

## Caractérisation structurale multi-échelle par microscopies de la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ -NiS

O.Yousfi<sup>a,\*</sup>, F.Charlot<sup>b</sup>, P.Donnadieu<sup>a</sup>, Y.Brechet<sup>a</sup>, A.Kasper<sup>c</sup>, Y.Demars<sup>d</sup>, F.Serruys<sup>d</sup>

<sup>a</sup> SIMAP INPGrenoble-CNRS-UJF, Domaine Universitaire, BP 75, 1130 rue de la piscine 38402, Saint Martin d'Hères

<sup>b</sup> CMTC INPG, Domaine Universitaire, BP 75, 1130 rue de la piscine 38402, Saint Martin d'Hères

<sup>c</sup> FEB (Forschung & Entwicklung Bauglas), Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH, Glasstrasse 1, D-52134 Herzogenrath

<sup>d</sup> CDI (Centre de Développement Industriel), SAINT-GOBAIN GLASS France, CDI BP 31-60150 Thourotte.

**Résumé** - La compréhension de la transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$ -NiS nécessite une caractérisation microstructurale à différentes échelles pour pouvoir déterminer les mécanismes élémentaires. La caractérisation multi-échelle a été obtenue en combinant microscopie optique et les microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET). En optique les observations des grains et des microstructures des deux phases sont possibles en lumière polarisée. En MEB, en l'absence d'un contraste chimique, les observations sont possibles grâce à l'existence d'un contraste cristallin résultant d'une modification des microstructures liées à la transformation. En MET, les échantillons préparés par ultramicrotomie mettent en évidence une structure lamellaire d'échelle nanométrique dans les zones transformées.

### 1. Introduction

La transformation de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ -NiS a été étudiée dans le passé essentiellement d'un point de vue macroscopique en suivant la cinétique par calorimétrie différentielle. Les résultats microstructuraux sur ce système se limitent une étude en microscopie optique en contraste Nomarski. La transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$ -NiS est difficile à étudier en MEB car elle se produit à composition quasi-constante. En combinant la microscopie optique en lumière polarisée et en tirant parti du contraste cristallin des électrons rétrodiffusées en imagerie MEB-FEG (Field Emission Gun), nous avons pu obtenir un suivi microstructural de la transformation. Les Sulfures de Nickel étant très fragiles, les méthodes de préparation classiques des lames minces pour le MET, ne sont pas adaptées. Cependant en utilisant l'ultramicrotomie, une technique de préparation classique en biologie, des observations de la microstructure à fine échelle due à la transformation ont été rendues possibles.

### 2. Caractérisation à différentes échelles de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ -NiS.

#### • Microscopie optique

La révélation des phases  $\alpha$  et  $\beta$ -NiS, sur des échantillons partiellement transformés, est obtenue en microscope optique entre polariseur et analyseur croisés. Les phases  $\alpha$  et  $\beta$ -NiS qui ont des structures cristallines respectivement hexagonales et rhomboédriques, sont optiquement anisotropes. Cette anisotropie permet d'avoir en lumière polarisée un contraste selon l'orientation des grains (*Figure 1a*). Sur des échantillons partiellement transformés, la phase  $\beta$  qui correspond aux zones de couleurs jaune et bleu ciel sur la *Figure 1b* se développe sous forme de lamelles dans différents grains de  $\alpha$ . Une deuxième illustration de la microstructure de la phase  $\beta$  est présentée en *Figure 1c*. Ces micrographies optiques mettent clairement en évidence le caractère hétérogène de la transformation : la fraction de  $\beta$  est différente d'un grain à l'autre. L'observation de petites zones transformées isolées dans des grains indique que la cinétique de transformation est contrôlée par la diffusion et non par un mécanisme displacif comme pourrait le suggérer la comparaison des structures.

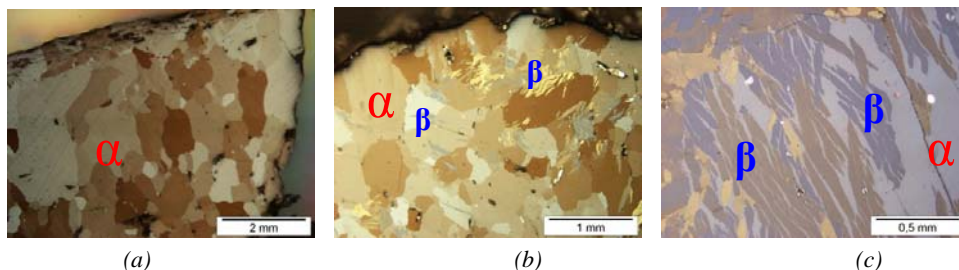


Figure 1 : Observation en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés : (a) échantillon non transformé (b et c) : échantillon partiellement transformée f~10% et 15% respectivement

Ainsi le microscope optique, muni de polariseur et analyseur, permet d'obtenir des informations macroscopiques sur la transformation. Néanmoins, il est limité en résolution. Il ne permet pas d'avoir une information 'plus fine'. Il est donc nécessaire d'utiliser d'autres méthodes de caractérisation comme le MEB et le MET.

#### • Microscopie électronique MEB FEG et MET :

\* Auteur à contacter : Oussama.Yousfi@Ltpcm.inpg.fr – Tel : 04 76 82 65 09

En MEB, la phase  $\beta$  ne peut pas être classiquement mise en évidence en contraste chimique à l'aide des électrons rétrodiffusés car il n'y a pas de différence de composition chimique. Par contre les structures cristallines des phases  $\alpha$  et  $\beta$ -NiS sont différentes. Sous certaines conditions, il est alors possible d'observer un contraste cristallin entre les deux phases. Ce dernier met en évidence les lamelles de phase  $\beta$  *Figure 2b*. L'identification de la phase  $\beta$  est faite en comparant aux morphologies déjà observées en microscopie optique. Des premiers stades de la transformation ont été observés aux joints de grains (*Figure 2a*) : ils se présentent sous forme de grains nanométriques de phase  $\beta$  régulièrement répartis le long d'un joint entre 2 grains de phase  $\alpha$ . La régularité de ces germes incite à examiner par la suite la microstructure de la phase  $\alpha$ .

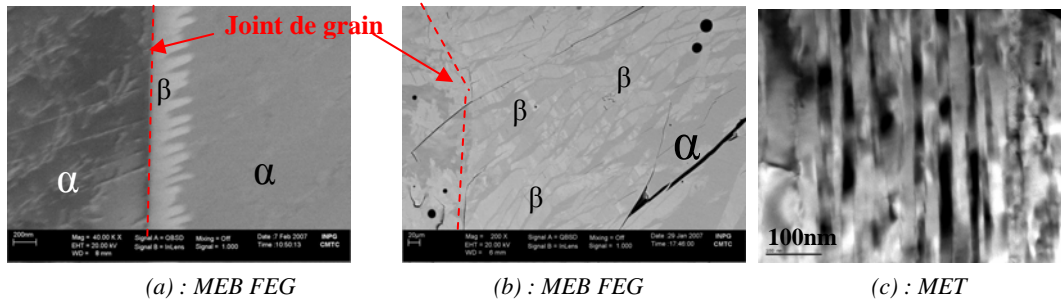
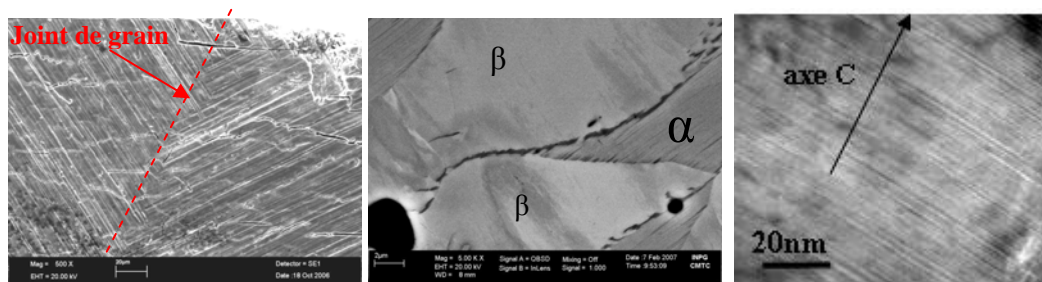


Figure 2 : Observation à différentes échelles de la microstructure de  $\beta$

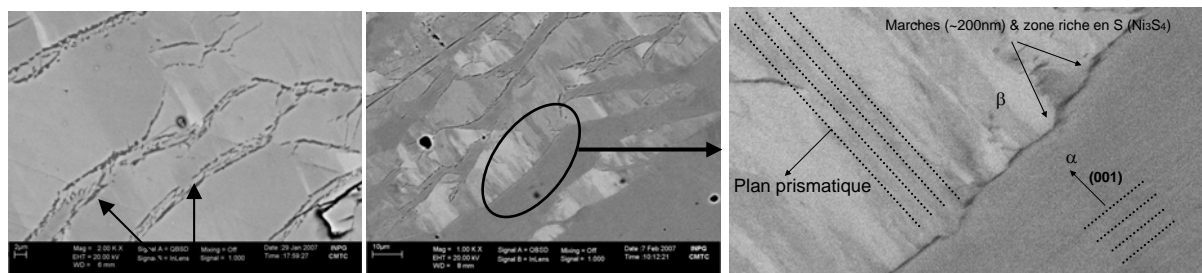
Le contraste cristallin faiblement strié à l'intérieur des lamelles  $\beta$  est un signe d'une microstructure fine qui a été ensuite mise en évidence par MET, *Figure 2c*. Les lamelles observées dans la phase  $\beta$  sont parallèles aux plans prismatiques, elles présentent des maclages ou de faibles désorientations entre elles.



(a) sur un éclat d'échantillon sans polissage (b) sur un échantillon poli (c) sur une zone mince en MET

Figure 3 : Observation à différentes échelles de la microstructure de  $\alpha$  : ((a et b) MEB FEG, (c) MET)

Concernant la phase  $\alpha$ -NiS, les observations en MEB-FEG montrent qu'elle aussi a un aspect lamellaire (*Figure 3 a et b*) qui est dû d'après les observations MET (*Figure 3c*) à des fautes dans les plans (001).



(a) : Précipitation de  $Ni_3S_4$  (b) Interfaces  $\alpha/\beta$  (vue d'ensemble) (c) Marches au niveau de l'interface  $\alpha/\beta$

Figure 4 : Ech NiS~10% transformé:

L'interface entre les phases  $\alpha/\beta$ -NiS présente un enrichissement en S qui se traduit par la précipitation de  $Ni_3S_4$  *Figure 4a*. La *Figure 4* (b et c) montre des marches (~200nm) à l'interface  $\alpha/\beta$ -NiS avec précipitation de la phase  $Ni_3S_4$ . En utilisant toutes les informations acquises par MEB et MET sur les états partiellement transformés, on parvient à une interprétation de la microstructure (*Figure 4c*).

### 3. Conclusion

Le contraste cristallin en électrons rétrodiffusés permet d'assurer le lien entre les observations en microscopie optique, en lumière polarisée, qui sont trop limitées en résolution et les images MET qui ne donnent aucune information à l'échelle des grains. Le couplage entre les différentes techniques permet d'extraire des aspects clés de la transformation qui seront utilisés pour une modélisation des cinétiques à partir des mécanismes élémentaires de la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$ -NiS.