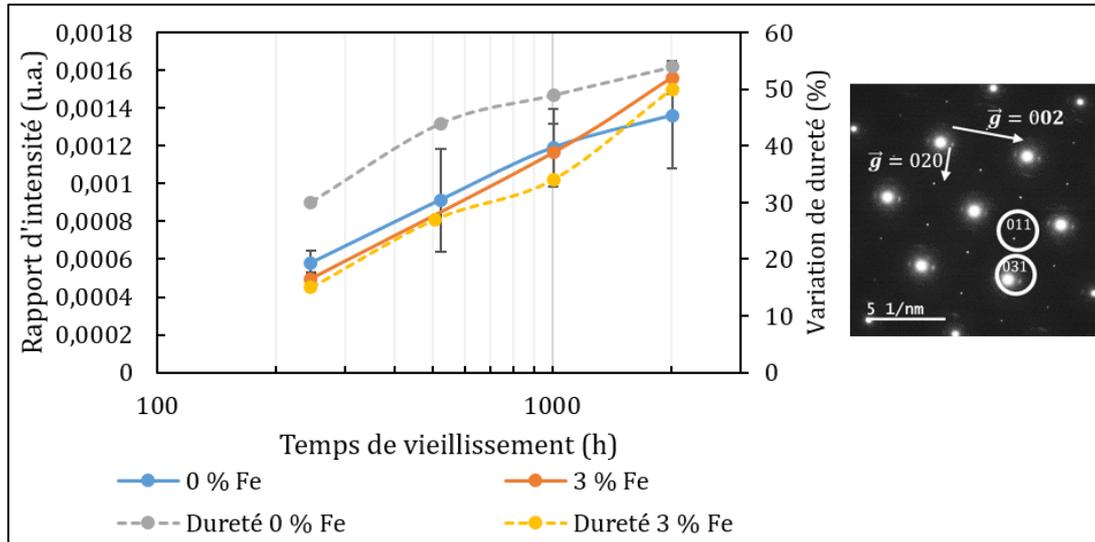
Une première estimation de l'évolution de la microstructure ordonnée a été tentée par diffraction électronique en aire sélectionnée. Pour différentes durées de vieillissement à 450 °C, l'intensité d'une réflexion de surstructure a été mesurée pour les alliages modèles à 0 et 3 % de fer (Figure 6.1). Afin de mesurer les intensités avec un minimum d'artéfact, plusieurs précautions ont été suivies :

- La même orientation a été utilisée systématiquement pour l'ensemble des temps de vieillissement (axe de zone [110] cubique). Un diaphragme d'aire sélectionnée de 40  $\mu\text{m}$  a été utilisé pour les acquisitions.
- Dans la mesure du possible, les diffractions proviennent d'une zone de même épaisseur (environ 40 nm).
- La précession électronique a été utilisée ( $2^\circ$  d'angle) afin de minimiser les effets d'orientation et de diffraction dynamique.
- L'intensité des réflexions de surstructure est moyennée sur quatre réflexions de type 011 afin d'éviter les effets d'orientation. Cette intensité est ensuite normalisée par rapport à la moyenne des taches fondamentales de type 031 (Figure 6.1). Ces taches fondamentales contiennent des électrons diffractés provenant de la phase ordonnée et de la phase désordonnée. Les conditions d'illumination (courant de sonde, temps d'exposition de la caméra) peuvent varier afin de maximiser le rapport signal sur bruit du cliché de diffraction.

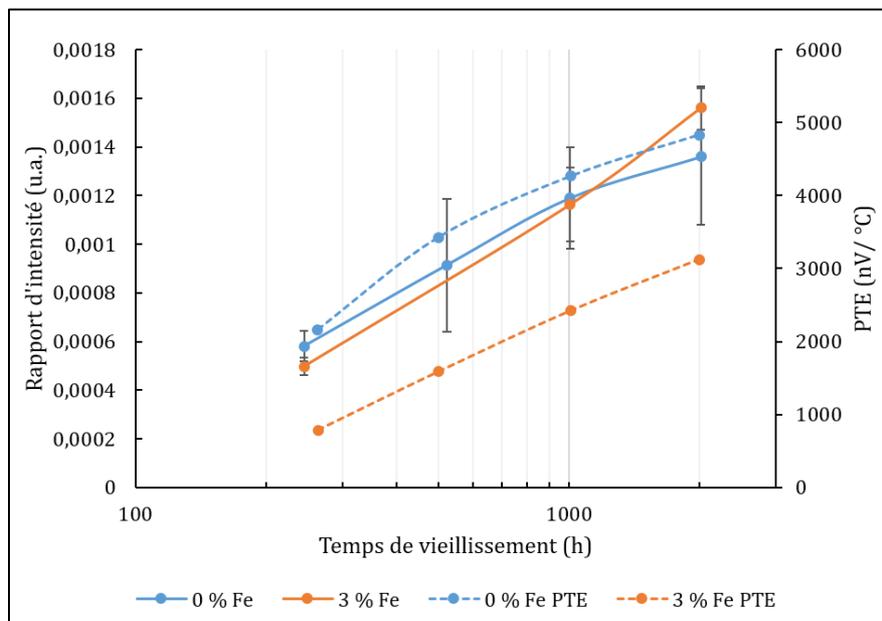
Pour les alliages à 0 et 3 % de fer, on observe une augmentation linéaire et monotone du rapport d'intensité en fonction du temps de vieillissement avec un tracé en échelle logarithmique. L'intensité absolue des réflexions de surstructure semble donc augmenter de manière logarithmique avec la durée de vieillissement. Cette évolution intervient au même moment que l'augmentation de la dureté et du PTE (voir Figure 6.2). L'augmentation de dureté (et du PTE) est donc bien associée à l'apparition de la phase ordonnée.

Comme évoqué dans le [paragraphe 5.6](#), les taches de surstructure de la phase ordonnée n'apparaissent qu'après 250 heures de vieillissement. La limite de détection de la caméra est évaluée entre 0,15 et 0,4 ‰ : la première valeur correspond à une réflexion de surstructure d'intensité de 10 coups sur une tache de diffraction de 65 000 coups (maximum d'intensité collecté par la caméra avant saturation).

La [Figure 6.2](#), montre une corrélation entre le rapport d'intensité entre une réflexion de surstructure et sa fondamentale en diffraction électronique et l'évolution du PTE.



**Figure 6.1 :** Evolution du rapport d'intensité moyen entre les taches de surstructure de type 011 et les taches fondamentales de type 031 (entourées sur le cliché de diffraction et indexées en indices orthorhombique) en fonction du temps de vieillissement sur des alliages à 0 et 3 % de fer vieillis à 450 °C. La variation de dureté correspondante est tracée sur l'axe secondaire.



**Figure 6.2 :** Evolution du rapport d'intensité entre une réflexion de surstructure et une réflexion fondamentale dans l'orientation cubique [110] en diffraction électronique (données identiques à la Figure 6.1). Cette évolution est comparée à celle du PTE (en pointillés). Les alliages à 0 et 3 % de fer sont vieillis à 450 °C.

On remarque que les rapports d'intensité pour les alliages à 0 et 3 % de fer sont très proches pour toutes les durées de vieillissement. Pourtant, à temps de vieillissement équivalent, la variation de dureté est environ 20 % plus élevée dans l'alliage à 0 % de fer que dans l'alliage à 3 % de fer. A cette température, l'alliage à 0 % de fer s'ordonne légèrement plus vite que l'alliage à 3 % de fer, la proportion de phase ordonnée devrait donc être supérieure avec un rapport d'intensité plus important. Cette incohérence apparente pourrait être expliquée par la différence entre la taille des domaines ordonnés des deux échantillons. L'échantillon à 3 % de fer posséderait des domaines ordonnés plus gros que l'alliage à 0 % de fer, ce qui peut abaisser la dureté de l'alliage à 3 % de fer sans forcément modifier le rapport d'intensité en diffraction électronique.

En conclusion, cette première analyse rend bien compte de la corrélation entre l'apparition de la phase ordonnée et l'évolution des propriétés macroscopiques, mais ne permet pas d'en donner une description quantitative. La détermination quantitative d'un taux de mise en ordre sera effectuée à l'échelle macroscopique sur un échantillon étalon dans le paragraphe 6.3. Deux méthodes de caractérisation plus quantitatives de l'état d'ordre à l'échelle microscopique seront décrites aux paragraphes 6.4 et 6.5. Ces deux méthodes utilisent la diffraction couplée à la précession électronique afin d'imager ou d'analyser les intensités diffractées par les domaines ordonnés.

- L'intensité des réflexions de surstructure augmente de manière logarithmique avec le temps de vieillissement. Cette évolution est similaire à celle de la dureté et du pouvoir thermoélectrique.

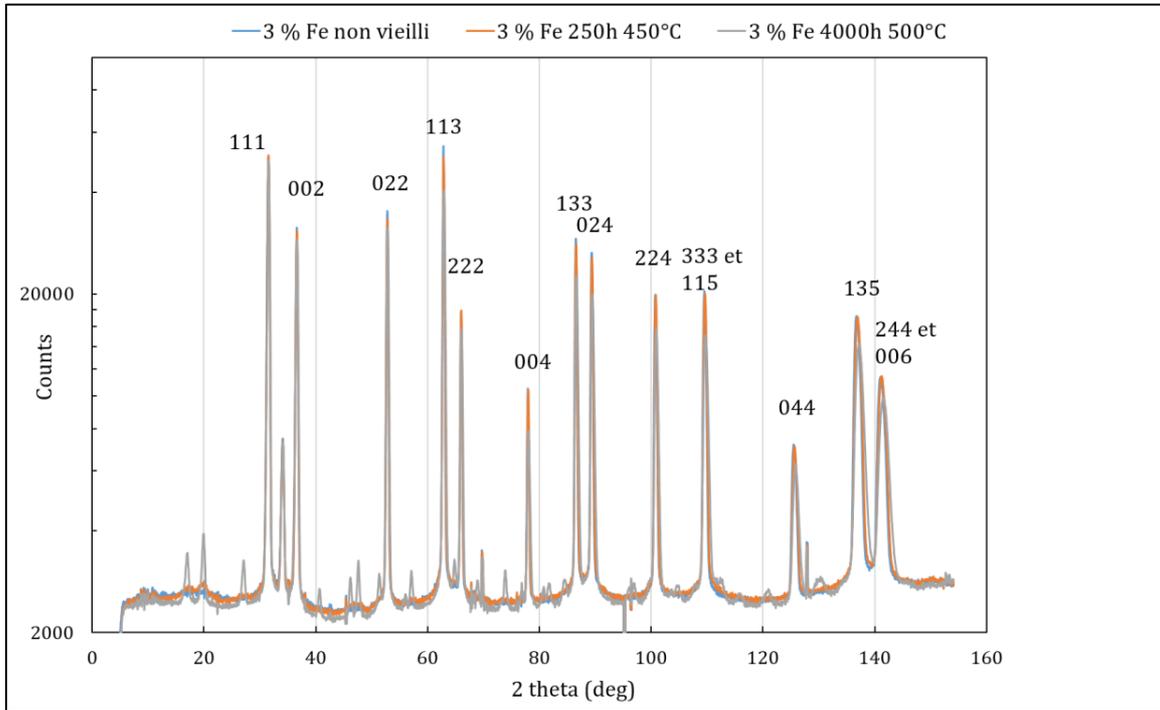
### 6.3. Caractérisation de l'état d'ordre par diffraction des neutrons

Les expériences de diffractions neutroniques ont été conduites sur le diffractomètre D20 de l'ILL en utilisant une longueur d'onde monochromatique de  $1,123329 \text{ \AA}$ . Le flux de neutrons est estimé à  $4 \times 10^6 \text{ neutrons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Les scans ont été effectués entre  $3,8$  et  $154^\circ$  avec un pas angulaire de  $0,05^\circ$ .

Trois échantillons issus des coupons PTE (languettes  $30 \times 8 \times 1,5 \text{ mm}^3$ ) de l'alliage à 3 % de fer ont été analysés :

- Un échantillon non vieilli ;
- Un échantillon peu ordonné vieilli 264 heures à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  ;
- Un échantillon très ordonné vieilli 4014 heures à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

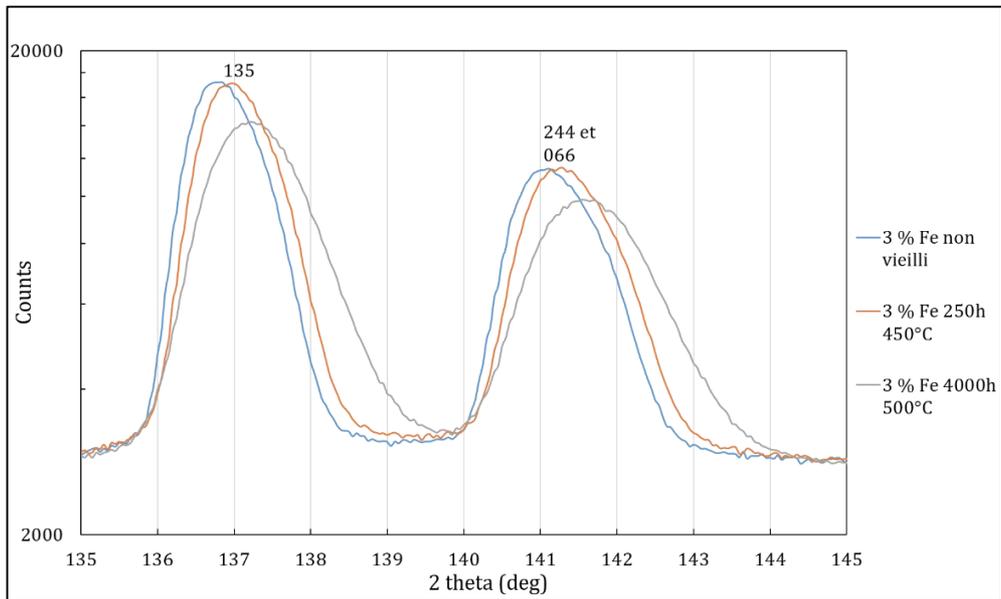
La Figure 6.3 représente les trois spectres de diffraction neutroniques obtenus. Les pics de Bragg sont indexés selon les indices de la phase désordonnée. Les échantillons ne semblent pas texturés car les intensités des pics de Bragg sont voisines entre elles [1].



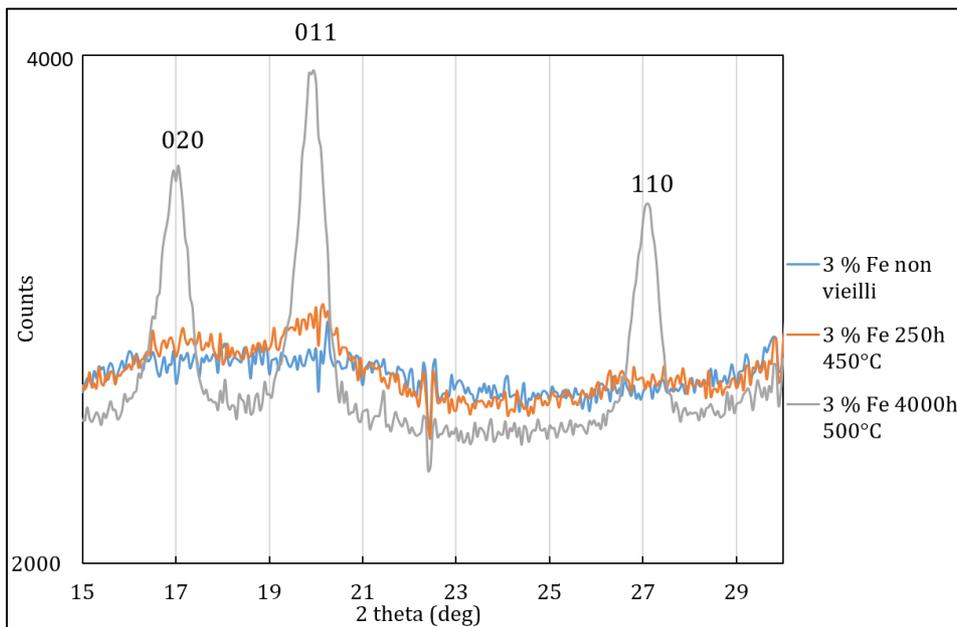
**Figure 6.3 : Diffractions neutroniques des trois échantillons. Les 15 pics de Bragg sont indexés selon la phase désordonnée.**

A fort angle, on remarque une contraction croissante du paramètre de maille entre l'état initial, l'état peu vieilli et l'état très vieilli (Figure 6.4). Cette observation confirme les observations bibliographiques d'alliages ordonnés par DRX où une contraction du paramètre de maille est observée [2, 3].

Cependant, seul l'échantillon vieilli 4000 heures à 500 °C possède des pics de surstructure nets. De manière surprenante, aucun pic de Bragg net de la phase ordonnée (Figure 6.5) n'a été détecté sur l'échantillon modérément vieilli, alors que des taches de surstructure sont visibles par diffraction électronique au MET sur un échantillon vieilli dans les mêmes conditions. Aucun pic de surstructure n'a été détecté pour l'échantillon non vieilli.



**Figure 6.4: Contraction croissante du paramètre de maille observé sur le diffractogramme à fort angle entre les échantillons non vieilli, vieilli 264 h à 450 °C et vieilli 4014 h à 500 °C (indexation cubique).**



**Figure 6.5: Diffractogramme montrant les pics de Bragg de la phase ordonnée observés sur l'échantillon vieilli 4000 heures à 500 °C. Des variations d'intensité très ténues sont observées dans le cas de l'échantillon vieilli 250 heures à 450 °C (indexation orthorhombique).**

La diffraction des neutrons permet en principe d'obtenir un paramètre d'ordre quantitatif ou une proportion de phase ordonnée. Cependant, cette détermination conduit à faire des hypothèses en fonction de la méthode d'affinement choisie. Cet affinement fonctionne si l'échantillon n'est pas texturé [1]. Parmi les trois échantillons, un tel affinement est possible sur l'échantillon très vieilli car il est le seul à présenter des pics de surstructure nets. Le logiciel Fullprof, qui utilise un affinement de type Rietveld, a été utilisé. Plusieurs méthodes d'affinement sont possibles [1]. Nous présenterons les résultats obtenus avec le modèle « biphasé relaxé » qui donne l'affinement le plus proche des données expérimentales. Le principe général de l'affinement Rietveld et les autres modèles utilisés pour l'affinement sont présentés en Annexe 2.

#### **Affinement du spectre de diffraction avec le modèle biphasé relaxé**

Dans ce modèle, les présences de la phase désordonnée et de la phase ordonnée sont considérées. Les probabilités d'occupation du nickel et du chrome sur les sites cristallins de la phase ordonnée sont également affinées. En d'autres termes, nous considérons que les domaines ne sont pas complètement ordonnés ( $S < 1$ ). Cette hypothèse vise entre autres à simuler une éventuelle introduction du fer en substitution du chrome ou du nickel dans la maille ordonnée. A noter qu'il n'est pas possible d'introduire l'élément chimique fer en plus du nickel et du chrome car l'affinement aurait alors trop de degrés de libertés et donc plusieurs solutions.

L'accord entre le spectre de diffraction expérimental et l'affinement du modèle biphasé relaxé est illustré par la [Figure 6.6](#). Les paramètres affinés sont résumés dans le [Tableau 6.1](#).

### 6.3. Caractérisation de l'état d'ordre par diffraction des neutrons

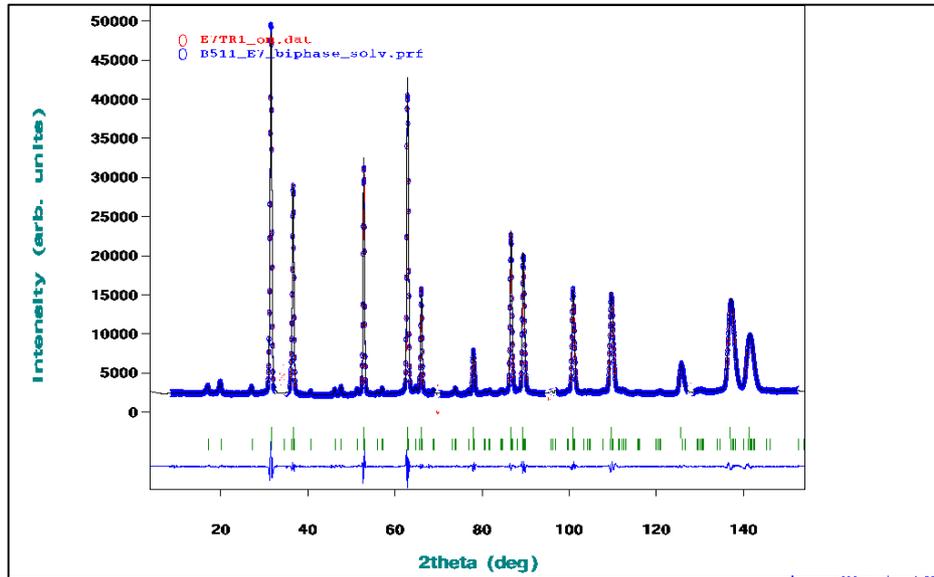


Figure 6.6 : Spectre de diffraction expérimental (en rouge) superposé au modèle biphasé relaxé (en bleu). La courbe bleue du bas est le résidu entre les deux spectres.

Tableau 6.1 : Paramètres affinés par le modèle biphasé relaxé.

Paramètre affiné	Résultat
Proportion volumique Ni <sub>2</sub> Cr (%)	65,18 ± 2,29
Proportion volumique Ni-Cr (%)	34,82 ± 1,79
$P_{Cr}^{\alpha}$ absolue (vraie)	0,010769 (0,86152)
$P_{Ni}^{\alpha}$ absolue (vraie)	0,01731 (0,13848)
$P_{Ni}^{\beta}$ absolue (vraie)	0,23269 (0,93076)
$P_{Cr}^{\beta}$ absolue (vraie)	0,01731 (0,068524)
Taille des domaines Ni <sub>2</sub> Cr (Å°)	2377,73 ± 3,24
Taille des domaines Ni-Cr (Å°)	16161 ± 6,93
$a_{cfc}$ (Å°)	3,57066 ± 0,00008
$a_{Ni_2Cr}$ (Å°)	2,51953 ± 0,00009
$b_{Ni_2Cr}$ (Å°)	7,54094 ± 0,00021
$c_{Ni_2Cr}$ (Å°)	3,57191 ± 0,00011
$B_{iso}$ cfc	0,233
$B_{iso}$ Ni dans Ni <sub>2</sub> Cr (Å <sup>2</sup> )	0,534
$B_{iso}$ Cr dans Ni <sub>2</sub> Cr (Å <sup>2</sup> )	0,442

L'erreur sur les paramètres affichés dans le [Tableau 6.1](#) est probablement sous-estimée car elle ne tient pas compte de la dispersion obtenue lors des affinements (la convergence est légèrement différente pour chaque affinement). Il est important de noter certaines sources d'erreur non quantifiables sur le résultat final, telles que l'effet du fer, non modélisé ici, ou encore le caractère préliminaire de l'expérience de diffraction (géométrie de l'échantillon non optimisé, échantillon polycristallin et non une poudre etc.). Le modèle donne un coefficient d'accord  $R_{\text{interne}}$  (voir paragraphe [6.5.1.1](#)) étant situé légèrement en dessous de 6%.

Le paramètre d'ordre des domaines ordonnés est calculé en utilisant les probabilités vraies d'occupation (voir la définition en Annexe 1). Il vaut :  $S = 0,79$ , très proche des résultats de Frely [1]. La proportion volumique des domaines ordonnés est d'environ **68 %**. L'état d'ordre global de l'échantillon est d'environ **54 %** (en multipliant la proportion de phase ordonnée par le paramètre d'ordre des domaines).

On observe une contraction du paramètre de maille entre les phases ordonnée et désordonnée selon les directions a et b orthorhombiques et une légère dilatation selon la direction c ce qui est cohérent avec les données bibliographiques. Les facteurs de Debye Waller sont positifs et compris entre 0,2 et 0,5  $\text{\AA}^2$ . Enfin, la taille des domaines  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  (238 nm) semble largement surestimée compte tenu des observations MET (voir paragraphe [6.4](#)).

En conclusion, cette partie a permis d'étudier l'état d'ordre d'un échantillon modèle à l'échelle macroscopique. La valeur du taux de mise en ordre ne peut être qu'indicative en raison de la non-introduction du fer dans l'affinement et de la géométrie de l'échantillon non optimisée. Afin d'obtenir un paramètre d'ordre tout à fait quantitatif, il conviendrait de retenter l'expérience sur une poudre ne contenant pas de fer. Cependant, ce modèle d'affinement pose la question quant à une éventuelle introduction du fer dans la maille ordonnée et remet en cause l'état d'ordre des domaines ordonnés, auparavant supposé complet. Cet abaissement du degré d'ordre peut également être dû au relâchement des probabilités d'occupation du nickel et du chrome sur leur site cristallographique. Ces deux pistes seront discutées dans les parties suivantes.

Afin de mieux comprendre le phénomène de mise en ordre, il s'agit de l'étudier à une échelle plus locale par MET, ce qui est le propos des parties suivantes.

- La diffraction des neutrons a été effectuée sur un échantillon modèle contenant 3 % de fer et montre que le taux général de mise en ordre n'est pas complet.
- Il est possible que le taux de mise en ordre des domaines ordonnés eux-mêmes ne soit pas complet. En effet, le modèle d'affinement le plus adapté considère un relâchement sur le degré d'ordre des domaines ordonnés, possiblement dû à la

présence de fer. Des investigations plus poussées au MET sont nécessaires afin de vérifier ce point.

### 6.4. Etude microstructurale de la mise en ordre par imagerie

Dans cette partie, la caractérisation de la proportion de domaines ordonnés sera effectuée par MET à partir d'images et de cartographies. La proportion de phase calculée est donc une proportion surfacique. Trois approches complémentaires sont utilisées. La première est basée sur l'analyse directe des domaines observés en champ sombre conventionnel. La seconde se base sur l'analyse des champs sombres virtuels issus de cartographie de diffraction. La troisième approche se base sur l'analyse de cartographies au contraste chimique obtenues par STEM EELS.

#### 6.4.1. Echantillon utilisé et méthodologie générale

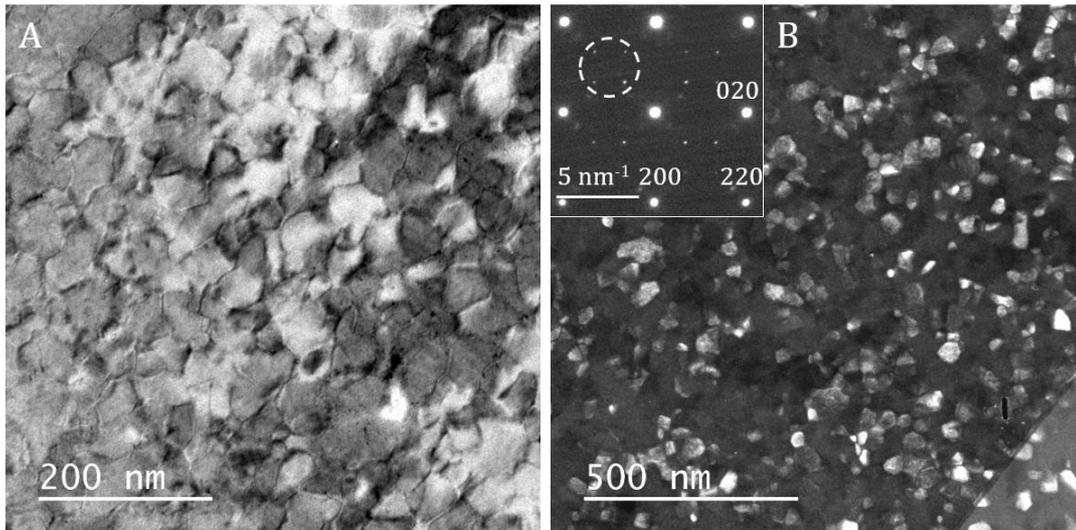
Pour mettre au point la méthodologie, nous avons tenté d'obtenir des domaines ordonnés de plusieurs centaines de nanomètres en effectuant un vieillissement thermique similaire à celui proposé par Lasserre (50 h à 640 °C suivi de 1000 h à 540 °C) [4]. Des vieillissements de 1000 et 3000 heures à 550 °C ont également été effectués. Cependant, l'observation au MET de ces échantillons n'a pas révélé la présence de domaines ordonnés. De même, aucune variation significative de dureté n'a été observée pour ces conditions de vieillissement. Ces échantillons n'ont donc pas été étudiés dans la suite de ce travail.

Pour la caractérisation de la microstructure ordonnée, un échantillon à 3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C a été utilisé. Pour cette teneur en fer, la température de 500 °C est située au-dessus du nez de précipitation de la courbe TTT et entraîne la formation de domaines ordonnés de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre ([Figure 6.7A et B](#)). Cette population semble très compacte et homogène, ce qui traduit un vieillissement très avancé tel qu'illustré par la [Figure 6.7A](#). L'augmentation de dureté correspondante à ce vieillissement est de 81 % (+ 139 Vickers).

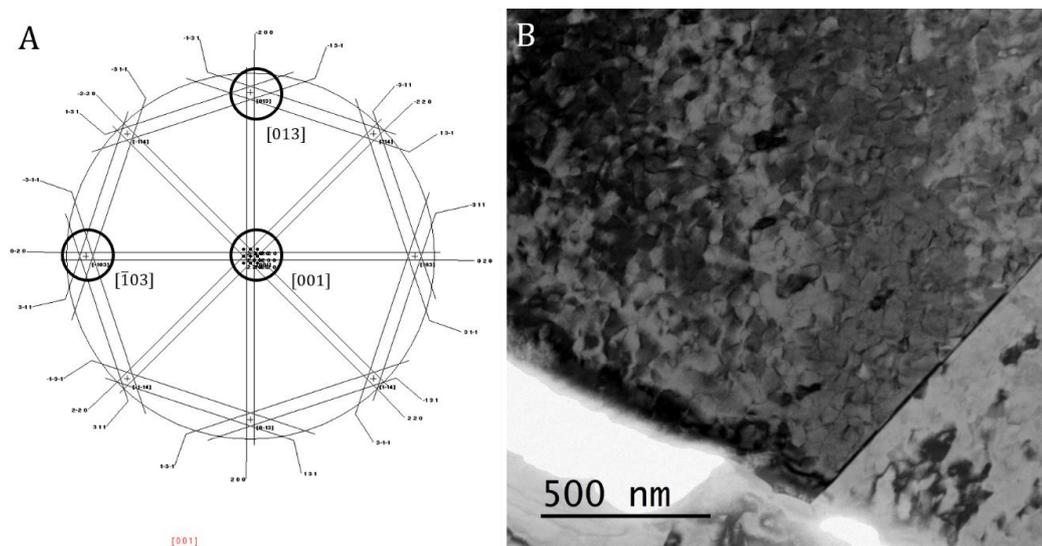
La méthode développée ici vise à corréler trois techniques d'analyse : champ sombre conventionnel, cartographie de diffraction et cartographie STEM EELS. Il s'agit de visualiser l'ensemble des domaines ordonnés sur la même zone de l'échantillon. Les domaines ordonnés ne sont pas tous visibles dans la même orientation ; nous avons vu au [paragraphe 3.1.3](#) qu'il était possible d'imager toutes les variantes d'orientation dans trois orientations différentes accessibles sur un porte objet double tilt standard: [001],  $[\bar{1}03]$  et [013] ([Figure 6.8A](#)). Afin de faciliter le repérage d'une même zone dans ces trois orientations, un porte échantillon de type double tilt rotation a été utilisé. Premièrement, nous avons réussi à observer un grain d'orientation voisine de [013] sans tilt ([Figure 6.8B](#)). Ensuite,

#### 6.4. Etude microstructurale de la mise en ordre par imagerie

l'échantillon a subi une rotation autour de l'axe optique dans le but d'obtenir l'orientation  $[001]$  par rotation pure en  $\alpha$ . Ensuite, le passage de l'orientation  $[001]$  à  $[\bar{1}03]$  s'effectue par une rotation pure en  $\beta$ .



**Figure 6.7 :** Observations MET de l'échantillon à 3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C : A : en champ clair ; B : en champ sombre dans l'orientation cubique  $[001]$ . La position du diaphragme objectif pour le champ sombre est entourée.



**Figure 6.8 :** Echantillon observé dans différentes orientations : A : axes de zone cubique de l'étude observés dans l'espace réciproque (logiciel Electron Diffraction). Les axes de zone  $[\bar{1}03]$  et  $[013]$  sont situés à  $18,4^\circ$  de l'axe  $[001]$ . B : Champ clair de la zone d'intérêt orientée selon  $[013]$ .

Des précautions sur l'épaisseur de l'échantillon ont également été prises : elle doit être inférieure à la taille des domaines dans toutes les orientations. Ce point est important pour les cartographies de diffraction et STEM EELS afin que le faisceau électronique traverse uniquement un domaine ordonné dans l'épaisseur. C'est également important afin d'imager un seul domaine dans l'épaisseur de l'échantillon.

Afin de limiter la dose reçue par l'échantillon, la mesure d'épaisseur par cartographie  $t/\lambda$  ainsi que les champs sombres conventionnels sont réalisés en premier. Les cartographies d'orientation sont ensuite acquises dans les trois orientations. Pour finir, la cartographie STEM-EELS est acquise dans l'orientation [001] uniquement. En effet, elle entraîne la destruction de la zone d'intérêt, aucune expérience complémentaire ne peut donc être acquise ensuite. Les résultats présentés dans les paragraphes suivants portent sur un jeu de données complet acquis dans une même zone, excepté pour la cartographie STEM EELS acquise dans une zone voisine des champs sombres conventionnels et des cartographies de diffraction.

### 6.4.2. Etude microstructurale par imagerie en champ sombre conventionnel

#### 6.4.2.1. Principe de la méthode

L'acquisition des 6 champs sombres est effectuée sur la même zone en utilisant un diaphragme de contraste de 10  $\mu\text{m}$  et une exposition de plusieurs secondes afin de maximiser la dynamique de la caméra CCD. Dans chaque orientation, les réflexions de surstructure apparaissent, conformément à la cristallographie de la phase ordonnée (voir repères Figure 3.4). Les champs sombres associés aux clichés de diffraction dans les orientations [001],  $[\bar{1}03]$  et [013] d'une même zone sont illustrés dans les [Figure 6.9](#), [6.10](#) et [6.11](#) respectivement. Chaque image est une superposition de 2 champs sombres issus de 2 réflexions de surstructure distinctes. L'information issue de chaque réflexion de surstructure est colorisée afin de faciliter la lecture. Chaque couleur est associée à une variante d'orientation. Sur chaque image est encadrée la zone sélectionnée pour un post traitement plus poussé.

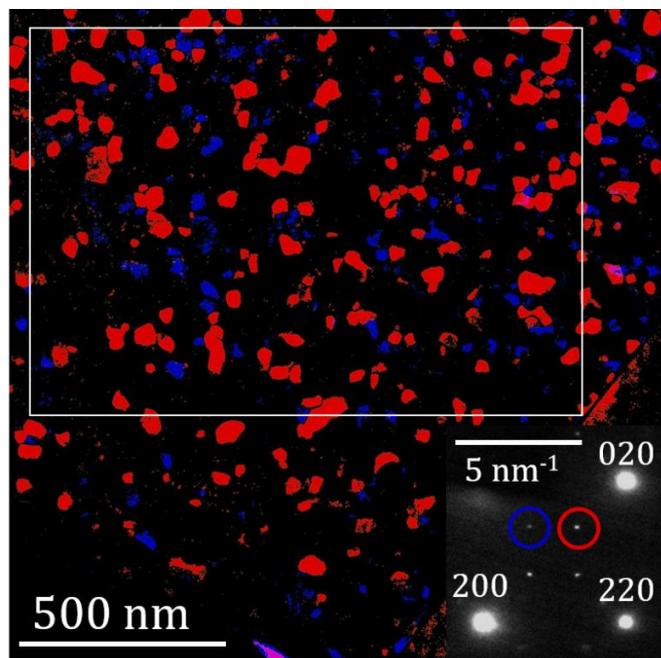


Figure 6.9 : Champs sombres superposés des variantes d'orientation de type 5 (voir paragraphe 3.1.2) (en bleu) et 6 (en rouge) imagées selon l'axe de zone [001] sur la zone d'intérêt. La zone sélectionnée pour post-traitement est encadrée en blanc.

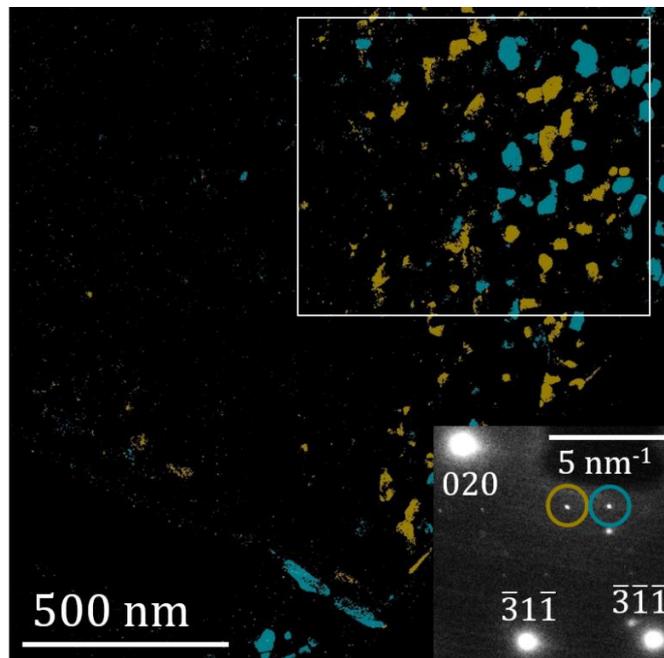
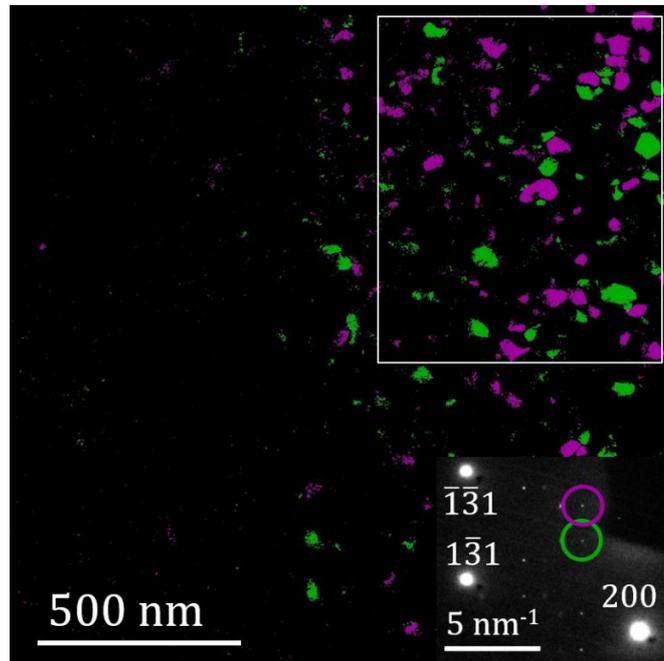


Figure 6.10 : Champs sombres superposés des variantes d'orientation de type 3 (en cyan) et 4 (en jaune) imagées selon l'axe de zone  $[\bar{1}03]$  sur la zone d'intérêt. La zone sélectionnée pour post-traitement est encadrée en blanc.

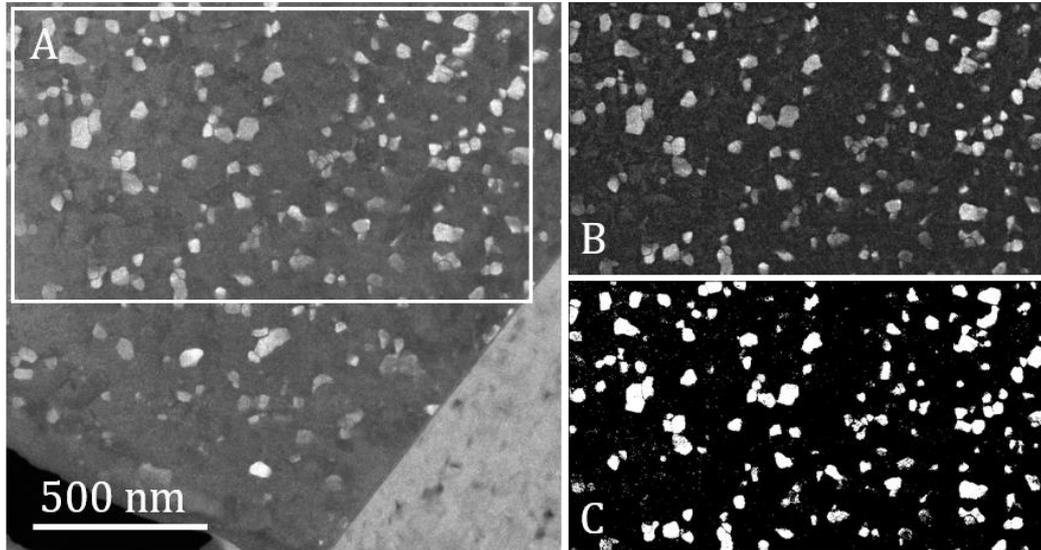


**Figure 6.11 : Champs sombres superposés des variantes d’orientation de type 1 (en violet) et 2 (en vert) imagées selon l’axe de zone [013] sur la zone d’intérêt. La zone sélectionnée pour post-traitement est encadrée en blanc.**

On remarque que le contraste des champs sombres est inhomogène dans les images et entre les variantes d’orientation. En effet, les effets de désorientation de l’échantillon mince jouent sur les contrastes de diffraction et influencent grandement la qualité finale de l’image. Ce point sera développé plus en détail dans le paragraphe suivant.

#### **6.4.2.2. Traitement des données et proportion surfacique de phase ordonnée**

Les champs sombres sont traités avec le logiciel ImageJ en trois étapes [5]. Premièrement, la zone de l’image possédant les contrastes les plus intéressants est sélectionnée (Figure 6.12A). Deuxièmement, le bruit de fond de l’image est retiré (Figure 6.12B). Troisièmement, on applique un seuil manuel sur les niveaux de gris de l’image pour ne garder que les domaines ordonnés (Figure 6.12C). L’image est ensuite filtrée pour enlever les pixels blancs parasites, puis on applique un algorithme de reconstruction qui remplit les vides (les pixels noirs) dans les domaines ordonnés. On détermine enfin la proportion surfacique des domaines par la proportion de pixels blancs sur l’image (plugin *analyze particles* de ImageJ).



**Figure 6.12 :** Traitement des champs sombres effectué : A : champ sombre expérimental issu d'une tache de surstructure dans l'axe [001] et sélection de la zone d'intérêt ; B : champ sombre au bruit de fond réduit ; C : champ sombre après seuillage en niveau de gris.

La proportion surfacique des variantes d'orientation est estimée dans le [Tableau 6.2](#).

**Tableau 6.2 :** Proportion surfacique des différentes variantes d'orientations reportées sur les [Figure 6.9](#), [6.10](#) et [6.11](#).

Variante d'orientation de type	1	2	3	4	5	6
Proportion surfacique (%)	7,5	8	3,8	3	5,2	11,2

La proportion surfacique totale des domaines ordonnés sur cette zone de l'échantillon est donc de à 38.7 %. La précision de la mesure est estimée à 6 % par variante d'orientation (somme quadratique de l'erreur statistique (4 %), de l'erreur en fonction des limites de la sélection de la zone (1 %), de l'erreur sur le bruit de fond (3 %) et de celle sur le seuil (3 %)). Ce résultat peut être étendu à l'ensemble de l'échantillon en faisant l'hypothèse d'une précipitation homogène des domaines ordonnés, fréquemment reportée dans la littérature [6].

On remarque que la proportion des différentes variantes d'orientation n'est pas strictement égale. Ce résultat est sans doute dû aux effets d'orientation donnant des contrastes plus ou moins homogènes qui font apparaître les domaines plus ou moins clairement en fonction de la zone. Par exemple, l'axe de zone  $[\bar{1}03]$  utilisé pour acquérir les champs sombres des variantes d'orientation de type 3 et 4 a donné des contrastes particulièrement faibles ce qui explique leur faible proportion surfacique. La variation d'intensité associée à la désorientation locale du cristal joue donc beaucoup sur le résultat final. Cela est très marqué sur les [Figure 6.10 et 6.11](#) où seule la partie droite de l'image offre de bons contrastes de diffraction (partie sélectionnée pour post traitement).

L'épaisseur moyenne de l'échantillon a été déterminée par cartographie d'épaisseur  $t/\lambda$  tandis que le rayon moyen des domaines a été déterminé via le plugin *analyze particles* de ImageJ en moyennant le périmètre moyen de l'ensemble des champs sombres (21 clichés pris à des grossissements de 6300 et 13500x dont certains sont issus de deux variantes d'orientation). Sur la [Figure 6.9](#), les variantes d'orientation de type 5 et 6 (bleu et rouge) sont associées à des différences d'intensité dans le cliché de diffraction. En l'occurrence, la variante d'orientation de type 5 (bleu) est associée à une intensité de surstructure inférieure. Cette différence est due aux effets d'orientation de l'échantillon mince. Cependant, compte tenu de cet artefact, il n'a pas été constaté de grosses différences sur le rayon moyen entre les différentes variantes d'orientation. Les paramètres et leur erreur associée sont résumés dans le [Tableau 6.3](#).

**Tableau 6.3 : Détermination de la proportion surfacique des domaines ordonnés et des paramètres associés.**

Paramètre	Proportion surfacique globale des domaines ordonnés (Aa)	Epaisseur moyenne de l'échantillon (t)	Rayon moyen des domaines ordonnés (R)
Valeur	39 ± 15 %	20 ± 10 nm	25 ± 7 nm

On remarque que la proportion surfacique globale des domaines ordonnés est associée à une forte erreur (somme quadratique de l'erreur sur chacune des variantes d'orientation). De plus, cette proportion est probablement sous-estimée à cause des effets d'orientation et du faible contraste des champs sombres.

- La population de domaines ordonnés a été observée par imagerie en champ sombre dans trois orientations sur une même zone. L'ensemble des variantes d'orientation de la phase ordonnée est bien observé, tel qu'annoncé par la cristallographie.

- Les effets d'orientation (contraste inhomogène des domaines ordonnés dans l'image) sont la principale limitation de cette technique d'observation.
- L'échantillon à 3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C possède une proportion volumique voisine de 40 % de phase ordonnée. Ce résultat est obtenu en sélectionnant les zones offrant le meilleur contraste ; cependant il est probablement sous-estimé.
- La résolution spatiale des images est suffisante pour donner une bonne estimation du rayon moyen des domaines ordonnés : il est d'environ 25 nm.

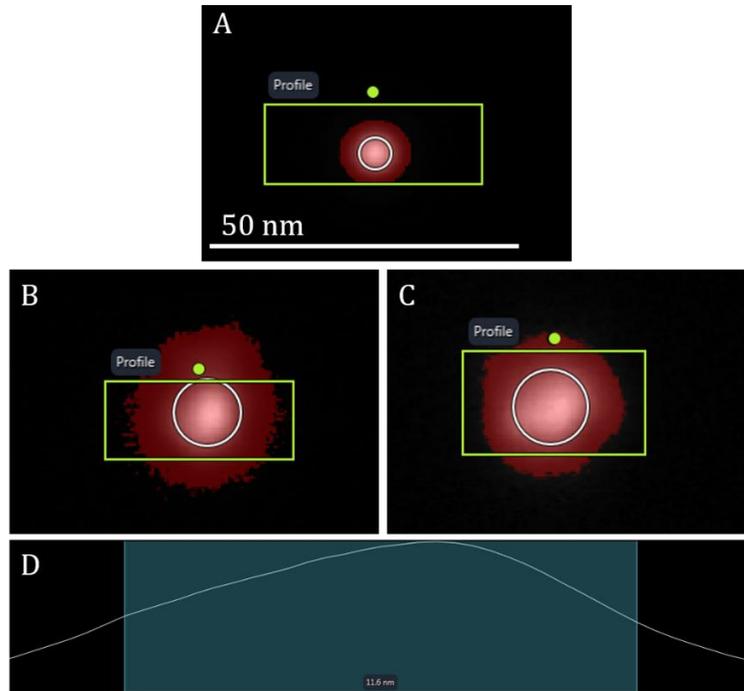
### 6.4.3. Etude microstructurale par cartographie de diffractions

Afin de limiter les effets d'orientation lors de l'observation de la microstructure ordonnée, nous proposons ici d'utiliser des cartographies de diffraction acquises avec la précession électronique. Cette technique est efficace pour discriminer des phases nanométriques dans les alliages à base de nickel [7]. Afin de détecter l'ensemble des réflexions de surstructure, ces cartographies sont acquises en axe de zone et dans les trois orientations précédemment utilisées. La zone observée est identique à celle étudiée en champ sombre conventionnel.

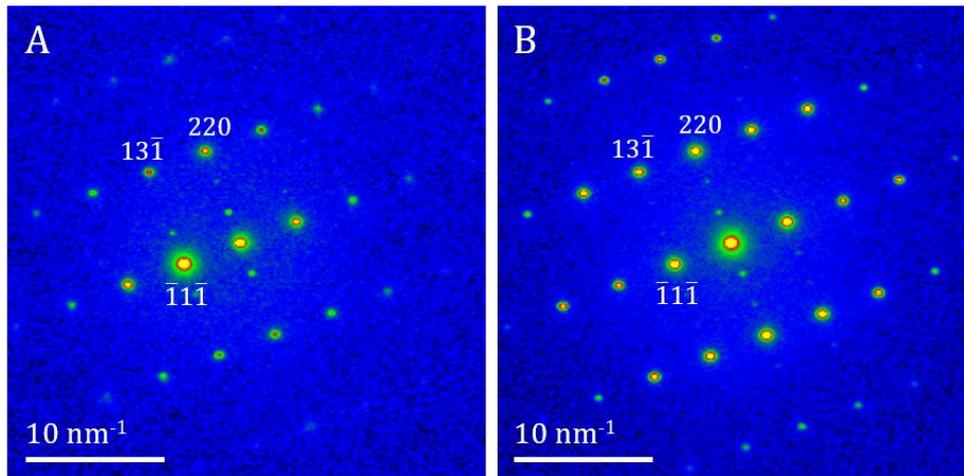
#### 6.4.3.1. Acquisition et traitement de données standard

L'angle de précession influence la taille de sonde : plus il est important, plus la sonde est grande (Figure 6.13). Sans précession, la sonde a une taille d'environ 5 nm dans le vide (Figure 6.13A). Après un alignement via Topspin, il est possible d'atteindre 5 et 8 nm à 0,2 et 1° de précession respectivement (Figure 6.13B). Au-delà de 1°, il devient difficile de faire converger la sonde. En passant sur l'échantillon, la sonde s'élargit légèrement ( $\approx 12$  nm à 1° de précession) (Figure 6.13C et D).

Dans ces conditions d'illumination, l'exposition en chaque point doit être supérieure à 0,1 s (à une fréquence de 100 Hz, 10 précessions par image) afin de faire apparaître les réflexions de surstructure lors du balayage. L'exposition maximale par image étant de 0,5s, il faut faire un compromis entre la taille et le courant de sonde afin de détecter les réflexions de surstructure, d'autant plus qu'un angle de précession élevé équilibre le cliché de diffraction mais diminue l'intensité des taches de surstructure (Figure 6.14). Une valeur de *spot size* de 9 associée à un angle de précession de 0,5° et un temps d'exposition de 0,3 s par point sont des valeurs repères. La taille de sonde est généralement voisine de 10 nm mais peut s'élargir jusqu'à 20 nm en fonction des acquisitions.

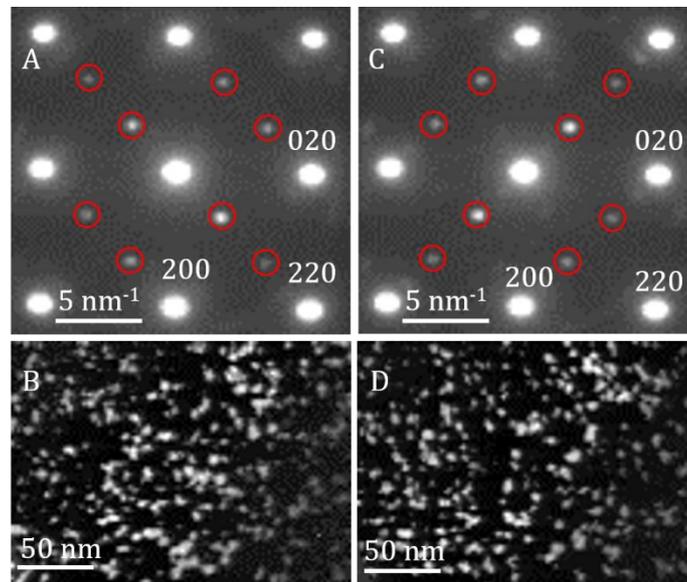


**Figure 6.13 : Taille de sonde lors d’une cartographie Astar : A : sans précession dans le vide ; B : avec 1° de précession dans le vide ; C : avec 1° de précession sur l’échantillon orienté ; D : profil correspondant au cas C, la taille de sonde est considérée comme la largeur à mi-hauteur du profil d’intensité (11.6 nm).**

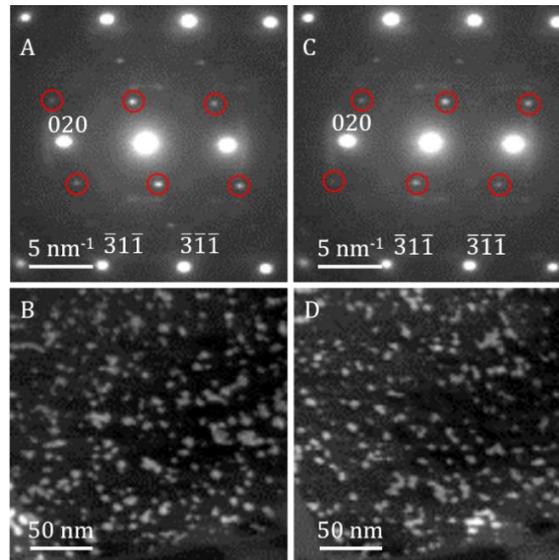


**Figure 6.14 : Effet de la précession sur le cliché de diffraction dans l’orientation  $[\bar{1}12]$  en utilisant Astar : A : sans précession (exposition 0,3s) ; B : avec 1° de précession (exposition 0,5s). Les réflexions de surstructure sont plus visibles sur le cliché sans précession malgré le temps d’exposition moins important, mais la désorientation dans le cliché est plus importante.**

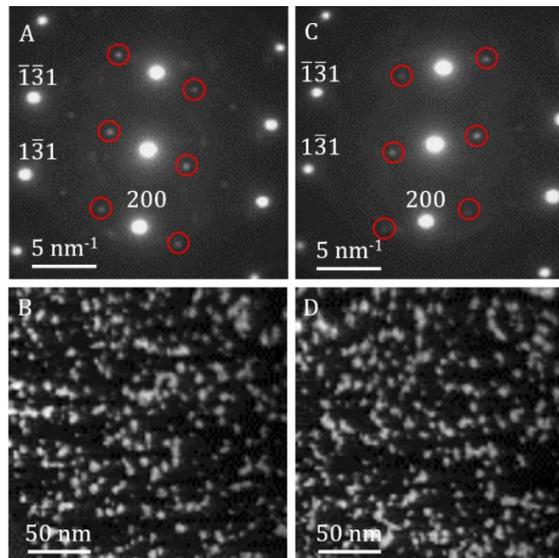
Les cartographies de diffractions ont été effectuées dans les orientations [001],  $[\bar{1}03]$  et [013]. Pour ces trois cartographies, le grandissement utilisé est de 15 000 avec une longueur de caméra de 330 mm. Les cartographies ont une taille d'environ  $100 * 100 \text{ px}^2$ , le pas du scan est de 20 nm (voisin de la taille de sonde) ; l'angle de précession utilisé est de  $0,5^\circ$ . En fonction de la zone scannée, les taches de surstructure de la phase ordonnée apparaissent tel qu'illustré sur les [Figure 6.15](#), [6.16](#) et [6.17](#). Les champs sombres virtuels reconstitués à partir de ces réflexions de surstructure sont également affichés. Malgré la faiblesse des intensités des taches de surstructure, la méthode est suffisamment sensible pour imaginer chacune des variantes d'orientation (voir figures).



**Figure 6.15 : Cartographie de diffraction selon l'axe de zone [001]. A : information sélectionnée (en rouge) dans la diffraction pour obtenir la variante d'orientation de type 5 ; B : champ sombre virtuel correspondant. C : information sélectionnée (en rouge) dans la diffraction pour obtenir la variante d'orientation de type 6 ; D : champ sombre virtuel correspondant. La méthode de reconstruction *standard deviation* donne ici le meilleur contraste.**



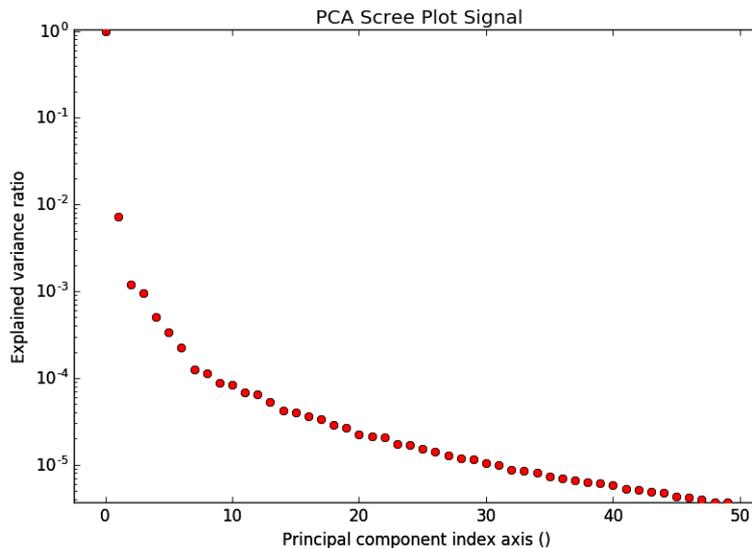
**Figure 6.16 : Cartographie de diffraction selon l'axe de zone  $[\bar{1}03]$ . A : information sélectionnée (en rouge) dans la diffraction pour obtenir la variante d'orientation de type 3 ; B : champ sombre virtuel correspondant. C : information sélectionnée (en rouge) dans la diffraction pour obtenir la variante d'orientation de type 4 ; D : champ sombre virtuel correspondant. La méthode de reconstruction *standard deviation* donne ici le meilleur contraste.**



**Figure 6.17 : Cartographie de diffraction selon l'axe de zone  $[013]$ . A : information sélectionnée (en rouge) dans la diffraction pour obtenir la variante d'orientation de type 1 ; B : champ sombre virtuel correspondant. C : information sélectionnée (en rouge) dans la diffraction pour obtenir la variante d'orientation de type 2 ; D : champ sombre virtuel correspondant. La méthode de reconstruction *average intensity* donne ici le meilleur contraste.**

### 6.4.3.2. Résultats de traitement par analyse multivariée

La décomposition en composantes principales de l'une des trois cartographies de diffraction (celle acquise dans l'orientation [013] donne un *scree plot* illustré sur la [Figure 6.18](#). Ce *scree plot* est représentatif des 3 jeux de données analysés. On remarque que les trois premières composantes ont une variance très élevée ; le graphe forme ensuite un coude. Les composantes suivantes représentent moins d'un millièème de la variance globale des données. Il a été constaté que de l'information sur la diffraction subsiste jusqu'à la centième composante environ.



**Figure 6.18 : Scree plot de la cartographie de diffraction acquise dans l'axe [013].**

Les trois cartographies d'orientation seront traitées de deux manières :

- Le jeu de données sera décomposé en 500 composantes qui seront analysées (méthode 1). Un jeu de données filtré des 100 premières composantes sera ensuite créé. Une reconstruction par ICA de 20 composantes sur ce jeu de données filtré sera ensuite entreprise (méthode 2).
- Le jeu de données sera décomposé en 20 composantes selon l'algorithme NMF (méthode 3).

La méthode n°1 ne parvient pas à discriminer les contributions de la phase ordonnée dans le jeu de données. En effet, des réflexions de surstructure ainsi que des réflexions fondamentales sont présentes dans la même composante. Seule la variante d'orientation de type 1 apparaît de manière satisfaisante en champ sombre virtuel grâce à cette méthode ([Figure 6.19](#)). On remarque cependant la contribution négative de la variante d'orientation de type 2 dans le cliché de diffraction.

## 6.4. Etude microstructurale de la mise en ordre par imagerie

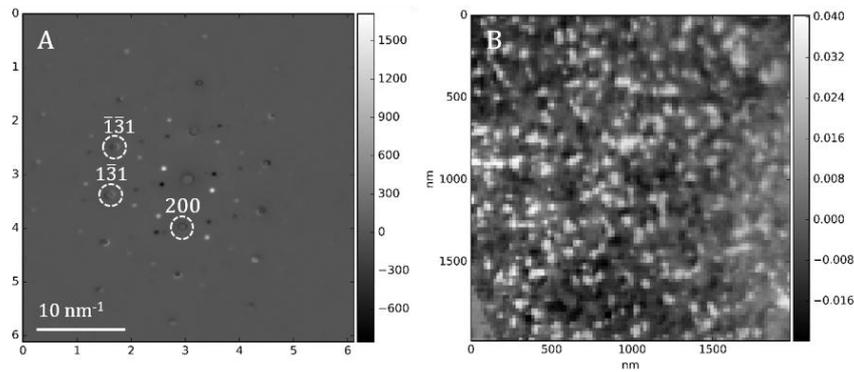


Figure 6.19 : Cartographie de diffractions selon l'axe de zone [013] décomposé par PCA, les réflexions fondamentales, indexées selon la phase désordonnée sont entourées ; A : composante n° 12 proche de la variante d'orientation de type 1 ; B : champ sombre virtuel associé.

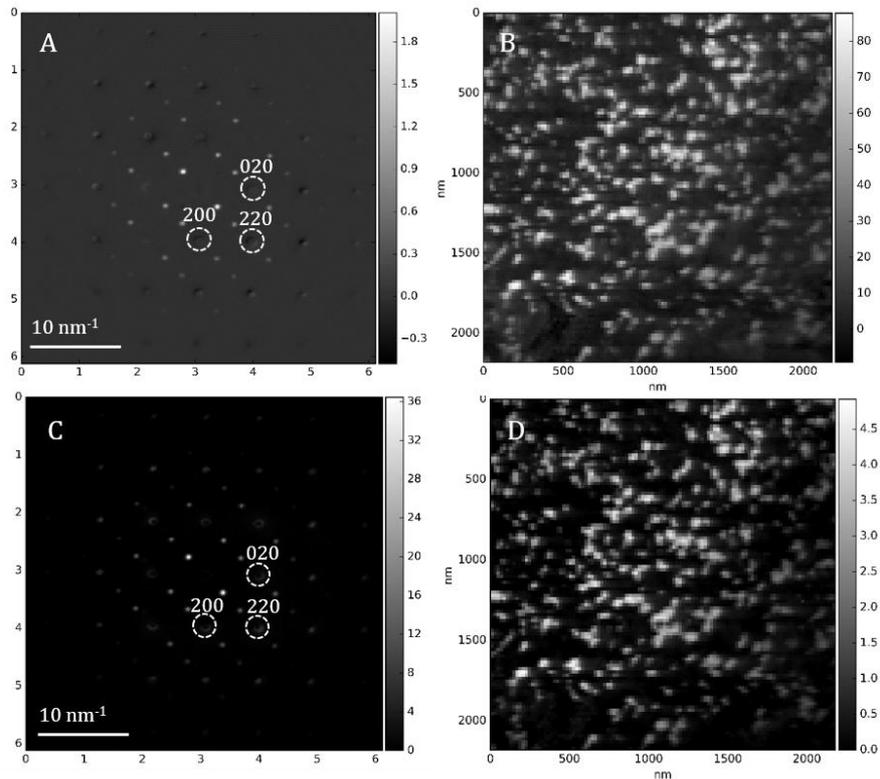


Figure 6.20 : Cartographie de diffractions (les réflexions fondamentales sont entourées) dans l'axe de zone [001] décomposée pour représenter la variante d'orientation de type 5; A : composante n° 20 après décomposition par PCA, filtrage, et recombinaison ICA (méthode 2) ; B : champ sombre virtuel associé ; C : composante n° 20 après décomposition par NMF (méthode 3) ; D : champ sombre virtuel associé. A noter une légère dérive en bas de la cartographie.

Les méthodes 2 et 3 parviennent systématiquement à discriminer les variantes d'orientation dans les trois jeux de données. L'amélioration de l'image de la variante de type 5 par rapport à la méthode 1 est illustrée sur la [Figure 6.20](#). On remarque que la qualité du champ sombre virtuel est singulièrement améliorée par rapport à la méthode 1, surtout dans le cas de la méthode 3.

### 6.4.3.3. Proportion surfacique des domaines ordonnés par cartographie de diffractions

A partir des champs sombres virtuels standards et ceux traités par réduction de données, il est possible de calculer la proportion surfacique des domaines ordonnés par la même méthode de traitement d'image que les champs sombres conventionnels. Les résultats selon les méthodes de traitement sont indiqués dans le [Tableau 6.4](#). L'erreur sur la proportion surfacique est estimée à 7 % par variante d'orientation ; elle est principalement due au seuillage difficile de l'image (estimé à 6 % d'erreur par variante d'orientation, l'erreur statistique est estimée à 3 % par variante d'orientation). Théoriquement, la proportion surfacique de chaque variante d'orientation est censée être identique pour une méthode de traitement donnée.

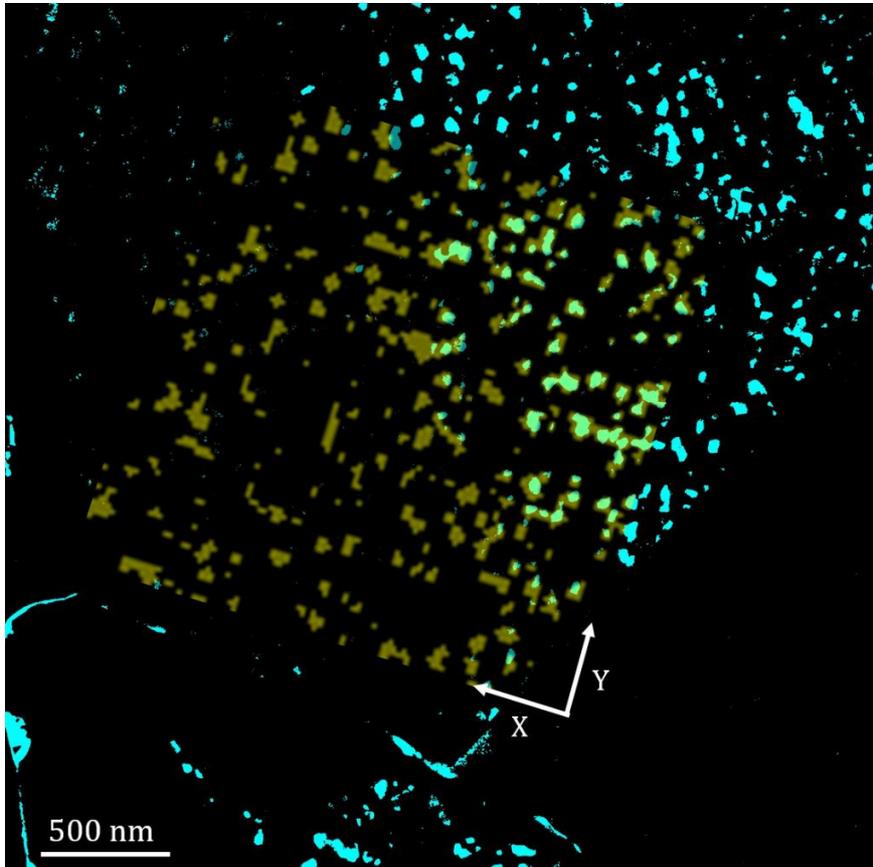
**Tableau 6.4 : Proportion surfacique des domaines ordonnés en fonction de la méthode de traitement des cartographies d'orientation utilisée.**

Variante d'orientation	1	2	3	4	5	6	Proportion totale (%)
<b>Méthode classique</b> <i>average intensity</i>	17	15	16	13	13	14	88
<b>Méthode classique</b> <i>standard deviation</i>	12	13	12	9	18	16	80
<b>PCA + ICA</b> <b>(méthode 2)</b>	16	18	14	13	16	15	92
<b>NMF</b> <b>(méthode 3)</b>	18	15	15	12	16	15	91

La proportion surfacique des domaines ordonnés par cartographie de diffraction est comprise entre 80 et 92 % en fonction de la méthode utilisée. La technique donne donc une proportion surfacique des domaines ordonnés plus importante que les observations en champ sombre conventionnel. La taille de sonde, large d'environ 20 nm, est assez élevée pour un angle de précession de  $0,5^\circ$  et un canon à effet de champ. Les acquisitions utilisées dans cette étude ont été faites peu de temps après l'installation du système Astar et les alignements n'ont pas encore été suffisamment optimisés. Des procédures d'alignement plus élaborées sont à prévoir pour de futures expériences [8]. Enfin, on constate que les traitements statistiques donnent la même proportion surfacique que les traitements classiques tout en étant plus longs à mettre en œuvre. Ils n'apportent donc pas de réelle plus-value dans cet exemple précis. Ils pourraient en revanche se révéler plus pertinents avec une cartographie de diffraction mieux résolue spatialement. De plus, il est possible d'améliorer la décomposition du jeu de données en supprimant les pixels saturés dans les clichés de diffraction. Cependant, ce post traitement supplémentaire, proposé et effectué par Francisco De La Peña (laboratoire UMET), n'apporte ici pas d'amélioration dans l'image des domaines ordonnés.

### **6.4.3.4. Comparaison avec les résultats obtenus avec les champs sombres conventionnels**

L'accord entre les champs sombres conventionnels et les champs sombres virtuels obtenus avec les cartographies de diffraction est illustré par la [Figure 6.21](#). On constate un bon accord sur la localisation des domaines entre les deux techniques mais le contraste du champ sombre virtuel est plus homogène. En effet, les champs sombres virtuels sont moins dépendants des effets d'orientation du cristal.



**Figure 6.21 : Comparaison entre le champ sombre (en bleu) et le champ sombre virtuel (en jaune) dans l'orientation [013] pour la variante d'orientation de type 3. A noter une légère dérive dans la direction X de la cartographie de diffraction.**

Les domaines ordonnés semblent plus petits en champ sombre conventionnel qu'en champ sombre virtuel car cette technique est associée à une plus faible résolution spatiale pour cette étude. L'analyse d'image des champs sombres virtuels donne un rayon moyen des domaines ordonnés d'environ 40 nm, ce qui est supérieur au résultat donné par imagerie en champ sombre conventionnel (25nm).

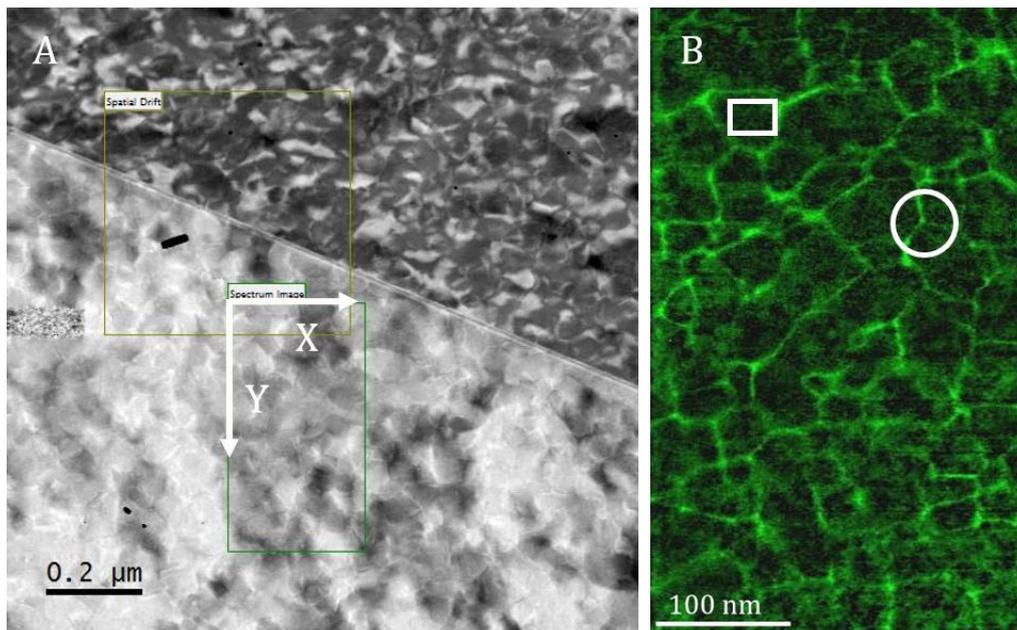
- Les cartographies de diffraction offrent un contraste suffisant pour imager toutes les variantes d'orientation de la microstructure ordonnée;
- Les cartographies de diffraction souffrent moins des effets d'orientation que les champs sombres conventionnels. Ceci est dû à la précession du faisceau. La précision de la méthode dépend de la taille de sonde et du pas de balayage. Dans le cas de notre étude corrélative, elle n'a pu être optimisée. La mesure de la proportion surfacique des domaines ordonnés est d'environ 89 % et est probablement surestimée ;

- Le traitement par réduction de données est efficace pour discriminer les variantes d'orientation dans les diffractions. Cependant, il n'apporte pas de plus-value importante pour cette étude, du fait de la faible résolution spatiale des cartographies de diffraction utilisées.

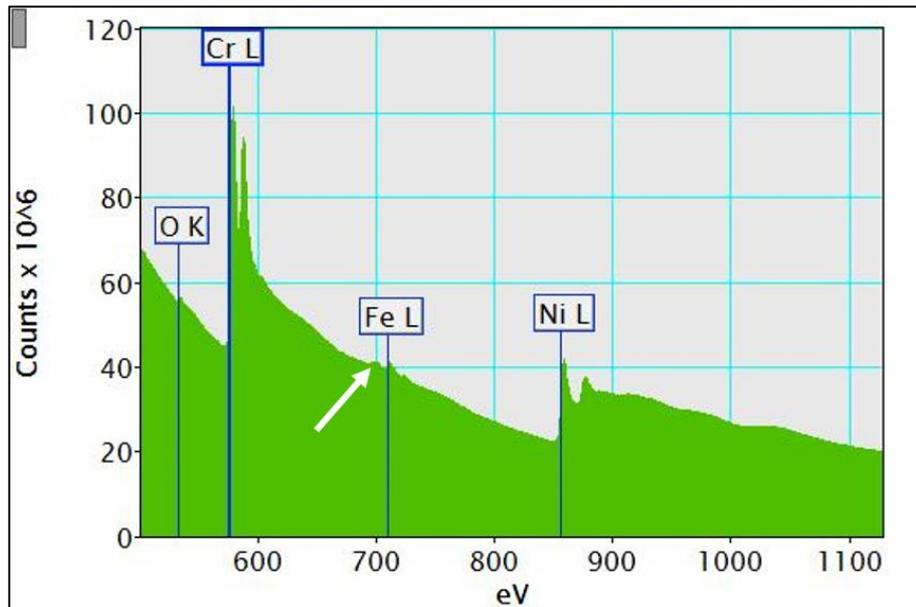
### 6.4.4. Mesure de la proportion de phase ordonnée par cartographie STEM EELS

Nous avons tenté de réaliser une cartographie STEM EELS dans la même zone que celle observée lors des précédentes investigations en champ sombre et en cartographie de diffraction. Cependant, la cartographie s'est révélée inexploitable en raison d'une dérive de l'échantillon durant l'acquisition. Le temps d'acquisition par pixel étant relativement long, 0,25 s par point, la cartographie a entraîné la destruction de la zone d'intérêt.

Une seconde cartographie STEM EELS a été réalisée dans une zone voisine, un peu plus épaisse, d'environ 25 nm. La résolution et le temps d'exposition par pixel sont de 1 nm et de 0,2s respectivement. La [Figure 6.22A](#) illustre la zone de scan et la [Figure 6.22B](#) la cartographie chimique correspondante pour l'élément fer. A noter qu'aucun enrichissement ou déplétion claire n'est détecté sur les cartographies du nickel et du chrome.



**Figure 6.22 : Cartographie STEM-EELS dans l'orientation [001] de l'alliage à 3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C ; A : image en champ sombre annulaire de la zone de scan (encadré en vert) ; B : cartographie quantitative du fer correspondante. A noter les perturbations à la fin du scan notamment dans la direction X. Un joint triple est entouré en blanc. Le spectre EELS enregistré au centre d'un domaine est illustré sur la [Figure 6.23](#) (zone encadrée en blanc).**



**Figure 6.23 : Spectre EELS dans un domaine ordonné (encadré sur la Figure 6.22B). Les raies L3 et L2 du fer, situées respectivement à 708 et 721 eV sont visibles. La raie L1 du chrome est également visible à 695 eV (indiqué par la flèche). De l'oxygène issu d'oxydes de surface est détecté.**

Deux principales remarques peuvent être faites suite à l'observation de ces images :

- La cartographie donne l'image d'une population de domaines ordonnés très compacte, ce qui confirme les observations effectuées en champ clair. La transformation semble très avancée, certains joints triples associés à de la coalescence, tels que celui entouré dans la Figure 6.22B, présentent des angles voisins de  $120^\circ$ , ce qui montre une interface équilibrée [9] ;
- Le fer est en partie rejeté autour des domaines ordonnés. Le signal du fer est cependant toujours visible au cœur des domaines, tel qu'illustré par la Figure 6.23. Dans ce cas, la zone est trop fine pour qu'il s'agisse uniquement d'un effet de projection du fer entourant les domaines ordonnés dans l'épaisseur.

La Figure 6.24 replace la distribution du fer sur un champ sombre conventionnel sur lequel les deux variantes d'orientation de l'axe [001] sont visibles (de types 5 et 6). Les zones enrichies en fer entourent distinctement les domaines mis en contraste par le champ sombre. Le fer se localise donc dans la matrice désordonnée restante de l'échantillon. Les deux techniques donnent une image adéquate de la microstructure ordonnée. Le champ sombre permet d'imager une plus grande zone, mais tous les domaines ne sont pas mis en contraste.

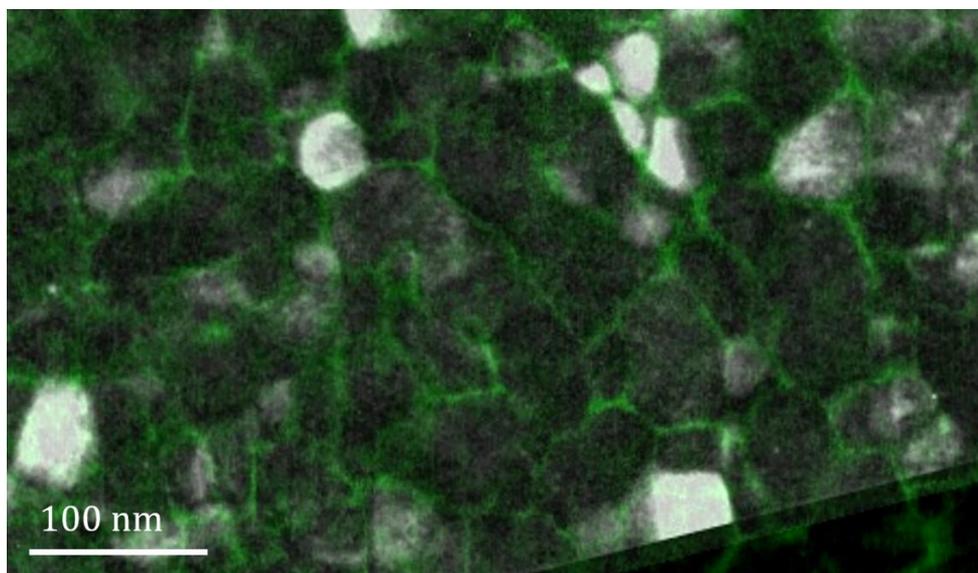


Figure 6.24 : Surimpression de la cartographie STEM EELS du fer avec un champ sombre des variantes d'orientation de type 5 et 6. Les deux images ont été acquises selon l'orientation [001].

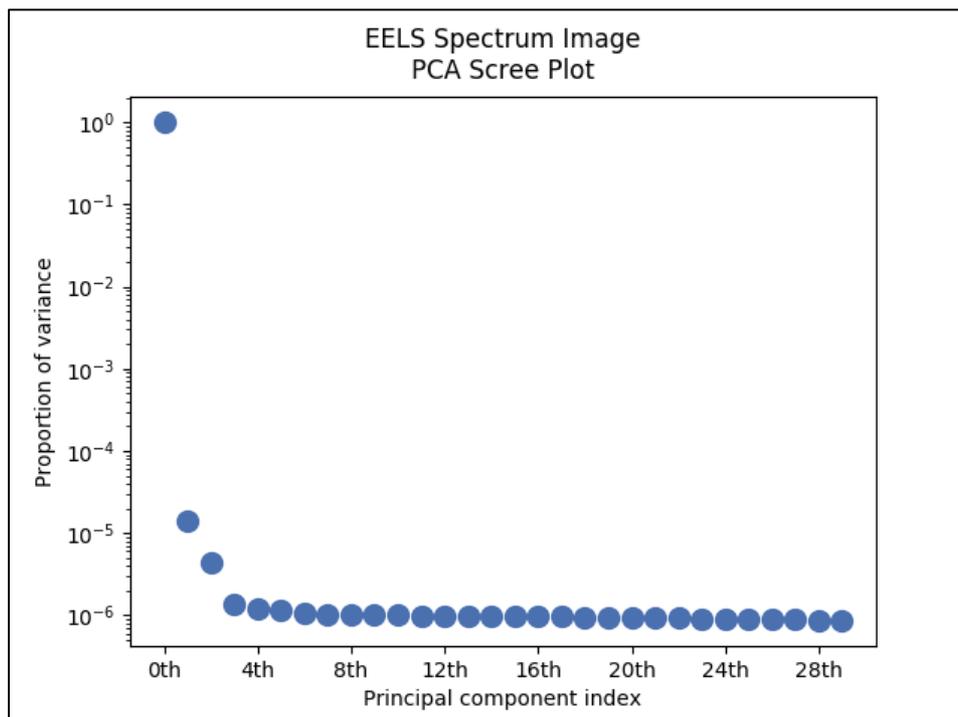
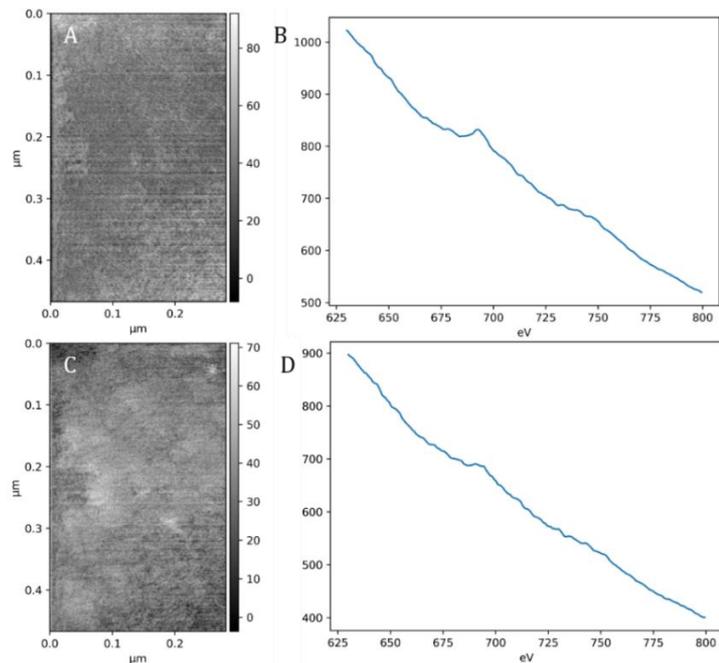


Figure 6.25 : *Scree plot* de la décomposition par PCA de la cartographie STEM EELS présentée sur la [Figure 6.22B](#) après les étapes de pré traitement du jeu de données.

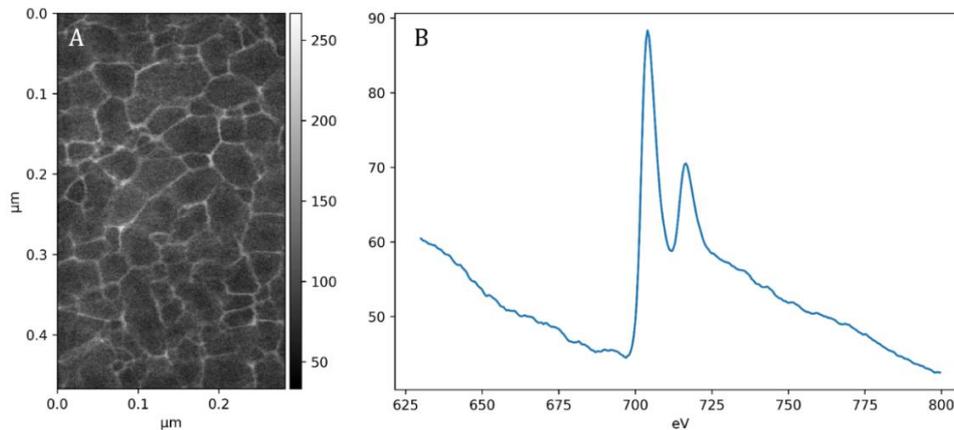
Le contraste du fer est également visible en utilisant une analyse multivariée. Le *scree plot* du spectre STEM EELS décomposé par PCA est illustré sur la [Figure 6.25](#). On remarque que le *scree plot* décroît très vite ce qui traduit un faible nombre de composantes de variance significative (et donc des composantes potentiellement associées à des phénomènes physiques). Les données sont donc recomposées par BSS en 3 composantes. Ce faible nombre vise à capturer uniquement les principaux signaux statistiquement indépendants dans le pic du fer de la cartographie.

Les résultats de cette recombinaison donnent deux composantes sans signification physique particulière (composantes de bruit, voir [Figure 6.26](#)) mais la troisième composante parvient à représenter l'enrichissement en fer autour des domaines ordonnés.



**Figure 6.26: A et B: Première composante issue de la décomposition de la cartographie STEM EELS: A: image associée à la composante; B: spectre EELS associé; C et D: deuxième composante issue de la décomposition de la cartographie STEM EELS: C: image associée à la composante; D: spectre EELS associé.**

L'image de l'enrichissement des domaines et la composante du spectre EELS associée à cette composante sont illustrés sur la [Figure 6.27A et B](#) respectivement.



**Figure 6.27 : Troisième composante issue de la décomposition de la cartographie STEM EELS : A : image associée à la composante ; B : spectre EELS associé.**

Le contraste autour des domaines ordonnés est associé à une composante du spectre EELS présentant une très nette signature de l'élément fer : en effet, les raies L2 et L3 situées à 708 et 721 eV sont clairement visibles. Cette décomposition permet de montrer sans ambiguïté que le contraste observé dans la cartographie STEM EELS est associé à un enrichissement en fer.

L'analyse d'image de la [Figure 6.22B](#) et de la [Figure 6.27](#) donne une proportion surfacique de phase désordonnée entourant les domaines ordonnés par seuillage en niveau de gris. La proportion surfacique des domaines ordonnés calculée d'après la cartographie STEM EELS initiale et celle obtenue par analyse multivariée est de 87 et 89 % respectivement. L'erreur cumulée sur le résultat est estimée à 9 % (somme quadratique de l'erreur de 8 % due au seuillage, et de l'erreur statistique de 3 %). Ce résultat est donc voisin de la proportion surfacique des domaines ordonnés calculée par cartographie de diffraction, tout en étant plus précis. Cependant, la surface analysée par cette technique est plus petite que pour la cartographie de diffraction.

La quantification chimique (éléments Ni, Cr, Fe et O) sur la cartographie STEM EELS donne des résultats variables sur la teneur en fer en fonction des modèles utilisés, les résultats sont donc indicatifs. Les angles de convergence et de collection expérimentaux de la cartographie, respectivement 21 et 48 mrad, ont été utilisés. En quantifiant des spectres issus de zones situées au cœur des domaines ordonnés, l'enrichissement moyen en fer entre le domaine et la matrice est d'environ 1,3 % at.

- La cartographie STEM EELS permet d'imager avec précision l'ensemble des domaines ordonnés grâce au contraste chimique du fer. En effet, le fer est en partie rejeté autour des domaines ordonnés.

- La population des domaines ordonnés est très compacte, la proportion surfacique évaluée par cette technique est d'environ 89 %. Ces résultats confortent les observations effectuées par cartographie de diffraction.

### 6.4.5. Imagerie de domaines ordonnés, discussion et conclusion

Dans cette partie, nous avons effectué la caractérisation microstructurale d'un échantillon à 3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C contenant de gros domaines ordonnés. Cette caractérisation a été effectuée sur une même zone, dans trois orientations et à l'aide de trois techniques d'analyse. Les observations en champ sombre font état d'un rayon moyen d'environ 25 nm. La population des domaines semble très compacte (notamment d'après les observations par cartographie STEM EELS).

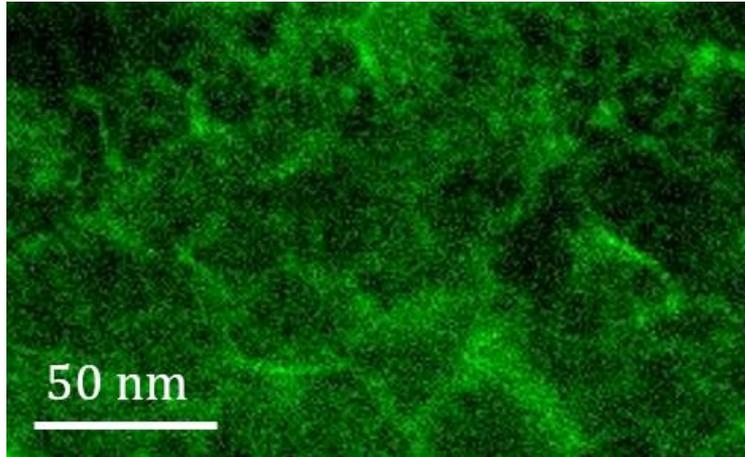
Les observations en champ sombre conventionnel et par cartographies de diffraction permettent de différencier chacune des six variantes d'orientation. Le champ sombre conventionnel est très dépendant des effets de désorientation du cristal mais possède une bonne résolution spatiale. A l'inverse, les cartographies de diffraction atténuent les effets de désorientation grâce à l'utilisation de la précession électronique, au détriment de la résolution spatiale, de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres pour les cartographies exploitées dans cette partie. Enfin, la comparaison entre les champs sombres conventionnels et la cartographie STEM EELS permet d'encadrer la frontière des domaines ordonnés par un enrichissement en fer.

Le calcul de la proportion surfacique des domaines ordonnés a été effectué par trois méthodes différentes, qui tombent dans deux groupes de résultats :

- La proportion surfacique des domaines ordonnés déterminée par imagerie en champ sombre conventionnel est de 39 %. Vu la compacité de la population de domaines ordonnés, ce résultat semble grandement sous-estimé et dépend fortement de la désorientation du cristal.
- La proportion surfacique des domaines ordonnés calculée par cartographies de diffraction et par cartographie STEM EELS est respectivement de 88 et 89 %. Ce résultat rend davantage compte de la compacité de la population de domaines ordonnés. L'acquisition de cartographies de diffraction plus résolues devrait permettre d'augmenter la précision de ce résultat.

La distribution du fer dans la microstructure ordonnée a été investiguée par cartographie STEM EELS : le fer est en partie rejeté autour des domaines ordonnés. Le signal du fer est encore détecté au centre des domaines ce qui signifie que la phase ordonnée accepte un petit pourcentage en fer, au moins de manière transitoire. Un enrichissement en fer entre les domaines a également été détecté sur un échantillon à 2 % de fer vieilli 4000 heures à 500 °C et est illustré sur la [Figure 6.28](#). En revanche, aucun enrichissement n'a été observé sur un échantillon à 1 % de fer vieilli 1000 heures à 500 °C,

bien que ce résultat soit à confirmer. La limite de solubilité du fer dans les domaines ordonnés est donc comprise entre 0 et 2 % at.



**Figure 6.28 : Cartographie STEM-EELS quantitative du fer dans un échantillon à 2 % de fer vieilli 4000 h à 500 °C. Un enrichissement entre les domaines ordonnés est visible, en particulier en bas de la cartographie.**

### 6.5. Etude microstructurale à l'échelle d'un domaine ordonné par microdiffraction

Les résultats de la partie précédente, notamment les observations par diffraction des neutrons et par cartographie STEM EELS révèlent que les domaines ordonnés ne respectent pas forcément la stœchiométrie  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ . Il est donc possible que les atomes de nickel et de chrome ne soient pas complètement affectés aux sites cristallographiques  $\beta$  et  $\alpha$ , ou bien que le fer puisse se substituer à ces espèces chimiques dans la maille  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ . En d'autres termes, l'état d'ordre, supposé complet, d'un domaine ordonné est remis en cause.

Le but de cette partie est d'effectuer une étude microstructurale très locale sur un domaine ordonné afin d'évaluer son taux de mise en ordre. Une première approche par microdiffraction quantitative sera abordée. La position du fer à l'échelle atomique dans la maille  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  sera ensuite investiguée.

#### 6.5.1. Etude par microdiffraction quantitative sur un domaine ordonné

Afin d'évaluer l'état d'ordre d'un domaine ordonné, une microdiffraction quantitative sera effectuée sur ce domaine. Selon la théorie cinématique, le paramètre d'ordre est directement contenu dans le facteur de structure (voir [équation 3.5](#)). La mesure

d'une intensité diffractée devrait donc nous renseigner sur la valeur du paramètre d'ordre  $S$ .

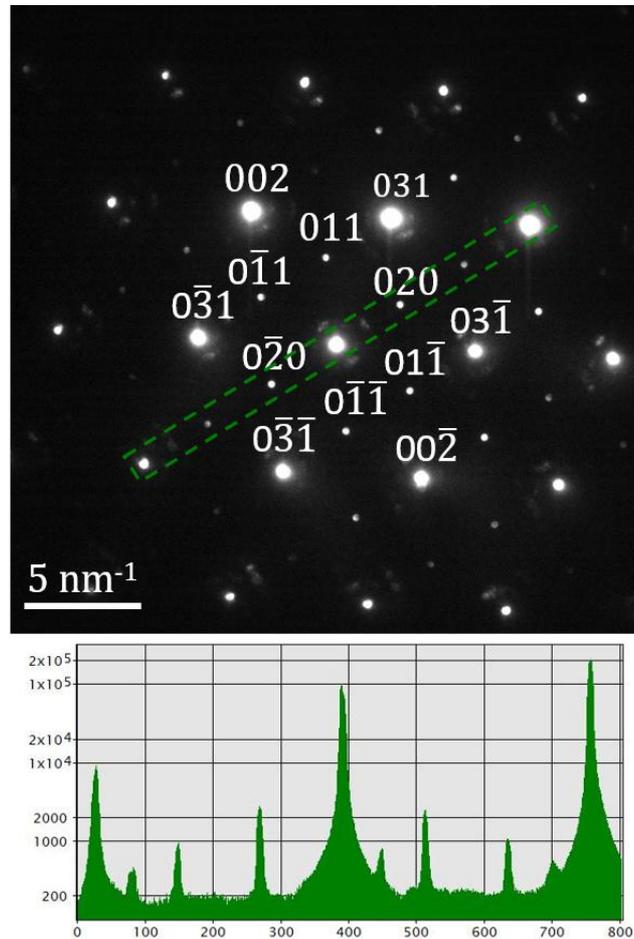
Les intensités diffractées seront comparées à des simulations dynamiques qui serviront de courbe d'étalonnage. Ces simulations dynamiques dépendent notamment du paramètre d'ordre du domaine ordonné et de sa teneur en fer (voir paragraphe 6.5.1.2.3).

### 6.5.1.1. Acquisition d'une microdiffraction sur un domaine ordonné

Une microdiffraction est systématiquement couplée à une mesure d'épaisseur par cartographie  $t/\lambda$ . Les mêmes précautions que pour les cartographies de diffraction sur l'épaisseur de la zone et la taille des domaines sont employées : la zone traversée doit être plus fine que la taille moyenne des domaines ordonnés.

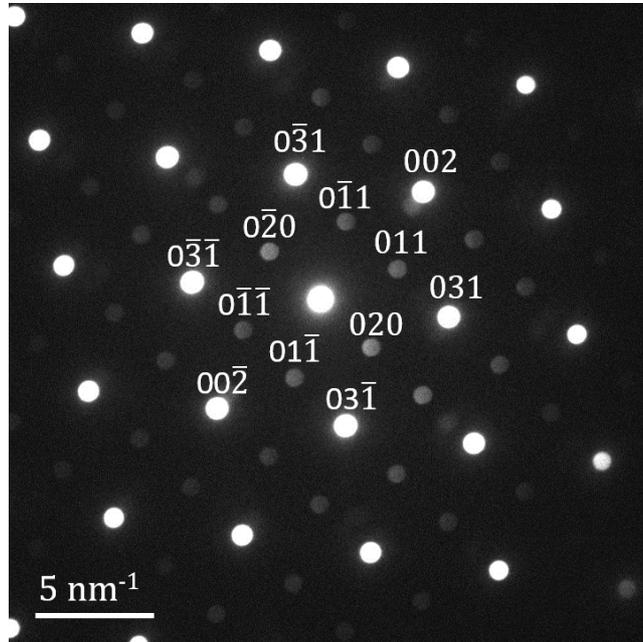
L'acquisition d'une microdiffraction est effectuée dans des conditions proches de celles utilisées pour les cartographies de diffraction (mode *microprobe*, petite taille de sonde et faible convergence grâce à un diaphragme C2 de 10  $\mu\text{m}$ ). Les clichés sont acquis dans l'orientation cubique [110]. Le temps d'exposition est ajusté afin de maximiser la dynamique de la caméra. Enfin, le filtrage en énergie entre 10 et 20 eV doit être utilisé lors de l'acquisition afin de limiter la contribution de la diffusion inélastique dans la diffraction. Cependant, des clichés non filtrés sont également acquis pour évaluer l'effet du filtrage sur les intensités diffractées. Les microdiffractions ont été acquises sur un échantillon à 3 % de fer vieilli 4000 h à 500 °C ou 10 000 heures à 500 °C et un échantillon à 0 % de fer vieilli 6500 heures à 500 °C.

La précession électronique est utilisée pour approcher les conditions de diffraction cinématiques et éviter les effets d'orientation. Une microdiffraction acquise sur le Tecnai Osiris sans précession est illustrée sur la [Figure 6.29](#). On remarque que les réflexions de surstructure apparaissent très nettement mais que les intensités des réflexions équivalentes ne sont pas égales, notamment pour les réflexions fondamentales, ce qui rejoint les observations effectuées sur les cartographies de diffraction.



**Figure 6.29 : Microdiffraction acquise sans précession sur un domaine ordonné et indexée dans l'axe [100] orthorhombique. Les intensités entre les réflexions équivalentes 060 et 060̄ diffèrent d'un facteur 20. La convergence est proche de 0,7 mrad.**

La précession est alignée manuellement à l'aide du logiciel Digistar, le but est de maximiser l'angle de précession pour une taille de domaines donnée. La taille de sonde ne dépasse pas 55 nm à 1° de précession pour le microscope Tecnai G2, ce qui correspond approximativement au diamètre des domaines ordonnés des échantillons. La taille de sonde est inférieure avec le Tecnai Osiris qui dispose d'un canon FEG (environ 20 nm). Avec un angle de précession supérieur, la taille de sonde devient trop importante pour condenser le faisceau sur un domaine ordonné de manière certaine. Un angle de précession de 1° sera donc utilisé systématiquement. La [Figure 6.30](#) illustre une microdiffraction acquise sur le Tecnai G2 filtrée en énergie à 15 eV et effectuée sur un domaine ordonné avec 1° de précession.



**Figure 6.30 : Microdiffraction sur un domaine ordonné orienté selon [100]<sub>o</sub> (échantillon : 3 % de fer vieilli 4000 heures à 500 °C) avec 1° de précession et un filtrage en énergie de 15 eV. La convergence est voisine de 1,6 mrad.**

Malgré l'emploi de la précession électronique, les clichés retenus doivent remplir les 3 critères suivants pour que les effets d'orientation soient atténués :

- Les clichés sont classés selon un indice qualité  $I_q$  où :

$$I_q = \frac{020}{011} \quad \text{Équation 6.1}$$

Il s'agit du rapport entre la moyenne des intensités des taches de surstructure de type 011 et celles de type 020. Selon la théorie cinématique, le rapport entre les facteurs de structure de ces 2 taches doit être égal à 1. Ainsi, seules les microdiffractions ayant un indice  $I_q$  compris entre 0,7 et 1,5 sont prises en compte. Dans le cas contraire, les effets de désorientation sont trop importants et la microdiffraction n'est pas retenue.

- L'indice  $R_{int}$  est défini comme :

$$R_{int} = \sum_{i=1}^n \frac{(I - I_i)}{I} \quad \text{Équation 6.2}$$

Il représente l'écart à l'intensité moyenne  $\bar{I}$  entre les intensités entre les  $n$  réflexions équivalentes d'intensité  $I_i$ . Un indice  $R_{int}$  élevé implique de grosses variations d'intensité pour des réflexions équivalentes et donc un effet de désorientation. Les indices  $R_{int}$  sont calculés pour les quatre réflexions de type 011 et 031. Seuls les clichés ayant les deux indices inférieurs à 25 % sont retenus.

- L'erreur sur le rapport d'intensité entre une réflexion de surstructure d'intensité  $I_s$  et une fondamentale d'intensité  $I_f$  est calculée comme :

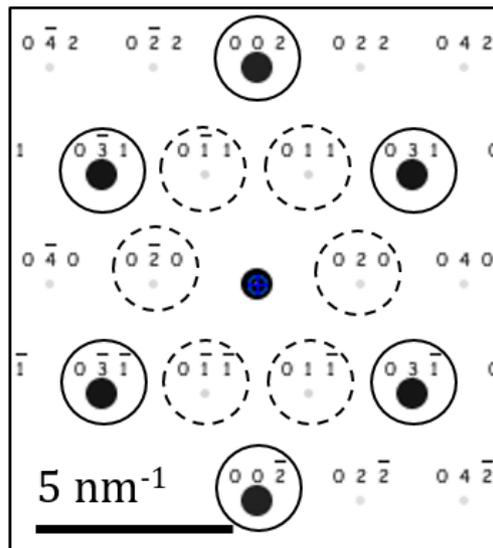
$$\text{Erreur} = \frac{(\text{Erreur } I_f * I_s) + (\text{Erreur } I_s * I_f)}{I_f^2} \quad \text{Équation 6.3}$$

Les erreurs sur les intensités sont égales à l'écart type entre les réflexions équivalentes. Les clichés dont l'erreur sur le rapport d'intensité dépasse 0,005 sont éliminés ce qui correspond à une erreur relative de plus de 50 %.

### 6.5.1.2. Simulations de diffractions électroniques

Le logiciel JEMS (P. Stadelmann) permet de simuler un cliché de diffraction et d'obtenir l'intensité des réflexions diffractées. L'intérêt du logiciel est qu'il est capable d'effectuer des calculs dynamiques d'intensité et de simuler la précession du faisceau électronique. Ces calculs dynamiques utilisent la méthode des ondes de Bloch qui sera décrite dans une première partie. Nous simulerons des diffractions dans la phase ordonnée  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  dans laquelle les taux d'occupation des sites cristallographique et la teneur en fer sont variables.

L'orientation  $[100]$  orthorhombique donne des taches de surstructure caractéristiques d'une unique variante d'orientation. Comme illustré par la Figure 6.31, le cliché de diffraction produit 6 taches de surstructure issues un même domaine ordonné. C'est donc avec cet axe de zone qu'il est possible d'obtenir le plus d'informations sur un domaine ordonné.



**Figure 6.31 : Cliché de diffraction simulé dans  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  orienté selon l'axe de zone  $[100]$ . Les réflexions principales sont entourées en trait plein tandis que les réflexions de surstructure sont entourées en pointillés.**

Selon l'approximation cinématique, l'intensité d'une tache de diffraction est proportionnelle au carré du facteur de structure, lui-même dépendant des facteurs de diffusion atomiques  $f_{Ni}$  et  $f_{Cr}$  (voir [paragraphe 2.2.5](#)). Ces facteurs de diffusion dépendent de l'angle de Bragg et sont calculés à partir de la masse d'un électron diffractant à un angle  $\theta$  et accéléré à une longueur d'onde  $\lambda$  [10]. Les valeurs sont cependant différentes en fonction du calcul du potentiel atomique, tel que résumé dans le [Tableau 6.5](#).

**Tableau 6.5 : Intensités diffractées dans l'axe de zone [100]<sub>o</sub> dans l'approximation cinématique [10].**

Réflexions équivalentes	F calculé à l'aide de potentiels de champs moyens (A°)	F calculé à partir de potentiels de type Thomas-Fermi (A°)
<b>031</b>	18,06	19,37
<b>002</b>	15,30	15,92
<b>020</b>	0,58	-1,00
<b>011</b>	0,58	-1,00
<b>Rapport d'intensité F<sup>2</sup>(011)/F<sup>2</sup>(031)</b>	0,0010	0,0027

Ces intensités théoriques ne tiennent pas compte des effets dynamiques. Elles serviront néanmoins de repère pour les simulations dynamiques et restent valables pour les très faibles épaisseurs (0 à 20 nm). On note la forte dispersion du rapport d'intensité cinématique entre une réflexion de surstructure et une réflexion fondamentale selon l'approximation utilisée ainsi que sa très faible valeur.

Afin de mieux analyser ces intensités, la théorie dynamique sera décrite dans le paragraphe suivant. Les rapports d'intensité simulés les plus intéressants seront ensuite simulés. Enfin, l'influence du paramètre d'ordre et de la teneur en fer sur les intensités simulées sera étudiée.

6.5.1.2.1. La théorie dynamique

Le calcul dynamique d'intensités diffractées peut être effectué grâce au formalisme des ondes de Bloch. On peut créer une matrice de diffusion  $S$  qui relie les ondes diffractées (pour une épaisseur de cristal  $t$ ) à l'onde incidente. Cette matrice  $S$  peut être écrite comme [11] :

$$S = M \exp\left(\frac{2\pi i t}{2K_n} A\right) M^{-1} \quad \text{Équation 6.4}$$

où  $M$  est une matrice diagonale,  $K_n$  le vecteur d'onde incident projeté sur la surface du cristal de normale  $n$  et  $A$  la matrice de structure. La matrice  $A$  doit être diagonalisée et est de taille égale au nombre de réflexions excitées (et donc considérées dans le calcul). La matrice  $M$  devient une matrice identité dans le cas où le faisceau arrive perpendiculairement à l'échantillon. Cependant, pour recréer le circuit de précession, il faut simuler un faisceau électronique en incidence oblique dans plusieurs orientations, ce qui rend le calcul beaucoup plus lourd.

Dans la matrice  $A$  et le vecteur  $K_n$  est contenu le terme noté  $U_g$  qui représente la composante suivant le vecteur  $g$  du potentiel cristallin périodique. Pour déterminer ces potentiels cristallins, plusieurs modèles existent. Les plus basiques comme le modèle de Doyle & Turner (mode « DTSB » dans le logiciel JEMS) ne tiennent compte que des interactions élastiques, le potentiel cristallin  $U_g$  est donc approximé par :

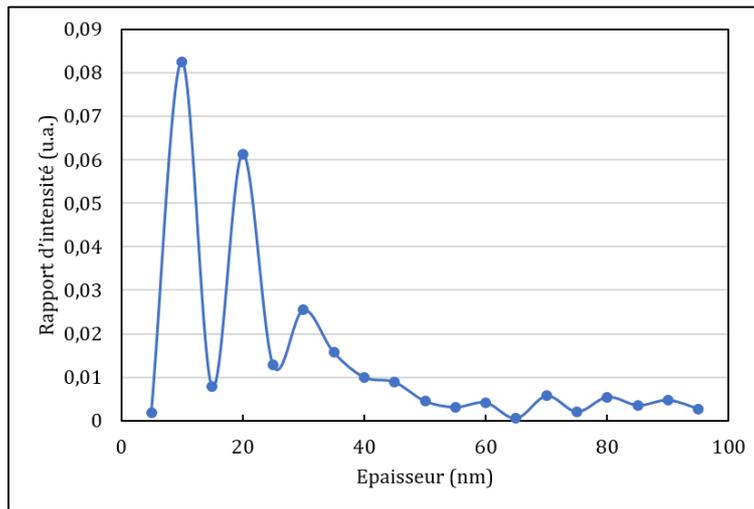
$$U_g = \frac{4\pi h^2}{2mV} \sum_k \exp(-ig\tau k) \exp(-Bg^2) f k(g) \quad \text{Équation 6.5}$$

où  $V$  est le volume de la maille cristallographique,  $m$  la masse restante de l'électron,  $g$  un vecteur du réseau réciproque,  $\tau k$  la position atomique d'un atome  $k$ ,  $f k(g)$  le facteur de diffusion atomique de l'atome  $k$ . Enfin  $B$  est le facteur de Debye-Waller égal à la moitié du *Mean Square Displacement* (MSD) de l'atome  $k$ . Si tous les facteurs sont déterminés par les conditions expérimentales de microscopie et la cristallographie, ce facteur  $B$  est une donnée d'entrée à priori inconnue, même si les affinements de diffraction des neutrons donnent un ordre de grandeur compris entre 0,002 et 0,005 nm<sup>2</sup>. Les valeurs tabulées par Peng & al. font état de facteurs de Debye-Waller égaux à 0,0036, 0,0025 et 0,0056 nm<sup>2</sup> à 20 °C pour le nickel, le chrome et le fer respectivement [12]. Des calculs *ab initio* de type DFT sont néanmoins nécessaires pour valider cette valeur.

Des modèles plus complexes tels que celui de Weikenmeier & Kohl (mode « WK » dans JEMS) tiennent compte de l'absorption à travers l'ajout d'une partie imaginaire au terme  $U_g$  pour décrire le potentiel cristallin [13]. Le calcul de ce terme imaginaire est identique à celui de  $U_g$  hormis pour le facteur de diffusion atomique, noté  $f'k(g)$  qui est ici issu d'une fonction approximée sur des valeurs expérimentales et théoriques.

6.5.1.2.2. Rapport d'intensité entre une tache de surstructure et une fondamentale dans la phase ordonnée

Le but de ce paragraphe est d'obtenir une évaluation du rapport d'intensité en fonction de l'épaisseur de phase ordonnée exploitable pour une comparaison avec les rapports d'intensité expérimentaux. De cette façon, un rapport d'intensité sera assimilable à une épaisseur de phase. Ceci n'est pas possible sans l'emploi de la précession électronique sans laquelle les intensités seraient trop dépendantes de l'épaisseur de phase traversée (trop d'effets dynamiques). Ce problème est illustré par la [Figure 6.32](#) où le rapport d'intensité, calculé sans précession, en fonction de l'épaisseur a un comportement complexe.

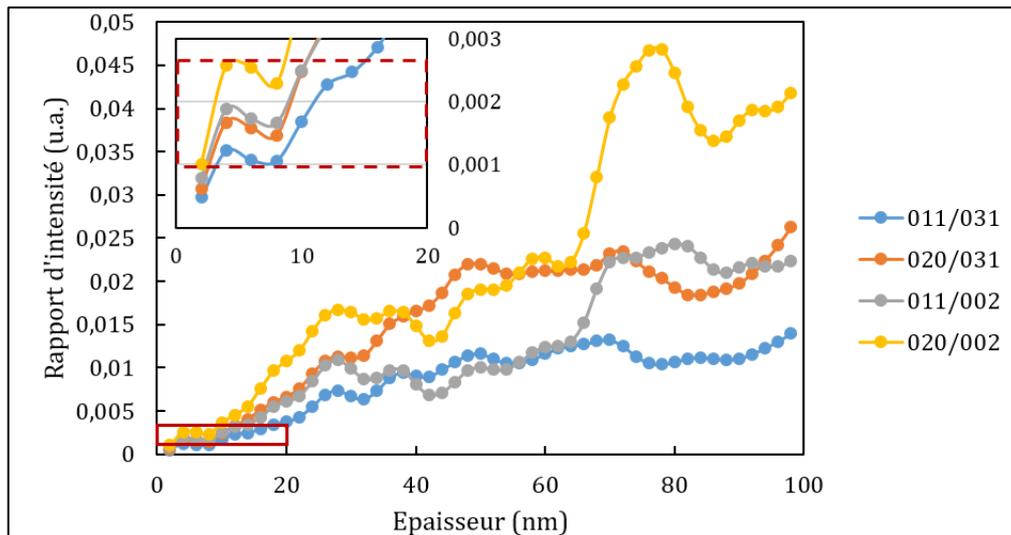


**Figure 6.32 : Evolution du rapport d'intensité 011/031 en fonction de l'épaisseur de phase dans Ni<sub>2</sub>Cr selon [100]. Cette simulation est réalisée sans précession avec une convergence de 1 mrad.**

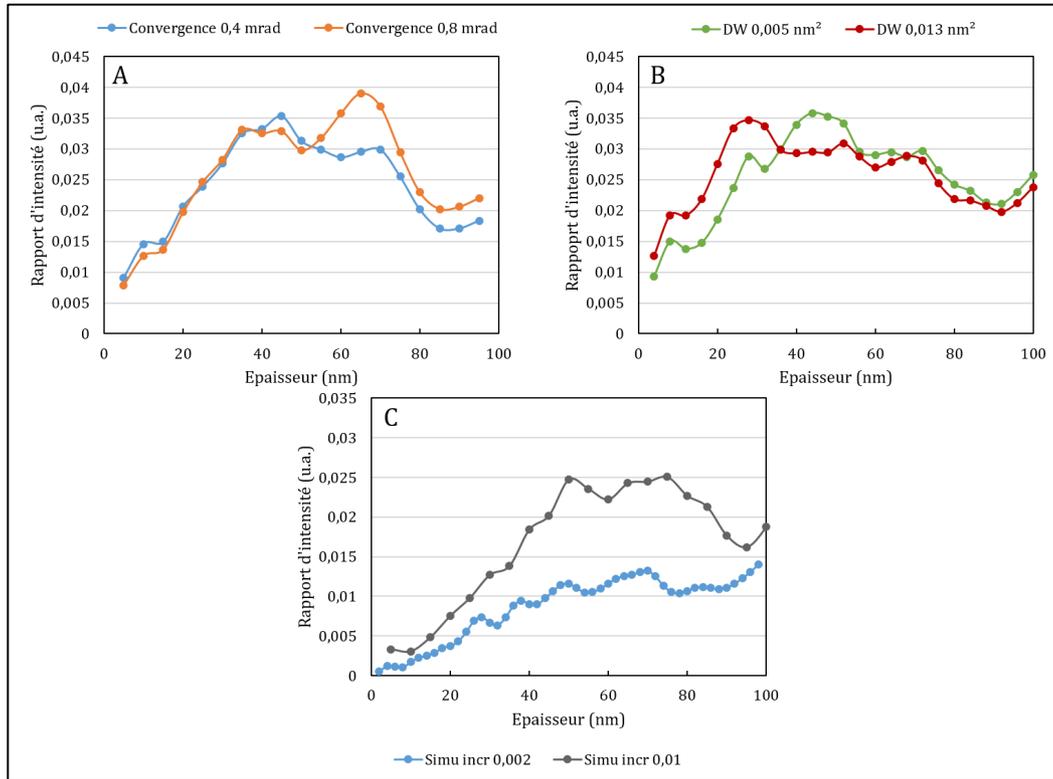
La simulation dynamique d'intensité diffractée couplée à la précession électronique est donc obligatoire. Pour aller plus loin dans la simulation et approcher au maximum des conditions d'acquisition expérimentales, les conditions suivantes seront considérées :

- L'axe de zone [100] orthorhombique sera systématiquement utilisé avec un faisceau convergent et 1° de précession. La [Figure 6.33](#) illustre le comportement des différents rapports d'intensité en fonction de l'épaisseur du cristal. Les rapports 011/031 et 020/031 sont les plus linéaires en fonction de l'épaisseur. Nous retiendrons tout particulièrement le rapport d'intensité 011/031 car il offre le plus de réflexions équivalentes (quatre fondamentales et quatre surstructures). On remarque que malgré la précession électronique, les effets dynamiques viennent encore perturber la linéarité des rapports d'intensité en fonction de l'épaisseur.

- L'approximation des potentiels cristallins de Weikenmeier & Kohl sera utilisée, elle est la plus pertinente pour les simulations de diffractions par ondes de Bloch dans des métaux, notamment car elle tient compte de l'absorption [13].
- Une convergence de 1 mrad sera utilisée, cette valeur est située entre les convergences du Tecnai G2 et celle de l'Osiris (environ 1,6 et 0,7 mrad respectivement en utilisant le diaphragme C2 de 10  $\mu\text{m}$  en mode *microprobe*). Nous considérerons que la convergence du faisceau ne modifie pas les rapports d'intensités simulés lorsque la précession du faisceau électronique est utilisée. La [Figure 6.34A](#) valide cette hypothèse.
- La valeur du facteur de Debye Waller est fixée par défaut à 0,005  $\text{nm}^2$  ce qui est proche des valeurs tabulées [12]. L'augmentation de ce facteur est responsable d'une légère diminution du rapport d'intensité tel qu'illustré par la [Figure 6.34B](#). N'ayant pas de valeur précise à donner pour ce paramètre, le laisserons fixe à sa valeur par défaut pour ne pas introduire de variable supplémentaire dans la simulation.
- L'incrément de précession définit le pas angulaire entre chaque calcul d'intensité. Les intensités sont ensuite intégrées sur  $360^\circ$ . Ce paramètre définit donc la précision du calcul et est fixé à 0,002 (simule une précession électronique séquencée en 500 pas autour de l'axe optique). Dans cette configuration, avec environ 50 réflexions dans le calcul, la simulation s'effectue en environ une journée. Une précision inférieure, telle que 0,01, peut modifier les intensités diffractées. Ce cas de figure est illustré sur la [Figure 6.34C](#).



**Figure 6.33 : Rapport d'intensité entre une réflexion de surstructure et une réflexion fondamentale (011/031) en fonction de l'épaisseur de phase  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  traversée. Un angle de précession de  $1^\circ$  et une convergence de 1 mrad ont été utilisés. Le domaine de validité des valeurs cinématiques est encadré en rouge pour faciliter la comparaison.**



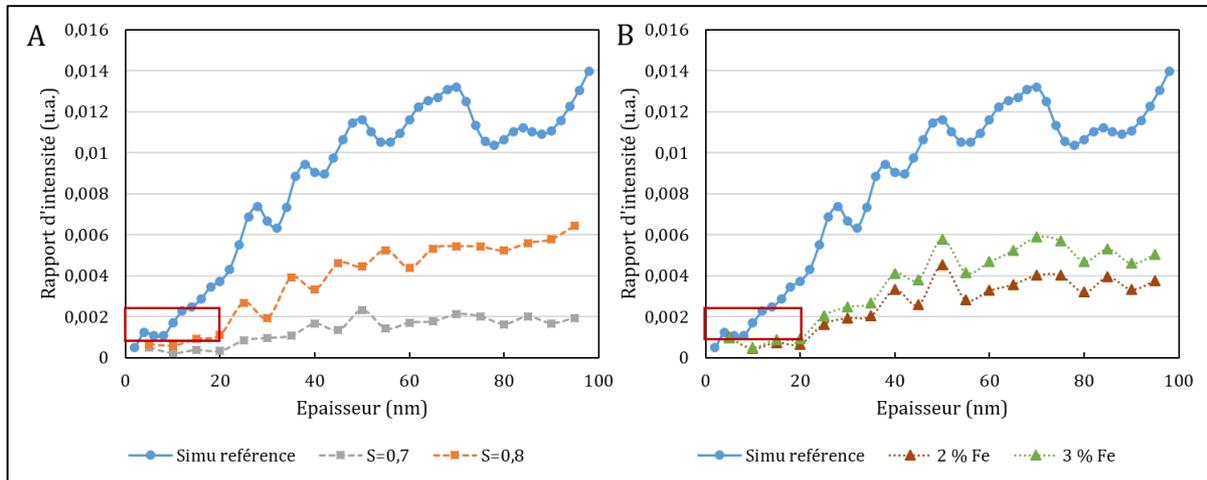
**Figure 6.34 : Rapport d'intensité entre une réflexion de surstructure et une réflexion fondamentale (011/031) en fonction de l'épaisseur de phase Ni<sub>2</sub>Cr traversée ; A : effet de l'angle de convergence ; B : effet du facteur de Debye Waller ; C : effet de l'incrément de précession.**

A noter que le paramètre de simulation qui définit l'incrément de précession (et donc la précision du calcul) est susceptible de modifier les résultats. Nous avons été confrontés à des problèmes de reproductibilité des calculs, certainement dus au facteur de Debye Waller ou à l'ajustement automatique du facteur de structure par JEMS. De manière générale, les « bonnes » simulations sont validées à faible épaisseur par les rapports d'intensité cinématiques, telles que dans la Figure 6.33. A l'inverse, les simulations qui ne correspondent pas, telles que dans la Figure 6.34, ne peuvent être comparées aux résultats expérimentaux.

#### 6.5.1.2.3. Influence du paramètre d'ordre et de la teneur en fer

L'influence du paramètre d'ordre  $S$  et de la teneur en fer de la phase Ni<sub>2</sub>Cr est illustrée sur la Figure 6.35A et B respectivement. Dans les simulations considérant une faible teneur en fer, les atomes de nickel et de chrome sont toujours placés sur leur site

préférentiel dans la maille  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ . Le fer est substitué indifféremment au nickel et au chrome.



**Figure 6.35 : A : Effet du paramètre d'ordre  $S$  sur le rapport d'intensité entre une réflexion de surstructure et une réflexion fondamentale (011/013). La simulation de référence est effectuée dans la phase  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  complètement ordonnée et sans fer (données identiques à la Figure 6.33). Le domaine de validité des valeurs cinématiques est encadré en rouge pour faciliter la comparaison. B : Effet de la teneur en fer (% at.).**

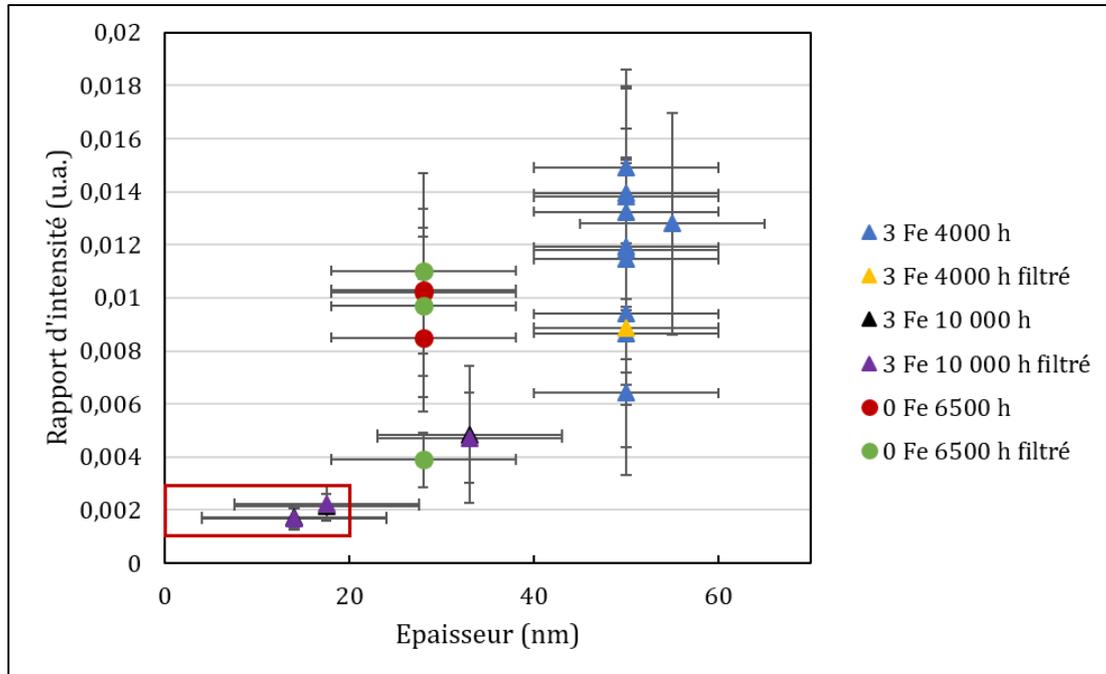
Les tendances et remarques concernant ces graphes sont les suivantes :

- La variation du paramètre d'ordre  $S$  de la maille ordonnée entraîne une baisse du rapport d'intensité simulé.
- La variation de la teneur en fer de la maille ordonnée entraîne une baisse du rapport d'intensité simulé.
- La baisse du rapport d'intensité par le paramètre d'ordre  $S$  semble plus importante que ne le prévoit la théorie cinématique. Pour rappel, le paramètre d'ordre  $S$  conduit à une diminution du rapport d'intensité d'un facteur d'échelle égal à  $S^2$ . Sur la Figure 6.35A, l'intensité simulée baisse d'environ 50 % pour la simulation dynamique à  $S = 0,8$  alors que la théorie cinématique prévoit une baisse de 36 %.
- L'effet de la teneur en fer sur le rapport d'intensité ne peut être exploité de manière quantitative : le rapport d'intensité pour la composition de 2 % de fer et pour la composition de 3 % de fer sont en effet très proches (Figure 6.35B).

### 6.5.1.3. Accord simulation-expérience

Les rapports d'intensité des microdiffractions expérimentales sont présentés en fonction de l'épaisseur sur la Figure 6.36. L'erreur sur l'épaisseur mesurée est estimée à 10

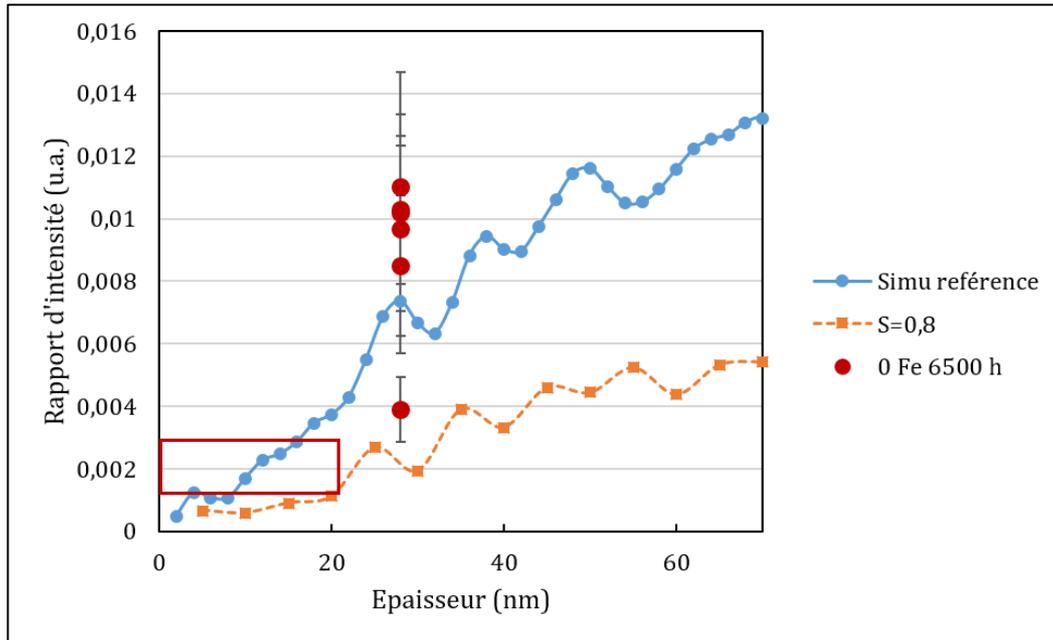
nm. L'erreur sur le rapport d'intensité est calculée par rapport à l'écart type entre les réflexions équivalentes. A noter que les microdiffractions sur l'échantillon à 3 % de fer vieilli 4000 heures à 500 °C ont été effectués sur le Tecnai G2 et le reste des microdiffractions sur le Tecnai Osiris.



**Figure 6.36 : Rapports d'intensité expérimentaux entre une réflexion de surstructure et une réflexion fondamentale (011/013). Le domaine de validité de l'approximation cinématique est encadré en rouge pour comparaison.**

Premièrement, la dispersion des résultats est importante, les rapports d'intensité pouvant varier de 50 % autour de leur valeur moyenne. On remarque également que, pour les faibles épaisseurs, le filtrage en énergie ne modifie pas les rapports d'intensité compte tenu de la précision de la mesure. Par exemple, les rapports d'intensité filtrés et non filtrés en énergie sont pratiquement confondus dans le cas des microdiffractions effectuées sur l'alliage à 3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C.

La comparaison entre les résultats de simulation et les microdiffractions effectuées sur l'alliage à 0 % de fer est présentée dans la [Figure 6.37](#). Les données de simulation sont identiques à la [Figure 6.35](#). A noter que des données de diffraction filtrées et non filtrées en énergie sont présentes dans la [Figure 6.37](#).

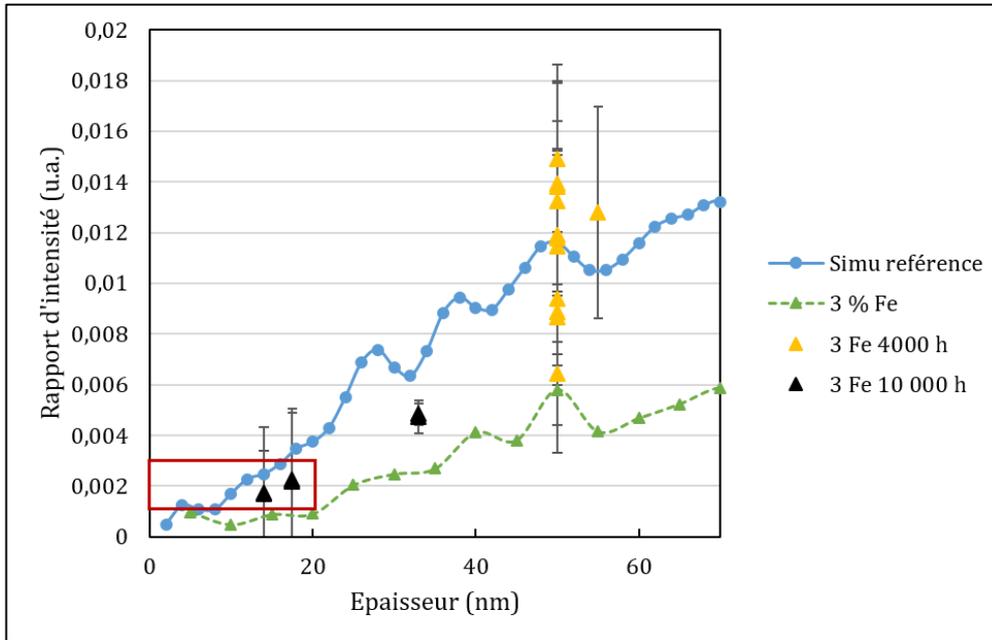


**Figure 6.37 : Comparaison des données de simulation avec les microdiffractions expérimentales sur l'alliage à 0 % de fer vieilli 6500 heures à 500 °C.**

La dispersion expérimentale des résultats est importante et particulièrement due aux effets d'orientation lors de l'acquisition. S'il n'est pas possible d'effectuer une quantification précise du taux de mise en ordre dans ce cas, les remarques suivantes peuvent être faites suite à l'observation de la [Figure 6.37](#) :

- Les rapports d'intensité simulés et expérimentaux sont du même ordre de grandeur.
- Les rapports d'intensité expérimentaux semblent plus proches de la simulation référence ( $S=1$ ) que d'un état d'ordre incomplet ( $S=0,8$ ).

Les résultats des microdiffractions effectués sur les alliages à 3 % de fer vieillis à 500 °C sont comparés à la simulation dans la [Figure 6.38](#). Les données de simulation sont identiques à la [Figure 6.35](#).



**Figure 6.38 : Comparaison des données de simulation avec les microdiffractions expérimentales sur l'alliage à 3 % de fer vieilli à 500 °C. La simulation de référence ne comprend pas de fer.**

Là encore, une quantification précise du taux de mise en ordre ne peut être effectuée. Cependant, les remarques suivantes peuvent être faites suite à l'observation de la [Figure 6.38](#) :

- L'échantillon vieilli 4000 heures à 500 °C et celui vieilli 10 000 heures à 500 °C sur l'alliage à 3 % de fer semblent avoir des rapports d'intensité relativement similaires, si on extrapole le comportement de l'échantillon vieilli 10 000 heures à plus forte épaisseur. Pour ces deux échantillons très vieillis, les domaines ordonnés qui les composent semblent donc être similaires en termes de composition et d'état d'ordre.
- Les rapports d'intensité de l'alliage à 3 % de fer semblent légèrement moins élevés que la courbe référence. La courbe simulée à 3% de fer constitue une enveloppe basse, ce qui conforte les quantifications effectuées par cartographie STEM EELS donnant une teneur en fer moyenne de 2,4 % at dans les domaines ordonnés.

Les rapports d'intensité des alliages à 3% de fer semblent moins élevés que les rapports d'intensité des alliages à 0 % de fer si on les compare à la simulation de référence. L'augmentation de la teneur en fer semble donc faire baisser les rapports d'intensité entre une réflexion de surstructure et sa fondamentale.

En définitive, les données de microdiffraction permettent d'appréhender la présence d'un état d'ordre incomplet dû à la présence de fer dans les domaines ordonnés sur les

échantillons à 3 % de fer. A l'inverse, les données expérimentales issues de l'échantillon à 0 % de fer semblent montrer que les domaines sont complètement ordonnés.

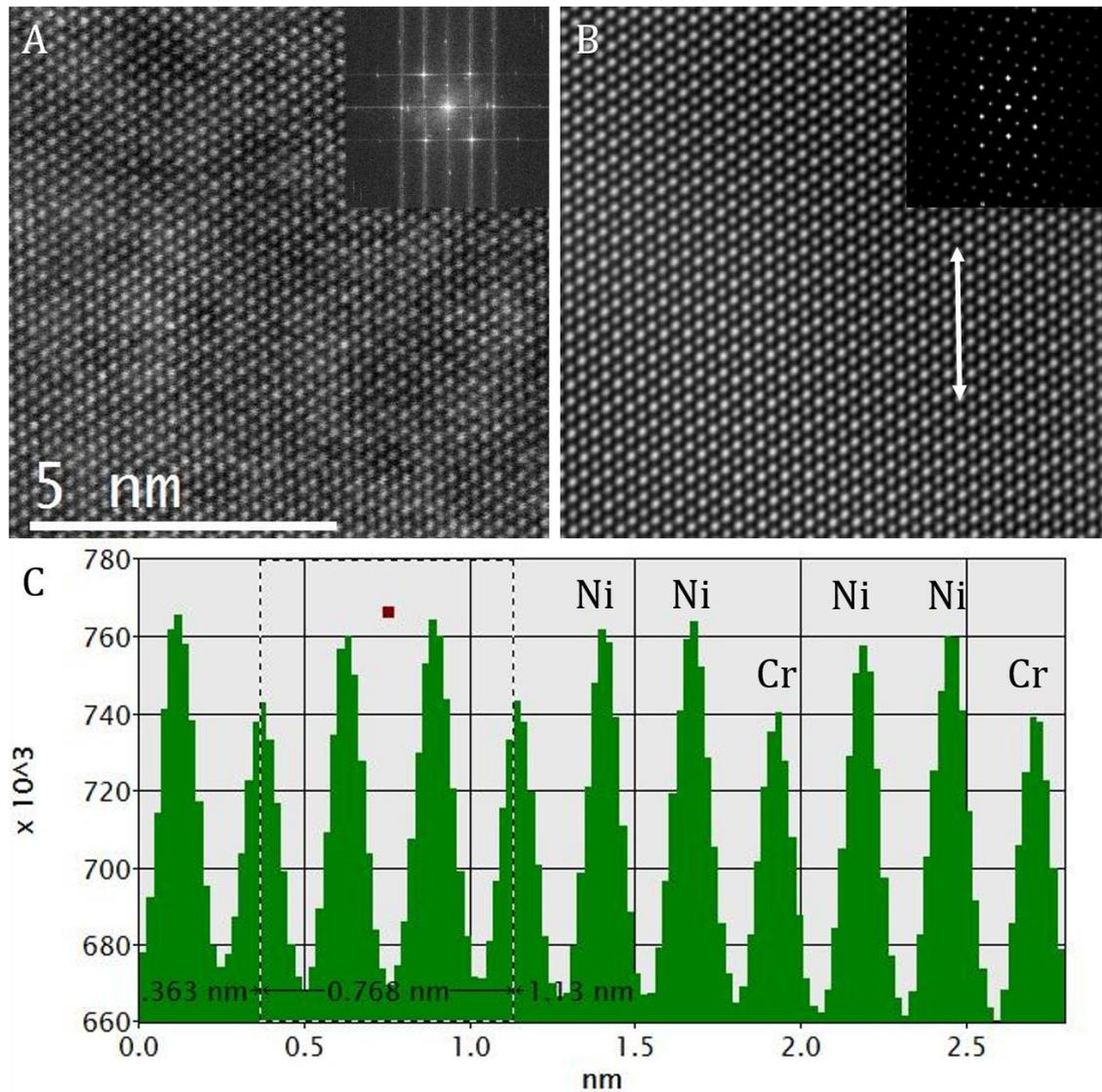
- Des microdiffractions sur un domaine ordonné ont été menées en utilisant la précession électronique. Les intensités diffractées sont du même ordre de grandeur que les simulations ;
- Les simulations dynamiques recréent le circuit de précession électronique du faisceau et s'approchent au maximum des conditions d'acquisition expérimentales. Cependant, la précision de simulation arrive à sa limite et souffre de problèmes de reproductibilité. De même, les rapports d'intensité considérés sont très faibles ce qui induit des dispersions expérimentales.
- Malgré ces limites, la comparaison entre les intensités expérimentales et simulées montrent que la teneur en fer abaisse les rapports d'intensité diffractés ce qui est associé à un état d'ordre incomplet du domaine ordonné en présence de fer. A l'inverse, les échantillons sans fer sont composés de domaines qui semblent complètement ordonnés.

### **6.5.2. Position du fer dans le domaine ordonné, observation en haute résolution**

Ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec Laurent Legras à EDF Lab. Afin de comprendre l'agencement du fer dans la maille orthorhombique, des observations à l'échelle atomique ont été effectuées. Ces manipulations de type HR-STEM et HR-STEM EELS visent à discriminer le chrome, le nickel et le fer dans un domaine ordonné à l'échelle atomique.

Les observations ont été effectuées sur un microscope FEI Titan à 300 kV avec une sonde corrigée sur un échantillon à 3 % de fer vieilli 10 000 heures à 500 °C, orienté selon l'axe [110] cubique.

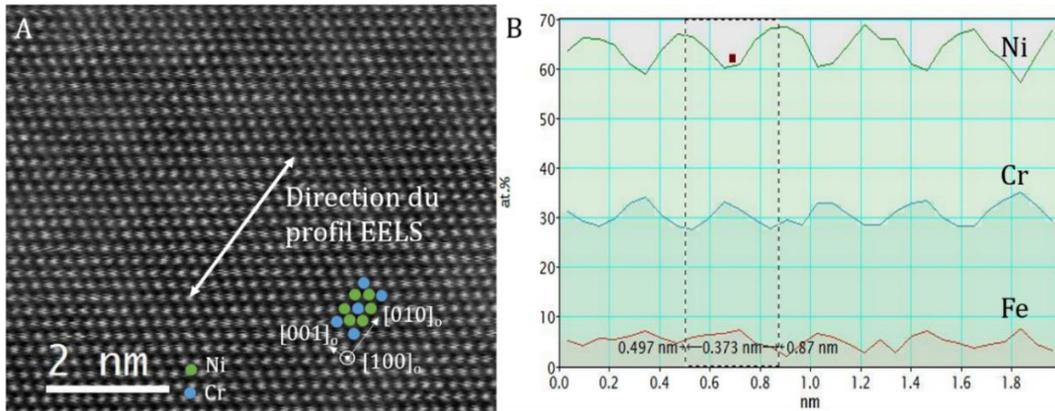
L'alternance entre deux plans de nickel et un plan de chrome dans la direction orthorhombique [010] est légèrement visible sur les images. Grâce à un traitement par transformée de Fourier, il est cependant possible de bien discriminer les deux espèces chimiques en appliquant un masque sur la FFT pour ne garder que les taches de diffraction. L'ensemble du processus de traitement est illustré sur la [Figure 6.39](#).



**Figure 6.39 : Traitement des images HR-STEM acquises sur un domaine ordonné selon l'axe de zone [100] orthorhombique. A : Image originale et transformée de Fourier associée ; B : image filtrée et transformée de Fourier associée ; C : profil d'intensité effectué sur l'image filtrée (indiqué par la flèche).**

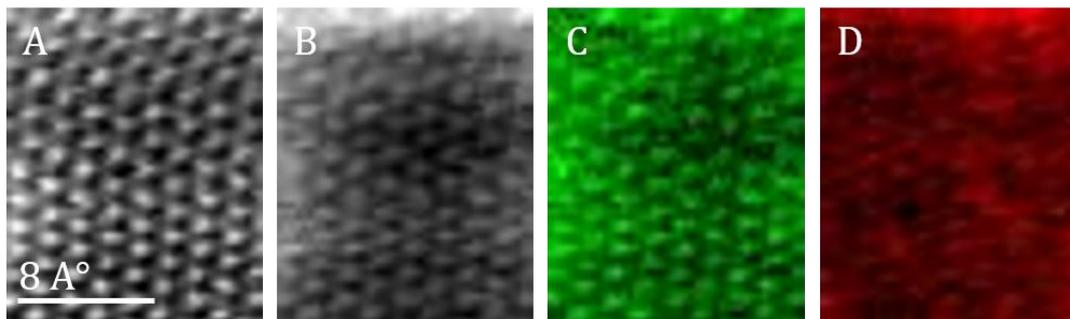
Ce traitement d'image permet de valider la cristallographie de la phase  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ . On observe bien l'alternance de deux plans de nickel et de chrome séparés par 0,755 nm, l'intensité des plans de chrome étant légèrement inférieure à celle des plans de nickel. Les atomes sont séparés de 0,36 nm dans la direction perpendiculaire au profil (direction [001] orthorhombique).

On peut dès lors représenter la maille ordonnée dans l'image HR-STEM tel qu'illustré sur la [Figure 6.40A](#). La direction  $[010]_o$  orthorhombique a servi au tracé d'un profil chimique en EELS présenté sur la [Figure 6.40B](#).



**Figure 6.40 : Analyses STEM en haute résolution d'un domaine ordonné dans l'orientation cubique  $[110]$  ( $[100]$  orthorhombique) ; A : image HR-STEM ; B : profil chimique moyenné quantitativement déterminé en EELS dans direction orthorhombique  $[010]_o$ . L'angle de collection est de 85 mrad.**

Les vagues de concentration chimique en nickel et en chrome dans la direction  $[010]_o$  ont une période de 0,38 nm (une demi maille), conformément aux travaux de Lasserre [4]. Cette période se devine également en image. La présence de fer est détectée en faible quantité mais reste difficile à quantifier avec précision. On remarque que le profil de concentration du fer semble être en phase avec celui du chrome. Ceci veut dire que le fer se substitue plus facilement au chrome qu'au nickel dans la maille orthorhombique. Ce résultat constitue une preuve expérimentale inédite de la position du fer dans maille  $Ni_2Cr$ .



**Figure 6.41 : Cartographie HR-STEM EELS dans l'orientation  $[010]_o$  : A : image en champ sombre annulaire ; B : image spectrale ; C : cartographie du nickel (signal) ; D : cartographie du chrome (signal). L'angle de collection est de 95 mrad.**

Les cartographies à l'échelle atomique permettent d'imager le contraste créé par les atomes de nickel, tel qu'illustré sur la [Figure 6.41](#).

Le contraste chimique est bien visible sur l'image spectrale et se traduit par la résolution du nickel à l'échelle atomique. En revanche, les positions atomiques du chrome ne sont pas détectées. Ce point mérite d'être discuté.

Le chapitre suivant apporte des éléments de discussion concernant les résultats de ces travaux, aussi bien sur la cinétique de mise en ordre que sa caractérisation microstructurale. La méthode générale de caractérisation de la mise en ordre, ainsi que l'effet du fer dans la microstructure ordonnée seront discutés.

## 6.6. Références

- [1] E. Frely, « Étude des interactions entre effets d'irradiation et effets d'ordre chimique dans les alliages ternaires Ni-Cr-Fe », Thèse de doctorat, Université Paris Sud 11, 1997.
- [2] A. Marucco, « XRD Studies on Atomic Ordering of Ni-Cr Based Alloys », *Mater. Sci. Forum*, vol. 79, p. 575-580, 1991.
- [3] G. A. Young, J. D. Tucker, et D. R. Eno, « The Kinetics of Long Range Ordering in Ni-Cr and Ni-Cr-Fe Alloys », présenté dans Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water-Reactors, Asheville, 2013.
- [4] A. Lasserre, F. Reynaud, et P. Coulomb, « Observation des parois d'antiphase et résolution de la structure ordonnée périodique (3.8Å) dans l'alliage Ni<sub>2</sub>Cr », *Philos. Mag.*, vol. 29, n° 3, p. 665-678, 1973.
- [5] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, et A. Cardona, « Fiji: an open-source platform for biological-image analysis », *Nat. Methods*, vol. 9, n° 7, p. 676-682, juill. 2012.
- [6] J. Krejci et L. Karmazin, « Phase Transformation and Recrystallisation in Ni-33at.%Cr Alloy », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A188, n° 1, p. 185-191, 1994.
- [7] A. S. Eggeman, R. Krakow, et P. A. Midgley, « Scanning precession electron tomography for three-dimensional nanoscale orientation imaging and crystallographic analysis », *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7267, juin 2015.
- [8] J. S. Barnard, D. N. Johnstone, et P. A. Midgley, « High-resolution scanning precession electron diffraction: Alignment and spatial resolution », *Ultramicroscopy*, vol. 174, p. 79-88, mars 2017.
- [9] J. W. Cahn, « Stability, microstructural evolution, grain growth, and coarsening in a two-dimensional two-phase microstructure », *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, n° 10, p. 2189-2199, 1991.
- [10] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, et M. J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworth, 1965.

- [11] L. Palatinus, V. Petříček, et C. A. Corrêa, « Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction: theory and implementation », *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.*, vol. 71, n° 2, p. 235-244, mars 2015.
- [12] L.-M. Peng, G. Ren, S. L. Dudarev, et M. J. Whelan, « Debye-Waller Factors and Absorptive Scattering Factors of Elemental Crystals », *Acta Crystallogr. A*, vol. 52, n° 3, p. 456-470, mai 1996.
- [13] A. Weickenmeier et H. Kohl, « Computation of absorptive form factors for high-energy electron diffraction », *Acta Crystallogr. A*, vol. 47, n° 5, p. 590-597, sept. 1991.



## Chapitre 7 : Discussion générale

### Table des matières

---

<b>7.1. Sensibilité des techniques de détection de la mise en ordre</b> .....	<b>179</b>
<b>7.2. Etude de la cinétique de mise en ordre</b> .....	<b>185</b>
<b>7.3. Extrapolation de la cinétique de mise en ordre au cas industriel</b> .....	<b>188</b>
7.3.1. Construction du modèle.....	188
7.3.2. Détermination d'un facteur de marge entre le modèle et le cas industriel.....	193
<b>7.4. Effet de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques des composants</b> .....	<b>194</b>
<b>7.5. Caractérisation microstructurale de la mise en ordre</b> .....	<b>195</b>
<b>7.6. Rôle du fer dans la microstructure ordonnée</b> .....	<b>197</b>
<b>7.7. Références</b> .....	<b>200</b>

---

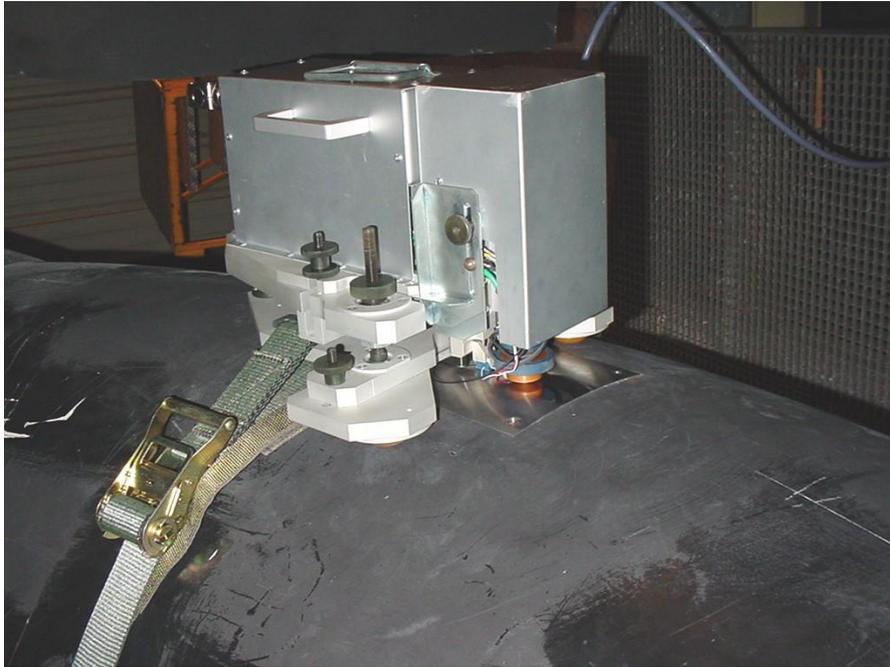
## 7. Discussion générale

### 7.1. Sensibilité des techniques de détection de la mise en ordre

Dans ce travail, la détermination de la cinétique de mise en ordre a été réalisée avec deux techniques distinctes. La technique du PTE apparaît comme la plus sensible à l'apparition de la mise en ordre, bien que les résultats de dureté donnent des temps d'incubation plus précis. La matrice d'essai des mesures de dureté est plus conséquente que celle du PTE, les erreurs sur les temps d'incubation de la mise en ordre sont donc inférieures. Bien que la mesure du PTE semble sensible à l'apparition de l'ordre à courte distance, ces résultats doivent être confirmés par des mesures sur les alliages trempés, qui présentent une microstructure plus homogène. Un éventuel effet de la relaxation des contraintes sur la valeur du PTE pourrait alors être définitivement écarté.

Le PTE semble également sensible aux phases de croissance coalescence des domaines ordonnés dans le matériau dans la mesure où un changement vers une pente plus faible dans l'évolution du PTE est détecté lors du vieillissement. Ce changement intervient par exemple après 250 heures sur l'alliage à 0 % de fer vieilli à 500 °C. Ce point nécessite une confirmation par des observations MET et la modélisation de la cinétique de mise en ordre par des modèles plus poussés tels que le modèle de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA), utilisé dans les travaux de Young [1].

La mise en ordre influence les propriétés mécaniques et électriques des alliages, cependant, la tenue des caractéristiques mécaniques est la plus importante dans le cadre de composants vieillis en centrale. Dans ce cadre, le PTE reste pertinent dans la mesure où des appareils de mesure sont déjà employés sur site ([Figure 7.1](#)).



**Figure 7.1 : Mesure du PTE sur un coude moulé.**

Ces appareils de mesure servent à suivre une éventuelle décomposition spinodale sur les coudes moulés qui sont de gros composants. Si on voulait suivre la mise en ordre sur site avec ce type d'appareil, la géométrie du capteur PTE devrait être repensée en fonction du composant à analyser. De plus, la valeur initiale du PTE du composant doit être connue tout comme sa composition chimique précise. La précision de l'appareil de mesure portable est environ 3 fois inférieure à celle des mesures PTE de laboratoire effectuées dans cette étude (erreur de mesure pouvant atteindre  $120 \text{ nV}/^\circ\text{C}$  sur l'appareil portable) [2]. Ce résultat reste intéressant pour une détection de la mise en ordre à longue distance. En revanche, les variations causées par l'ordre à courte distance des alliages de cette étude sont trop faibles pour être détectées avec un seuil de détection de  $120 \text{ nV}/^\circ\text{C}$ .

Les résultats de dureté ont fait office de référence pour déterminer la cinétique de mise en ordre. Cependant, les temps d'incubation obtenus dépendent du critère de détection appliqué. Dans cette étude, nous avons choisi de considérer une variation significative de dureté supérieure à deux fois l'écart type sur la série de mesures. Si la distribution des résultats de dureté suit une loi normale centrée autour d'une valeur moyenne, alors une variation de dureté supérieure à deux écarts-type a 95 % de chance d'être significative. Le critère d'incubation choisi dans ce travail de thèse est donc statistique car il dépend de la dispersion des données.

Il est également possible d'appliquer un critère de détection fixe pour la dureté, ce qui est généralement employé dans la bibliographie [3]. Le **Tableau 7.1** compare les temps d'incubation de la mise en ordre de ce travail en fonction du critère de détection appliqué dans le cadre des alliages refroidis à l'air. Le critère de détection standard est une variation supérieure à deux écarts-type (critère  $2\sigma$ ), le critère fixe est une variation de dureté supérieure à 15 %, enfin un critère de détection de un écart type (plus sensible) est considéré (critère  $1\sigma$ ).

**Tableau 7.1 : Temps d'incubation de la mise en ordre sur les alliages refroidis à l'air d'après les résultats de dureté en fonction du critère de détection utilisé. De gauche à droite, les critères de détection sont de plus en plus précis.**

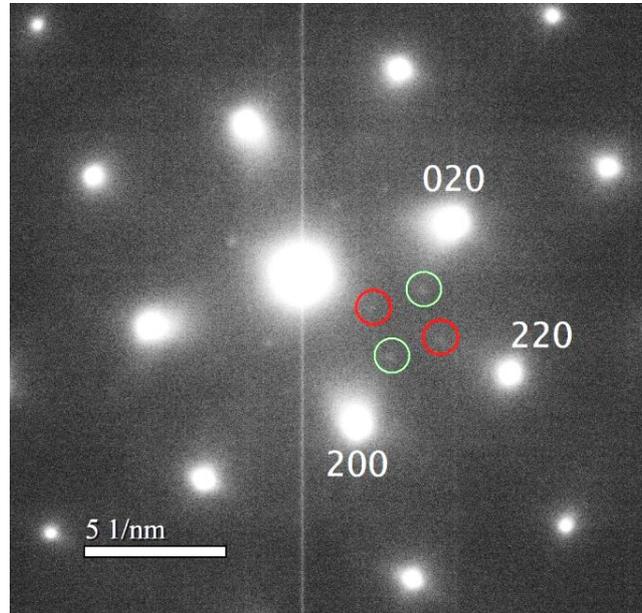
Alliage	Température (°C)	Temps d'incubation, critère $2\sigma$ (h)	Temps d'incubation, critère 15 % (h)	Temps d'incubation, critère $1\sigma$ (h)
<b>0% Fe</b>	500	20	37	20
	450	137	137	112
	420	866	866	381
	400	3010	5313	3010
<b>1 % Fe</b>	500	222	173	88
	450	374	87,5	38
	420	1256	633	633
	400	8235	3010	3010
<b>2 % Fe</b>	500	452	454	173
	450	281	225	175
	420	1256	1256	633
	400	8311	5274	3010
<b>3 % Fe</b>	500	959	959	959
	450	223	222,5	125
	420	866	866	866
	400	5274	5274	1267

De manière générale, les temps d'incubation les plus courts sont donnés par le critère  $1\sigma$ , cependant, ce critère est moins significatif sur le plan statistique : une variation de plus d'un écart type a 68 % de chance d'être significative, si on considère une loi normale de distribution des données. Cependant, ce critère approche de la précision du PTE car les temps d'incubation de la mise en ordre ne sont que légèrement supérieurs. Ce critère sert également de comparaison entre les résultats de dureté acquis sur les alliages refroidis à l'air et ceux acquis sur les alliages trempés. En effet, les vieillissements actuels sur les alliages trempés ne sont pas encore assez longs et ne produisent pas de variation de dureté suffisante pour appliquer le critère  $2\sigma$  à ces alliages.

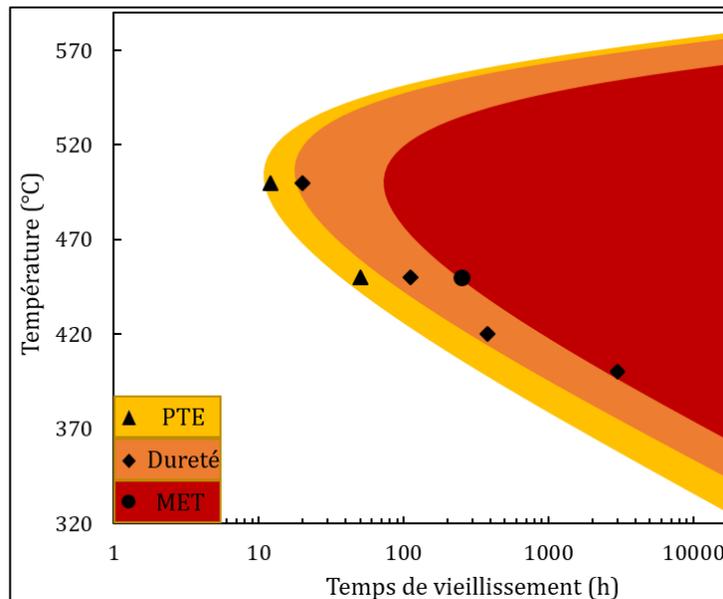
Le critère d'incubation fixe est pertinent d'un point de vue industriel car le seuil de détection peut être défini en fonction de la pièce à contrôler. Sa précision est du même ordre que notre critère d'incubation standard ( $2\sigma$ ). Dans ce travail, une augmentation de 15 % de la dureté sur nos alliages modèles se traduit par une augmentation d'environ 25 Vickers.

Dans le chapitre 5, nous n'avons pas abordé la détection de la mise en ordre par MET. Sa sensibilité de détection a été évaluée à 100 et 300 heures pour un vieillissement à 500 et 450 °C respectivement d'après la littérature sur un alliage stœchiométrique [4]. Dans notre étude, nous avons détecté la phase ordonnée par diffraction électronique après un vieillissement de 250 heures à 450 °C sur un alliage à 0 et un alliage à 3 % de fer (Figure 7.2). La variation de dureté correspondante est de 30 et 15 % respectivement. La Figure 7.2 illustre le cas où le meilleur seuil de détection de la phase ordonnée a été atteint (variation de dureté de 15 %). Les intensités des réflexions de surstructure sont très faibles dans ce cas.

Ceci rend le MET presque aussi sensible que la dureté pour détecter l'apparition de la phase ordonnée par diffraction électronique si on utilise une caméra CCD ; mais il est possible d'obtenir une meilleure sensibilité en utilisant des plans films, ce qui rend la technique intéressante pour la détection de l'ordre à courte distance. La Figure 7.3 résume la sensibilité de détection de la mise en ordre par la mesure de dureté (critère  $1\sigma$ ), du pouvoir thermoélectrique et de la diffraction électronique dans le cadre des vieillissements effectués dans ce travail sur l'alliage à 0 % de fer.

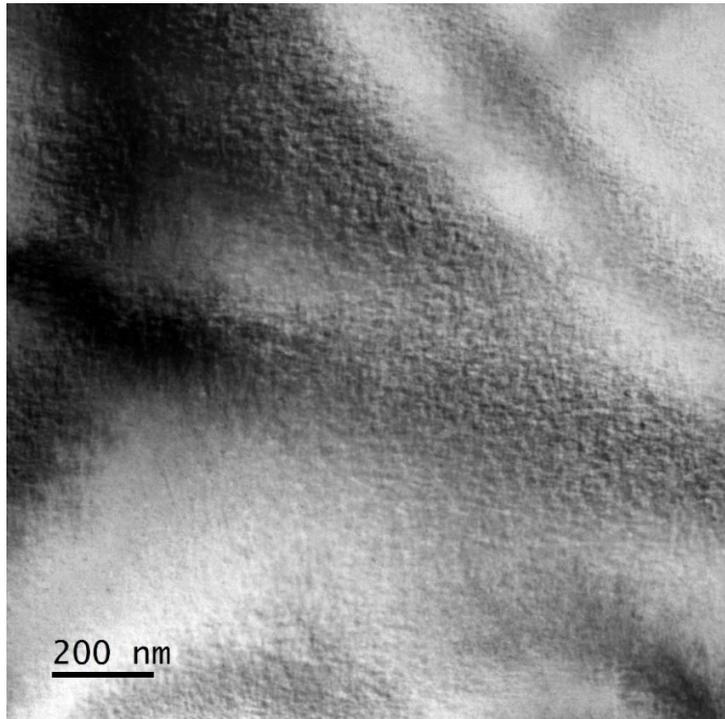


**Figure 7.2 : Diffraction électronique indexée selon l'axe de zone cubique [001] d'une lame mince de l'alliage à 3 % de fer vieilli 250 heures à 450 °C. Les taches de surstructure, très peu intenses, correspondent au variant de type 5 (en rouge) et de type 6 (en vert) (voir Tableau 3.3 pour plus de détails).**



**Figure 7.3 : Sensibilité des trois techniques de détection de la mise en ordre utilisées dans ce travail appliqué au vieillissement de l'alliage à 0 % de fer refroidi à l'air. Le critère le plus sensible ( $1\sigma$ ) a été utilisé pour les mesures de dureté.**

De manière surprenante, la phase ordonnée n'a pas été détectée par diffraction électronique sur l'alliage à 0 % de fer vieilli 200 heures à 450 °C. La variation de dureté correspondante est de 22 %. Si on considère qu'une variation de 15 % de la dureté due à la mise en ordre est détectable par diffraction électronique, nous aurions dû apercevoir des pics de surstructure sur cet échantillon. Cependant, il est issu de vieillissements successifs, les transitoires de températures à l'entrée et à la sortie du four ont peut-être ralenti la croissance des domaines ordonnés sans pour autant affecter la dureté. Nous avons cependant observé le contraste moucheté sur cet échantillon (Figure 7.4).



**Figure 7.4 : Contraste moucheté observé en champ clair sur une lame mince de l'alliage à 0 % de fer vieilli 200 heures à 450 °C. Aucune tache de surstructure n'est visible en diffraction.**

A travers ce dernier exemple dans lequel la phase ordonnée n'a pas été détectée malgré une variation de dureté, on remarque que la relation entre la microstructure ordonnée et la dureté à l'échelle macroscopique n'est pas complètement déterminée. La dureté a été corrélée au carré du paramètre d'ordre dans les travaux de Belyatskaya [5]. Cependant, l'auteur se base sur une autre étude (dans laquelle la cinétique de vieillissement a été caractérisée de manière quantitative) pour appliquer ses résultats à son alliage. Cette extrapolation, bien qu'intéressante, nous paraît incertaine.

Dans ce travail, la détection de la mise en ordre a été effectuée de manière directe en utilisant la diffraction des neutrons et la microscopie électronique en transmission. Elle a également été effectuée de manière indirecte à l'échelle macroscopique par la mesure de la dureté et du pouvoir thermoélectrique. Cette dernière technique se révèle très sensible à l'ordre à longue distance et est donc prometteuse pour les études à venir. La détection directe de la phase ordonnée par MET permet d'observer la microstructure ordonnée, mais elle est plus longue à mettre en œuvre (en particulier pour la préparation d'échantillons) que les techniques d'observation indirectes. Le problème de la représentativité d'une proportion surfacique de phase ordonnée dans un échantillon mince, par rapport au composant macroscopique se pose également. Les techniques de détection indirectes ont l'avantage d'être rapides à mettre en œuvre mais elles doivent être corrélées à une détection directe par MET pour être validées. Cette nécessité se pose davantage pour le vieillissement des alliages industriels. Par exemple, sur un alliage Inconel à 7 % de fer vieilli 70 000 heures à 360 °C, une augmentation de dureté significative a été mesurée sans observer de réflexions de surstructure au MET.

Une mesure du pouvoir thermoélectrique sur un tube de GV doit être envisagée afin de tester l'applicabilité de la méthode à des composants réels. Cette méthode de contrôle pourrait être utilisée à terme lors des arrêts de tranche. De plus, la détection de l'ordre à courte distance est bien plus délicate et semble difficilement envisageable par PTE avec l'appareil portatif utilisé en centrale. De plus, les traitements thermiques susceptibles de provoquer l'ordre à courte distance (de type détensionnement de soudure) modifient l'état de contrainte du matériau, ce qui modifie la valeur du PTE. Dans notre étude, l'état d'ordre à courte distance n'a pas provoqué d'augmentation de dureté significative, son impact sur les propriétés des composants semble donc faible.

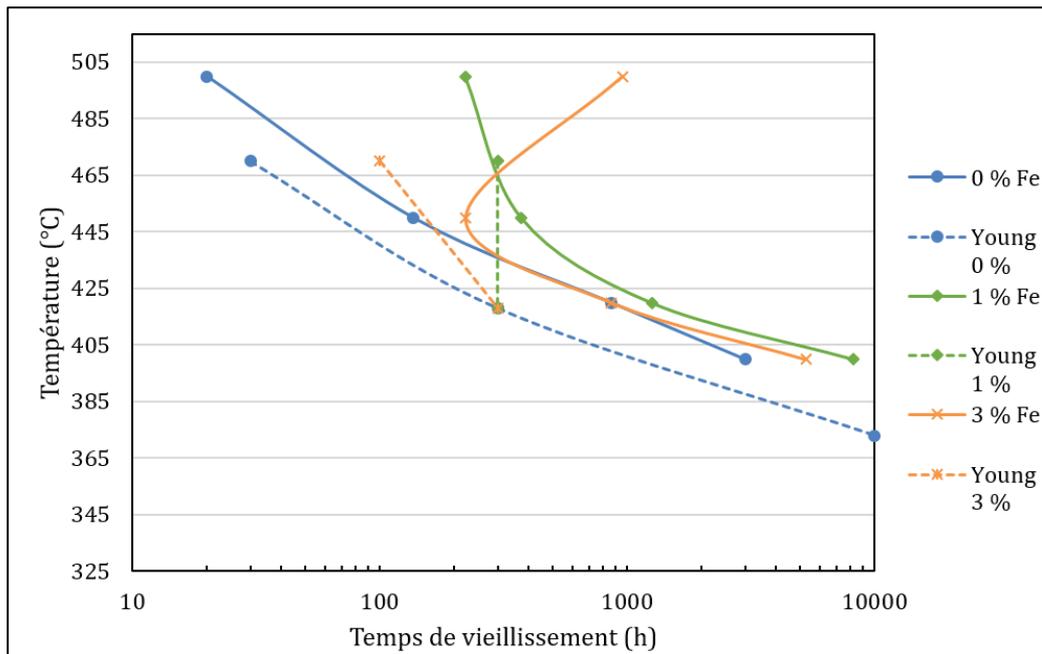
## 7.2. Etude de la cinétique de mise en ordre

Dans cette étude, nous avons volontairement choisi de travailler sur des alliages modèles avec des teneurs en fer comprises entre 0 et 3 % afin d'accélérer la cinétique de mise en ordre. La littérature sur la cinétique de mise en ordre est très dispersée : les temps d'apparition de la mise en ordre déterminés dans la bibliographie sont dépendants de l'étude considérée. Certaines données concernant le traitement thermique d'élaboration et la composition chimique détaillée ne sont pas toujours précisées dans les publications.

Le traitement thermique de refroidissement à l'air a été relativement peu utilisé dans la bibliographie, hormis dans certaines études de Marucco [6–8]. L'énergie d'activation apparente du phénomène de mise en ordre avec ce type de traitement thermique est voisine de 250 kJ/mol d'après nos résultats. De manière générale, nos temps d'incubation de la mise en ordre sont proches de ceux obtenus par Young sur les alliages

refroidis par four coupé [1]. Cette comparaison est illustrée par la [Figure 7.5](#). A teneur en fer équivalente, les temps d'incubation obtenus par Young sont légèrement inférieurs à ceux déterminés lors de cette étude. Cependant, les alliages utilisés dans l'étude de Young ont subi un refroidissement plus lent, ce qui a peut-être permis à l'ordre à courte distance de se développer un peu plus à l'état non vieilli que dans nos alliages refroidis à l'air. Nos résultats obtenus sur les alliages trempés à l'eau montrent que la cinétique de mise en ordre est plus lente que les alliages refroidis à l'air, ce qui confirme les résultats de Young [1]. Il ressort de cette étude que le temps d'incubation de la mise en ordre est d'autant plus rapide que le refroidissement des alliages est lent.

Les temps d'incubation de la mise en ordre de cette étude déterminés sur les alliages trempés sont en accord avec les résultats de la littérature. D'autres vieillissements à plus basse température sont nécessaires afin d'obtenir une image complète de la cinétique de mise en ordre sur ces alliages.

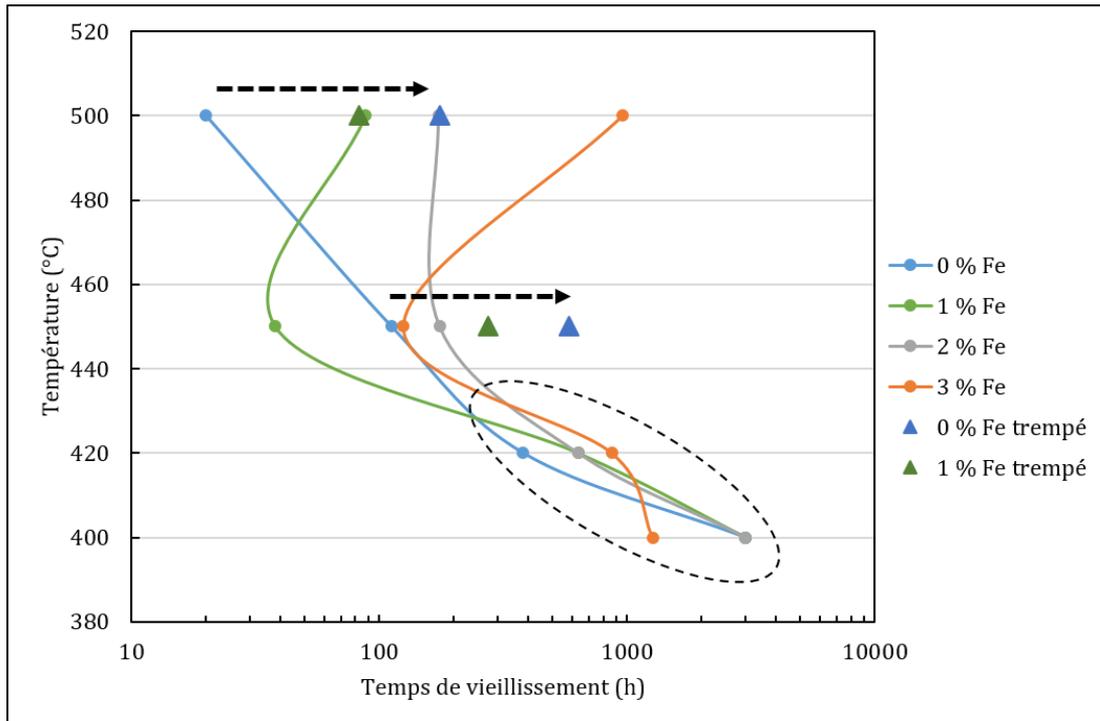


**Figure 7.5 : Temps d'incubation de la mise en ordre des alliages refroidis à l'air de ce travail, comparés à ceux de Young sur des alliages modèles refroidis au four [1].**

Ces deux études ont des matrices d'essais qui incluent des vieillissements thermiques à des températures inférieures à 450 °C (333, 373 et 418 °C dans les travaux de Young), ce qui est peu commun dans la littérature. Les vieillissements effectués dans cette étude et dans l'étude de Young ont permis de déterminer que la teneur en fer entre 0 et 3 % n'a pas d'influence sur la cinétique de mise en ordre à basse température.

L'ordre à courte distance pourrait jouer un rôle important dans le temps d'incubation de la mise en ordre. Son existence est souvent supposée ou détectée indirectement, généralement par une légère augmentation de résistivité. Cette étude a permis de détecter l'apparition de l'ordre à courte distance par une légère baisse du PTE avant une forte augmentation due à l'ordre à longue distance. Il est seulement possible de supposer que cette baisse de la valeur de PTE soit liée à l'ordre à courte distance, puisqu'aucune autre modification dans les alliages ne semble se produire et que l'ordre à courte distance n'a pas pu être détecté par diffraction électronique.

Ces travaux ont permis d'apporter les résultats suivants concernant la cinétique de mise en ordre. Le rôle de la teneur en fer a été identifié comme retardateur du phénomène à haute température. Cependant, il n'influence pas les résultats pour des vieillissements thermiques en dessous de 450 °C. A haute température, le traitement thermique de trempe à l'eau retarde la mise en ordre par rapport aux alliages refroidis à l'air. Ces résultats sont illustrés par la [Figure 7.6](#). Le faible effet de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre à basse température est entouré, tandis que les flèches illustrent l'effet retardateur du traitement thermique de trempe à l'eau sur le temps d'incubation de la mise en ordre pour des vieillissements à haute température.



**Figure 7.6 :** Temps d'incubation de la mise en ordre représentés sur un diagramme TTT. Ces résultats sont issus des mesures de dureté selon le critère  $1\sigma$ . Le cercle et les flèches illustrent les tendances sur la teneur en fer et le traitement thermique de trempe respectivement.

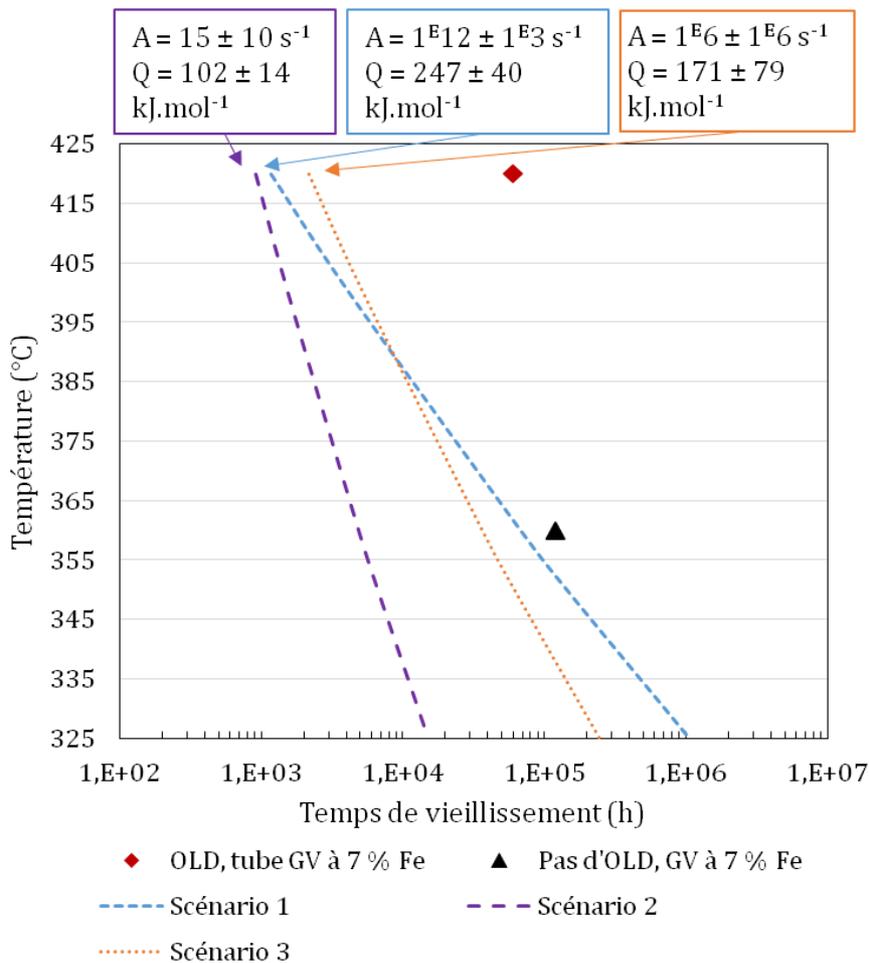
## 7.3. Extrapolation de la cinétique de mise en ordre au cas industriel

### 7.3.1. Construction du modèle

Les résultats présentés ont permis d'établir une cinétique précise de la mise en ordre pour des alliages modèles avec une teneur en fer comprise entre 0 et 3 % en poids. Une extrapolation au cas industriel peut être effectuée en effectuant certaines hypothèses :

- La teneur en fer n'influence pas l'énergie d'activation apparente de la mise en ordre sur la plage étendue à 0-10 % en poids.
- Le temps d'incubation de la mise en ordre est indépendant de la teneur en fer dès lors que la température de vieillissement est située sous le nez de précipitation du diagramme TTT. Cette observation, faite sur nos alliages modèles composés de 0 à 3 % de fer est extrapolée au domaine étendu à 0-10% en poids. Si on utilise la formule de Frely, la température critique de formation de la phase ordonnée (voir [équation 3.8](#)) devrait se situer autour de 400 °C pour un alliage à 10 % de fer. Le nez de précipitation de la phase ordonnée devrait donc se situer peu au-dessus de 300 °C, si on considère un écart de 90 °C entre  $T_c$  et le nez, similaire au cas d'un alliage stœchiométrique. Ces calculs théoriques contrastent avec les résultats de Delabrouille montrant que la cinétique de mise en ordre est plus rapide à 420 qu'à 360 °C sur un alliage 690. Le nez de précipitation sur cet alliage est donc situé à une température supérieure à 360 °C ce qui limite la portée de la formule de Frely [9, 10]. Une expérience de DSC serait nécessaire afin de déterminer précisément la température critique de formation de la phase ordonnée sur un alliage 690.
- Le traitement thermique de refroidissement à l'air est représentatif du traitement thermique appliqué dans l'industrie. Cette hypothèse est pertinente dans le cas des tubes de générateur de vapeur mais aussi pour les soudures en alliage 52 ou 152.
- Les éléments d'alliages jouent un rôle négligeable dans la cinétique de mise en ordre. Les données bibliographiques sur le sujet sont trop peu nombreuses pour dégager des tendances distinctes à celles de l'effet du traitement thermique. Seul Spyra a démontré l'effet retardateur de Al et Ti sur la cinétique de mise en ordre mais leur concentration est de plusieurs pourcents, ce qui est au moins dix fois supérieur aux concentrations autorisées de ces éléments d'alliage dans les tubes de GV [9].
- Le rôle de l'écrouissage sur la cinétique de MEO est négligé. Bien que cette hypothèse soit peu rigoureuse d'après certaines études [3], son effet est difficilement séparable de celui de la vitesse de refroidissement. Nous étudierons donc une extrapolation vers des composants non écrouis.

Pour effectuer l'extrapolation, on retient donc le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation apparente moyenne des quatre alliages refroidis à l'air de cette étude. Ces valeurs sont issues des résultats de dureté (voir [Figure 7.7](#), scénario 1). A titre de comparaison, l'extrapolation à partir des données bibliographiques sur l'alliage à 0% de fer trempé (scénario 2) et l'alliage à 0% de fer refroidi au four (scénario 3) sont illustrées. Ces valeurs sont indicatives car déterminées à partir de données bibliographiques dispersées, mais leur intérêt réside dans le fait qu'elles soient déterminées à partir de plusieurs travaux.



**Figure 7.7 : Diagramme TTT d'une extrapolation de type d'Arrhenius selon trois scénarios : 1) à partir des résultats de dureté de cette étude sur les alliages refroidis à l'air, 2) à partir de la bibliographie sur l'alliage à 0 % de fer trempé à l'eau, 3) à partir de la bibliographie sur l'alliage à 0 % de fer refroidi au four. L'erreur associée aux résultats est égale à l'écart type sur le coefficient. La comparaison avec des résultats de vieillissement thermique sur des tubes de générateur de vapeur est visible (points noirs et orange [9]).**

Les seules données de vieillissement disponibles sur l'alliage 690 sont les résultats de Delabrouille [9]. La mise en ordre a été confirmée par MET après 70 000 heures de vieillissement à 420 °C, voire 60 000 si l'alliage est écroui à 20 %. Aucune augmentation de dureté n'a été observée après 50 000 heures de vieillissement, le temps d'incubation de la mise en ordre est donc estimé à 60 000 heures à 420 °C. Pour un vieillissement à 360 °C, la dureté de l'alliage semble augmenter à partir de 70 000 heures sans confirmation par MET, même après 120 000 heures de vieillissement (pas de réflexions de surstructure). Ceci peut indiquer un état d'ordre à courte distance. Le temps d'incubation de la mise en ordre à 360 °C est donc supérieur à 120 000 heures pour ce tube de GV.

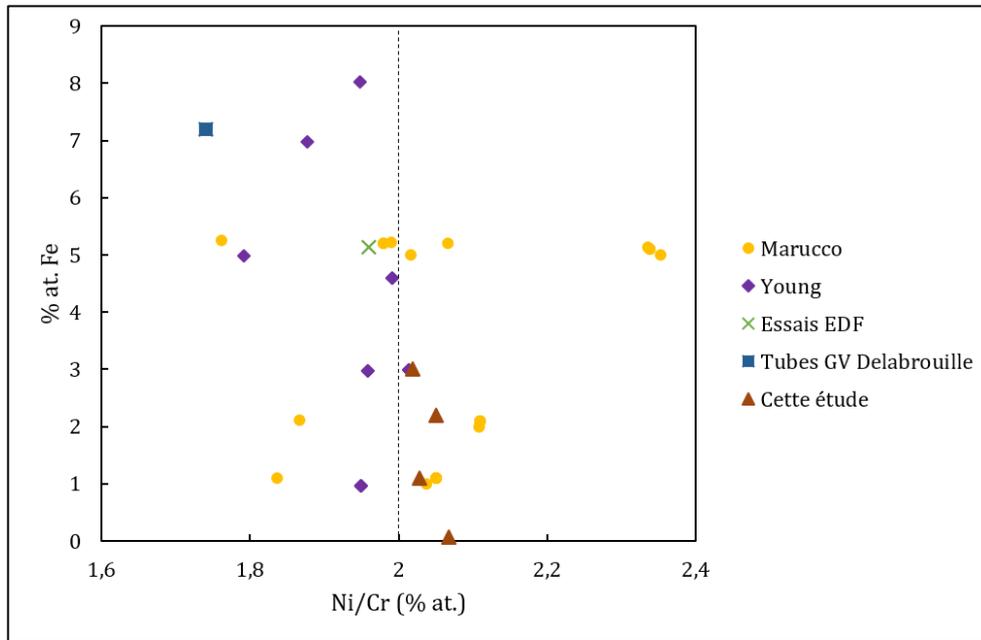
La [Figure 7.7](#) montre que les temps d'incubation donnés par la bibliographie sur l'alliage à 0 % de fer trempés sont les plus courts (scénario 2). Ce scénario correspond au cas le plus pénalisant avec une faible énergie d'activation apparente et un facteur pré-exponentiel très faible déterminé à partir de la bibliographie [1, 3–5, 11–19]. Il est important de noter que, pour un même alliage, le traitement thermique de trempe retarde le temps d'incubation de la mise en ordre par rapport à un alliage refroidi plus lentement, ce qui n'est pas observé en comparant le scénario 2 (temps d'incubation plus faible) au scénario 3 [1]. Le scénario n°2 est peu représentatif du cas industriel car il est invalidé par les observations de Delabrouille sur les tubes de GV à 7 % de fer à 360 et 420 °C.

Le scénario n°3 est déterminé à partir d'alliages refroidis au four et se base sur peu de données bibliographiques [1] et est donc associé à une forte erreur. On remarque le fort effet du traitement thermique entre les scénarios 3 et 2 sur les temps d'incubation de la mise en ordre. Avec le scénario 3, le refroidissement lent semble ralentir fortement la cinétique de mise en ordre. En effet, l'énergie d'activation apparente déterminée sur les données bibliographiques est plus élevée que celle déterminée à partir de la bibliographie sur les alliages trempés. Ceci confirme l'effet du traitement thermique sur l'énergie apparente d'activation de la mise en ordre [1]. Les temps d'incubation de la mise en ordre à haute température sont plus longs que ceux du scénario 2 malgré le refroidissement plus lent dans ce cas de figure. Le scénario 3 semble donc peu représentatif du cas industriel. Il est également invalidé par les observations de Delabrouille sur les tubes de GV à 7 % de fer à 360 et 420 °C.

Le scénario n°1, qui se base directement sur cette étude, conduit à un temps d'incubation de la mise en ordre d'environ un millions d'heures à 325 °C. Ce résultat est relativement similaire à l'extrapolation de Young et al. en utilisant une énergie d'activation apparente de 275 kJ/mol [1]. D'après leurs résultats, la teneur en fer ne modifie pas la cinétique de mise en ordre (pas de décalage du diagramme TTT). La même hypothèse a été effectuée dans le scénario n°1. En utilisant ce scénario, les temps d'incubation de la mise en ordre à 360 et 420 °C sont d'environ 69 000 et 1 200 heures respectivement. Notre modèle semble donc sous-estimer les temps d'incubation de la mise en ordre par rapport aux

observations effectuées sur l'alliage 690 à 420 °C [9].

Cette différence peut être due à l'écart à la stœchiométrie entre les alliages de ce travail de thèse (rapport Ni/Cr voisin de 2,04) et l'alliage 690 à 7 % de fer utilisé pour les vieillissements de Delabrouille (rapport Ni/Cr de 1,74), qui pourrait influencer le facteur pré-exponentiel du modèle d'Arrhenius. L'écart à la stœchiométrie compilé sur l'ensemble de la bibliographie pour les alliages Ni-Cr-Fe est illustré par la [Figure 7.8](#) [1, 7-9, 18, 20].



**Figure 7.8 : Composition des alliages Ni-Cr-Fe de la bibliographie autour de la stœchiométrie.**

Ainsi, nous proposons d'affiner le facteur préexponentiel de la mise en ordre par rapport à l'écart à la stœchiométrie. Si on se base sur l'équation utilisée par Delabrouille en remplaçant la teneur en fer par l'écart à la stœchiométrie  $\Delta O (= \left| \frac{Ni}{Cr} - 2 \right|$  en % at.), on peut écrire :

$$A = A_0 \exp(-b\Delta O) \quad \text{Équation 7.1}$$

où A est le facteur pré-exponentiel affiné,  $A_0$  est le facteur pré-exponentiel déterminé à partir de la cinétique de vieillissement sur des alliages modèles purement stœchiométriques et b le facteur d'ajustement.

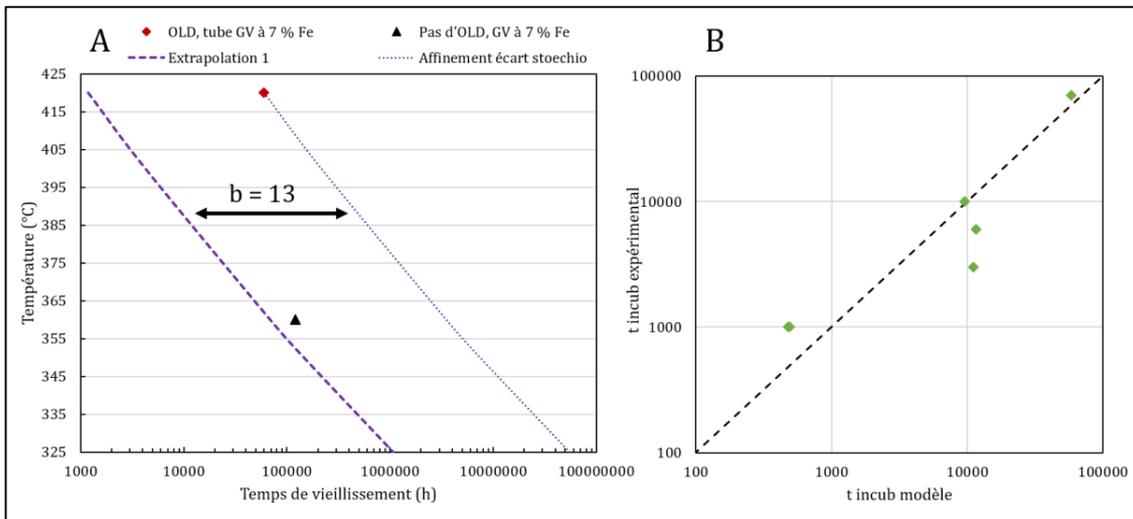
Ne disposant pas de cinétique précise sur des alliages Ni-Cr-Fe dont le rapport nickel sur chrome est purement stœchiométrique, la valeur de  $A_0$  sera rapportée à celle du scénario 1 ( $A_{0s1}$ ). Le facteur  $\Delta O$  sera également rapporté à la composition des alliages de ce

travail (rapport Ni/Cr = 2,04). L'équation précédente devient alors :

$$A = A_{0s1} \exp\left(-b \left|\frac{Ni}{Cr} - 2,04\right|\right) \quad \text{Équation 7.2}$$

Afin de valider la robustesse du modèle, celui-ci a été comparé aux temps d'incubations disponibles dans la bibliographie issus d'alliages Ni-Cr-Fe vieillis à moins de 450 °C et présentant un écart important au rapport stœchiométrique Ni/Cr (plus de 10 %) [1, 9, 18, 20]. Dans ce cas, le facteur d'ajustement  $b$  a été ajusté au point de 60 000 heures à 420 °C où la mise en ordre apparaît sur un tube de GV (qui présente donc un écart important à la stœchiométrie). Dans ce cas, la valeur du facteur  $b$  est voisine de 13 (Figure 7.9A).

Avec ce facteur  $b$  fixé, seules les valeurs du rapport nickel sur chrome changent en fonction des données bibliographiques. L'accord entre les prédictions du modèle et les temps d'apparition de la mise en ordre de la littérature est illustré sur la Figure 7.9B [1, 9, 18, 20]. Malgré les imperfections du modèle et des approximations sur les paramètres  $A_0$  et  $b$ , le modèle passe dans le nuage de points.



**Figure 7.9 : Ajustement du modèle aux données bibliographiques pour d'important écarts à la stœchiométrie : A : détermination du facteur d'ajustement  $b$  à partir des résultats de vieillissement de Delabrouille [9] ; B : prédiction du modèle par rapport à la bibliographie en utilisant la valeur de  $b$  de 13.**

A noter que ce modèle serait également plus performant si l'on disposait d'un facteur préexponentiel issu de vieillissements sur des alliages purement stœchiométriques. Il serait également intéressant d'ajouter les effets du traitement thermique, de l'écroutissage et des éléments d'alliages sur la valeur de  $A$  mais ne disposant pas d'éléments quantitatifs sur ce

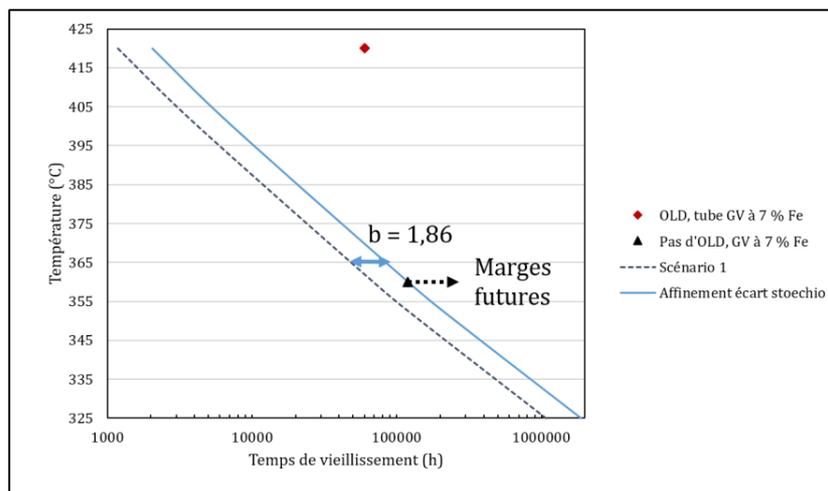
point, nous raisonnerons uniquement avec l'écart à la stœchiométrie.

#### 7.3.2. Détermination d'un facteur de marge entre le modèle et le cas industriel

Nous avons vu que le scénario n°1 sous-estimait le temps d'incubation de la mise en ordre par rapport aux essais de vieillissement dont nous disposons [9]. Il est cependant possible de déterminer un facteur de marge entre le scénario n°1 élaboré en fonction d'alliages modèles et les données de vieillissement sur des composants industriels en considérant le modèle d'affinement par l'écart à la stœchiométrie.

Afin de se placer dans un scénario très conservatif (pénalisant), la valeur de  $b$  sera cette fois ajustée au point de 120 000 heures à 360 °C, où la phase ordonnée n'a pas été détectée par MET sur un tube de GV à 7 % de fer.

Ce cas de figure est illustré par la [Figure 7.10](#) où le facteur d'ajustement  $b$  trouvé est proche de 1,85, ce qui donne un temps d'incubation voisin de deux millions d'heures à 325 °C. En divisant ce temps d'incubation par le temps d'incubation du scénario 1, on obtient le facteur de marge entre le scénario 1 et l'affinement par l'écart stœchiométrique. Le facteur de marge sur le temps d'incubation de la mise en ordre est ici égal à 1,74. Des temps de vieillissement plus longs à 360 °C sur des composants sont nécessaires afin de valider ce modèle et gagner des marges jusqu'à obtenir un temps d'incubation de la mise en ordre à cette température.



**Figure 7.10 : Estimation d'un facteur d'ajustement entre le scénario 1 (alliages modèles) et le cas industriel dans une situation défavorable. Le modèle est ajusté par rapport à l'écart à la stœchiométrie (rapport Ni/Cr) et conduit à un facteur d'ajustement de 1,86. De plus longs essais de vieillissement sur des tubes de GV à 360 °C sont nécessaires afin d'augmenter la valeur de la marge sur le temps d'incubation (pour l'instant égale à 1,74).**

Pour conclure, nous avons extrapolé la cinétique de mise en ordre au cas des alliages industriels contenant 10 % de fer. Ces résultats se basent sur des hypothèses fortes, notamment l'absence d'effets de l'érouissage et des éléments d'alliages sur la cinétique de mise en ordre et de la représentativité du traitement thermique de refroidissement à l'air vis-à-vis des composants industriels. Dans ce scénario, le temps d'incubation de la mise en ordre est d'environ un millions d'heures à 325 °C (plus de 140 ans) sur les composants en alliage Inconel 690. Ces données doivent être validées par d'autres vieillissements thermiques sur des alliages modèles et sur des composants industriels. En effet, notre extrapolation semble sous-estimer le temps d'incubation de la mise en ordre sur un alliage 690 comparé aux données de vieillissement disponibles. Une première estimation d'un facteur de marge sur le temps d'incubation de la mise en ordre par rapport à ces données conduit à une valeur de 1,74 en considérant l'écart à la stœchiométrie.

#### **7.4. Effet de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques des composants**

D'un point de vue industriel, il convient de définir un degré d'ordre limite au-delà duquel les propriétés mécaniques du composant sont impactées de manière significative.

Les essais de traction réalisés dans cette étude portent sur des alliages à l'état de réception et des alliages vieillis 2000 heures à 450 °C. Le taux de vieillissement est donc proche de celui des alliages de Young vieillis 2000 heures à 475 °C sur lesquels des essais de traction ont été réalisés [1].

On remarque que l'impact de la mise en ordre sur la ductilité du matériau diffère entre les résultats de Young et ceux de cette étude. En particulier, la ductilité ne semble pas être affectée de manière aussi importante dans notre étude [1]. Nos valeurs d'allongement à rupture ( $A$ ) sont incomplètes, cependant les coefficients de striction ( $Z$ ) entre les alliages vieillis et non vieillis ne diffèrent que de 20 %.

Ce type d'étude mécanique est à étayer à l'avenir. Elle est également très importante afin de quantifier l'impact de la mise en ordre sur l'état de contrainte du matériau. Au niveau microstructural, la quantification d'un état de contrainte entre un domaine ordonné et la matrice désordonnée à partir d'image HR-STEM est envisageable [21]. Un tel résultat permettrait d'aller plus loin dans la compréhension de la relation entre la mise en ordre et la sensibilité à la corrosion sous contrainte, sujet qui doit être approfondi.

## 7.5. Caractérisation microstructurale de la mise en ordre

A travers cette étude microstructurale de la mise en ordre dans le système Ni-Cr, il ressort que les propriétés macroscopiques de dureté et de PTE sont corrélées avec l'apparition de la phase ordonnée. La phase ordonnée correspond bien à la phase orthorhombique de composition voisine de  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  qui précipite en six variantes d'orientations qui ne sont pas observable dans un unique axe de zone. Ces variantes, de dimensions nanométriques, précipitent de manière relativement homogène dans les échantillons qui ont été observés.

Les domaines restent difficiles à imager avec les contrastes de diffraction. La première limite (ressentie notamment en champ sombre conventionnel) est l'influence des effets d'orientation du cristal (distorsion de la lame mince) qui viennent perturber l'homogénéité des contrastes. Les domaines ordonnés se retrouvent alors partiellement en contraste. Cette technique permet néanmoins d'appréhender la taille et la distribution des domaines ordonnés.

La cartographie de diffraction nous semble une technique prometteuse pour la quantification d'une proportion surfacique de phase ordonnée. L'utilisation de la précession électronique permet d'atténuer les effets d'orientation du cristal tandis que le post traitement par analyse multivariée permet de discriminer les variantes d'orientation de manière automatique. Etant donné la nouveauté du système sur notre microscope, il n'a pas été possible d'optimiser la résolution spatiale des cartographies de diffraction de manière suffisante. Cette principale limitation doit être surmontée pour les études à venir.

De manière plus générale, le système Ni-Cr offre trois spécificités qui le rendent difficile à observer :

- Les domaines ordonnés ne peuvent être imagés dans une seule orientation ;
- La faible différence de composition chimique entre la matrice et les domaines ordonnés rend difficile l'imagerie et l'analyse chimique de la microstructure ;
- La faible différence de numéro atomique entre le nickel et le chrome offre de faibles contrastes de diffraction pour les réflexions de surstructure.

Ce dernier point a été particulièrement problématique lors de la simulation des microdiffractions. Les très faibles variations d'intensité considérées semblent être limitantes pour une simulation quantitative et ont gêné la reproductibilité des calculs. Au niveau expérimental, une acquisition de type cartographie de diffractions en détection directe sur une caméra CCD serait appréciable afin de quantifier les intensités diffractées sur un grand nombre de domaines ordonnés. Nul doute qu'un traitement par analyse multivariée donnerait, là encore, des facilités de post-traitement.

La validité de cette méthode pour l'étude de la mise en ordre par diffraction électronique devrait être renforcée dans un système cristallin plus favorable. Par exemple,

les contrastes de diffraction sont meilleurs avec l'ajout de molybdène dans le système Ni-Cr et permet des études plus poussées, notamment en champ sombre conventionnel, par exemple sur les premiers stades de vieillissement [22, 23]. Les systèmes tels que Cu<sub>3</sub>Au offrent également de bons contrastes de diffraction sans l'inconvénient des variantes d'orientation. Enfin, une plus forte différence de numéro atomique ouvre également la possibilité à une réelle quantification du paramètre d'ordre par microdiffraction, si les domaines ordonnés sont suffisamment grands [24].

Enfin, la comparaison entre les résultats de proportion surfacique donnés par MET et les proportions volumiques données par diffraction des neutrons est délicate. Théoriquement, la proportion surfacique peut être approximée à la proportion volumique [25]. Cependant, dans le cas d'une observation d'un échantillon mince et dans l'hypothèse de domaines ordonnés sphériques, un facteur de correction est applicable. La proportion volumique  $f$  des domaines ordonnés peut être déterminée à partir de leur proportion surfacique  $A_a$  grâce à la formule suivante [26] :

$$f = A_a \left(1 + \frac{3t}{4R}\right)^{-1} \quad \text{Équation 7.3}$$

où  $t$  et  $R$  sont l'épaisseur de la lame mince et le rayon moyen des domaines ordonnés respectivement. Le rayon moyen des domaines ordonnés a été déterminé en champ sombre conventionnel à  $25 \pm 7$  nm. Le [Tableau 7.2](#) résume les proportions volumiques ainsi calculées par les trois méthodes de microscopie.

**Tableau 7.2 : Proportion volumique de phase ordonnée déterminée par les trois techniques d'analyse en microscopie électronique à transmission.**

Technique d'analyse	Epaisseur (nm)	Proportion surfacique de phase ordonnée (%)	Proportion volumique de phase ordonnée (%)
Champ sombre conventionnel	20 ± 10	39 ± 15	24
Cartographie de diffraction	20 ± 10	88 ± 17	55
Cartographie STEM EELS	25 ± 10	89 ± 9	56

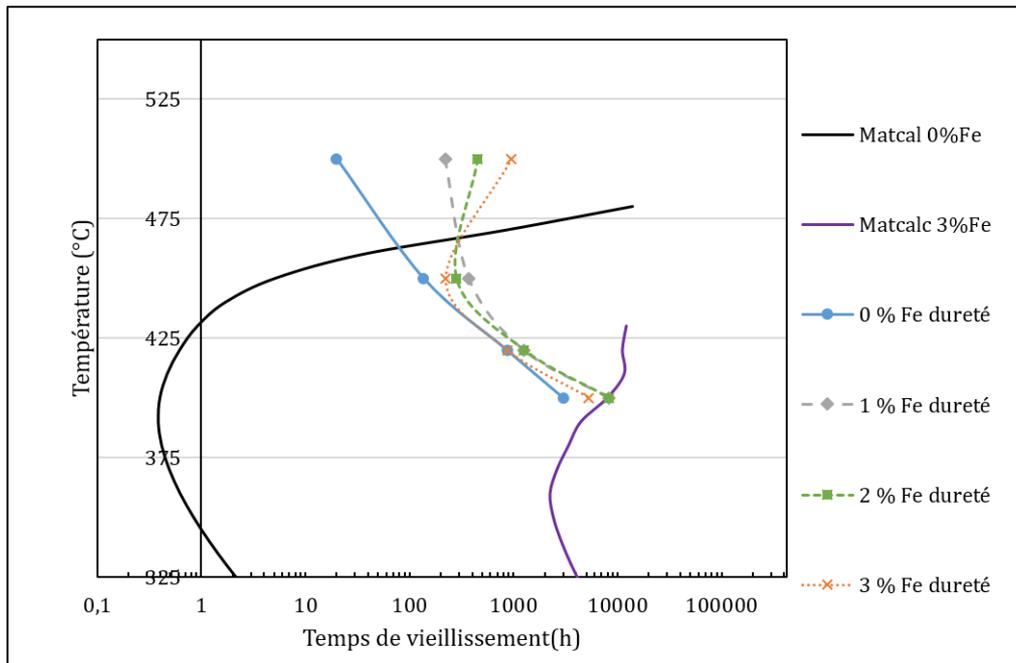
Les erreurs associées aux proportions volumiques sont très importantes, cependant, les proportions volumiques déterminées par cartographie de diffraction et cartographie STEM EELS sont légèrement inférieures à celle déterminée par diffraction des neutrons (68 %) sur un échantillon pourtant moins vieilli.

Cependant, le calcul utilisé pour déterminer la proportion volumique par MET fait l'hypothèse de domaines ordonnés sphériques, dont la compacité ne peut dépasser celle d'un empilement de sphères dures (74 %). Or, la microstructure ordonnée montre clairement des zones de coalescence. La véritable proportion volumique de phase ordonnée doit donc être supérieure, probablement équivalente à la proportion surfacique.

### 7.6. Rôle du fer dans la microstructure ordonnée

La stabilité de la phase ordonnée  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  a été fréquemment simulée par DFT. Les simulations les plus complètes sont celles de Wrobel dans le système ternaire Ni-Cr-Fe [27]. Dans ses travaux, l'ajout de fer en faible quantité déstabilise la structure ordonnée, qui est cependant la plus stable à la composition stœchiométrique. Les domaines ordonnés contenant du fer tels que nous les avons observés ne seraient donc pas dans un état d'équilibre stable. A notre connaissance, il n'existe pas d'étude de type Monte Carlo cinétique portant sur le comportement du fer dans un domaine ordonné, il n'est donc pas possible de conclure sur ce point. Ce type d'étude est pour l'instant limité au système Ni-Cr [14].

Les simulations de stabilité de phase et de cinétique de mise en ordre dans le système Ni-Cr-Fe peuvent servir de données d'entrée à des logiciels de simulation thermodynamiques de type *CALPHAD*. Grâce à ces logiciels, le diagramme Temps Température Transformation (et donc la cinétique de précipitation) de la phase ordonnée peuvent être modélisés. Dans ce travail de thèse, nous avons tenté de reproduire notre diagramme TTT expérimental par simulation à l'aide du logiciel Matcalc. Les domaines ordonnés ont été considérés en 15 classes de taille. La [Figure 7.11](#) illustre les résultats de simulation comparés aux résultats expérimentaux. Les diagrammes TTT sont simulés à 25 % de transformation avec la base de données thermodynamique standard du nickel.



**Figure 7.11 : Temps d'incubation expérimentaux de la mise en ordre déterminés par mesure de dureté comparé aux simulations d'un TTT à 25 % de transformation.**

Premièrement, la température critique de formation de  $Ni_2Cr$  donnée par le calcul thermodynamique sur l'alliage à 0 % de fer est fautive. Deuxièmement, la cinétique de mise en ordre est accélérée d'un facteur 100 par rapport aux résultats expérimentaux. Enfin, l'effet de la teneur en fer sur la simulation du diagramme TTT est mal pris en compte car il abaisse la température critique de formation de  $Ni_2Cr$  mais ralentit fortement la cinétique de mise en ordre à toutes les températures.

En fait, la base de données du logiciel est basée sur les travaux de Turchi qui considèrent une stabilité de la phase ordonnée  $Ni_2Cr$  jusqu'à 566 °C seulement [28, 29]. La base de données doit donc être améliorée afin de mieux prendre en compte la cinétique de mise en ordre et l'effet de la teneur en fer. Des travaux tels que ceux de Chan dont la simulation CALPHAD reproduit la température critique de formation expérimentale de la phase  $Ni_2Cr$  sont un bon point de départ [30]. Les simulations plus récentes et plus poussées de Wrobel qui incluent l'effet du fer et celles de Barnard qui incluent des éléments de cinétique doivent également être prises en compte afin de simuler la stabilité du fer dans la phase ordonnée et la cinétique de mise en ordre de manière correcte [14, 27].

La présente étude a permis de mieux comprendre l'effet de la teneur en fer sur la microstructure ordonnée et sur la cinétique de mise en ordre. Ces données peuvent, à terme, être utilisées afin d'améliorer les simulations thermodynamiques et à l'échelle

atomique. Les présents travaux ont permis de montrer que la teneur en fer retarde la cinétique de mise en ordre à haute température d'après les observations macroscopiques sur les vieillissements effectués à 500 °C et dans une moindre mesure, à 450 °C. Au niveau microstructural, le fer est en partie rejeté autour des domaines ordonnés d'après des observations par cartographie STEM EELS sur des échantillons vieillis à 500 °C. Dans le nickel, le coefficient de diffusion du chrome est le plus élevé suivi par celui du fer et enfin celui du nickel [31]. Le fer pourrait donc ralentir la diffusion du nickel et donc retarder la mise en ordre, effet qui serait visible seulement pour une haute température de vieillissement, telle que 500 °C. La teneur en fer dans les domaines ordonnés et dans la matrice pourrait être analysée par EDXS de manière semi quantitative, notamment par profil, afin d'améliorer la statistique. Nos premières estimations par EDXS sont d'environ 2,5 % massique de fer dans les domaines ordonnés sur un échantillon à 3 % de fer vieilli 4000 heures à 500 °C.

Les données neutroniques préliminaires restent intéressantes afin d'évaluer l'effet de la teneur en fer sur le taux de phase ordonnée. En effet, l'hypothèse des domaines complètement ordonnés ne suffit pas à décrire au mieux les résultats de diffraction des neutrons. Ceci est confirmé par les microdiffractions et les cartographies STEM EELS pour lesquelles le fer est détecté dans les domaines ordonnés. Ceci prouve que la stœchiométrie de la phase ordonnée  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  est fluctuante. Les vieillissements sont trop courts pour conclure sur l'origine du phénomène : est-il dû à une lente cinétique de diffusion du fer vers l'extérieur des domaines ordonnés ou à une véritable solubilité du fer dans la phase ordonnée allant jusqu'à 2 % ?

La position du fer a été analysée à l'échelle atomique par HRSTEM. Il semble se substituer davantage au chrome qu'au nickel, ce qui constitue une preuve expérimentale inédite de l'existence d'une phase de type  $\text{Ni}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ . En revanche, la question du relâchement des probabilités d'occupation du nickel et du chrome dans la maille  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  n'a pas été clairement résolue. Une observation d'un domaine ordonné  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  par sonde atomique couplée à une quantification chimique donnerait certainement la réponse. La seule expérience similaire reportée dans la bibliographie sur  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  fait état d'une densité de plans atomiques de chrome fluctuante dans les domaines ordonnés (entre 22 et 37 %) [13]. Cette observation va à l'encontre des résultats de microdiffraction sur l'alliage à 0 % de fer et sur la quantification du chrome à l'échelle atomique, proche de 33% dans notre étude. Ces résultats restent cependant à confirmer. Pour étayer cette hypothèse, la quantification d'images HAADF à l'échelle atomique est également envisageable, dans la mesure où l'intensité des colonnes atomiques du nickel et du chrome est légèrement différente [32].

Le nickel a pu être détecté à l'échelle atomique dans ces travaux mais la position atomique du chrome reste non résolue sur les cartographies chimiques, ceci malgré une image spectrale résolue à l'échelle atomique. Une explication possible est un état d'ordre

incomplet dans le domaine ordonné par un relâchement sur les probabilités d'occupation du nickel et du chrome qui empêche la détection du chrome dans la cartographie chimique. Cependant, ce phénomène pourrait également être dû à des artefacts dans la cartographie tels que des effets de *channeling* [33].

## 7.7. Références

- [1] G. A. Young, J. D. Tucker, et D. R. Eno, « The Kinetics of Long Range Ordering in Ni-Cr and Ni-Cr-Fe Alloys », présenté dans Proceedings of the 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water-Reactors, Asheville, 2013.
- [2] J.P. Massoud, J.F. Coste, J.M. Leborgne, D. Aiguier, P. Viral, G. Bezdikian, et H. Churier-Bosseneq, « Thermal ageing of PWR duplex stainless steel components - Development of a thermoelectrical technique as a non destructive method of ageing », présenté dans 7th International Conference on Nuclear Engineering, Tokyo, Japan, 1999, p. 1-9.
- [3] M. A. Abd-Elhady et G. A. Sargent, « A Study of the Effects of Phosphorus on the kinetics and mechanism of the order-disorder transformation in an Ni<sub>2</sub>Cr Alloy », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 10, p. 3643-3647, 1986.
- [4] J. Krejci et L. Karmazin, « Phase Transformation and Recrystallisation in Ni-33at.%Cr Alloy », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A188, n° 1, p. 185-191, 1994.
- [5] I. S. Belyatskaya, Y. Z. Vintaykin, et G. G. Urushadze, « HARDENING OF THE ALLOY Ni<sub>2</sub>Cr ON ORDERING », *Fiz Met. Met.*, vol. 29, n° 1, p. 235-238, 1969.
- [6] A. Marucco, « Atomic Ordering and  $\alpha'$ -Cr Phase Precipitation in Long-term Aged Ni<sub>3</sub>Cr and Ni<sub>2</sub>Cr alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 30, n° 16, p. 4188-4194, 1995.
- [7] A. Marucco et B. Nath, « Phase Transformation in Ni-Cr Alloys Containing Fe », *Phase Transform.*, p. 588-591, 1987.
- [8] A. Marucco, « Effects of Composition on the Order-Disorder Transformation in Ni-Cr Based Alloys », *Key Eng. Mater.*, vol. 48, p. 77-90, 1991.
- [9] F. Delabrouille, D. Renaud, F. Vaillant, et J.P. Massoud, « Long range ordering of alloy 690 », présenté dans Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System Water-Reactors, Virginia Beach, 2009.
- [10] E. Frely, « Étude des interactions entre effets d'irradiation et effets d'ordre chimique dans les alliages ternaires Ni-Cr-Fe », Thèse de doctorat, Université Paris Sud 11, 1997.
- [11] R. J. Taunt et B. Ralph, « Ordering and K-effect in Ni<sub>2</sub>Cr », *Phys. Status Solidi*, vol. 29, n° 2, p. 431-442, 1975.
- [12] A. Marucco et B. Nath, « Effect of Ordering on the Properties of Ni-Cr Alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 23, n° 6, p. 2107-2114, 1988.
- [13] B. Gwalani, T. Alam, C. Miller, T. Rohjirunsakool, Y. S. Kim, S. S. Kim, M. J. Kaufman, Y. Ren, et R. Banerjee, « Experimental investigation of the ordering pathway in a Ni-33 at.%Cr alloy », *Acta Mater.*, vol. 115, p. 372-384, août 2016.

- [14] L. Barnard, G. A. Young, B. Swoboda, S. Choudhury, A. V. der Ven, D. Morgan, et J. D. Tucker, « Atomistic Modeling of the Order-disorder Phase Transformation in the Ni<sub>2</sub>Cr Model Alloy », *Acta Mater.*, vol. 81, p. 258-271, 2014.
- [15] L. Karmazin, « Lattice Parameter Studies of Structure Changes of Ni-Cr Alloys in the Region of Ni<sub>2</sub>Cr », *Mater. Sci. Eng.*, vol. 54, n° 2, p. 247-256, 1982.
- [16] W. Spyra, « Untersuchungen über Zustandsänderungen in Nickel-Chrom-Legierungen mit unterschieldlichem Chromgehalt », *DEW-Tech. Berichte*, vol. 9, p. 230-247, 1969.
- [17] M. A. Abd-Elhady et G. A. Sargent, « A study of the effects of phosphorus content, cold rolling and heat treatment on the kinetics of ordering in Ni<sub>2</sub>Cr alloys », *J. Mater. Sci.*, vol. 21, n° 8, p. 2657-2663, 1986.
- [18] A. Marucco, « XRD Studies on Atomic Ordering of Ni-Cr Based Alloys », *Mater. Sci. Forum*, vol. 79, p. 575-580, 1991.
- [19] M. Hirabayashi, M. Koiwa, K. Tanaka, T. Tadaki, T. Saburi, S. Nenno, et H. Nishiyama, « An Experimental Study on the Ordered Alloy Ni<sub>2</sub>Cr », *Trans. Jpn. Inst. Metals*, vol. 10, n° 5, 1969.
- [20] A. Marucco, « Atomic ordering in the Ni-Cr-Fe system », *Mater. Sci. Eng.*, vol. A189, n° 1-2, p. 267-276, 1994.
- [21] J. L. Rouvière, A. Mouti, et P. Stadelmann, « Measuring strain on HR-STEM images: application to threading dislocations in Al<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 326, p. 012022, nov. 2011.
- [22] A. Verma, N. Wanderka, J. B. Singh, M. Sundararaman, et J. Banhart, « On the Evolution of Long-range Order From Short-range Order in a Ni<sub>2</sub>(Cr<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>) Alloy », *J. Alloys Compd.*, vol. 586, p. 561-566, févr. 2014.
- [23] A. Verma, J. B. Singh, N. Wanderka, et J. K. Chakravartty, « Delineating the roles of Cr and Mo during ordering transformations in stoichiometric Ni<sub>2</sub>(Cr<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>) alloys », *Acta Mater.*, vol. 96, p. 366-377, sept. 2015.
- [24] G. Ji, D. Jacob, et J. P. Morniroli, « The State of Order in Fe-Al Studied by Precession Electron Diffraction », *Philos. Mag. Lett.*, vol. 91, n° 1, p. 57-63, 2011.
- [25] H. Hofmann, « Bachelor EPFL, caractérisation des microstructures », 2016.
- [26] Y. L. Lu, L. M. Pike, C. R. Brooks, P. K. Liaw, et D. L. Klarstrom, « Strengthening domains in a Ni-21Cr-17Mo alloy », *Scr. Mater.*, vol. 56, n° 2, p. 121-124, janv. 2007.
- [27] J. S. Wrobel, D. N.- Manh, M. Y. Lavrentiev, M. Muzyk, et S. L. Dudarev, « Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys », *Phys. Rev. B*, vol. 91, n° 2, janv. 2015.
- [28] P. E. A. Turchi, L. Kaufman, et Z.-K. Liu, « Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part I— phase stability », *Calphad*, vol. 30, n° 1, p. 70-87, mars 2006.
- [29] P. E. A. Turchi, L. Kaufman, et Z.-K. Liu, « Modeling of Ni-Cr-Mo based alloys: Part II — Kinetics », *Calphad*, vol. 31, n° 2, p. 237-248, juin 2007.
- [30] K. S. Chan, Y. M. Pan, et Y. D. Lee, « Computation of Ni-Cr Phase Diagram via a Combined First-principles Quantum Mechanical and CALPHAD Approach », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 37, n° 7, p. 2039-2050, 2006.
- [31] J. D. Tucker, R. Najafabadi, T. R. Allen, et D. Morgan, « Ab initio-based diffusion theory and tracer diffusion in Ni-Cr and Ni-Fe alloys », *J. Nucl. Mater.*, vol. 405, p. 216-234, 2010.
- [32] S. Van Aert, J. Verbeeck, R. Erni, S. Bals, M. Luysberg, D. V. Dyck, et G. V. Tendeloo, « Quantitative atomic resolution mapping using high-angle annular dark field scanning

- transmission electron microscopy », *Ultramicroscopy*, vol. 109, n° 10, p. 1236-1244, sept. 2009.
- [33] A. Gloter, V. Badjeck, L. Bocher, N. Brun, K. March, M. Marinova, M. Tencé, M. Walls, A. Zobelli, O. Stéphan, et C. Colliex, « Atomically resolved mapping of EELS fine structures », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 65, p. 2-17, juill. 2017.



## 8. Conclusion générale et perspectives de l'étude

Dans une démarche de compréhension et de caractérisation de la cinétique de mise en ordre dans le système Ni-Cr, des essais de vieillissement thermiques accélérés par rapport aux conditions de fonctionnement d'un REP ont été menés sur des alliages modèles possédant une teneur en fer réduite par rapport à l'alliage industriel 690. La cinétique de mise en ordre a été caractérisée par une augmentation de dureté, par l'apparition de réflexions de surstructure en diffraction électronique et par une augmentation du pouvoir thermoélectrique. Cette dernière technique est particulièrement précise et offre des perspectives prometteuses quant à la détection de la phase ordonnée lors du vieillissement, notamment dans le cas d'un état d'ordre à courte distance.

Le rôle de la teneur en fer sur la cinétique de mise en ordre a été établi. Contrairement à la bibliographie historique, ces travaux ont permis de montrer que l'augmentation de la teneur en fer abaissait la température critique de formation de la phase ordonnée mais ne modifiait pas la cinétique de mise en ordre à basse température. L'extrapolation de ces résultats au cas industriel a été effectuée : le temps d'incubation de la mise en ordre est supérieur à un million d'heures à 325 °C suivant un scénario très conservatif. Ce résultat correspond à une cinétique de mise en ordre relativement lente dans l'alliage 690 ; un facteur de marge entre les alliages modèles et industriels a été estimé à 1,7 grâce à la prise en compte de l'écart à la stœchiométrie. Néanmoins, l'extrapolation ne prend pas en compte l'effet de l'ensemble des traitements thermiques d'élaboration, de l'érouissage ni celui des éléments d'alliages.

La microscopie électronique en transmission a permis d'effectuer des progrès significatifs sur la compréhension de la phase ordonnée. Tout d'abord, la modification des propriétés mécaniques et électriques est effectivement due à l'apparition progressive de la phase ordonnée observée par diffraction électronique en aire sélectionnée. En imagerie par champ sombre conventionnel, les domaines ordonnés sont de taille nanométrique et précipitent de manière relativement homogène dans l'échantillon. L'ensemble des six variantes d'orientation par rapport à la matrice désordonnée sont observables en recoupant les observations dans trois orientations différentes. La proportion surfacique des domaines ordonnés dans un échantillon modèle a été évaluée à 90 % en utilisant les derniers développements en cartographies de diffraction et en traitement de données.

D'après nos observations microstructurales par cartographie chimique de type STEM EELS, le fer est en partie ségrégré autour des domaines ordonnés, ce qui remet en cause la valeur du paramètre d'ordre dans la phase ordonnée Ni<sub>2</sub>Cr, supposée purement

stœchiométrique. Les analyses par diffraction des neutrons à l'échelle macroscopique corroborent ce résultat et font état d'un taux de mise en ordre global de 55 % sur un échantillon témoin. Ce taux de mise en ordre mixe la proportion volumique de la phase Ni<sub>2</sub>Cr et le paramètre d'ordre des domaines ordonnés. Les expériences de microdiffraction sur un domaine ordonné font également apparaître un taux de mise en ordre incomplet, soit directement imputable à la présence de fer, soit par la position du nickel et du chrome dans la maille ordonnée. A l'échelle atomique, il a été possible de caractériser pour la première fois les sites d'insertion préférentiels des atomes de fer dans la structure Ni<sub>2</sub>Cr. D'après nos observations en STEM EELS, le fer se substitue davantage au chrome qu'au nickel. Ceci confirme en outre la présence de fer dans la structure ordonnée, au moins de manière temporaire, lors du vieillissement thermique. Enfin, les images des domaines acquis en STEM à haute résolution valident la cristallographie de la phase ordonnée et permettent d'observer l'alternance de deux plans atomiques de nickel et d'un plan atomique de chrome dans la direction [010] orthorhombique.

Les perspectives de cette étude sont nombreuses, qu'elles soient expérimentales, en modélisation ou dans les applications industrielles. D'un point de vue expérimental, il convient de prolonger les vieillissements à basse température afin d'affiner la valeur déduite de l'énergie apparente d'activation dans les différents alliages modèles. L'influence de l'écroutissage sur la cinétique de mise en ordre serait également un point à considérer. De nouveaux alliages avec différents rapports Ni/Cr permettrait de bien appréhender l'effet de la stœchiométrie sur la cinétique de mise en ordre. L'étude la plus conséquente serait la détermination l'effet des impuretés sur la cinétique de mise en ordre, qui n'a été que peu investigué, exception faite du phosphore. L'ensemble des résultats, acquis ici sur des alliages modèles, doit être validé par des essais de vieillissement sur des alliages industriels. Une étude précise des effets de la mise en ordre sur les propriétés mécaniques et sur son influence sur la corrosion sous contrainte dans les alliages à base de nickel est également à envisager.

Des expériences de diffraction des neutrons ou de diffraction des neutrons aux petits angles permettraient d'effectuer une analyse plus quantitative de la mise en ordre au niveau macroscopique en apportant respectivement une information sur le taux de mise en ordre et sur la fraction volumique des domaines ordonnés. Au niveau microstructural, en complément de ce qui a été mené ici, la microscopie électronique en transmission et la sonde atomique permettraient quant à elles d'investiguer respectivement un éventuel état de contrainte dans le matériau ordonné, et les teneurs en fer précises de la matrice et de la phase Ni<sub>2</sub>Cr.

En ce qui concerne la modélisation, il convient de reprendre les bases de données thermodynamiques afin de prendre en compte la présence de fer dans les domaines ordonnés et de simuler la cinétique de mise en ordre de manière pertinente. L'effet de la composition chimique et du traitement thermique d'élaboration de l'alliage pourrait

également être pris en compte.

Enfin d'un point de vue industriel, la capacité du pouvoir thermoélectrique à suivre la mise en ordre a été démontrée à l'échelle du laboratoire sur des alliages modèles. Il convient désormais de tester son applicabilité aux alliages industriels et d'adapter sur site un appareil de mesure à la géométrie d'un composant dont on souhaiterait étudier le vieillissement.



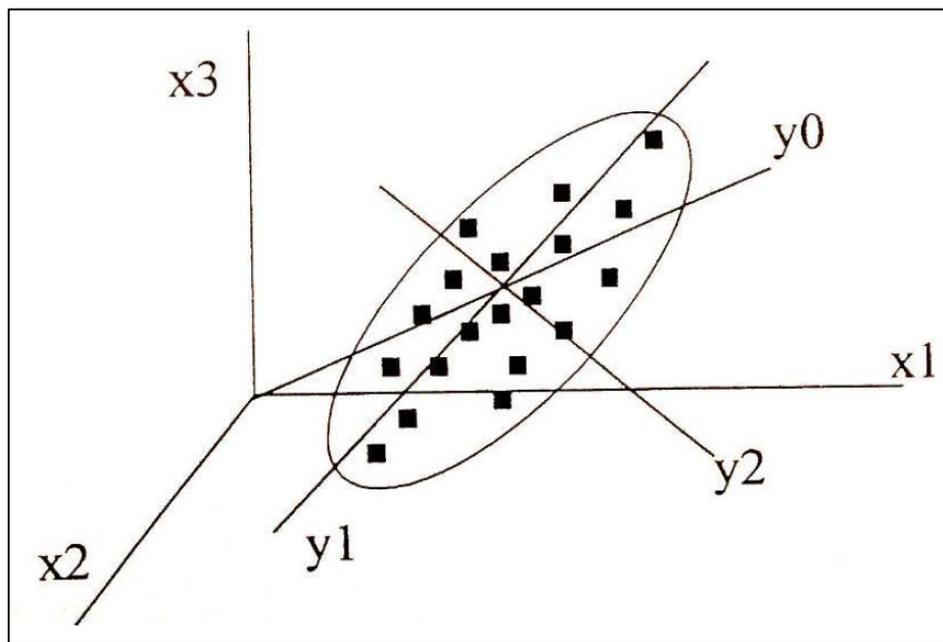
## **Annexe 1 : Principe du traitement de cartographies de diffraction et de cartographies STEM EELS par analyse multivariée**

Pour optimiser le traitement de données, il est possible d'utiliser des traitements statistiques de réduction de données. Le but est de représenter les données dans autre espace de variables afin d'imager les domaines ordonnés plus efficacement.

Dans notre cas, le jeu de données de cartographie de diffraction comporte six dimensions (position  $x$  et  $y$  du pixel sur le cliché de diffraction, intensité associée, position  $x'$  et  $y'$  sur la zone balayée et l'intensité associée). Le principe est le même dans le cas d'une cartographie STEM EELS dont le jeu de données ne comporte que cinq dimensions (position  $x'$  et  $y'$  de la zone balayée, intensité associée, perte d'énergie et intensité du spectre EELS). Le but est de reconstituer un champ sombre virtuel des domaines ordonnés (dans le cas des cartographies de diffraction) ou d'imager l'enrichissement en fer autour des domaines ordonnés (dans le cas d'une cartographie STEM EELS). Plusieurs algorithmes sont applicables sur un jeu de données Astar ou Gatan via la librairie Python *Hyperspy* [1].

### **Décomposition en composantes principales (PCA)**

Considérons un jeu de données qui dépend de variables corrélées entre elles  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  tel que représenté sur la [Figure 1](#). Il existe un espace de variables  $y_0$ ,  $y_1$  et  $y_2$  pour représenter les données avec une variance maximale.



**Figure 1 : Jeu de données initialement représenté avec les variables  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$ . La nouvelle représentation en utilisant les variables  $y_0$ ,  $y_1$  et  $y_2$  décorréelées donne une variance maximale [2].**

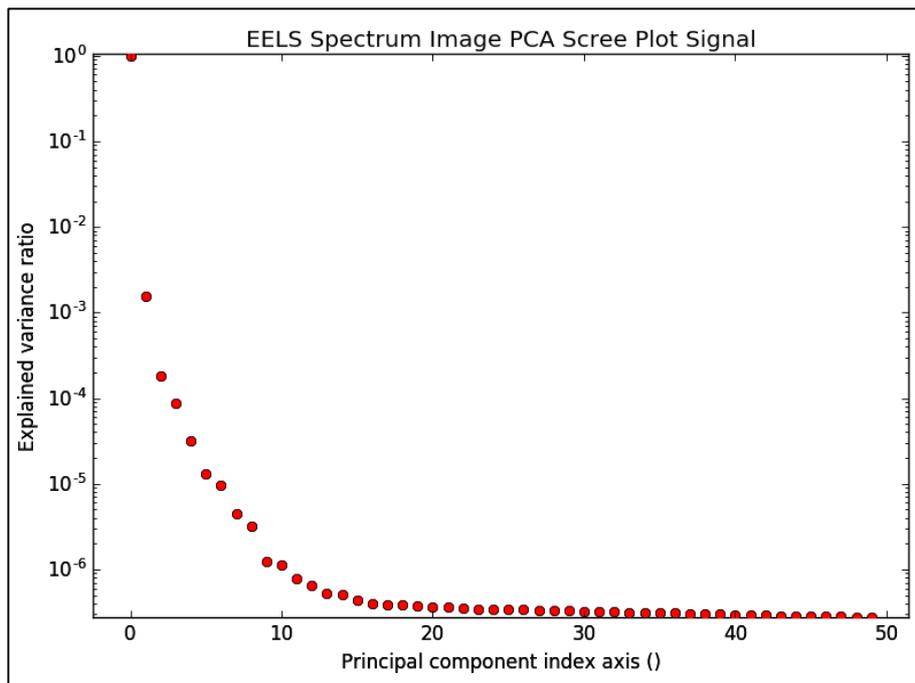
La décomposition en composantes principales permet de trouver ces variables de variance maximale. La matrice de variances  $C_X$  est calculée comme :

$$C_X = \frac{1}{n} X X^T \quad \text{Équation 1}$$

où  $X^T$  est la transposée de la matrice des données. La diagonalisation de  $C_X$  permet de trouver les vecteurs propres qui correspondent à la variance maximale des données. En multipliant la matrice initiale centrée réduite avec la matrice de variances, on obtient la nouvelle projection des données.

A l'issue d'une décomposition en composantes principales, on obtient un jeu de données décomposé en composantes de variance décroissante. Elles sont représentées par variance décroissante en fonction du nombre de composantes sur un *scree plot* tel qu'illustré par la [Figure 2](#). On remarque que les dix premières composantes ont une variance supérieure à un millionième du jeu de données. Ensuite, le *scree plot* présente un point d'inflexion, au-delà duquel la variance des composantes est faible. Dans le cas d'un jeu de données Astar ou d'une cartographie STEM EELS, l'intérêt de la décomposition est double :

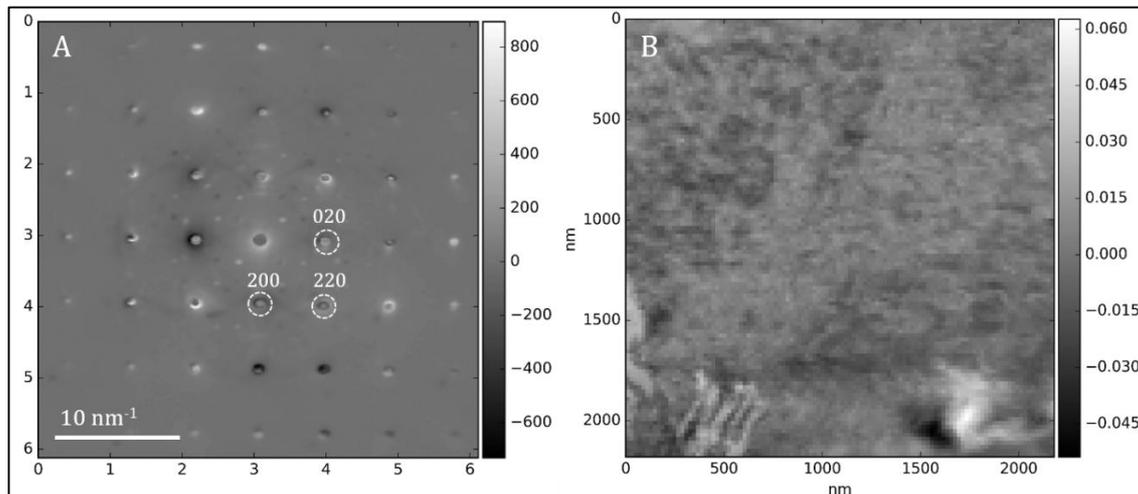
- 1) Eliminer les composantes de faible poids (souvent des composantes aléatoires) a pour conséquence de débruiter l'ensemble des clichés de diffraction (ou des spectres EELS).
- 2) Identifier la contribution des domaines ordonnés dans la diffraction dans une composante. En utilisant que cette « composante de surstructure » on obtient un champ sombre virtuel des domaines ordonnés. De manière similaire, l'enrichissement en fer autour des domaines ordonnés peut être capturé dans une composante de la cartographie STEM EELS.



**Figure 2 : Scree plot d'une cartographie STEM EELS décomposée par PCA.**

Cependant, la décomposition PCA possède deux limitations dans le cas d'un jeu de données Astar ou STEM EELS:

- Le jeu de données est décomposé en de trop nombreuses composantes pour que le signal d'intérêt (contribution des domaines ordonnés dans la diffraction ou enrichissement en fer) soit inclus dans une composante. Un exemple de ce problème est illustré par la [Figure 3](#) où les deux variantes d'orientation ainsi que les réflexions fondamentales sont présents dans une même composante. Pour pallier à ce problème il est possible d'utiliser une technique de recomposition des données (voir BSS).
- Les composantes sont associées à un poids et un signal qui peut être négatif, ce qui n'a aucune signification physique. Une alternative sera donc proposée (voir NMF).



**Figure 3 : Décomposition PCA d'une cartographie de diffraction orientée selon [001]. La composante n°12 est présentée ici : A : diffraction associée à la composante ; B : champ sombre virtuel associé.**

### Séparation aveugle de sources (Blind Source Separation)

La séparation aveugle de sources (BSS) est une technique d'ICA (Independent Component Analysis). Elle permet d'analyser un jeu de données déjà décomposé grâce à l'indépendance statistique des composantes. En effet, le choix des composantes en ICA n'est pas dépendant de la variance des données (comme en PCA), elle dépend de leur indépendance statistique (critère de non gaussianité). Cette approche peut être illustrée par l'exemple de la soirée cocktail. Considérons un groupe de personnes parlant dans une pièce. Si on place un grand nombre de micros dans la pièce (en plus grand nombre que les personnes), l'ICA permet d'isoler chacun des discours.

Pour un jeu de données  $X$ , on doit trouver les composantes statistiquement indépendantes  $s$  tel que :

$$X = As \quad \text{Équation 2}$$

Il faut donc déterminer la matrice de mélange  $A$ . Si on note  $W$  la matrice inverse de  $A$ , l'algorithme BSS minimise la non gaussianité de  $w_j^T X$  où  $w_j^T$  sont les vecteurs de la transposée de la matrice  $W$ . Les composantes statistiquement indépendantes sont ensuite déduites comme :

$$s = WX \quad \text{Équation 3}$$

Au final, le jeu de données est recomposé en plusieurs composantes, dont le nombre a été défini à l'avance. Le BSS s'applique sur un jeu de données déjà décomposé (par PCA). L'objectif est d'obtenir une composante statistiquement indépendante représentative de la contribution des domaines ordonnés dans la diffraction ou de l'enrichissement en fer autour des domaines ordonnés dans la cartographie STEM EELS.

## Factorisation par matrices non négatives (NMF)

Cet algorithme est une variante de la décomposition PCA classique. Le jeu de données matriciel noté  $X$  de dimension  $n \times p$  est approximé par un produit de deux matrices  $W$  et  $H$  de dimensions  $n \times r$  et  $r \times p$  respectivement, où  $r$  est le rang de factorisation choisit à l'avance. Les coefficients des matrices  $W$  et  $H$  sont positifs. Concernant l'application à un jeu de données et la différence par rapport à la technique PCA classique, les remarques suivantes peuvent être faites :

- L'algorithme NMF est différent de la PCA car les signaux ne sont pas projetés dans l'espace de variance maximal. Ceci fait apparaître de la superposition dans les données [3]. Par exemple, la contribution des domaines ordonnés peut apparaître dans plusieurs composantes.
- Les composantes sont associées à des coefficients positifs, ce qui est physiquement plus cohérent pour un jeu de données Astar ou STEM EELS.
- Le rang de factorisation  $p$  correspond au nombre de composantes. Il doit donc être choisit à l'avance, notamment grâce à l'aide d'un *scree plot* donné par une décomposition PCA. Nous nous limiterons à une décomposition en un faible nombre de composantes, la recombinaison des données par BSS est possible sur des données décomposées par NMF mais nous ne l'appliquerons pas ici.

Le [Tableau 1](#) résume les trois méthodes de traitement par réduction de données employées pour post-traiter les cartographies de diffraction et les cartographies STEM EELS. Avantages et inconvénients de chaque méthode y sont listés.

**Tableau 1 : Méthodes de post traitement par réduction de données sur les cartographies de diffraction.**

Méthode	1 : PCA avec dimension limite	2 : PCA sans dimension limite + BSS	3 : NMF (avec dimension limite)
Avantage	Rapide	Critère de séparation des composantes	Composantes plus facilement interprétable physiquement
Inconvénient	Composantes difficilement interprétable physiquement	Composantes difficilement interprétable physiquement	Lent

### Spécificités de traitement des cartographies STEM EELS

Afin de déterminer si le contraste dans l'image spectrale d'une cartographie STEM EELS est uniquement dû au fer, un pré traitement du jeu de données avant la décomposition s'impose. Ce traitement a été proposé et effectué par Francisco De La Peña (laboratoire UMET). Il est constitué de quatre étapes :

- Premièrement, une sélection de la zone dans la cartographie est effectuée, on sélectionne uniquement une zone de la cartographie non affectée par la dérive de l'échantillon.
- Deuxièmement, on sélectionne une plage d'énergie pour l'ensemble des données : on ne retient qu'une zone autour du pic du fer à 708 eV afin de rendre le plus sensible possible la décomposition. La décomposition présentée est filtrée sur une gamme d'énergie entre 630 et 800 eV.
- Troisièmement, le spectre est débarrassé des *pixels chauds*. Ces pixels qui parasitent ponctuellement la lecture de l'énergie sont souvent inclus dans des composantes lors de la décomposition par PCA.
- Quatrièmement, le spectre est aligné en énergie. Dans le cas contraire, la dérive en énergie serait répercutée sur les composantes, l'interprétation physique serait donc plus complexe.
-

## Références

- [1] Francisco de la Peña, Tomas Ostasevicius, Vidar Tonaas Fauske, Pierre Burdet, Petras Jokubauskas, Magnus Nord, Eric Prestat, Mike Sarahan, Katherine E. MacArthur, Duncan N. Johnstone, Joshua Taillon, Jan Caron, Tom Furnival, Alberto Eljarrat, Stefano Mazzucco, Vadim Migunov, Thomas Aarholt, Michael Walls, Florian Winkler, Ben Martineau, Gaël Donval, Eric R. Hoglund, Ivo Alxneit, Ida Hjorth, Luiz Fernando Zagonel, Andreas Garmannslund, Christoph Gohlke, Ilya Iyengar, et Huang-Wei Chang, « HyperSpy », 27-mai-2017. [En ligne]. Disponible à l'adresse : <https://hyperspy.org>. [Consulté le: 14-nov-2017].
- [2] M. Walls, « Multivariate (Statistical) Analysis : MVA (or MSA) for Electron Microscopy », présenté dans Formation Hyperspy, European Microscopy Congress, 2016.
- [3] D. D. Lee et H. S. Seung, « Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization », *Nature*, vol. 401, n° 6755, p. 44565, oct. 1999.

## Annexe 2 : Affinements Rietveld sur le spectre de diffraction neutronique de l'échantillon à 3 % de fer vieilli 4 000 heures à 500 °C

### Principe général de l'affinement

Afin de faire converger l'affinement, les paramètres suivants ont été ajustés par ordre croissant de précision :

- Les facteurs d'échelle de la phase ordonnée et désordonnée ;
- Les paramètres de maille cristallins ;
- Le décalage en zéro du détecteur (*zero shift*) ;
- Les facteurs de Debye Waller isotropes ;
- Le bruit de fond est affiné par un polynôme de degré 6, ou par une transformée de Fourier (ce traitement plus complexe est effectué en dernière étape) ;
- La taille des particules est affinée grâce à la largeur à mi-hauteur des pics ;
- La position du faisceau par rapport au centre de l'échantillon.

Les taux d'occupation absolus sont fixés. Pour les obtenir, on divise le taux d'occupation par la multiplicité générale de la maille. Les taux d'occupations absolus sont les suivants :

- La phase désordonnée a une multiplicité de 192. Elle est composée de 4 atomes nickel et 2 de chrome par maille. Les probabilités d'occupation sont donc, pour le nickel :  
$$\frac{4}{192} * \frac{2}{3} = 0,01389$$
 et pour le chrome :  $\frac{4}{192} * \frac{1}{3} = 0,00694$ .
- La phase ordonnée a une multiplicité de 16. Elle est composée de 4 atomes de nickel et 2 atomes de chrome par maille. Les probabilités d'occupation sont donc : pour le nickel :  $\frac{1}{4}$  et pour le chrome :  $\frac{1}{8}$ .

Il est important de noter que le fer n'est pas introduit dans la simulation. En effet, la présence de trois espèces chimiques sur les sites cristallins donne trop de degrés de liberté au système, l'affinement a alors plusieurs solutions.

La détermination de l'état d'ordre est ensuite possible par deux modèles [1]. Le premier considère l'existence de la phase ordonnée et désordonnée (modèle biphasé) tandis que le second prend en compte uniquement la phase ordonnée (modèle monophasé). Une extension du modèle biphasé, appelée modèle biphasé relaxé est présentée dans le

corps de texte au paragraphe 6.3.

Dans le cas du modèle biphasé et du modèle biphasé relaxé, la phase désordonnée et la phase ordonnée sont considérées dans l'affinement. Elles ont donc un facteur d'échelle distinct. Les paramètres de mailles sont indépendants afin d'observer une éventuelle contraction du réseau due à la MEO. Les facteurs de Debye Waller isotropes ( $B_{iso}$ ) de la phase désordonnée sont indépendants de ceux de la phase ordonnée ; les valeurs de  $B_{iso}$  du chrome et du nickel dans la phase ordonnée sont également distinctes. La taille de particules a été affinée pour les deux phases, mais elle n'a pas de signification physique dans le cas de la phase désordonnée. Le résultat du modèle est donc une proportion de phase ordonnée (calculée par Fullprof via le facteur d'échelle).

### Premier modèle : modèle biphasé non relaxé

La Figure 1 illustre l'accord entre l'affinement par le modèle biphasé et le spectre expérimental.

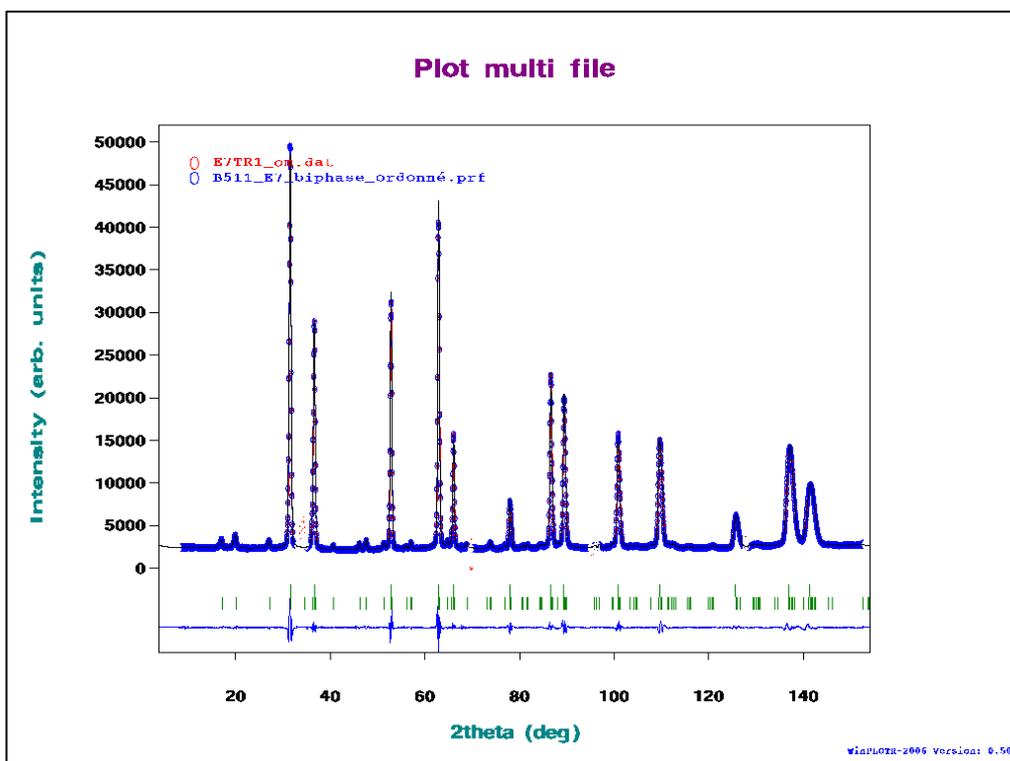


Figure 1 : Spectre de diffraction expérimental (en rouge) superposé au modèle biphasé (en bleu). La courbe bleue du bas représente le résidu entre les deux spectres. Les domaines sont supposés complètement ordonnés.

Les paramètres affinés par le modèle biphasé sont résumés dans le [Tableau 1](#).

**Tableau 1 : Paramètres affinés par le modèle biphasé.**

Paramètre affiné	Résultat
<b>Proportion volumique Ni<sub>2</sub>Cr (%)</b>	44,865 ± 0,81
<b>Proportion volumique Ni-Cr (%)</b>	55,14 ± 0,94
<b>Taille des domaines Ni<sub>2</sub>Cr (Å°)</b>	2405,03
<b>Taille des domaines Ni-Cr (Å°)</b>	3143 ± 1,41
<b>a<sub>cfc</sub> (Å°)</b>	3,57108 ± 0,00008
<b>a<sub>Ni<sub>2</sub>Cr</sub> (Å°)</b>	2,51950 ± 0,00009
<b>b<sub>Ni<sub>2</sub>Cr</sub> (Å°)</b>	7,54223 ± 0,00022
<b>c<sub>Ni<sub>2</sub>Cr</sub> (Å°)</b>	3,57338 ± 0,00011
<b>Biso cfc (Å<sup>2</sup>)</b>	0,620
<b>Biso Ni Ni<sub>2</sub>Cr (Å<sup>2</sup>)</b>	0,305
<b>Biso Cr Ni<sub>2</sub>Cr ((Å<sup>2</sup>)</b>	-0,345

Le modèle donne un coefficient  $R_{interne}$  étant situé légèrement au-dessus de 6 %.

Malgré le bon accord au spectre expérimental, on remarque que cet affinement donne une proportion de phase ordonnée voisine de 45 %. De plus, le facteur de Debye Waller isotrope du chrome dans la phase ordonnée est négatif ce qui n'a pas de sens physique. Un modèle identique avec un relâchement sur les probabilités d'occupations du nickel et du chrome dans la phase ordonnée est présenté dans le corps du texte dans le paragraphe 6.3. Ce modèle appelé « biphasé relaxé » possède un meilleur coefficient d'accord avec les données expérimentales.

## Second modèle : modèle monophasé

Dans ce modèle, les paramètres d'affinement sont identiques au premier mais on considère uniquement la phase ordonnée pour laquelle on fait varier les taux d'occupation des sites cristallographiques. On obtient donc au final un paramètre d'ordre  $S$  « hybride » rendant compte de la proportion de phase ordonnée et de l'état d'ordre des domaines eux même. La [Figure 2](#) illustre l'accord entre l'affinement par le modèle monophasé et le spectre expérimental.

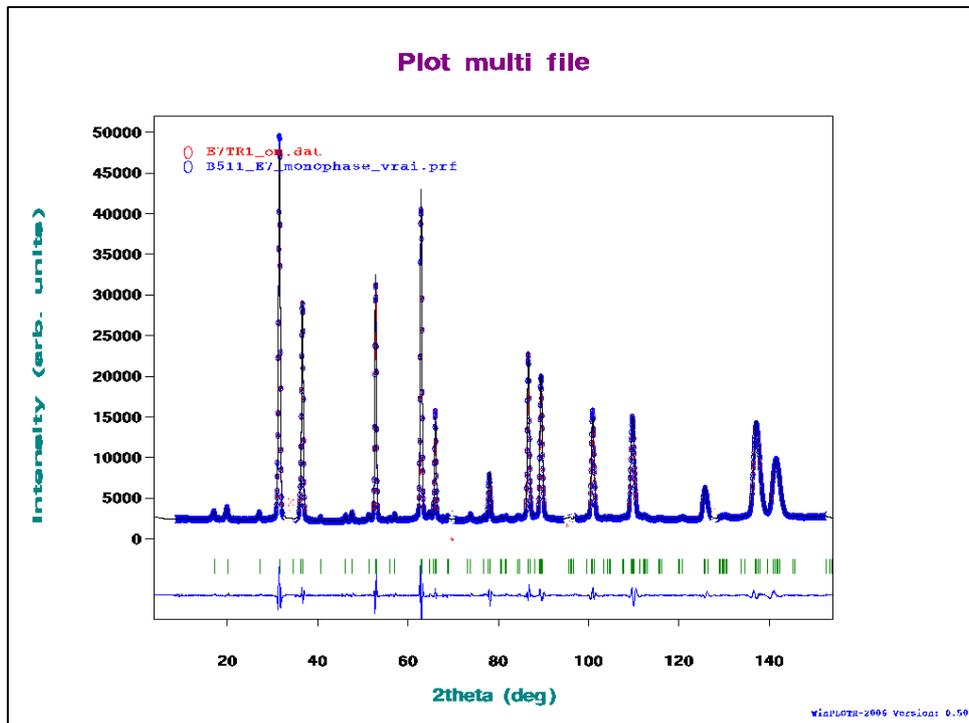


Figure 2 : Spectre de diffraction expérimental (en rouge) superposé au modèle monphasé (en bleu). La courbe bleue du bas représente le résidu entre les deux spectres.

Tableau 2 : Paramètres affinés par le modèle monphasé.

Paramètre affiné	Résultat
$P_{Cr}^{\alpha}$ absolue (vraie)	0,09461 (0,75688)
$P_{Ni}^{\alpha}$ absolue (vraie)	0,03039 (0,24312)
$P_{Ni}^{\beta}$ absolue (vraie)	0,21961 (0,87844)
$P_{Cr}^{\beta}$ absolue (vraie)	0,03039 (0,12156)
Taille des domaines Ni <sub>2</sub> Cr (Å°)	3257,51 ± 3,46
$a_{Ni_2Cr}$	2,52931 ± 0,00007
$b_{Ni_2Cr}$	7,54366 ± 0,00020
$c_{Ni_2Cr}$	3,57386 ± 0,00009
$B_{iso Ni Ni_2Cr}$ (Å <sup>2</sup> )	0,481
$B_{iso Cr Ni_2Cr}$ (Å <sup>2</sup> )	0,225

Le [Tableau 2](#) résume l'ensemble des paramètres affinés par le modèle monphasé.

## Annexe 2 : Affinements Rietveld sur le spectre de diffraction neutronique de l'échantillon à 3 % de fer vieilli 4 000 heures à 500 °C

---

Le modèle donne un coefficient d'accord  $R_{\text{interne}}$  étant situé autour de 8%, l'accord est donc moins bon que le modèle biphasé.

Le paramètre d'ordre des domaines ordonnés est de :  $S = 0,64$ . Il est proche des résultats du modèle monophasé de Frely [1]. Il est logiquement inférieur à celui du modèle biphasé relaxé présenté dans le corps de texte. La taille des domaines, ainsi que le paramètre de maille ont également augmenté par rapport au domaine biphasé pour « accommoder » l'absence de phase désordonnée.

### Références

- [1] E. Frely, « Étude des interactions entre effets d'irradiation et effets d'ordre chimique dans les alliages ternaires Ni-Cr-Fe », Thèse de doctorat, Université Paris Sud 11, 1997.



## **Résumé :**

La mise en ordre (MEO) chimique des alliages Ni-Cr modifie leurs propriétés mécaniques et est une préoccupation potentielle pour leur utilisation dans les réacteurs à eau sous pression.

Dans ces travaux, la caractérisation de la cinétique de MEO par des vieillissements accélérés a été effectuée sur des alliages modèles à faible teneur en fer. L'apparition de la phase ordonnée  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  se traduit par une augmentation de la dureté. De plus, la mesure du pouvoir thermoélectrique s'est révélée très sensible à l'apparition de la MEO. Le rôle de la teneur en fer dans la cinétique du phénomène est négligeable à basse température (<450 °C), contrairement aux traitements thermiques pratiqués sur les alliages. Nous avons extrapolé nos résultats au cas des alliages industriels où la teneur en fer est plus élevée : le temps d'incubation de la MEO est estimé à 140 ans à 325 °C.

La taille nanométrique des domaines ordonnés et leur faible différence de composition avec la matrice désordonnée rendent leur étude délicate. Nous avons utilisé des méthodes avancées de microscopie électronique en transmission pour progresser dans leur description. Grâce au couplage de l'analyse d'images et de cartographies d'orientation, la proportion surfacique des domaines ordonnés a pu être estimée sur un échantillon témoin. Des cartographies chimiques en perte d'énergie révèlent que le fer est en partie ségrégué autour des domaines ordonnés. Ceci remet en cause l'état d'ordre de la phase  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ , ce qui a été corroboré par des études quantitatives en microdiffraction sur des domaines ordonnés. A l'échelle atomique, les analyses montrent que le fer se substitue de préférence au chrome dans la maille ordonnée.

## **Abstract :**

Chemical ordering in Ni-Cr alloys modifies their mechanical properties and is a potential issue for their use in pressurized water reactors.

In this work, ordering kinetics have been determined by accelerated ageing on model alloys with low iron content. The  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  ordered phase appearance induces a hardness increase. Furthermore, thermoelectric power measurements have revealed very sensitive to ordering. The iron content does not affect ordering kinetics at low temperatures (<450 °C), contrary to thermal treatments practiced on the alloys. Our results have been extrapolated to the industrial case, where the iron content is higher: ordering incubation time is estimated at 140 years at 325 °C.

The nanometric size of ordered domains together with their small difference in chemical composition with the disordered matrix make their study difficult. We used advance characterizations with transmission electron microscopy to progress in their description. Thanks to the coupling of image analysis with orientation mappings, the surface proportion of ordered domains has been estimated on a control sample. Energy loss chemical maps reveal that iron is partly segregated around ordered domains. This questions the state of order of the  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  phase, which is corroborated by quantitative microdiffractions achieved on ordered domains. At the atomic scale, analyzes show that iron substitutes preferentially for chromium in the ordered phase.