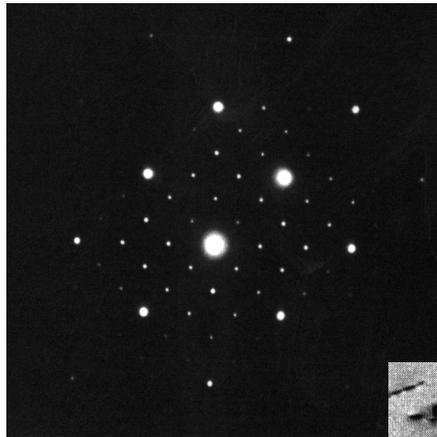
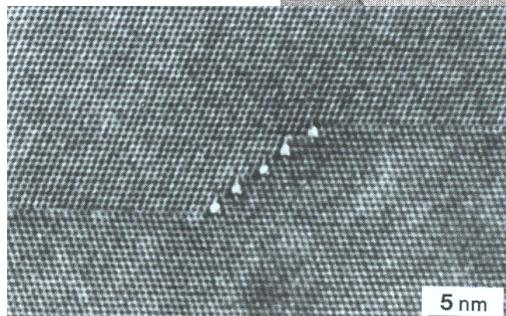
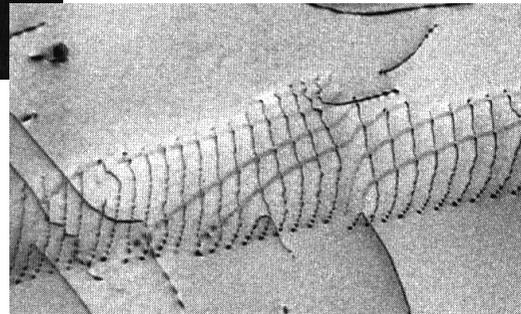


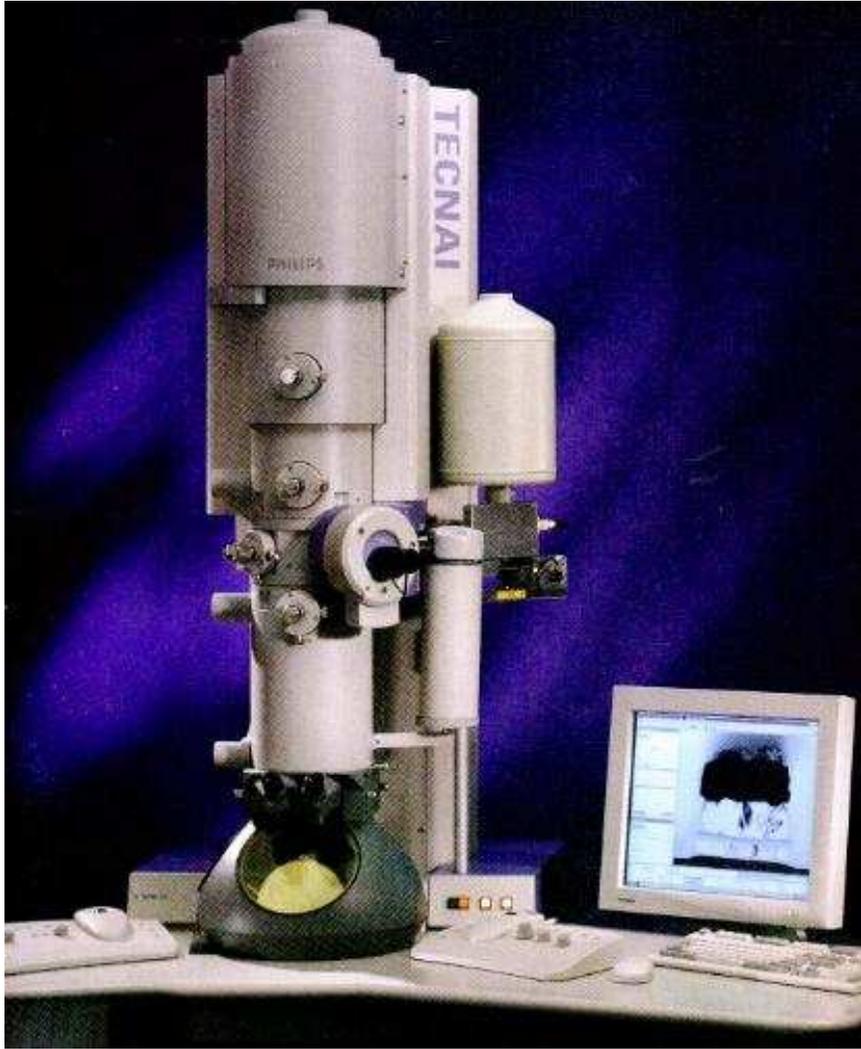
V - La Microscopie Electronique en Transmission

Conventionnelle (TEM ou CTEM ou MET) ou par balayage (STEM ou MEBT)



TEM-STEM





Philips Technai 200kV FEG (2000)

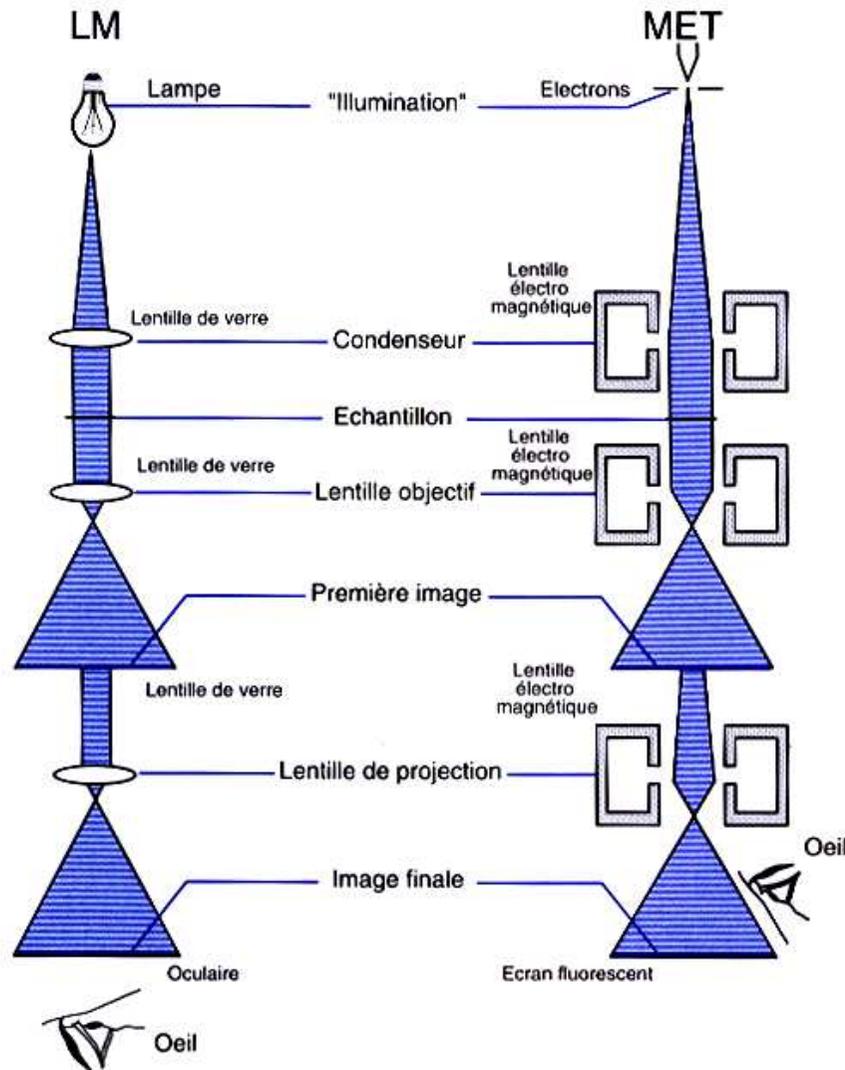


Philips EM430 300kV (1980)

microscopie électronique en transmission (TEM-STEM)

observation de la microstructure, de la structure cristallographie (et de la composition chimique locale)

TEM → image directe comme en Microscopie Optique



résolution :

$$r_{\min} = 0,91 (C_s \lambda^3)^{1/4}$$

aberration
sphérique
(3mm)

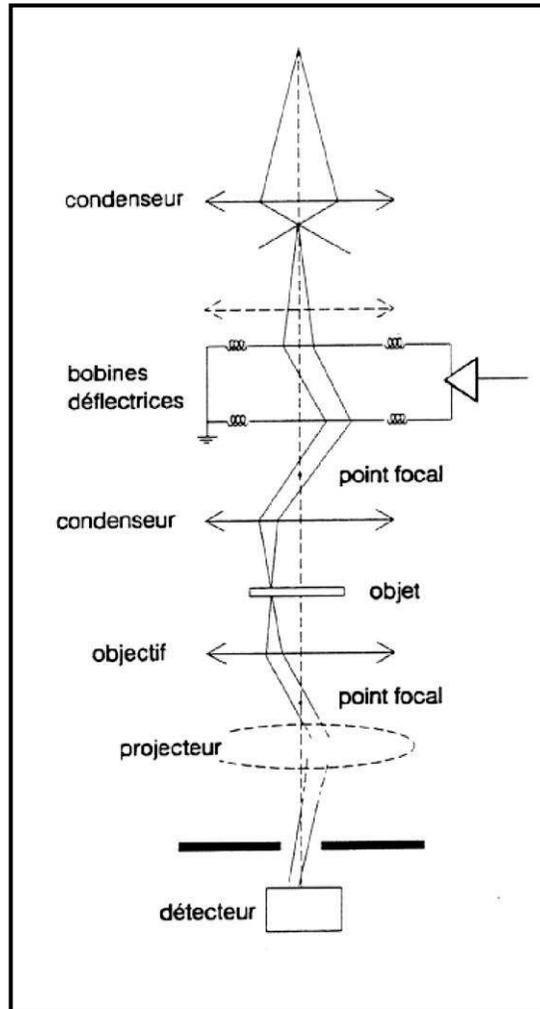
longueur d'onde

V (kV)	λ (nm)	v (km/s)
100	0,00370	164 400
120	0,00335	175 900
200	0,00251	208 600
300	0,00197	233 000
400	0,00164	248 400
1000	0,00087	282 300

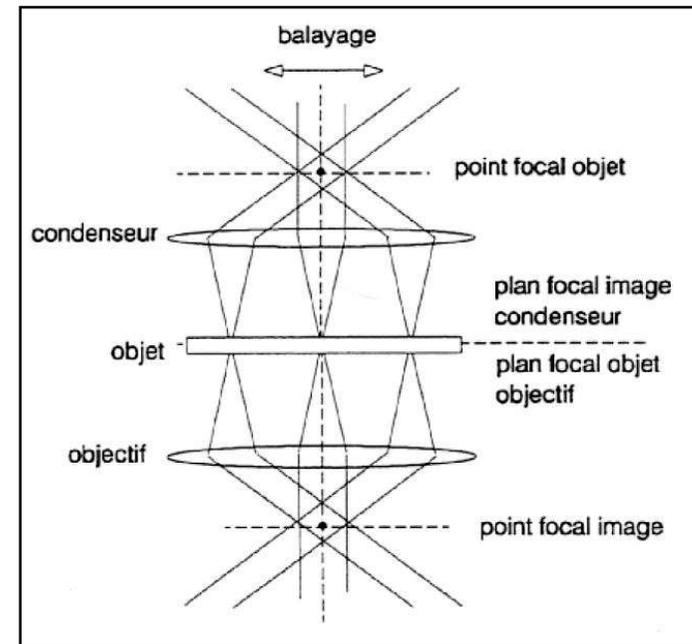
r_{\min} de 0,3 à 0,25 nm (TEM classique)
→ 0,15 nm pour les TEM HR

STEM ? *Scanning Transmission Electron Microscopy...*

→ image par balayage comme dans un MEB



*formation de l'image
en mode STEM
détail de la lentille
objective*

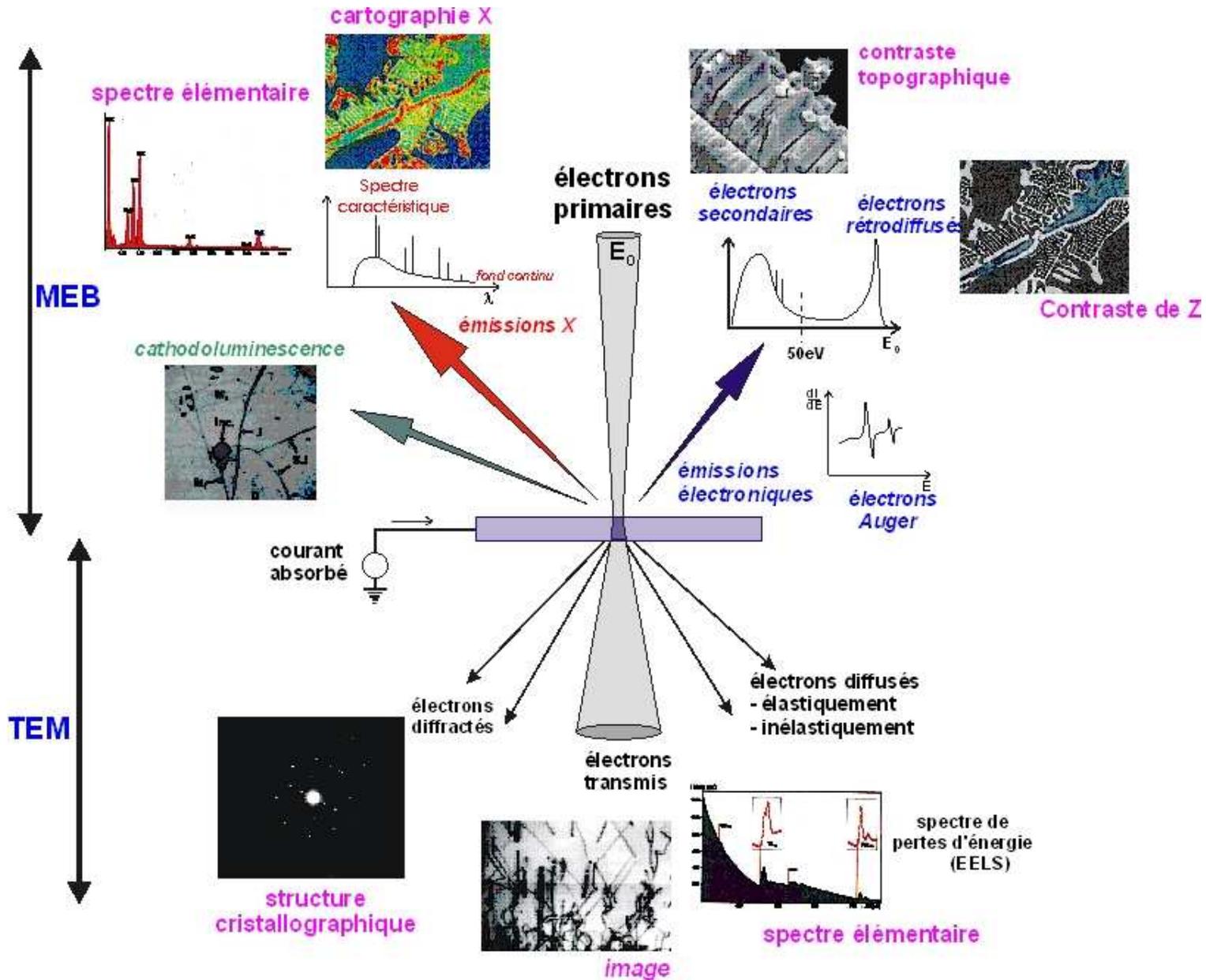


Contrairement au TEM conventionnel, la sonde électronique est focalisée sur l'échantillon et l'image est formée par balayage (comme dans un MEB)

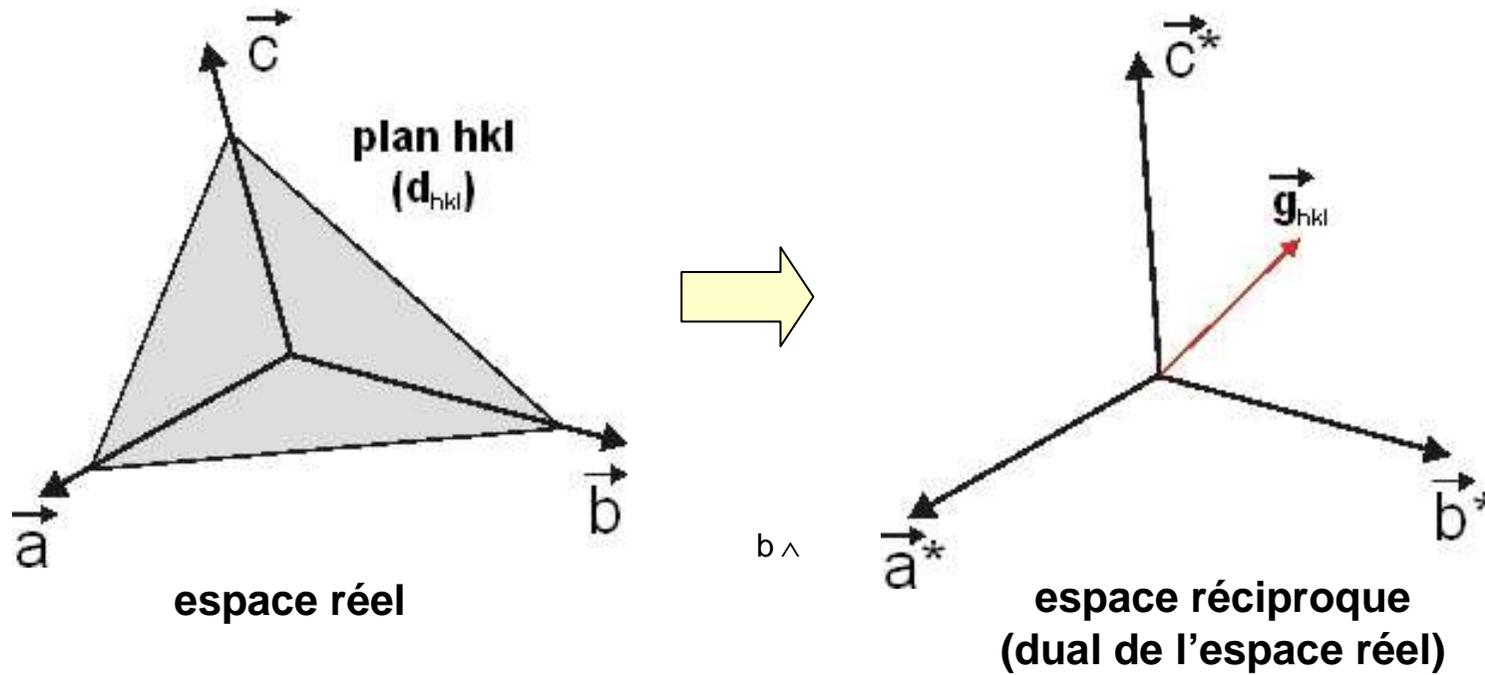
La résolution en image et en analyse est directement liée au diamètre de la sonde électronique (1nm) .

Les STEM récents sont équipés de canons à émission de champ (à cathode chaude ou Schotky)

interactions électrons-matière dans une cible mince



Rappels sur l'espace réciproque



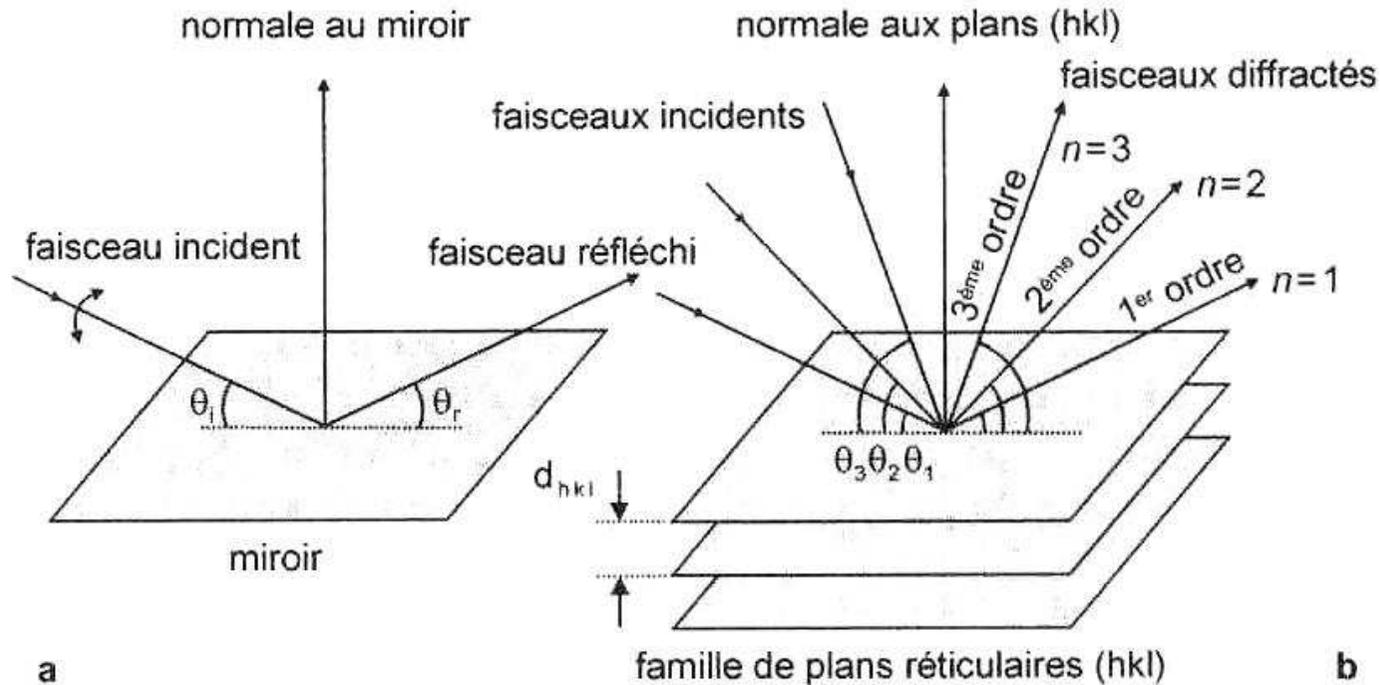
$$a^* = \frac{b \wedge c}{V} \quad b^* = \frac{c \wedge a}{V} \quad c^* = \frac{a \wedge b}{V}$$

$$a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1$$

plan hkl \rightarrow point défini par le vecteur \vec{g} : $\vec{g}_{hkl} \perp (hkl)$

$$|\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

La diffraction



dans le cas de la réflexion sur un miroir, l'angle d'incidence et de réflexion sont égaux mais peuvent prendre n'importe quelle valeur...

la diffraction est liée à une interaction élastique donc sans variation d'énergie ou de longueur d'onde

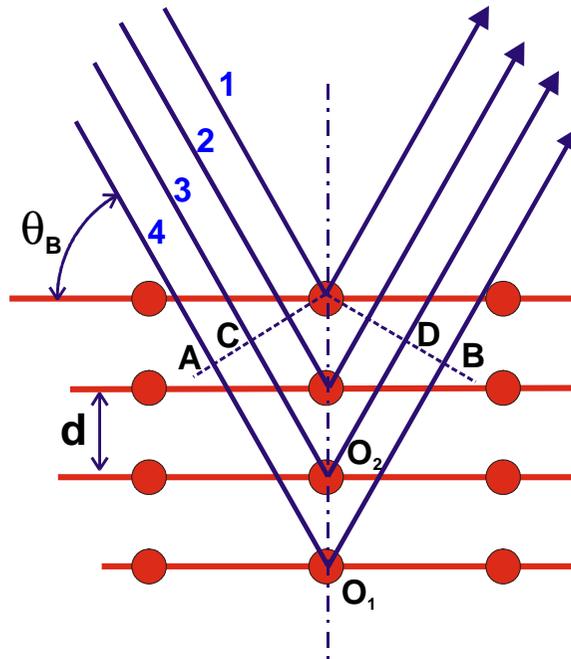
dans le cas de la diffraction (réflexion sur une structure cristalline) l'angle de réflexion est aussi égal à l'angle d'incidence mais ils ne peuvent prendre que quelques valeurs discrètes vérifiant la loi de Bragg

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda$$

La loi de Bragg

Un atome isolé diffuse l'onde électronique dans toutes les directions (diffusion élastique ou cohérente)

onde plane → onde sphérique



Lorsque les atomes forment un réseau périodique (cristal) les ondes diffusées interfèrent entre elles. Ces interférences sont généralement destructives, sauf dans des directions particulières où elles s'additionnent. Pour cela elles doivent être en phase.

Cette condition s'exprime par la relation de Bragg :

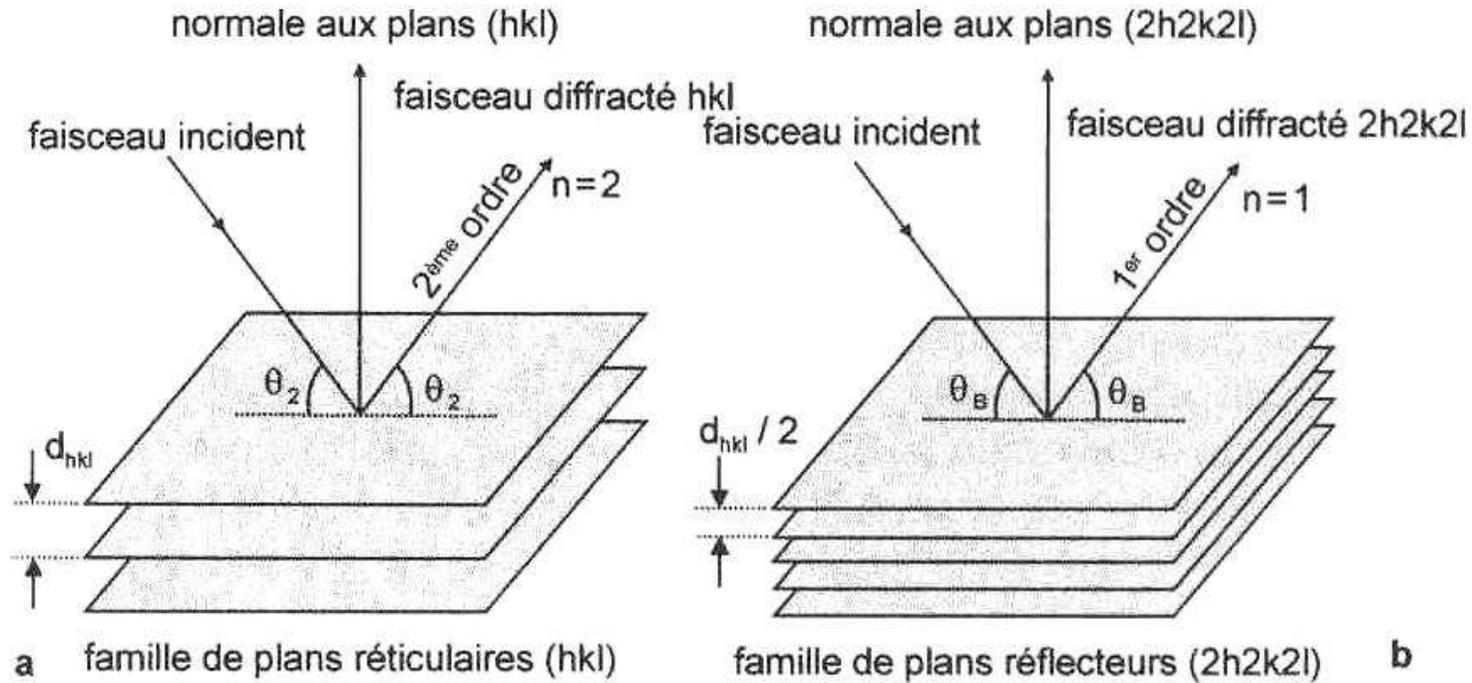
entre les ondes 1 et 3 ou entre 1 et 4, pour qu'elles restent en phase, le chemin optique supplémentaire doit être un nombre entier de longueur d'onde.

$$AO_1 + O_1B = n_1\lambda = 6d \sin \theta_B$$

$$CO_2 + O_2D = n_2\lambda = 4d \sin \theta_B$$

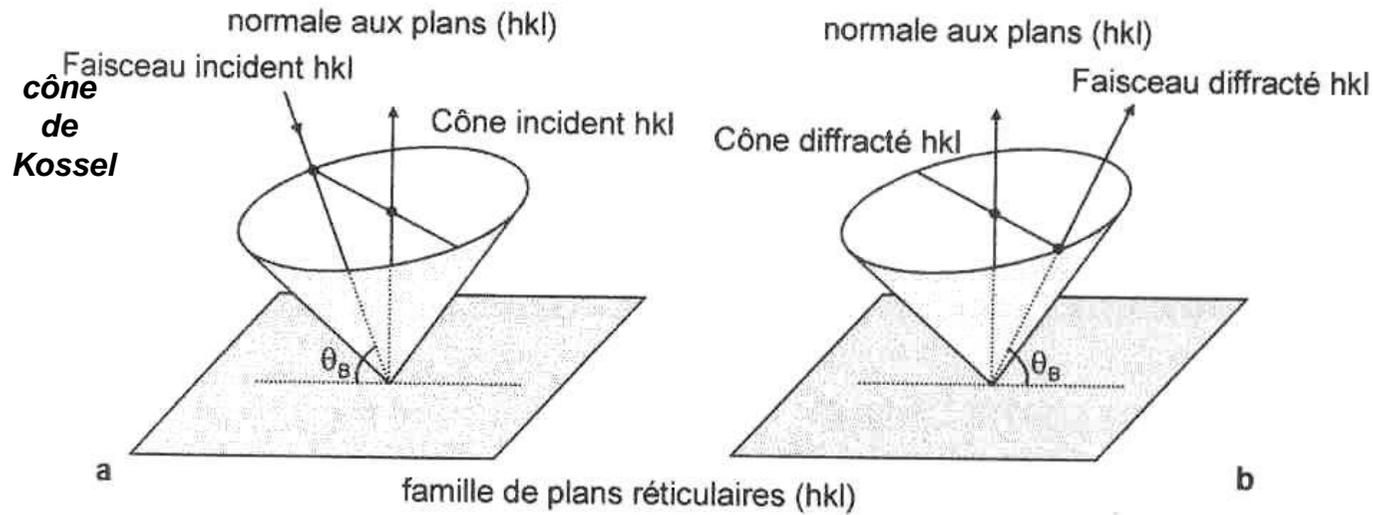
Pour qu'il y ait diffraction (réflexion spéculaire sélective) la longueur d'onde λ , la distance interréticulaire d des plans cristallins et l'angle d'incidence θ_B , doivent vérifier la relation :

$$2d \sin \theta_B = n\lambda$$

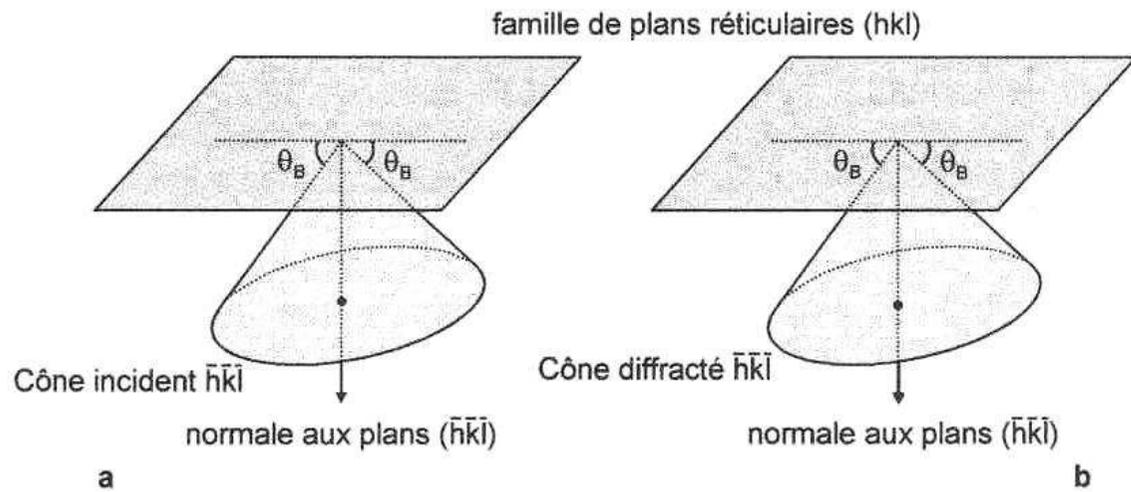


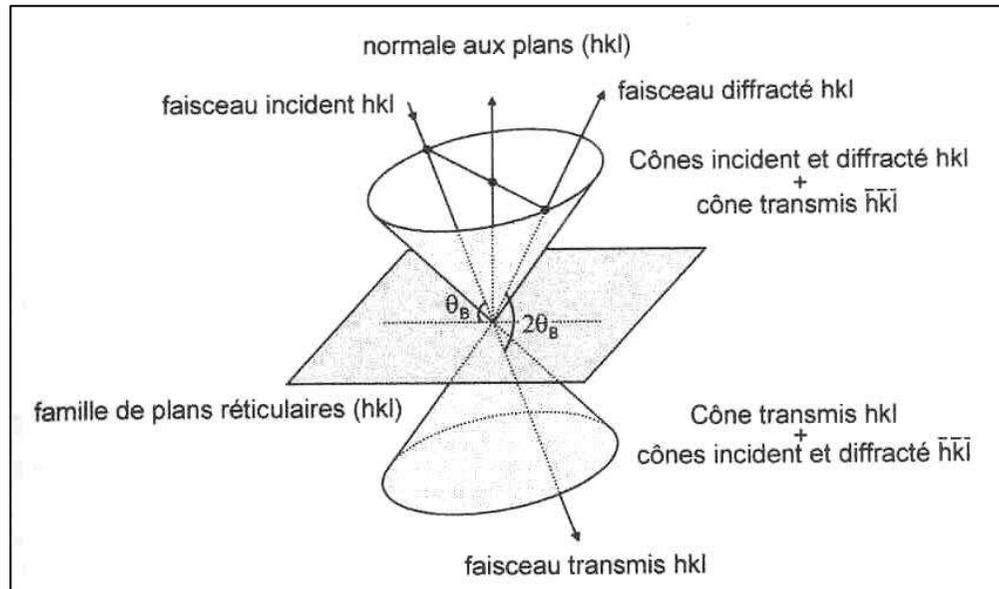
**ordre simple et ordre multiple
de diffraction**

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = 2\lambda \quad \text{et} \quad 2\left(\frac{d_{hkl}}{2}\right) \sin \theta_B = \lambda$$



lieux géométriques des faisceaux incidents et diffractés dans le cas de faisceaux convergents





ensemble des cônes incident diffracté et transmis

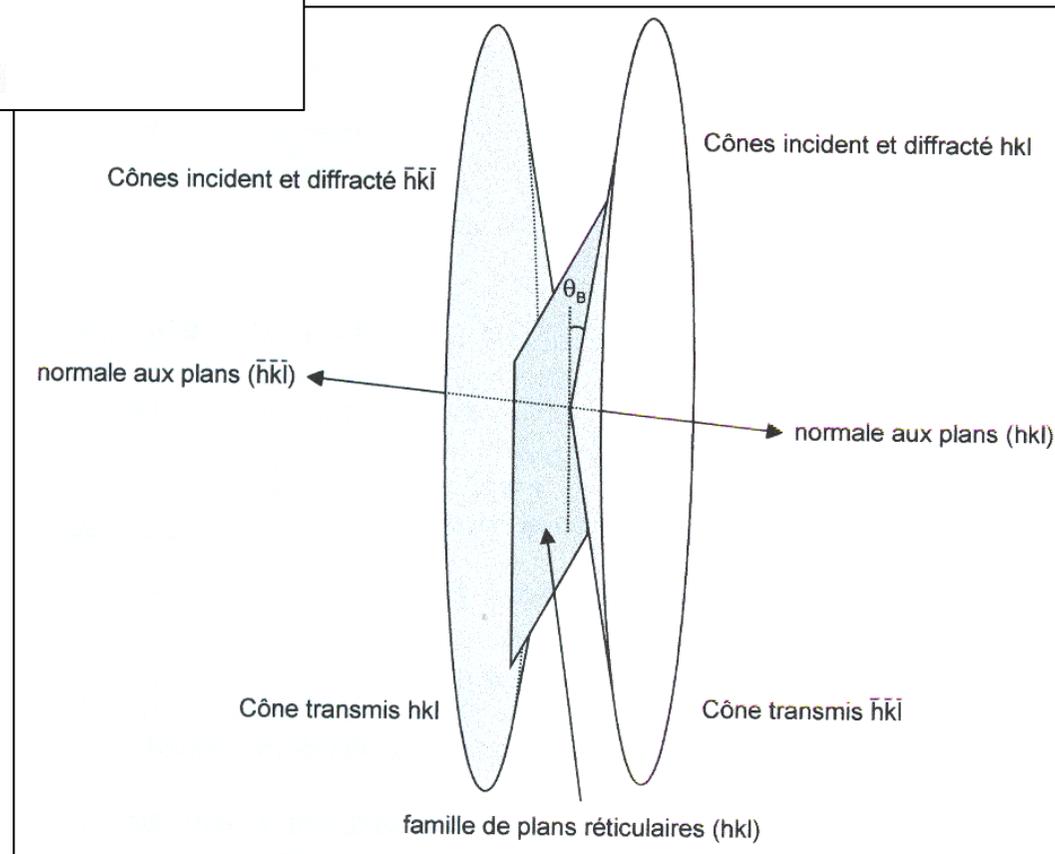
cas particulier de la diffraction électronique

*I est très petit
les angles de Bragg le sont aussi...*

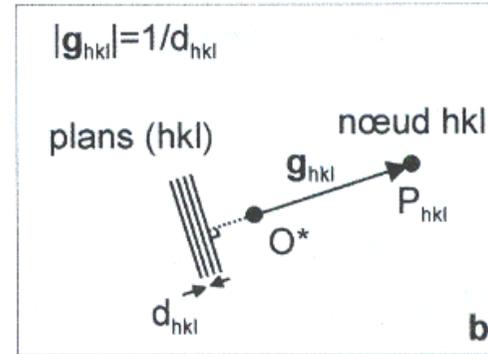
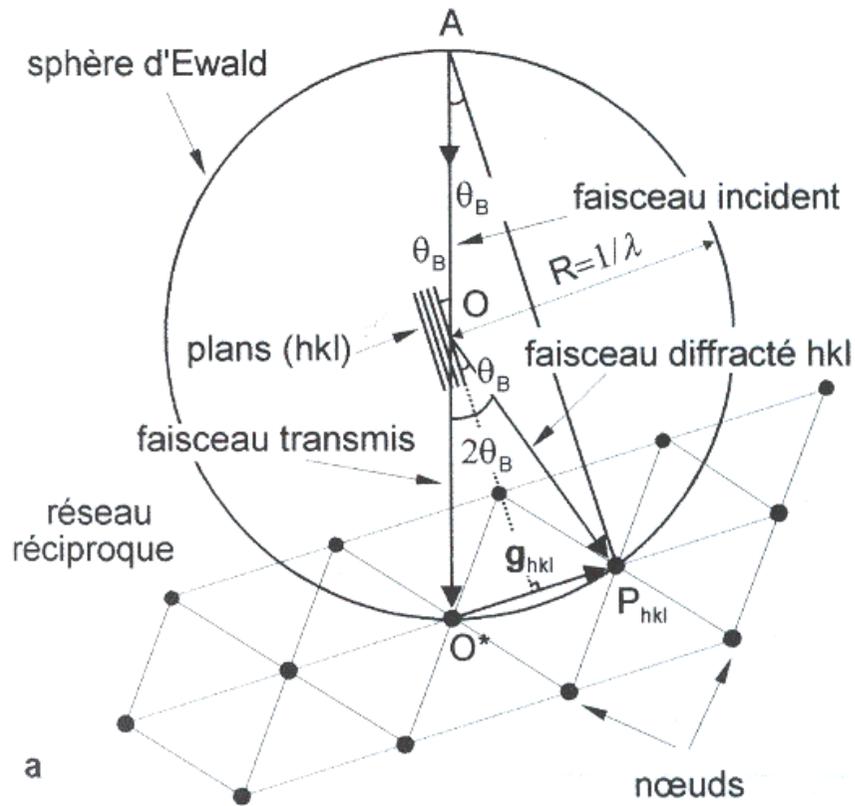
100kV 0,0036 nm

θ_B Si₍₂₀₀₎ 0,55°

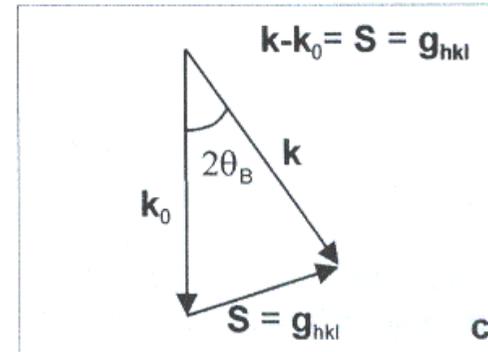
les cônes sont très aplatis



Construction d'Ewald



Relation entre (hkl) et \mathbf{g}_{hkl}

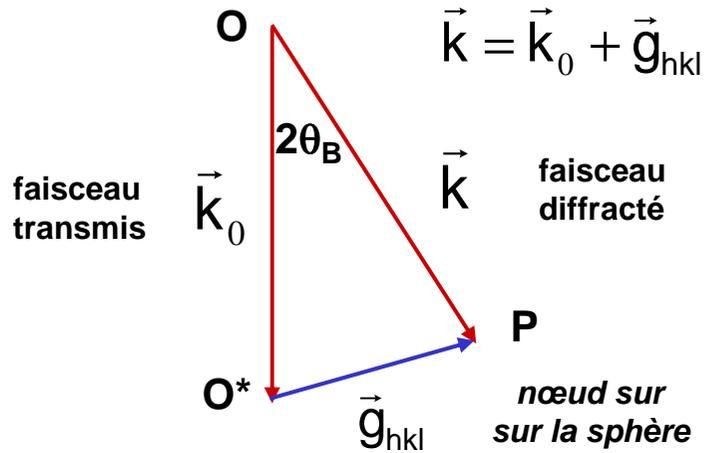


Représentation vectorielle

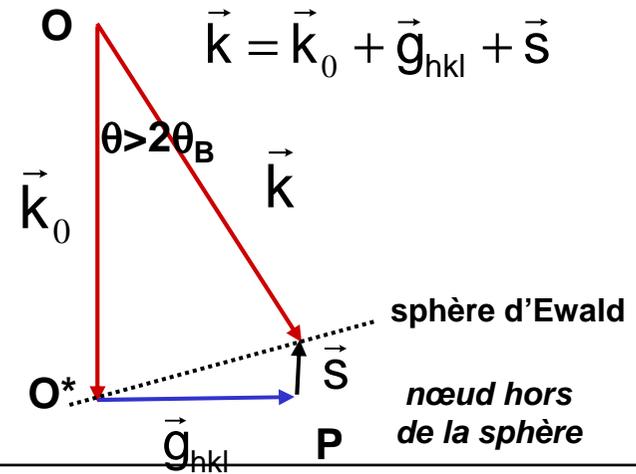
Au point d'impact, on construit une sphère de rayon $R=1/\lambda$, placée en O
Au point diamétralement opposé à A, on place le réseau réciproque de centre O^*

Il y aura diffraction si le le point P_{hkl} représentatif des plans hkl se trouve sur la sphère d'Ewald

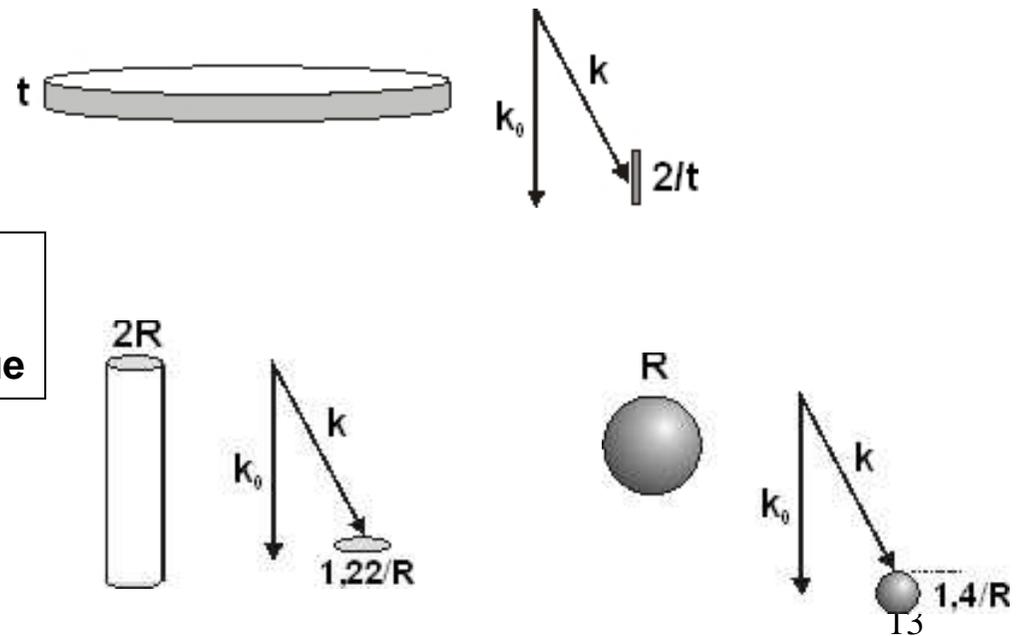
condition de Bragg exacte :

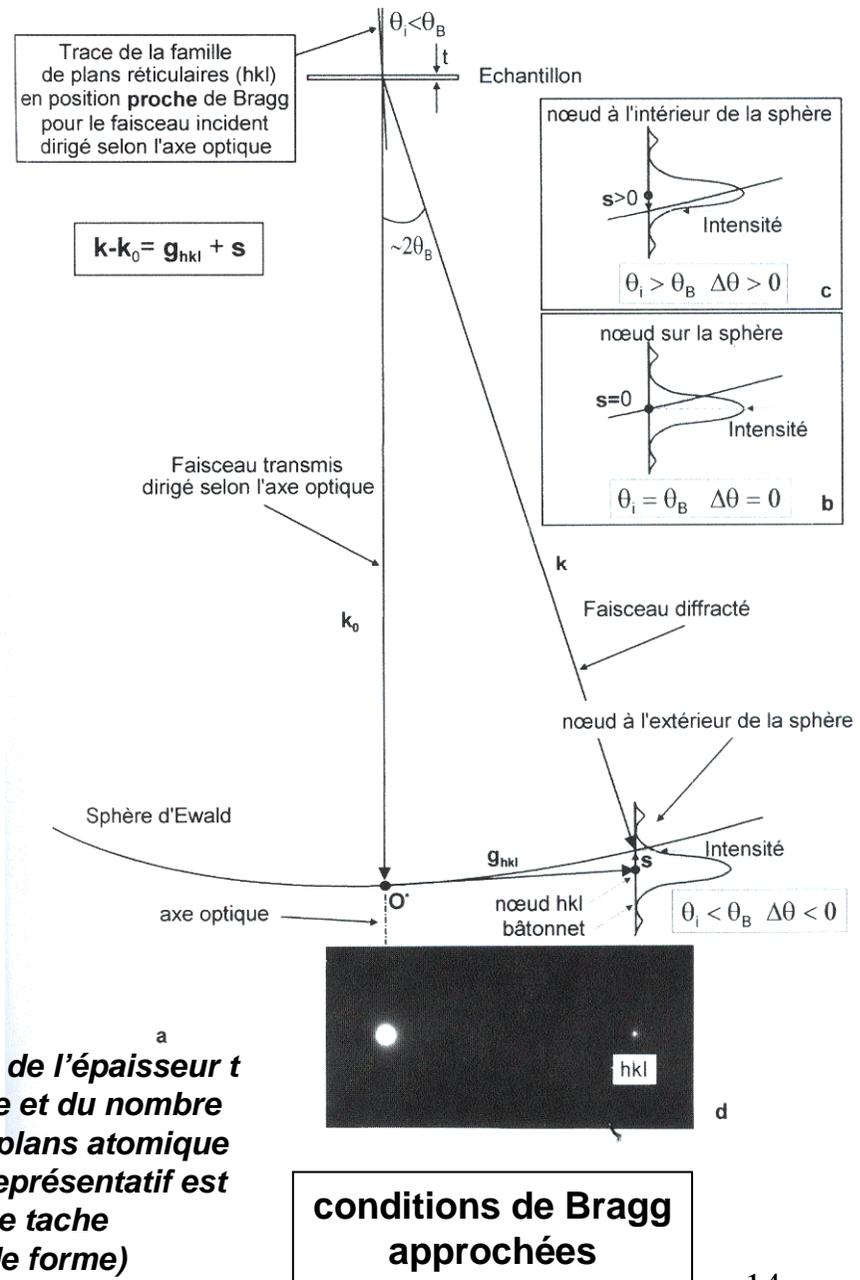
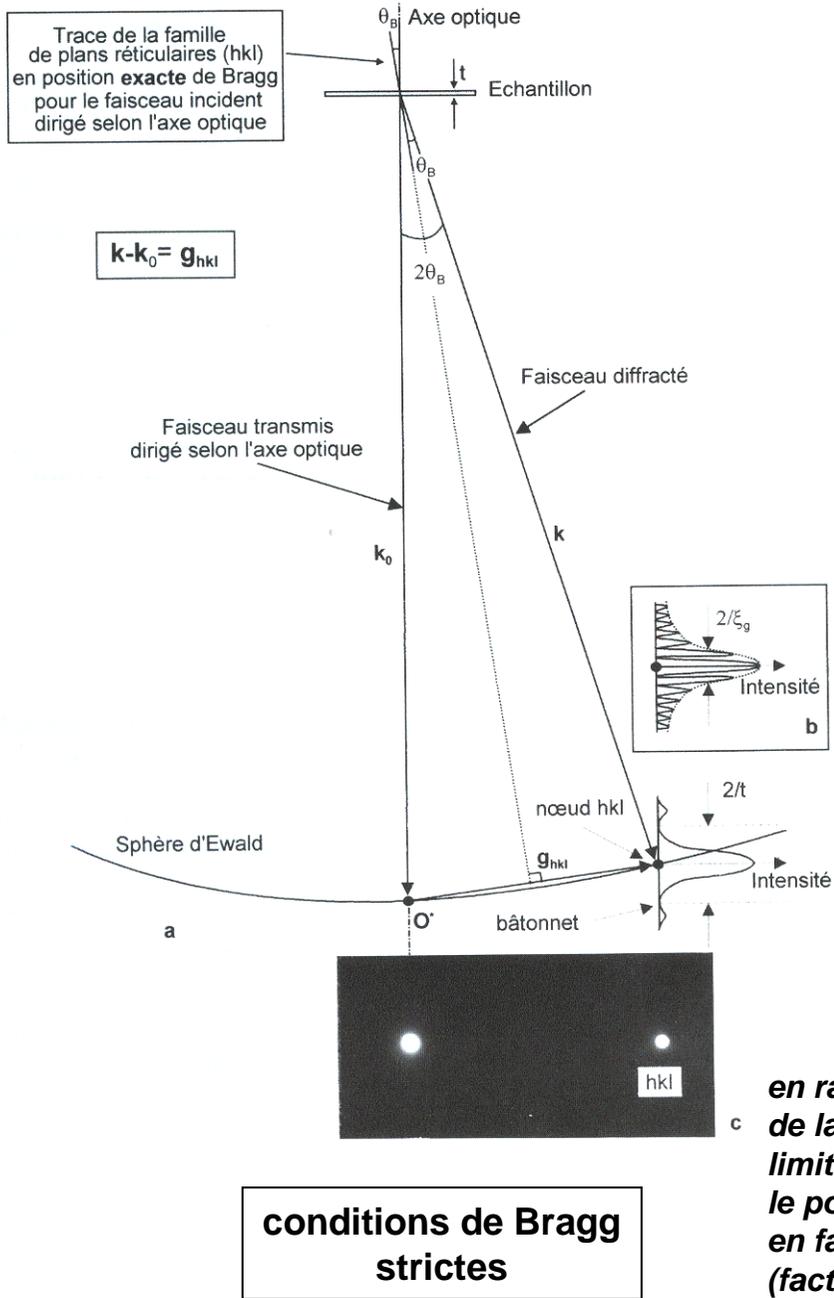


condition de Bragg approchée :



relation entre la forme de l'objet diffractant et celle du domaine de diffraction dans l'espace réciproque





en raison de l'épaisseur t de la lame et du nombre limité de plans atomique le point représentatif est en fait une tache (facteur de forme)

Le facteur de structure

l'amplitude de l'onde diffractée dépend de l'intensité du potentiel coulombien

elle sera caractérisé par le « facteur de structure » qui tient compte de la structure cristallographique :

$$F_g = \sum_n f_n \exp[2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)]$$

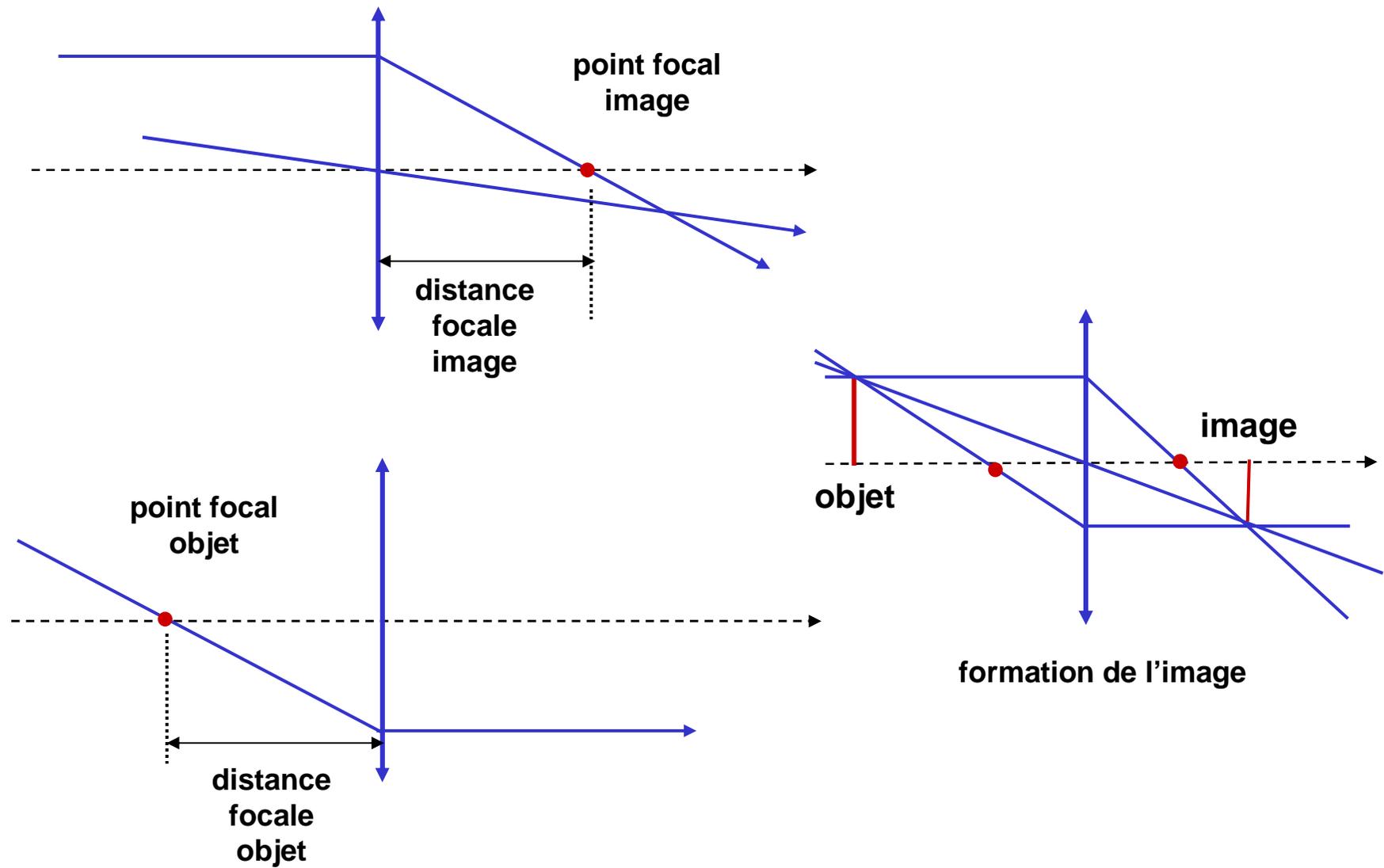
où f_n est le facteur de diffusion atomique, hkl les indices de Miller de la famille de plans considérés et x_n , y_n et z_n les coordonnées des atomes de la maille

exemple : maille bcc (2 atomes)

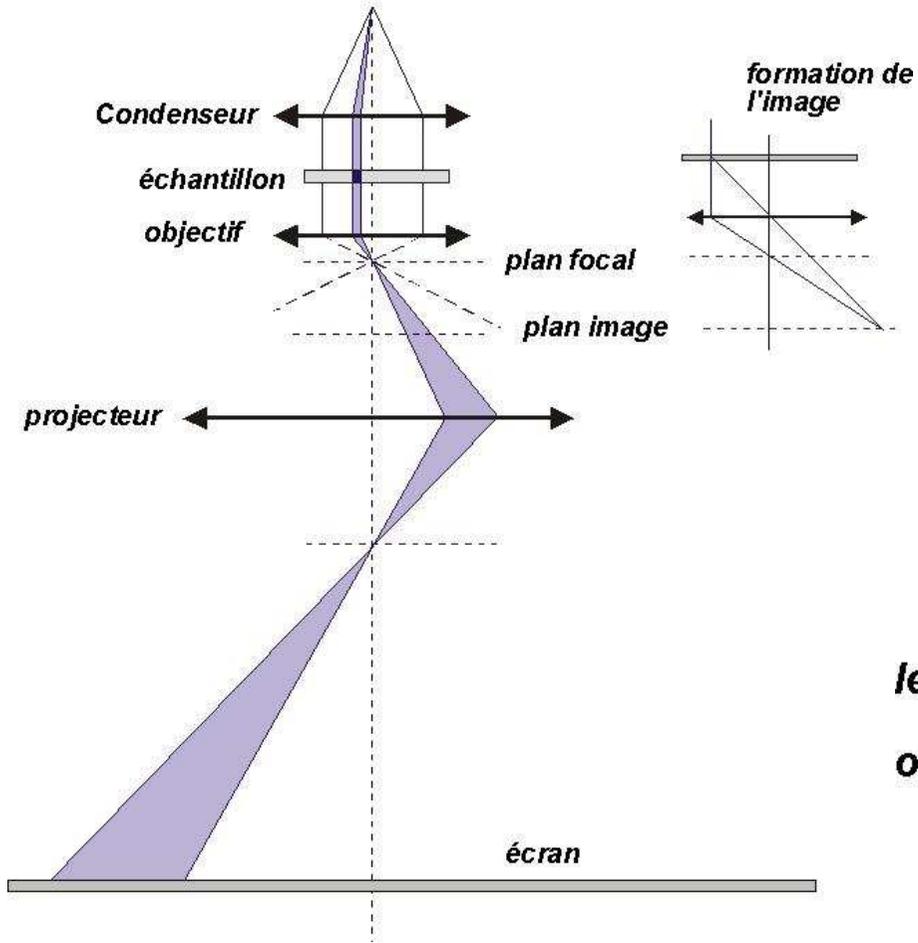
$$F_g = f_n \left[1 + \exp 2\pi i \frac{h+k+l}{2} \right] = f_n \left[1 + \cos 2\pi \frac{h+k+l}{2} \right]$$

si $h+k+l=2n$ (pair) $F=2f_n$
si $h+k+l=2n+1$ (impair) $F=0$

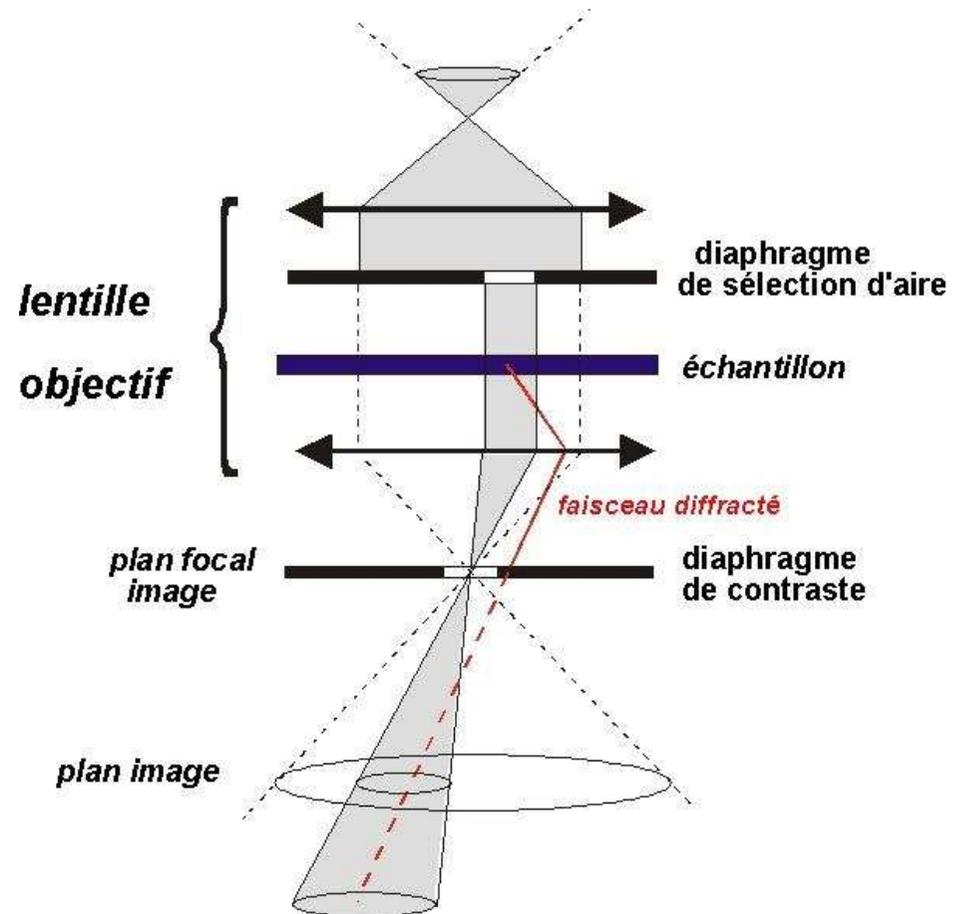
Rappels de quelques principes d'optique géométriques



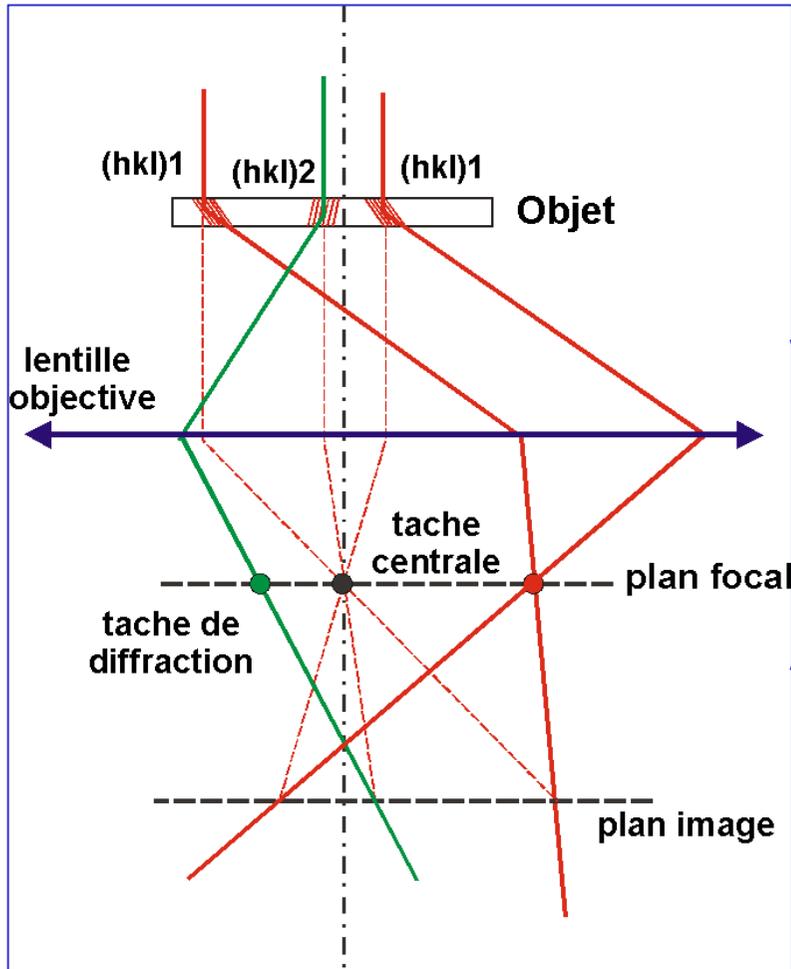
**Formation de l'image
en microscopie électronique
en transmission**



présence de 2 diaphragmes
- de contraste
- de sélection d'aire

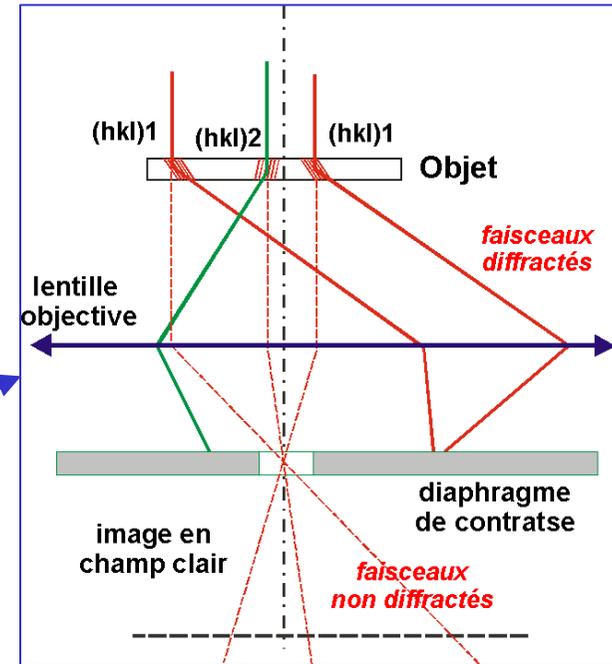


Utilisation du diaphragme de contraste

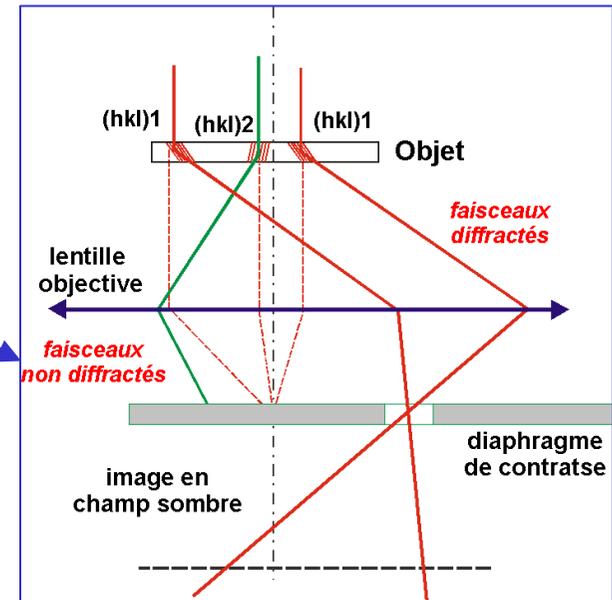


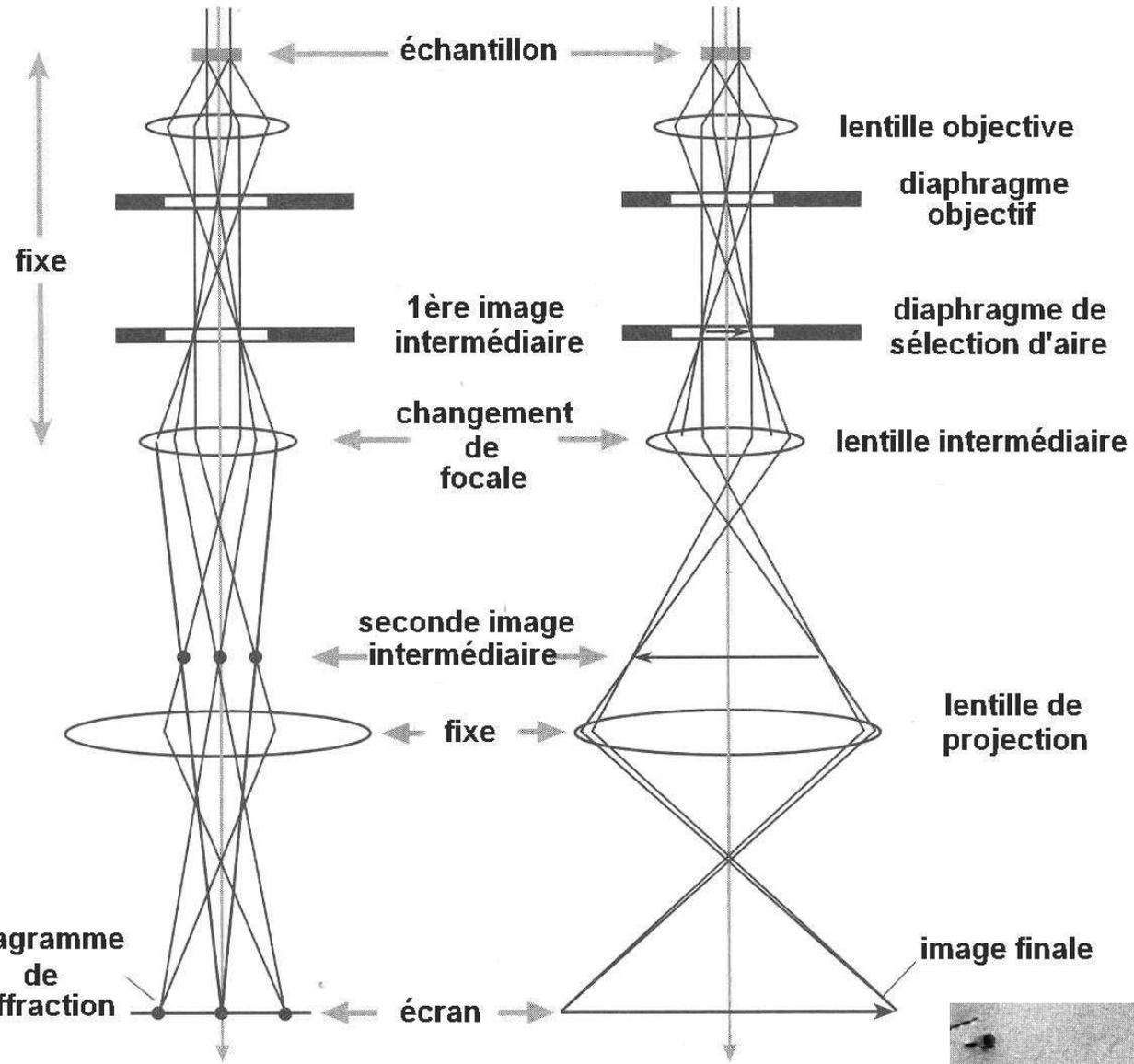
taches de diffraction dans le plan focal

champ clair



champ sombre





fixe

échantillon

lentille objective

diaphragme objectif

1ère image intermédiaire

diaphragme de sélection d'aire

changement de focale

lentille intermédiaire

seconde image intermédiaire

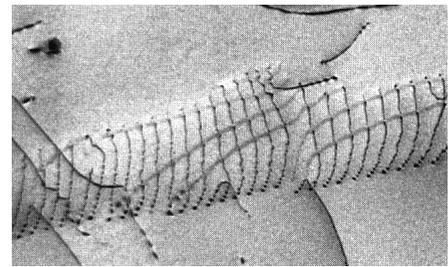
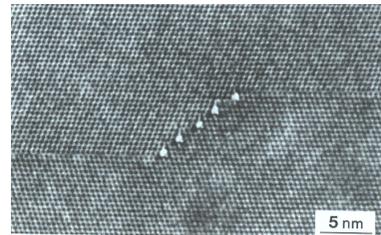
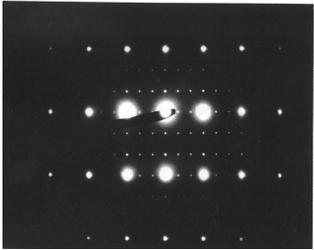
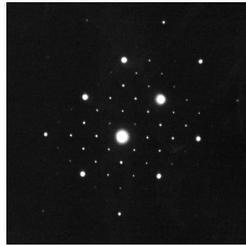
fixe

lentille de projection

diagramme de diffraction

écran

image finale



Préparation des échantillons

Par rapport à la microscopie à balayage, la préparation des échantillons qui doivent être transparents aux électrons est beaucoup plus complexe...

métallurgie, minéralogie, S.C. : *lame mince (observation et analyse)*
réplique d'extraction (analyse)

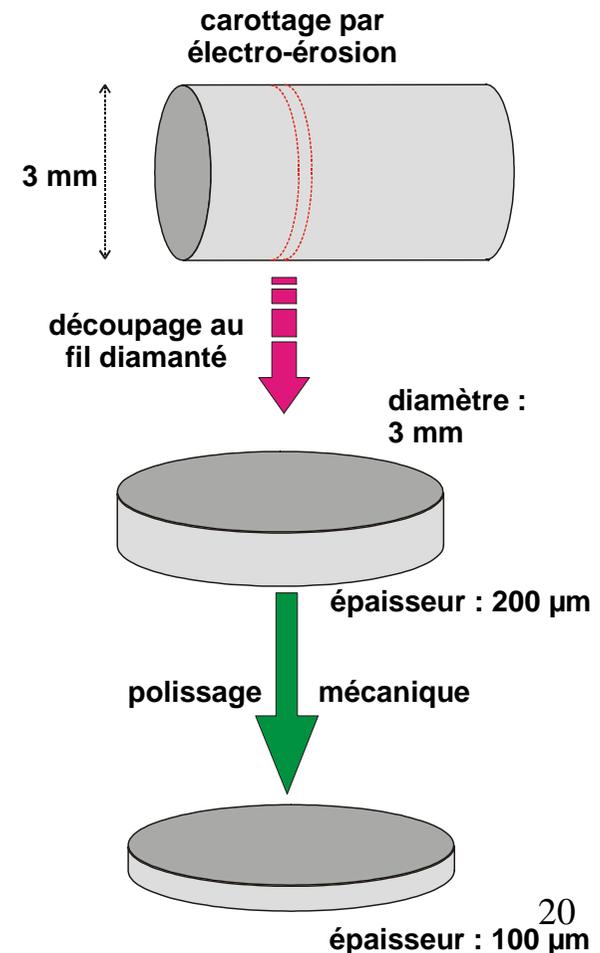
biologie : *coupe ultra-microtomique*

1) Préparation d'une lame mince

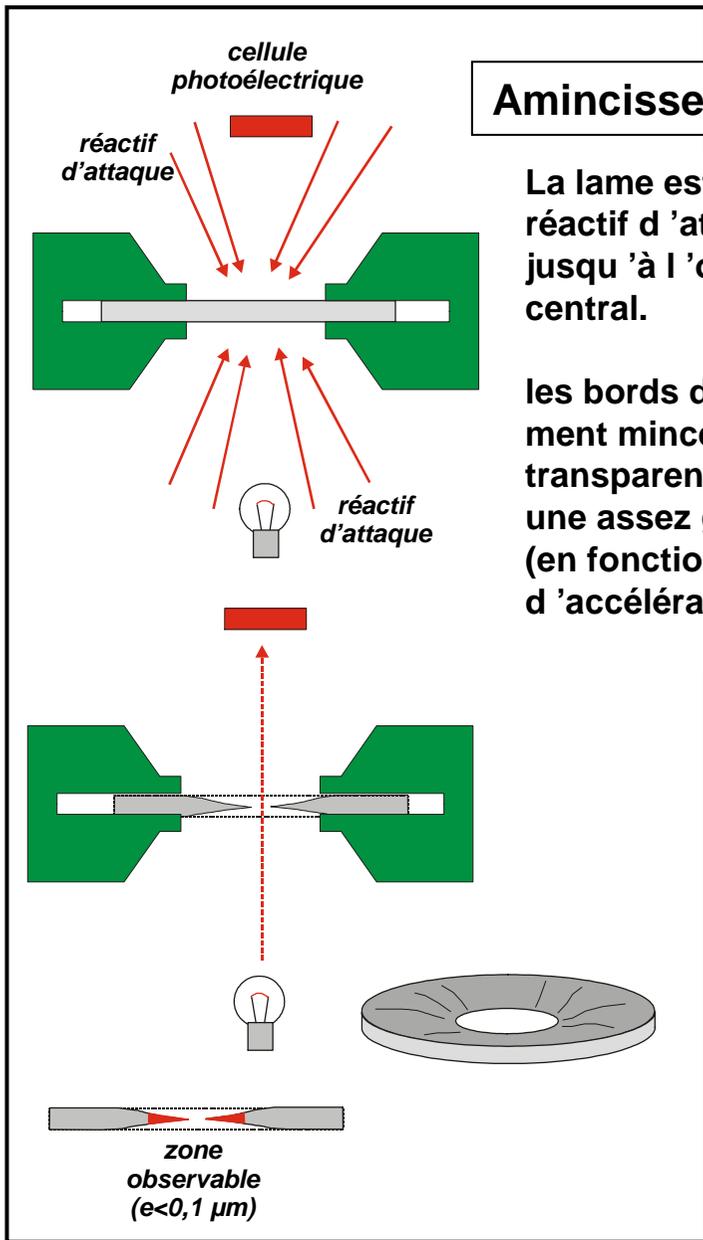
Par électro-érosion on réalise un carottage de 3mm de diamètre dans son échantillon.

A l'aide d'un fil diamanté (pour éviter l'écrasement), on découpe le cylindre en disques de 200µm d'épaisseur environ.

Ces disques sont ensuite amincis par polissage mécanique jusqu'à 100µm d'épaisseur environ.



A ce stade deux possibilités :



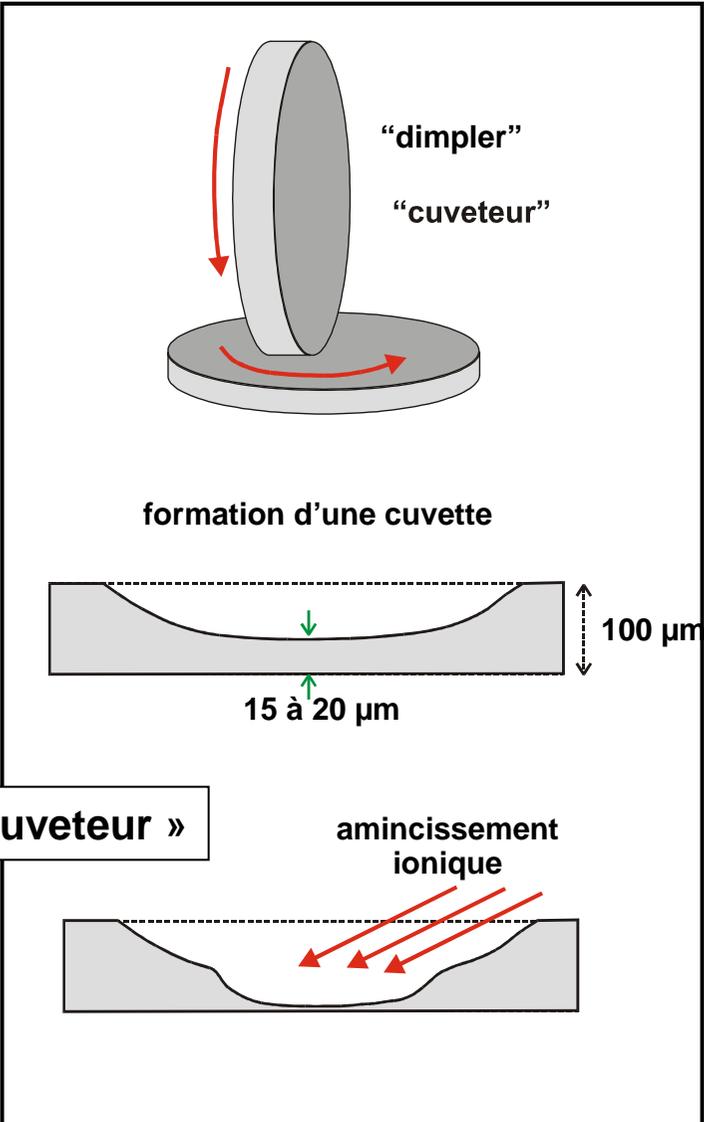
Amincissement chimique

La lame est arrosée par un réactif d'attaque approprié jusqu'à l'obtention d'un trou central.

les bords du trou sont suffisamment minces pour pouvoir être transparents aux électrons sur une assez grande distance (en fonction de la tension d'accélération des électrons)

Méthode du « cuveteur »

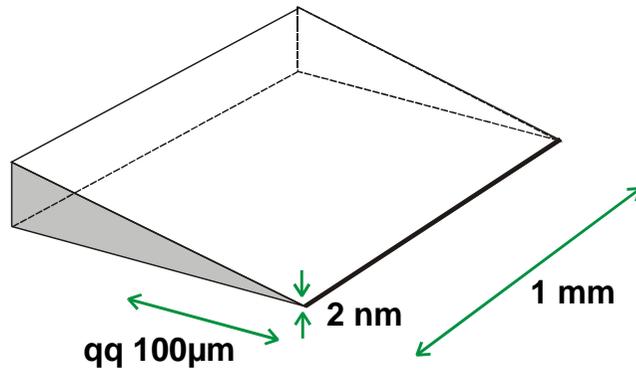
mécanique et ionique



Un disque de bronze tournant crée une cuvette au centre de la lame. Lorsque l'épaisseur centrale est suffisamment mince (15 à 20μm) on amincit par bombardement ionique jusqu'à l'obtention d'un trou central.

Cas des céramiques, semi-conducteur : méthode du tripode

Formation d'un biseau

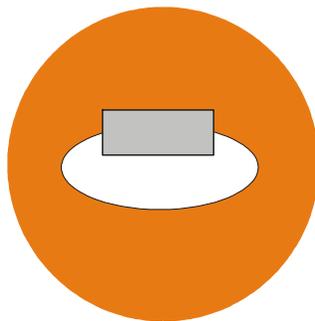


Mécaniquement on découpe l'échantillon en forme de biseau (dans une ou deux directions).

la partie fine en pointe de biseau peut atteindre les 2 nm...

Le biseau est ensuite fixé sur une rondelle de cuivre percée d'un trou central.

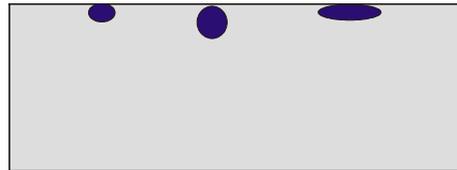
La zone observable peut atteindre 1mm.



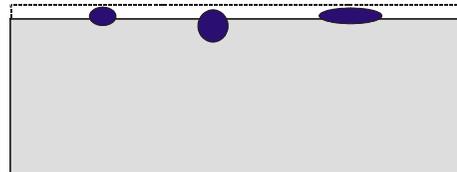
rondelle de Cu
percée

Réplique d'extraction

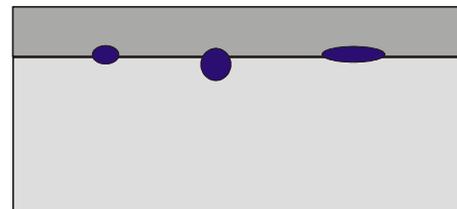
Cette technique est utile lorsque la dimension des particules à analyser est inférieure à la dimension du volume analysée.. dans ce cas on pourra éviter l'influence de la matrice



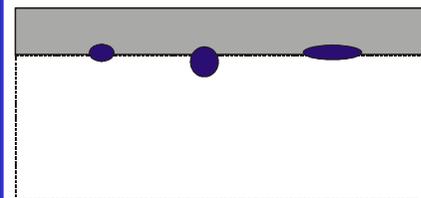
échantillon massif :
polissage jusqu'à apparition
des précipités, inclusions etc,
à analyser



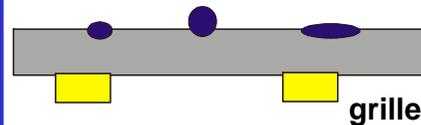
attaque chimique en surface
de la matrice pour mettre en
relief les objets à analyser



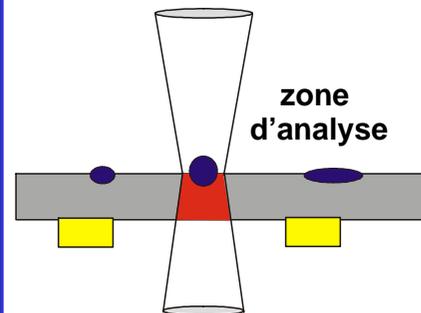
dépôt en surface d'un film
mince de C (environ 50nm)
qui enrobe les objets



attaque chimique complète
de la matrice ; ne subsiste
que les objets enchâssés
dans le film de carbone



le film est déposé sur
une grille



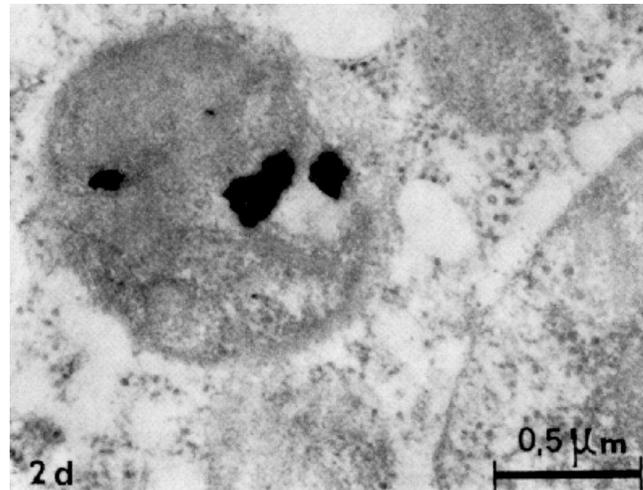
même si la zone d'analyse
déborde les dimensions de
l'objet, l'analyse qualitative
et quantitative reste possible

Mode image

Origine des contrastes

- contraste d'absorption (matériaux amorphes)

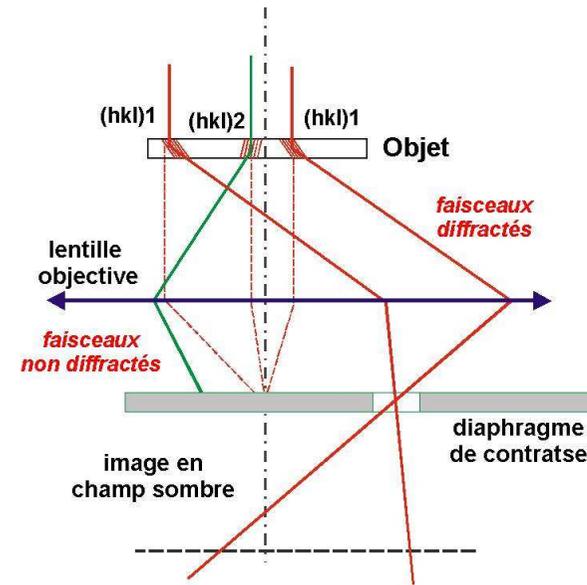
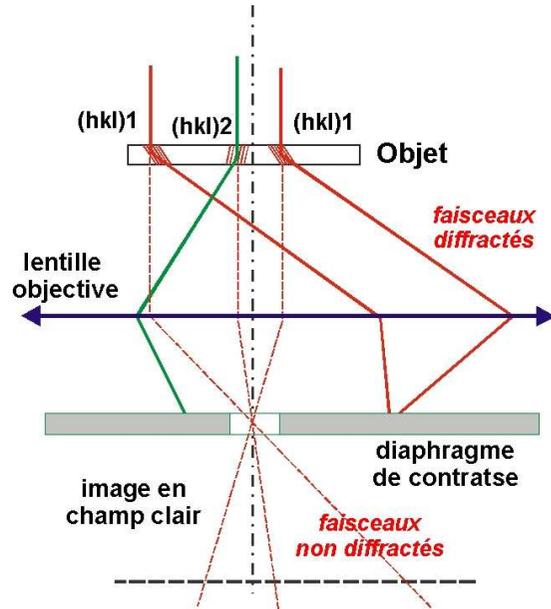
certaines zones plus épaisses ou plus absorbantes seront moins transparentes aux électrons



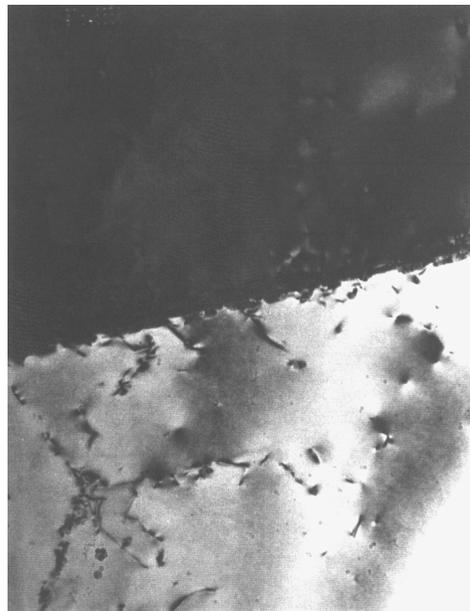
*observations de concrétions
minérales dans des lysosomes*

-contraste de Z : *la diffusion électronique sera plus forte dans les régions à Z élevé*

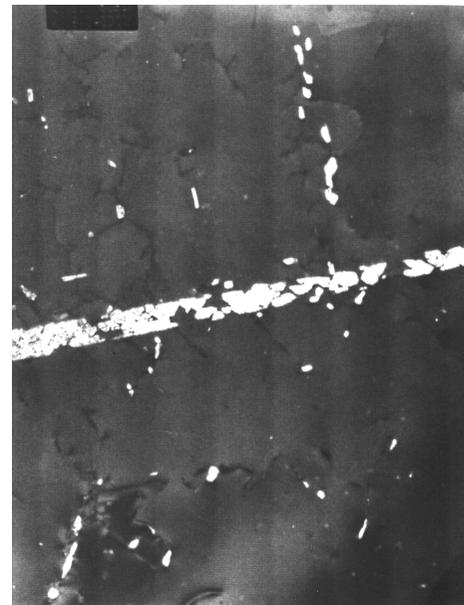
- matériaux cristallins : contraste lié à la diffusion élastique (diffraction)

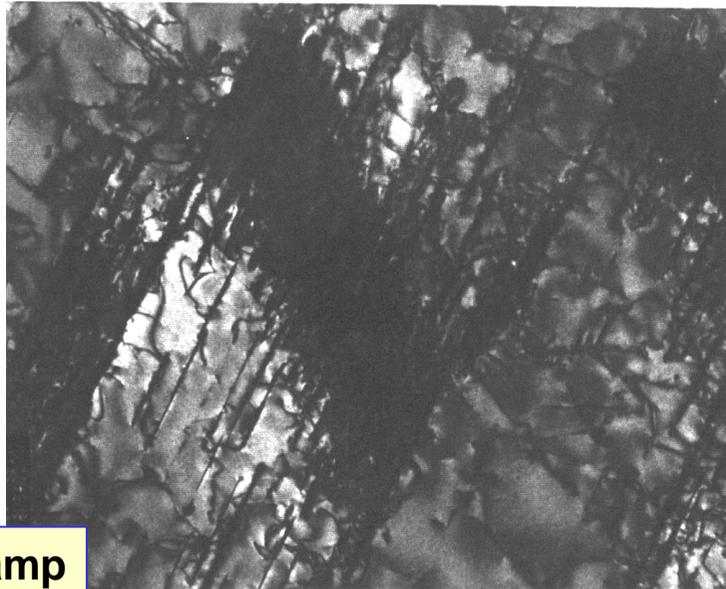
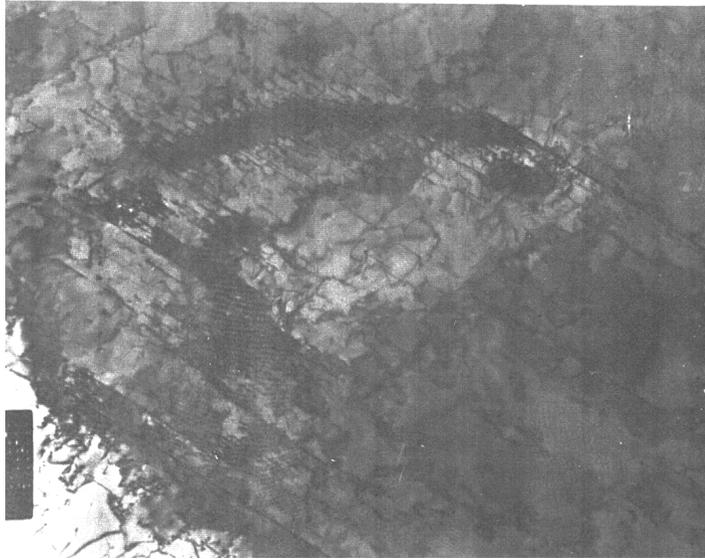


champ clair

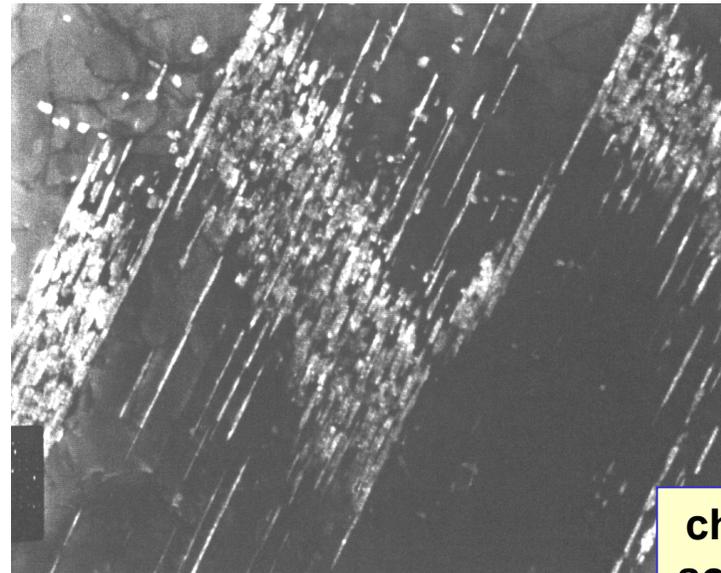


champ sombre





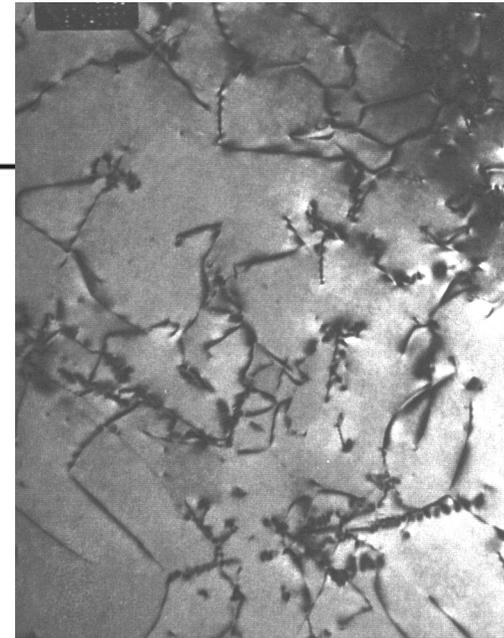
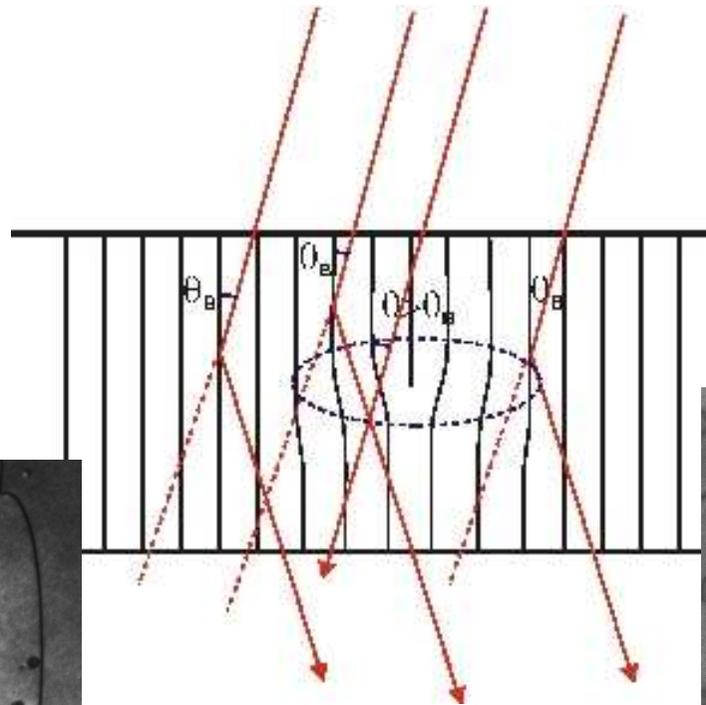
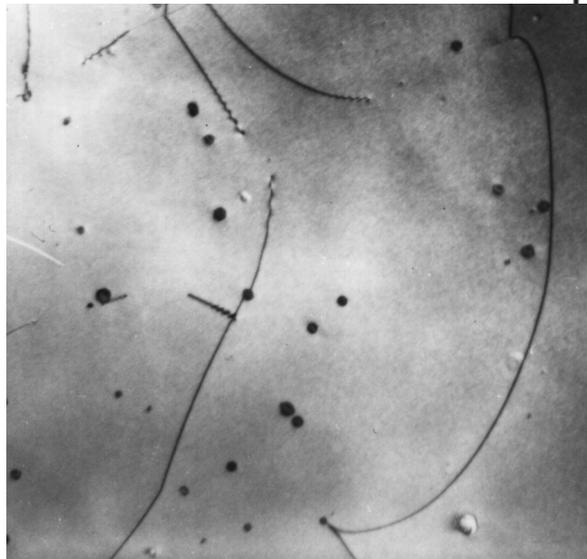
**champ
clair**



**champ
sombre**

Observations de défauts cristallins (dislocations, faute d'empilement, boucles...)

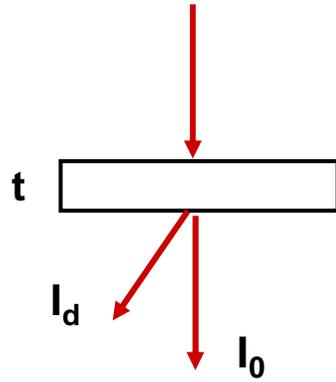
un défaut cristallin représente une perturbation locale de la périodicité cristalline et donc entraîne une variation locale de l'angle de Bragg que l'on pourra observer



lignes de dislocations

franges d'égal épaisseur

lorsque l'échantillon n'est pas d'épaisseur constante, il apparaît des séries de franges noires qui correspondent aux parties de l'échantillon ayant une épaisseur identique.



les intensités respectives de l'onde transmise I_0 et de l'onde diffractée I_d dans les conditions exactes de Bragg*)(dans l'approximation des 2 ondes) sont données par

$$I_0 = \cos^2\left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right) \quad I_d = 1 - I_0 = \sin^2\left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)$$

où $\xi_g = \frac{\pi V_c}{\lambda F_g}$ est la distance d'extinction

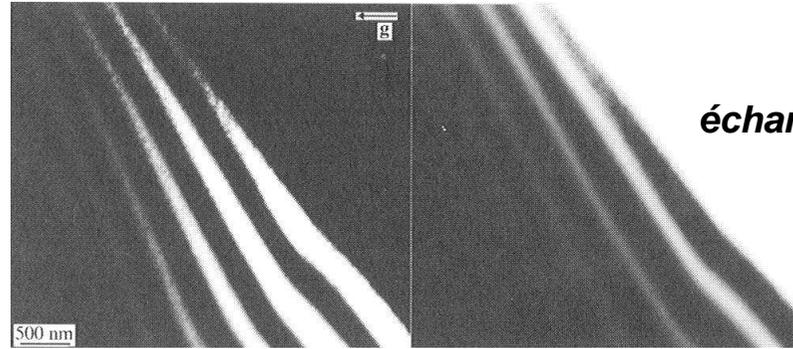
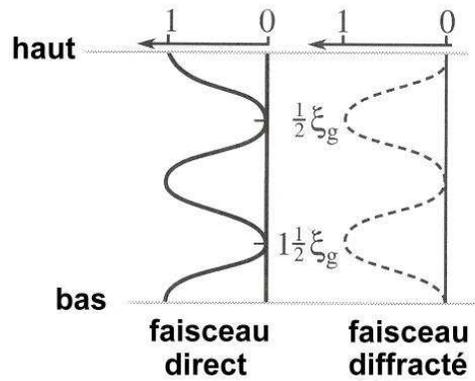
avec :

- V_c volume de la maille cristalline
- F_g le facteur de structure

les intensités transmise et diffractée varient donc périodiquement avec l'épaisseur t de la lame

conditions de Bragg approchées ($s \neq 0$) :

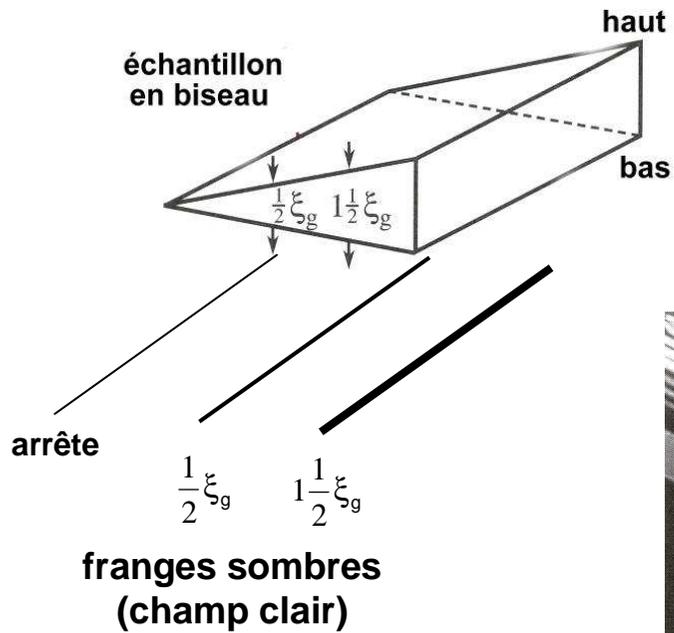
$$I_d = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \left[\frac{\sin^2(\pi t s_{\text{eff}})}{(\pi t s_{\text{eff}})^2} \right] \quad s_{\text{eff}} = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}}$$



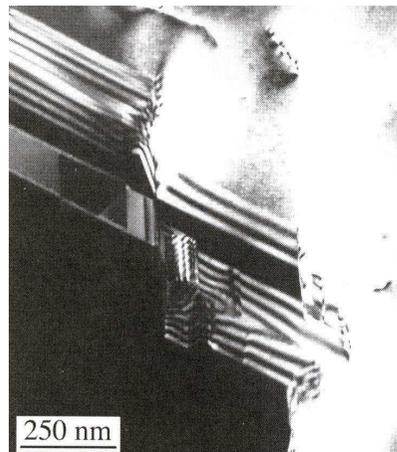
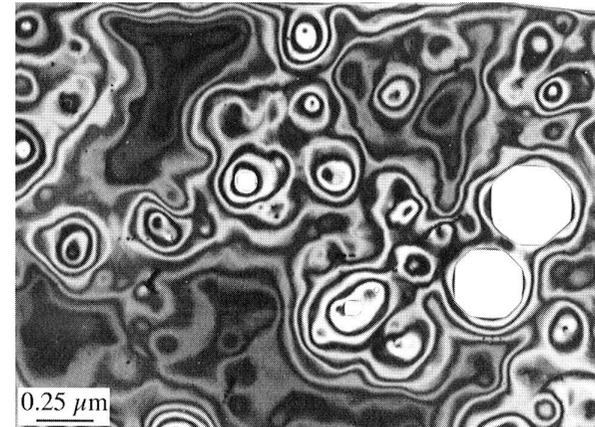
Si 300kV
échantillon en biseau

champ sombre

champ clair



film mince de MgO
attaqué chimiquement
(les zones blanches sont des trous)

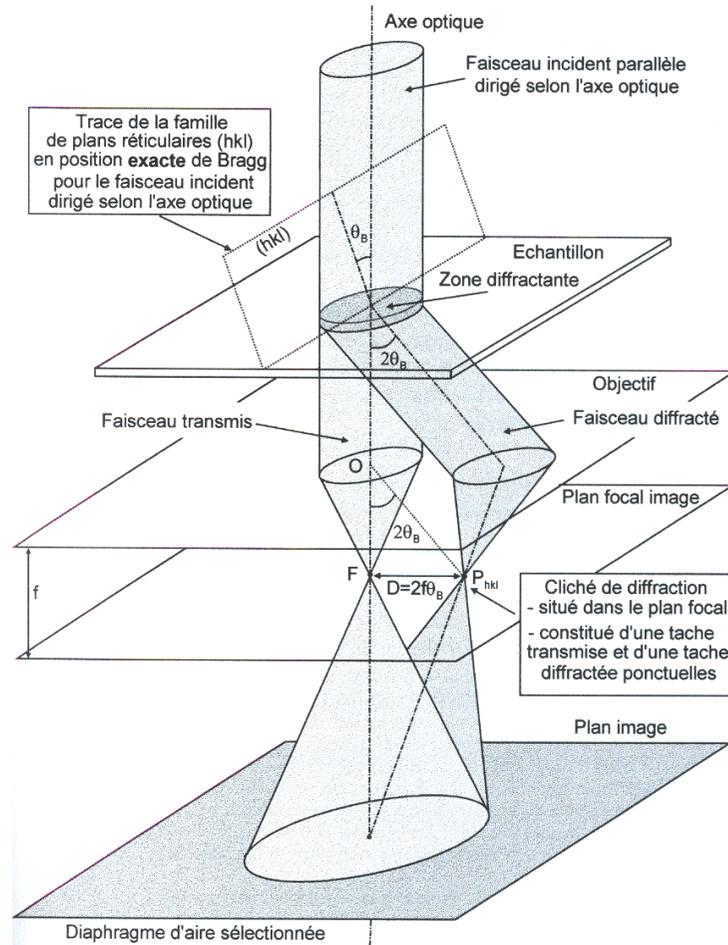


AsGa
micro-macles observées en
champ sombre

Mode diffraction

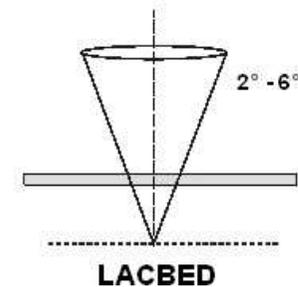
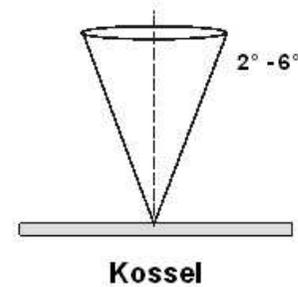
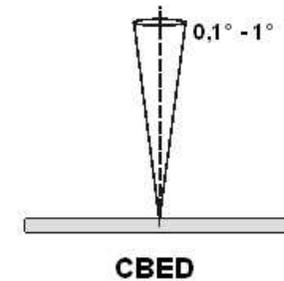
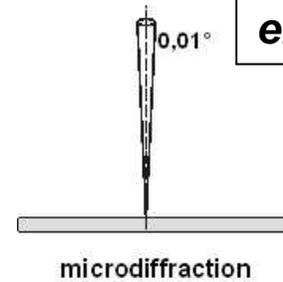
Il existe différents modes de diffraction :

en faisceau parallèle (SAD)



SAD : Selected Area Diffraction

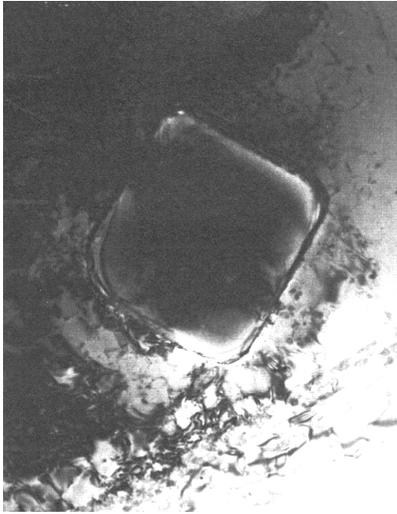
en faisceau convergent



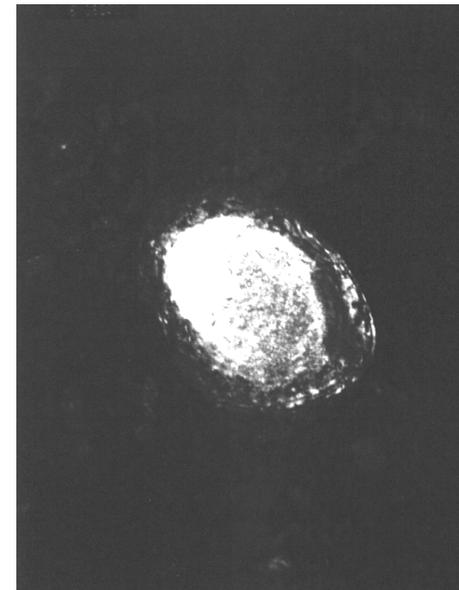
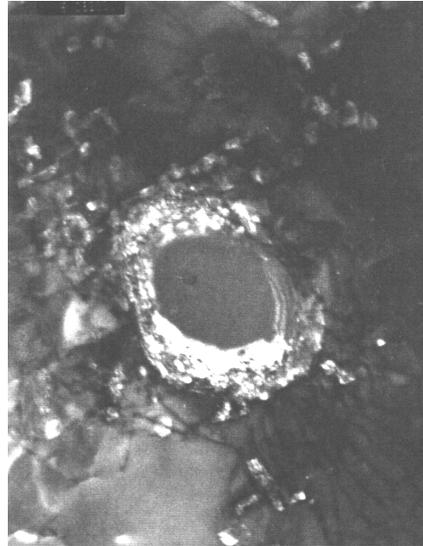
CBED : Convergent Beam Electron Diffraction

LACBED : Large Angle CBED

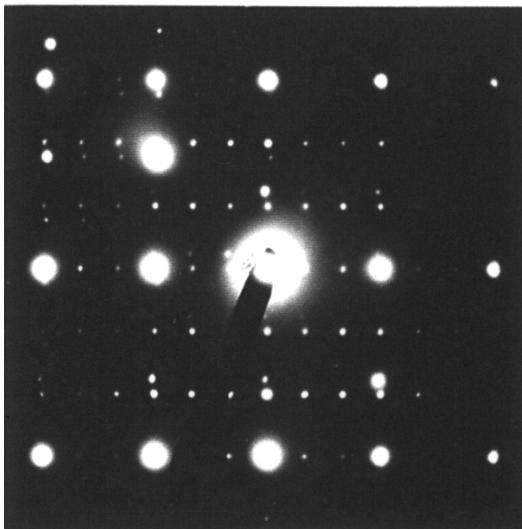
Diffraction SAD (faisceau parallèle)



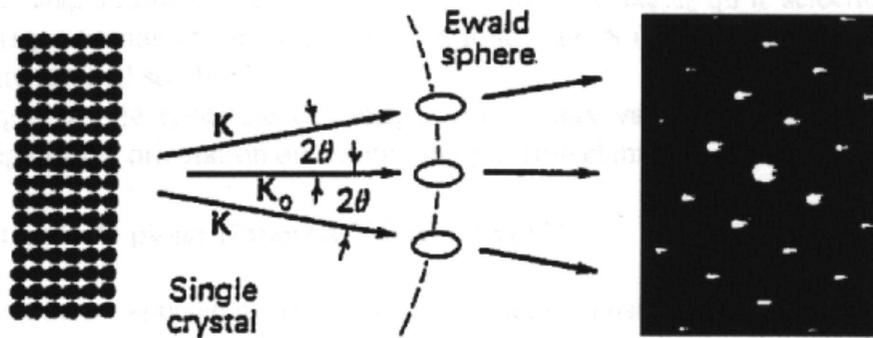
Précipité de TiN



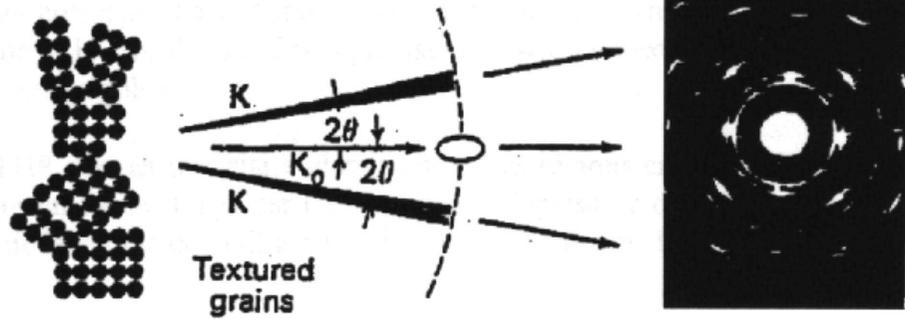
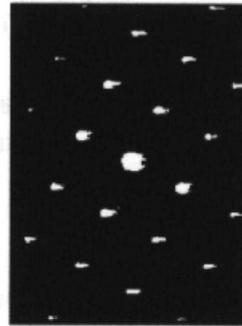
**images en champ
sombre selon
2 directions différentes**



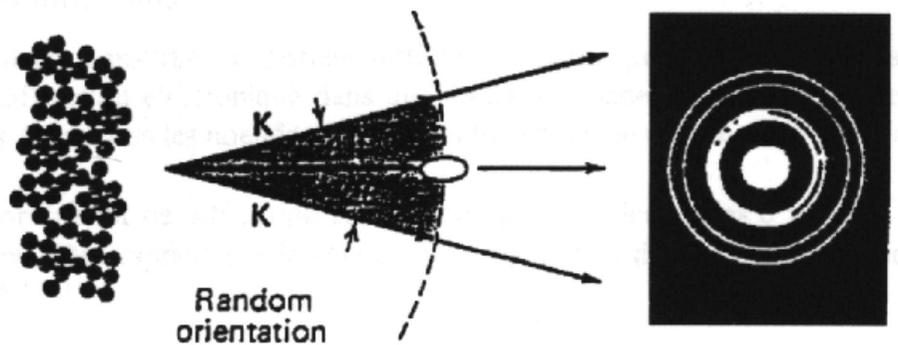
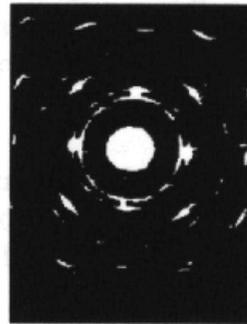
**diagramme de
diffraction**



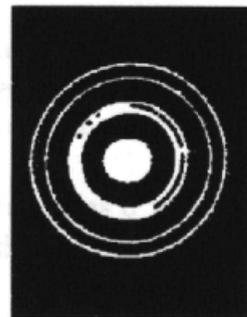
monocrystal
taches de diffraction



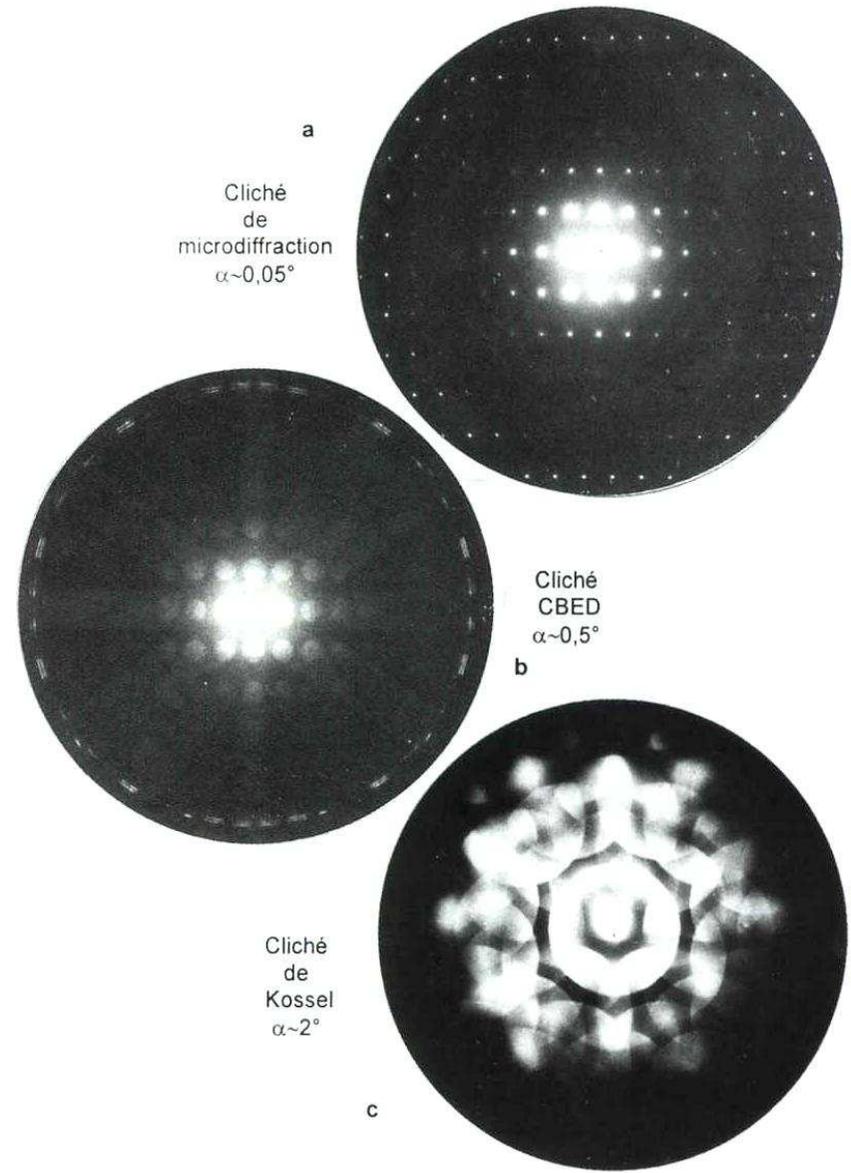
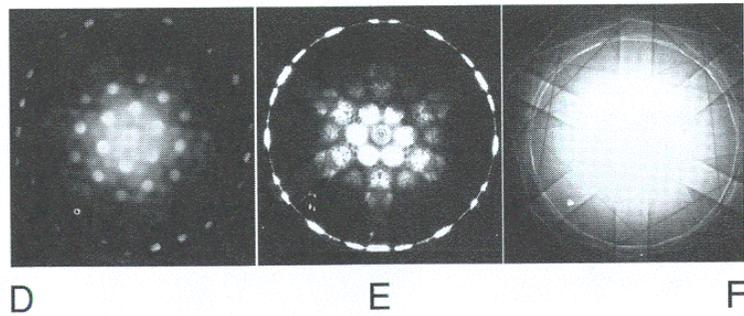
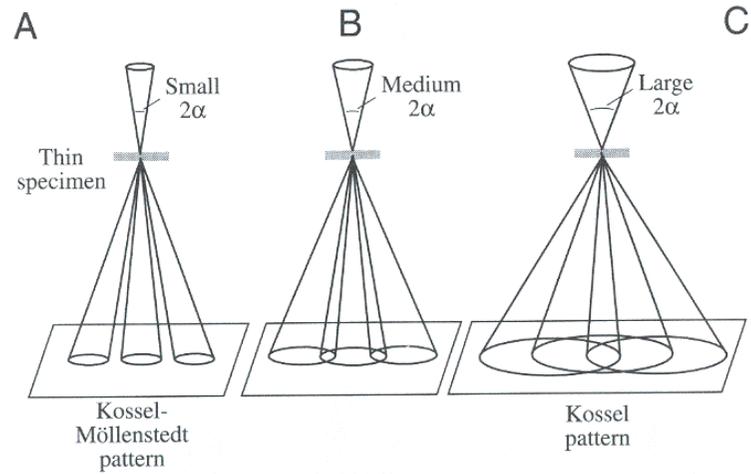
grains texturés
taches allongées



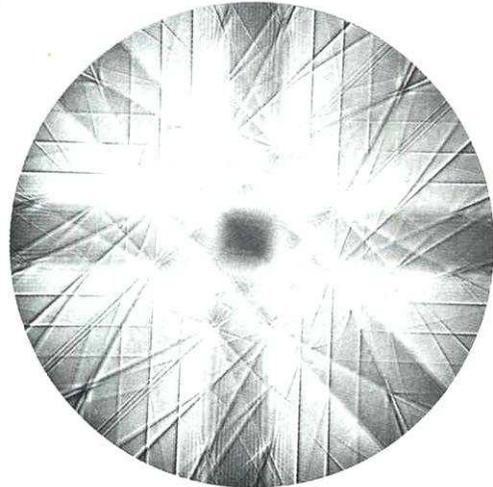
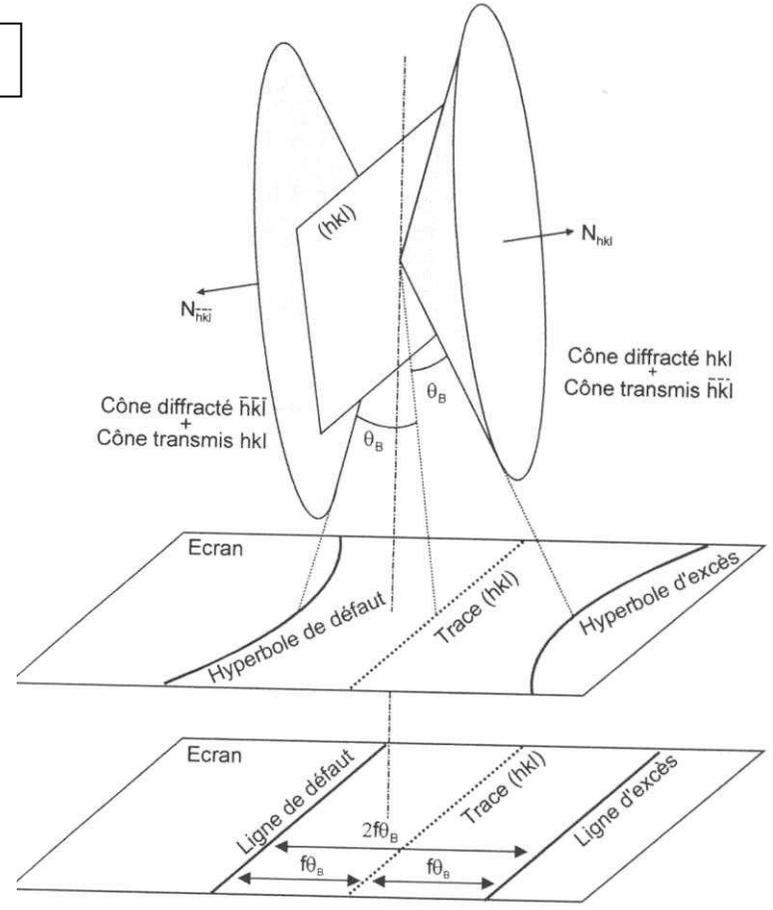
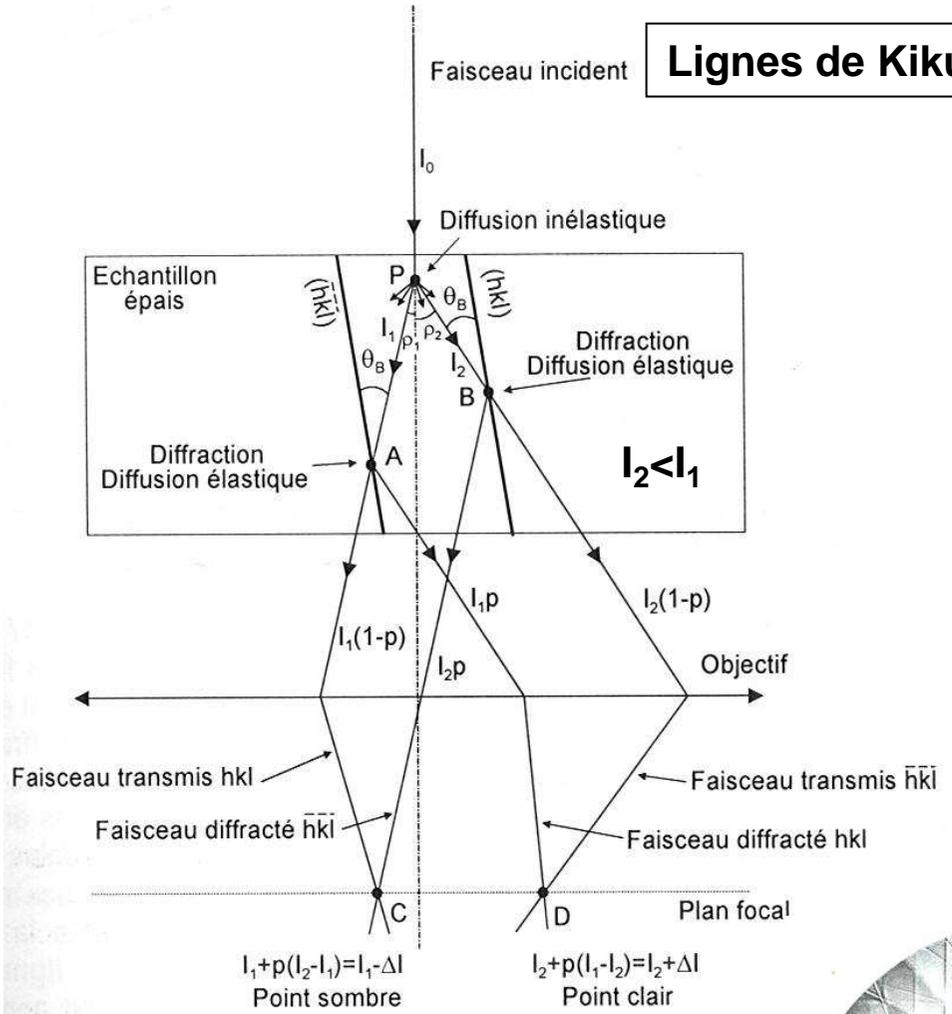
échantillon polycristallin
anneaux de diffraction



Faisceaux convergents



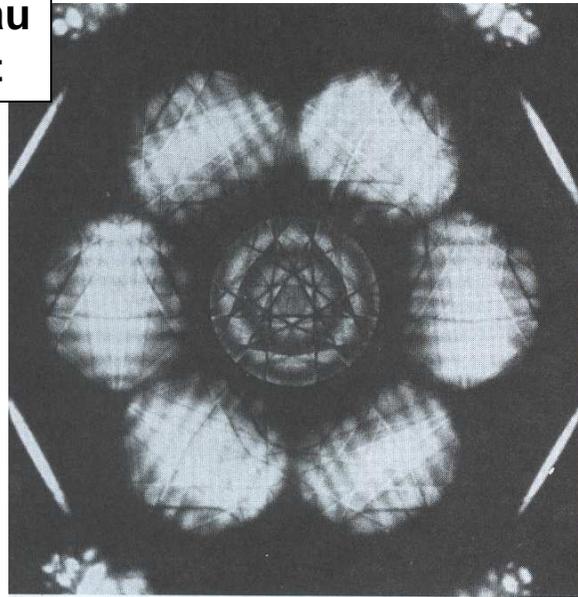
Lignes de Kikuchi



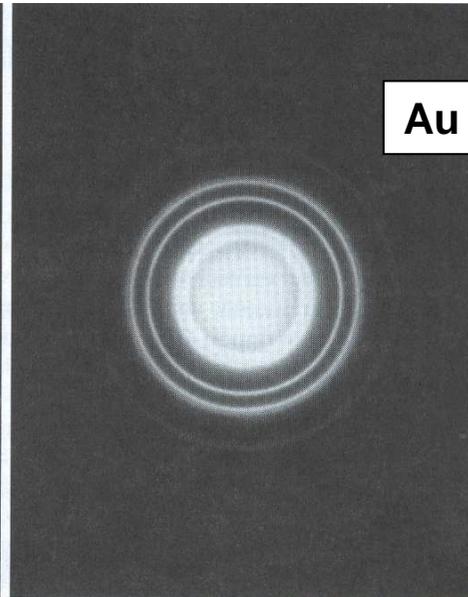
agramme de Kikuchi

quelques diagrammes types

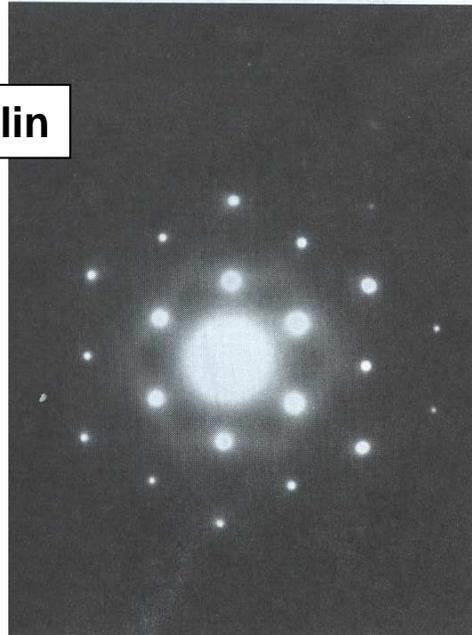
Si en faisceau
convergent



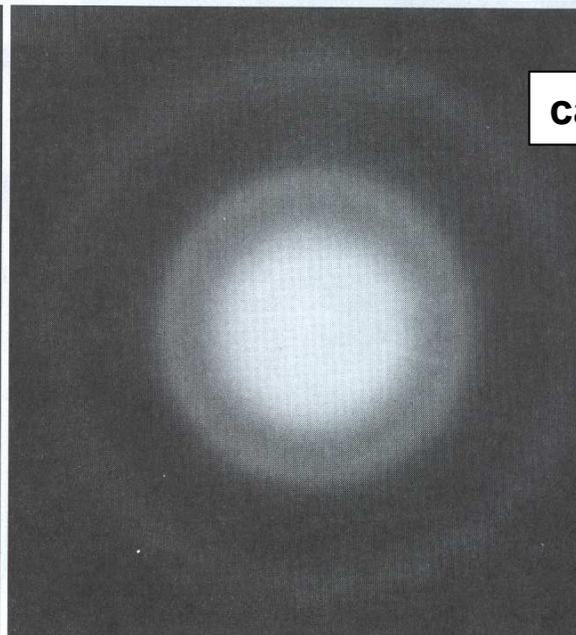
Au polycristallin



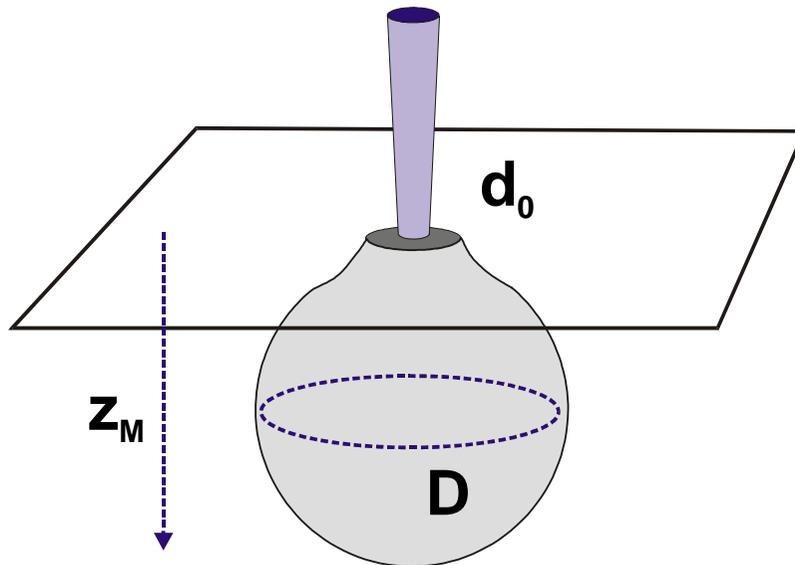
Al monocristallin



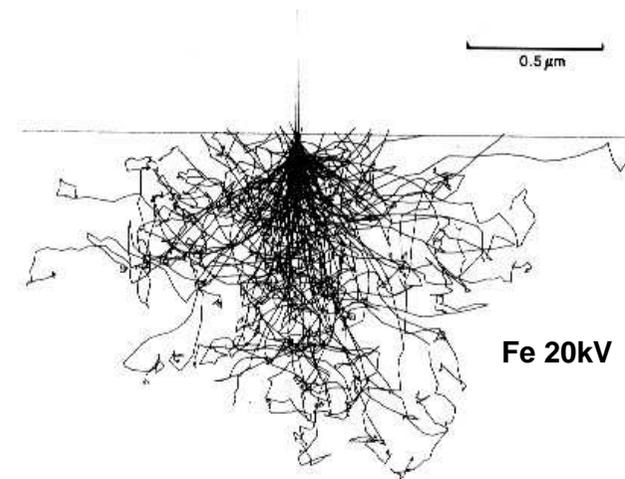
carbone amorphe



Microanalyse en STEM



Dans un échantillon massif (Microsonde ou MEB)
le volume analysé est de l'ordre du μm^3
(entre 0,01 et 100 μm^3).

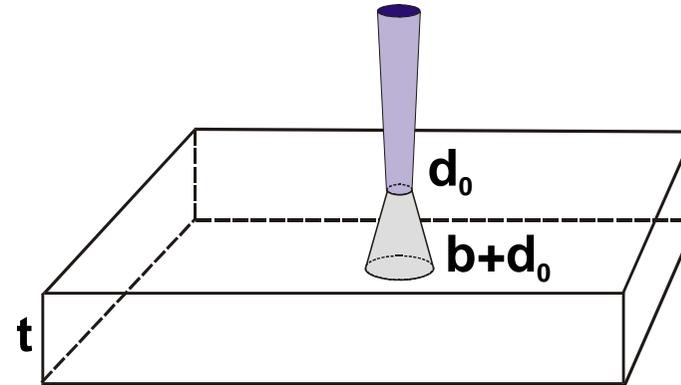
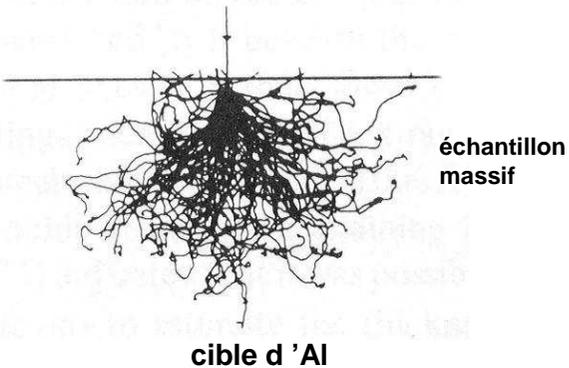
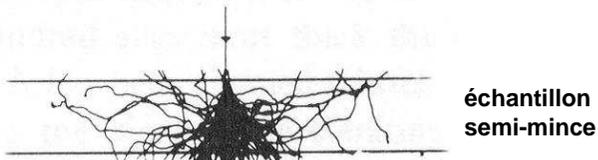
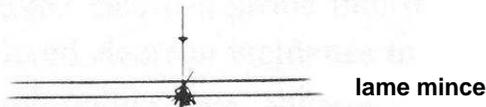
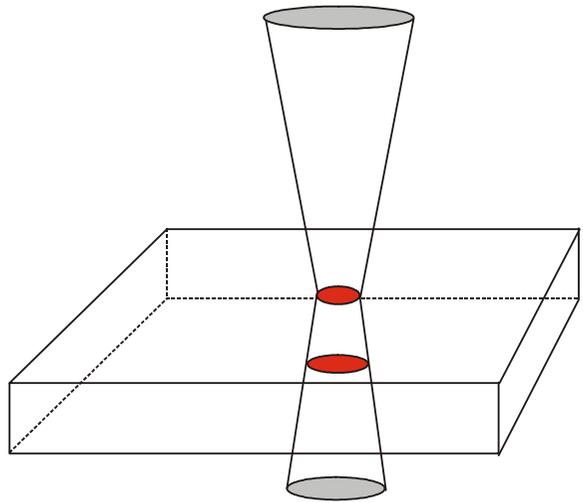


Ce volume est dû essentiellement à la diffusion électronique et ne dépend pas du diamètre de la sonde.

Pour améliorer cette résolution, il faudrait travailler à de basses tensions (<5kV) et utiliser des canons à très forte brillance (LaB6 ou mieux FEG)

A ces tensions, les raies disponibles sont généralement L ou M, ce qui pose d'autres difficultés tant théoriques qu'expérimentales (détection, quantification etc...)

En STEM, l'échantillon est une lame mince de très faible épaisseur (de quelques nm à quelques dixièmes de μm). Il y a peu de diffusion électronique et l'élargissement du faisceau dans la cible est minime.



$$b = 0,198 \left(\frac{\rho}{A} \right)^{0,5} \left(\frac{Z}{E_0} \right) t^{1,5}$$

(b en nm, E en kV,
 ρ en g/cm³,
 t en nm)

$E_0 = 100$ kV - $t = 100$ nm
(d_0 de 1 à 500 nm)

b (nm)		
Al	Cu	Au
8,1	21,4	48,9

Elargissement du faisceau électronique lors de la traversée de la lame

On peut obtenir avec un STEM actuel (FEG, 200kV) des résolutions spatiales de l'ordre du nm...

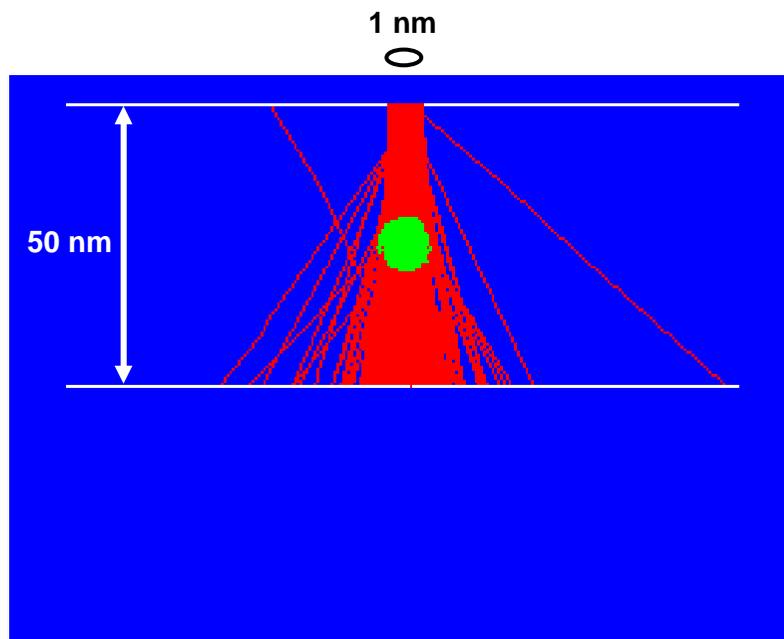
Simulation de Monte Carlo

(C. Esnouf - M. Aouine - INSA Lyon)

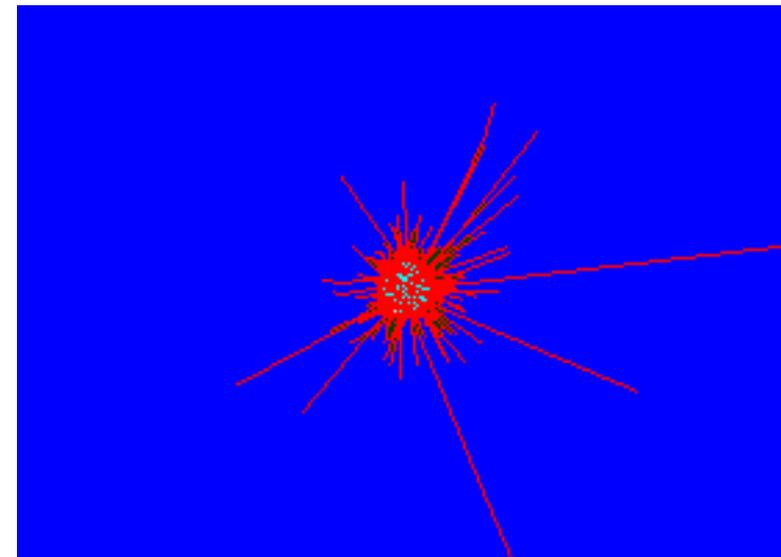
Lame mince de fer (50 nm d'épaisseur)
contenant une particule d'AIN de 10 nm de diamètre

Faisceau incident : diamètre 1 nm

(2000 trajectoires)



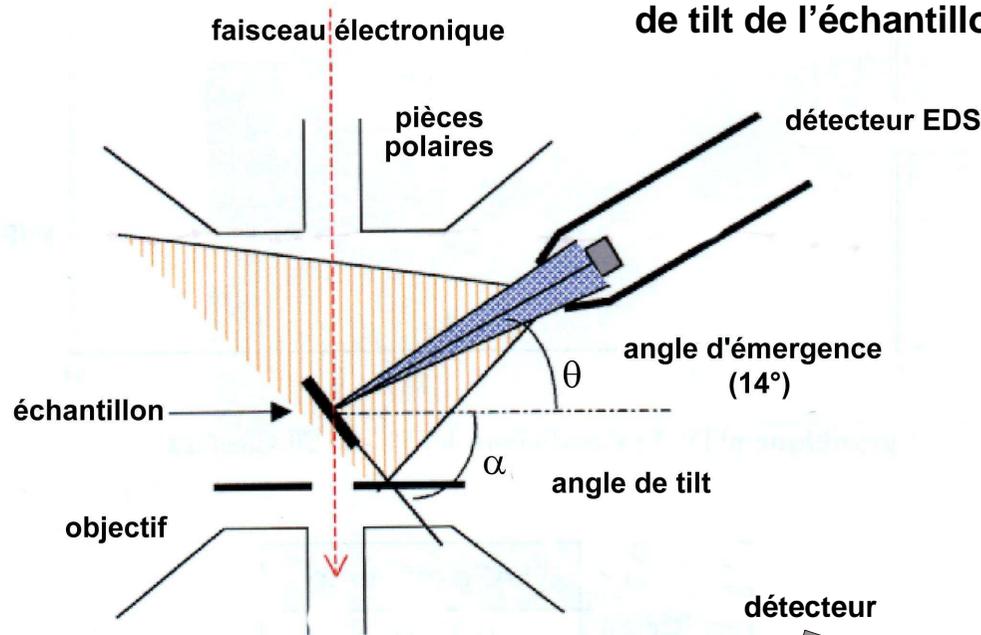
vue dans le plan xz



vue dans le plan xy (vue de dessus)

Conditions optimales d'analyse

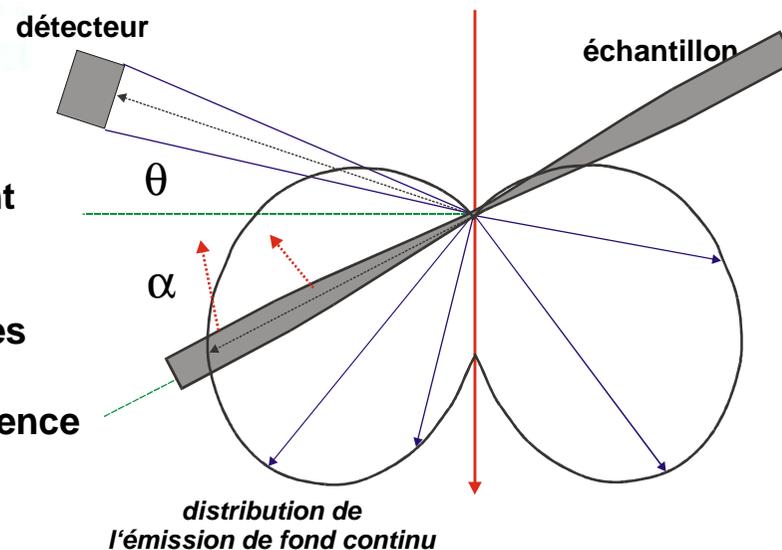
L'angle d'inclinaison du détecteur EDS est fixe mais l'angle de tilt de l'échantillon est ajustable.

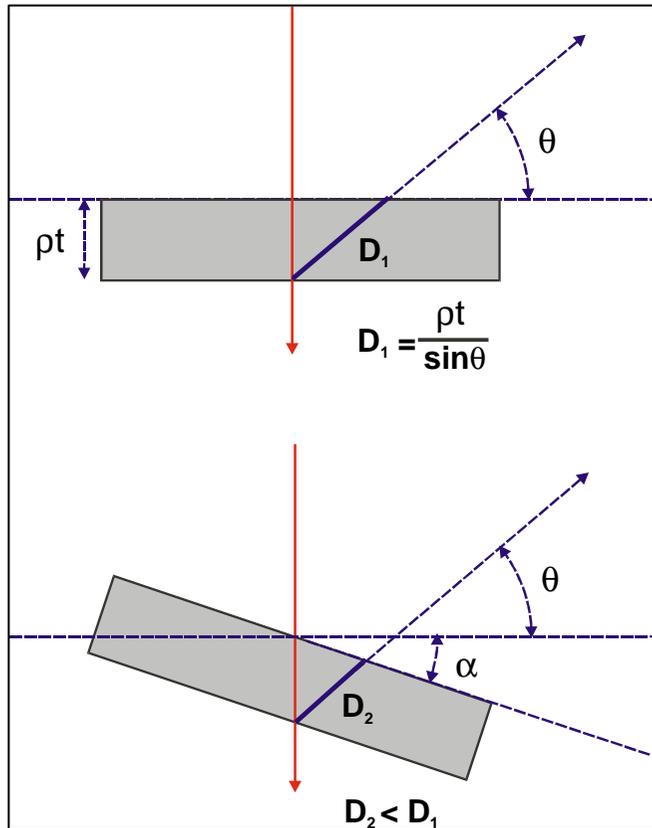


Le choix de cet angle dépend à la fois de l'absorption des rayons X dans l'échantillon et de la distribution du rayonnement de fond continu.

Au travers d'une lame mince le rayonnement du fond continu (Bremsstrahlung) présente deux lobes symétriques.

En inclinant l'échantillon, on place les parties épaisses de l'échantillon dans les zones de fortes intensités, d'où un risque de fluorescence de fond continu...

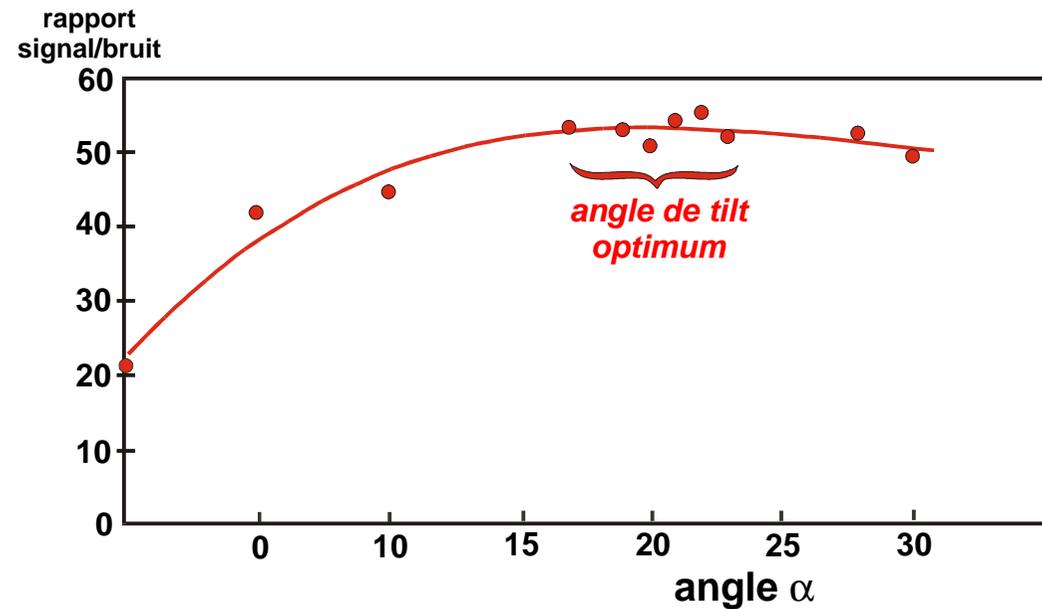




Mais en inclinant l'échantillon, on réduit les effets d'absorption...

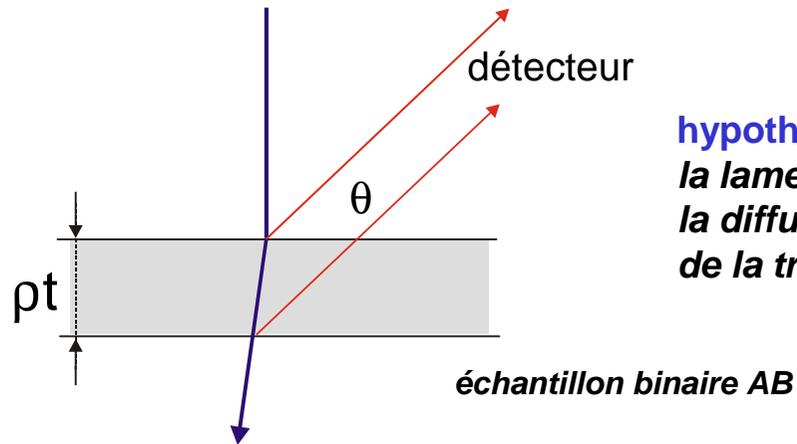
Pour rechercher l'angle de tilt optimum, on mesure le rapport signal-sur-bruit pour différentes valeurs de cet angle.

Dans cet exemple (raie Ka du V)
l'angle optimum est de 20°



Analyse quantitative

I – Emission X d'une lame mince



hypothèse :

la lame est suffisamment mince pour pouvoir négliger la diffusion électronique et la variation d'énergie lors de la traversée

- nombre d'ionisations engendrées le long de la trajectoire (ρt)

nombre
d'ionisations

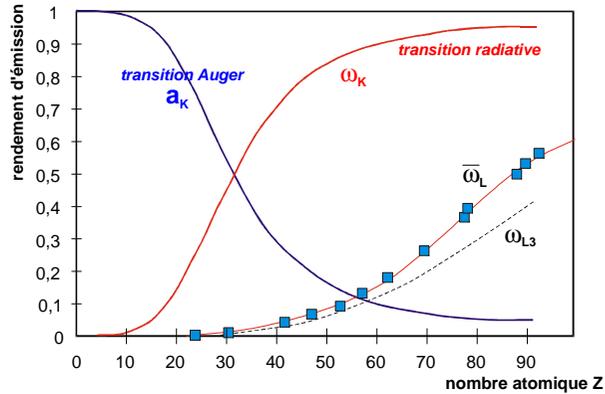
$$dn_A^{AB} = N_A Q_{K\alpha}^A(E_0) \rho t = C_A \frac{\mathcal{N}}{A} Q_{K\alpha}^A(E_0) \rho t$$

nombre
d'atomes/volume

section efficace
d'ionisation

titre massique
de A

émission X engendrée :



$$I_A^{AB} = C_A \frac{\mathcal{N}}{A} Q_{K\alpha}^A(E_0) \omega_K^A Z_{K\alpha}^A \rho t$$

rendement de fluorescence

« poids » de la raie K α

proportion de transitions radiatives lors d'une ionisation

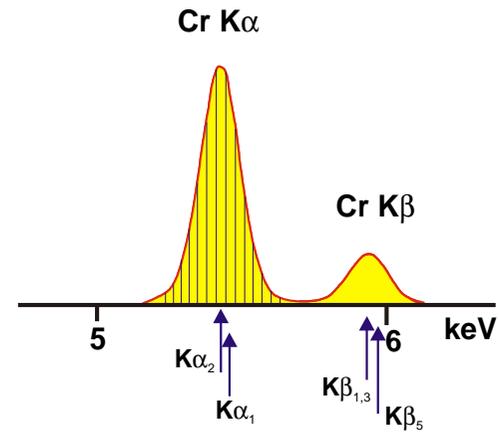
fraction du rayonnement Ka dans la totalité du spectre K

émission X détectée :

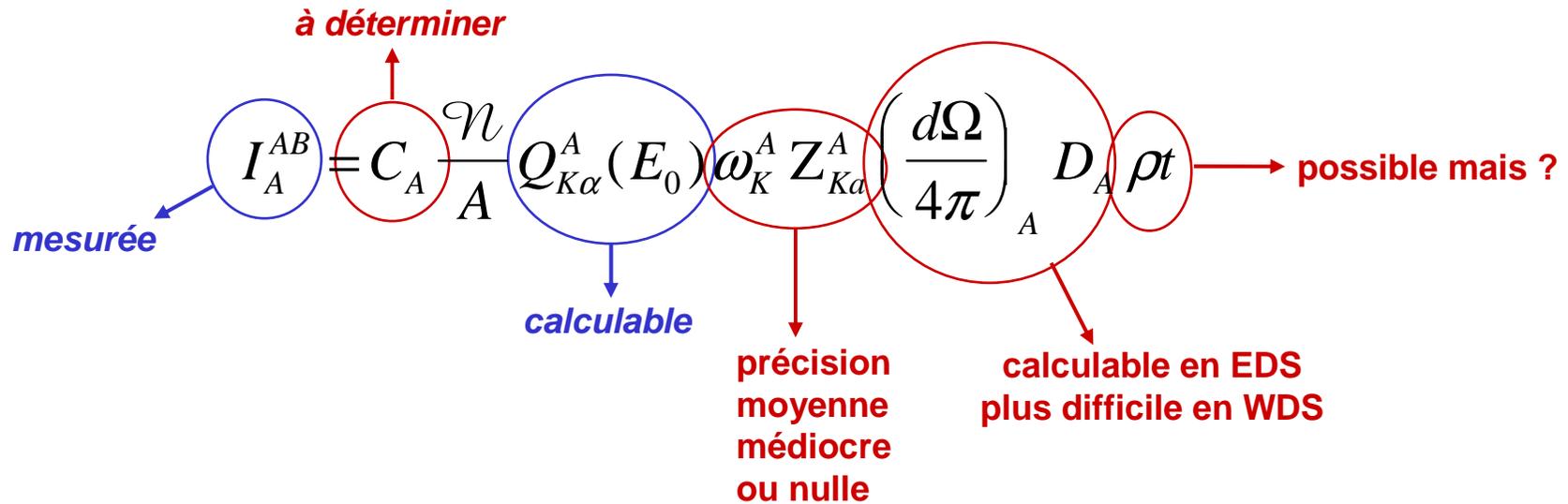
$$I_A^{AB} = C_A \frac{\mathcal{N}}{A} Q_{K\alpha}^A(E_0) \omega_K^A Z_{K\alpha}^A \left(\frac{d\Omega}{4\pi} \right)_A D_A \rho t$$

rendement de collection

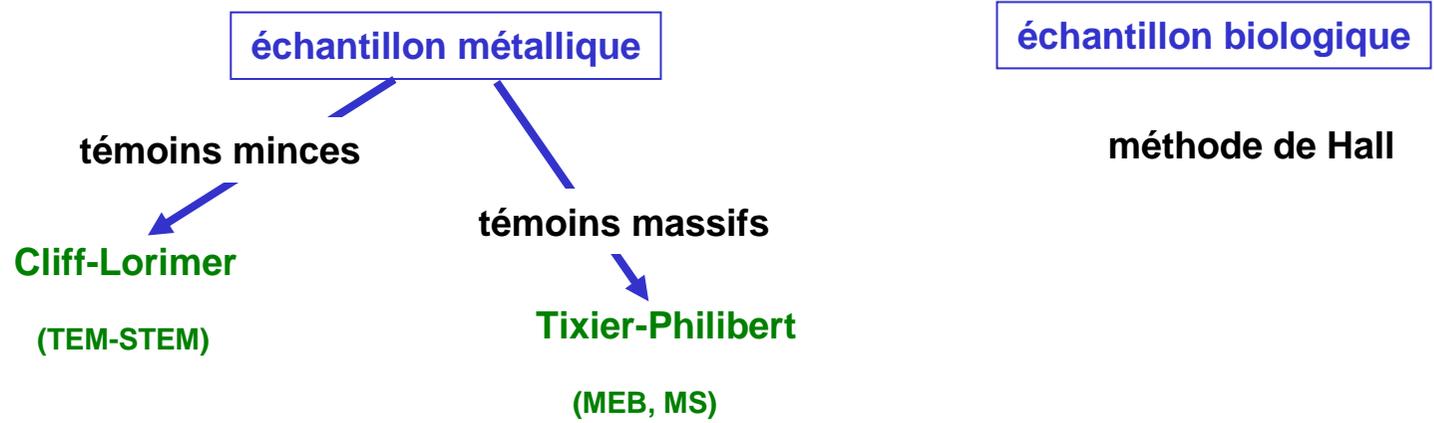
rendement de détection



Pour l'instant on néglige l'absorption et la fluorescence....



QUANTIFICATION



Méthode de Cliff-Lorimer (échantillons métallurgiques et minéralogiques)

On analyse simultanément (au même endroit) tous les éléments de la lame

$$I_A^{AB} = C_A \frac{\mathcal{N}}{A} Q_{K\alpha}^A(E_0) \omega_K^A Z_{K\alpha}^A \left(\frac{d\Omega}{4\pi} \right)_A D_A \rho t$$

$$I_B^{AB} = C_B \frac{\mathcal{N}}{B} Q_{K\alpha}^B(E_0) \omega_K^B Z_{K\alpha}^B \left(\frac{d\Omega}{4\pi} \right)_B D_B \rho t$$

rapport des intensités

$$\frac{I_A^{AB}}{I_B^{AB}} = \frac{C_A}{C_B} \frac{A}{B} \frac{Q_{K\alpha}^A(E_0)}{Q_{K\alpha}^B(E_0)} \frac{\omega_K^A Z_{K\alpha}^A}{\omega_K^B Z_{K\alpha}^B} \frac{d\Omega_A}{d\Omega_B} \frac{D_A}{D_B}$$

indépendant de la composition et de l'épaisseur de la lame

dépendant de l'énergie

indépendant de l'énergie

détection

physique

on peut écrire :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

avec

$$k_{AB} = \frac{B}{A} \frac{Q_{K\alpha}^B(E_0)}{Q_{K\alpha}^A(E_0)} \frac{\omega_K^B Z_{K\alpha}^B}{\omega_K^A Z_{K\alpha}^A} \frac{d\Omega_B}{d\Omega_A} \frac{D_B}{D_A}$$

coefficient de Cliff-Lorimer

Le coefficient k_{AB} est constant et ne dépend que de la tension et des paramètres instrumentaux (et des éléments A et B !).

$$k_{AB} = \frac{B}{A} \frac{Q_{K\alpha}^B(E_0)}{Q_{K\alpha}^A(E_0)} \frac{\omega_K^B Z_{K\alpha}^B}{\omega_K^A Z_{K\alpha}^A} \frac{d\Omega_B}{d\Omega_A} \frac{D_B}{D_A}$$

On s'affranchit ainsi de l'épaisseur de la lame, difficile à mesurer.

Les coefficients k sont déterminés expérimentalement par rapport à un élément de référence (Si pour les minéralogistes, Fe pour les métallurgistes).

$$\frac{C_A^{\text{lame}}}{C_{Zref}^{\text{lame}}} = k_{AZref} \frac{I_A^{\text{lame}}}{I_{Zref}^{\text{lame}}}$$

Dans le cas d'une cible complexe, on obtient ainsi $n-1$ équations (à n inconnues)

auxquelles on ajoute une $n^{\text{ème}}$ équation, afin de pouvoir résoudre le système et obtenir une analyse quantitative absolue .

$$C_A + C_B + C_C + \dots = 1 \longrightarrow \sum_{i=1}^n C_{Ai}^{\text{lame}} = 1$$

Dans le cas d'une lame semi-mince, la correction d'absorption ne peut plus être négligée...

définition : une lame est considérée comme semi-mince lorsque :

$$\chi_A^{ech} \rho t = \frac{\mu_A^{ech}}{\sin \theta} \rho t > 0,1$$

facteur d'absorption
angle d'émergence
coefficient d'absorption massique

Correction d'absorption :

$$f(\chi_A) = \frac{1 - \exp(-\chi_A \rho t)}{\chi_A \rho t} = 1 - \frac{\chi_A \rho t}{2!} + \frac{(\chi_A \rho t)^2}{3!} - \dots$$

d'où la relation de Clif-Lorimer avec absorption :

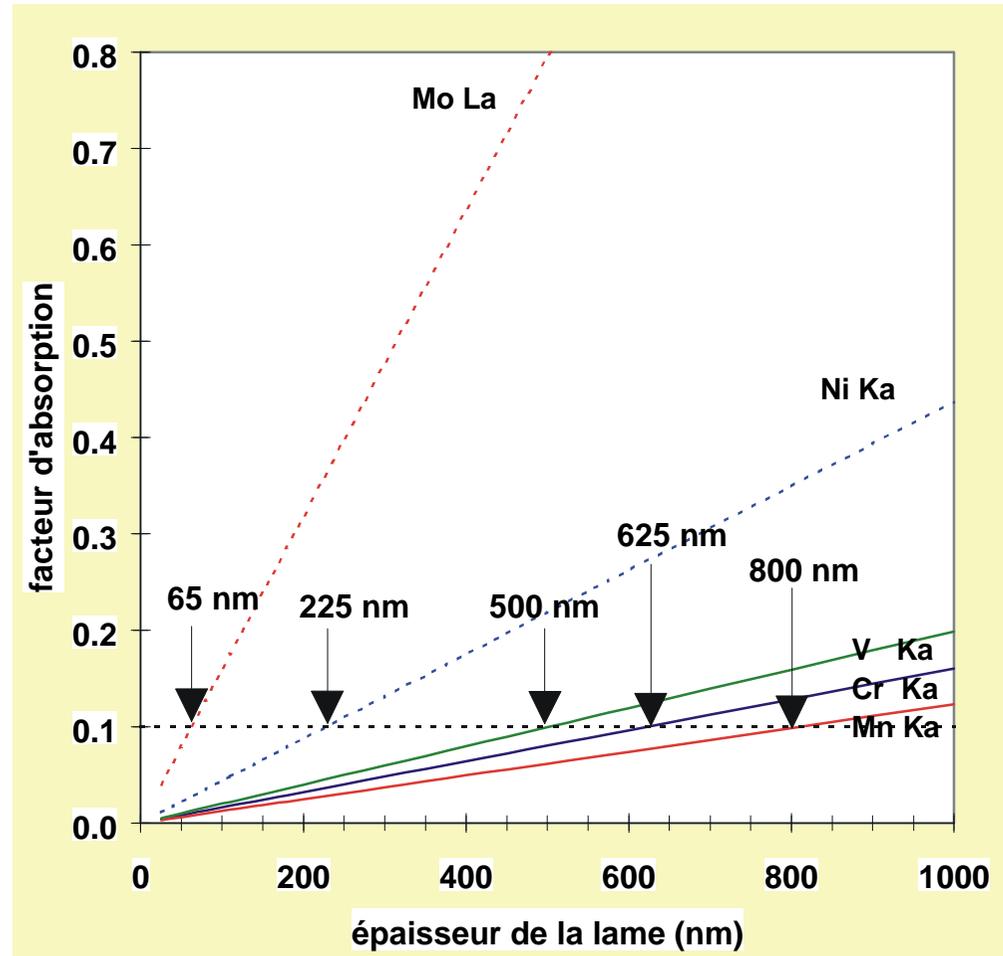
$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \frac{f(\chi_B)}{f(\chi_A)}$$

Exemple : lame mince en acier

Elément	μ/ρ (cm ² /g)
Mo La	1140
Ni Ka	329
V Ka	143
Cr Ka	121
Mn Ka	93

angle d'émergence : 35°
 cosécante : 1,743
 masse volumique : 7,6 g/cm³

La difficulté de la correction d'absorption est de connaître l'épaisseur massique de la lame au niveau de l'analyse.



Epaisseur maximale pour une correction d'absorption négligeable

Une forte correction d'absorption pour un élément peut également signifier une correction de fluorescence pour l'élément absorbant si la raie analysée est concernée...

relation de Cliff-Lorimer avec fluorescence :

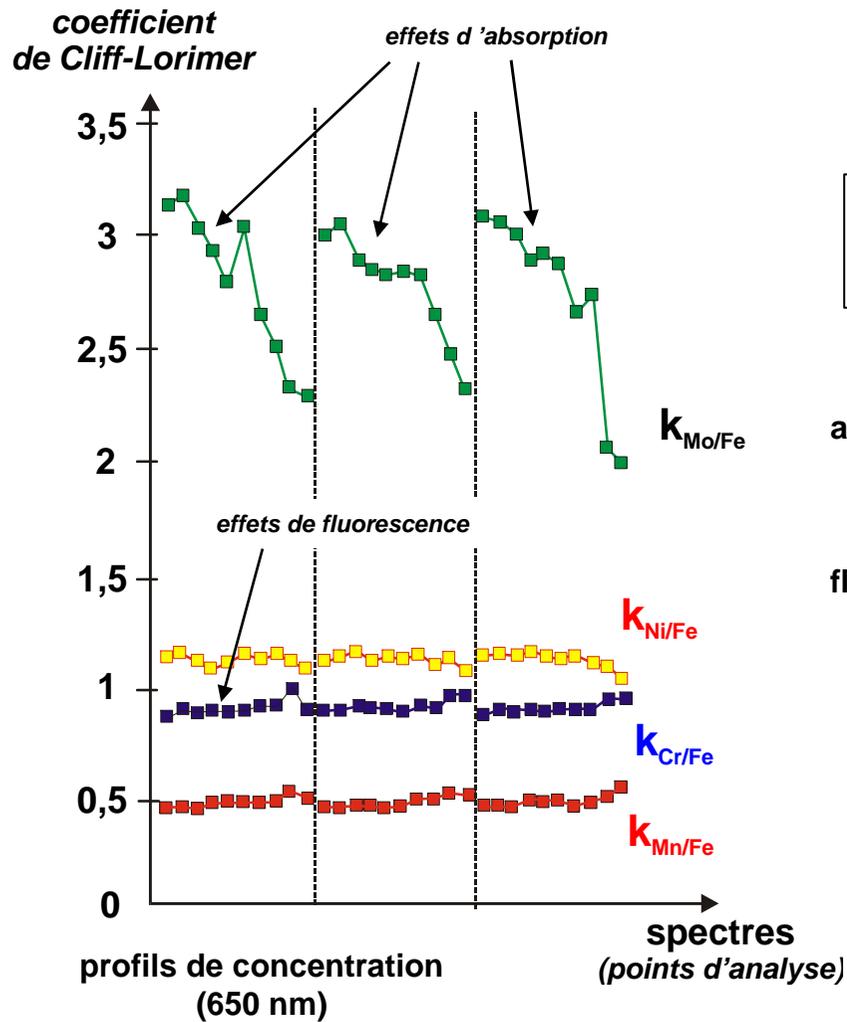
$$\frac{C_C}{C_B} = k_{CB} \frac{I_C}{I_B} \left(1 + \frac{I_A^F}{I_A}\right)$$

L'expression de la correction de fluorescence est compliquée mais accessible...

Les coefficients de Cliff-Lorimer ne dépendent que des éléments A et B (l'élément de référence) de la tension d'accélération et du rendement de détection. Ils sont donc associés à un instrument donné...

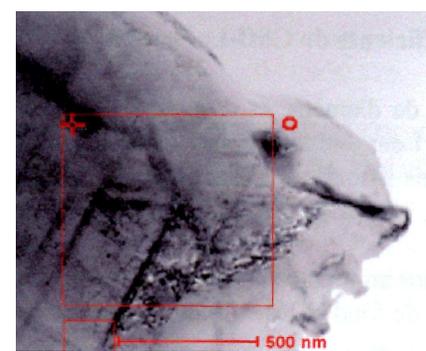
Ils peuvent être calculés théoriquement (avec une précision très relative...) ou de préférence déterminés expérimentalement à partir d'échantillons minces parfaitement connus...

Calcul du coefficient de Cliff-Lorimer brut à partir d'une lame mince en acier inoxydable austénitique (« 316 »)



$$K_{AB} = \frac{C_A / C_B}{I_A / I_B}$$

absorption : I_A → K_{AB}
 fluorescence : I_A → K_{AB}

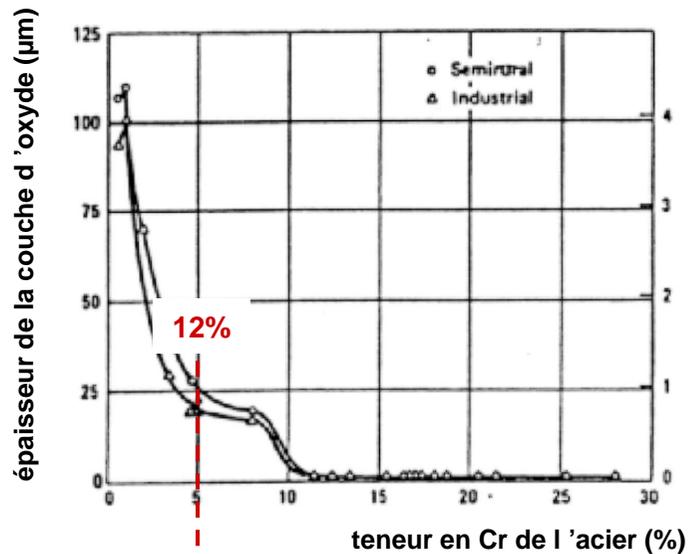


On constate bien que le molybdène et dans une moindre mesure le nickel doivent être corrigés de l'absorption
 On constate aussi que le chrome et le fer doivent être corrigés (faiblement) de la fluorescence.

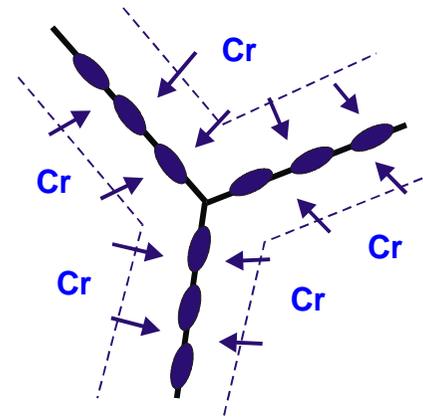
Exemples d'analyse

I - En métallurgie, sur lame mince en STEM

a) Etude la corrosion inter cristalline dans les aciers inoxydables

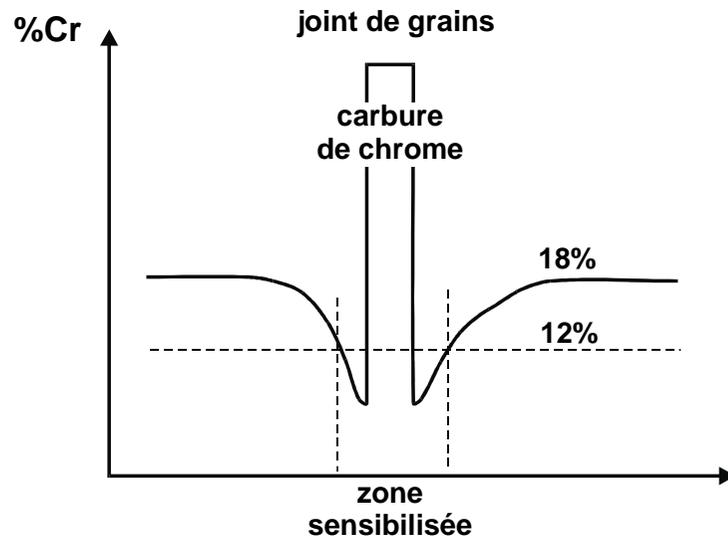


La présence d'une quantité de Cr supérieure à 12% protège l'acier contre la corrosion par la formation en surface d'une couche protectrice d'oxyde de chrome.

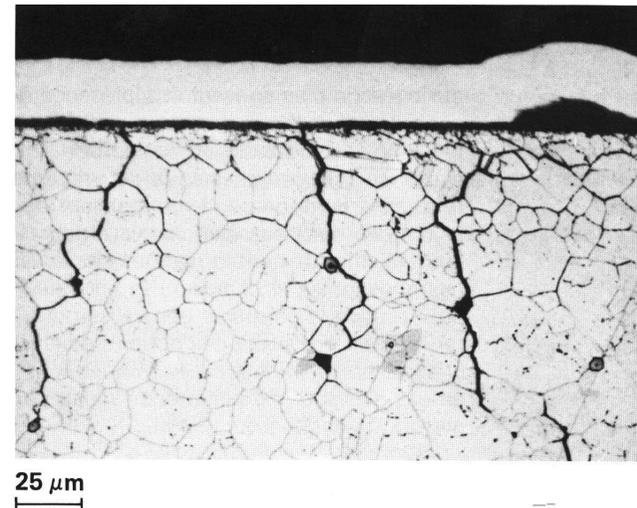


Cr_{23}C_6 (TEM)

La présence de carbone en solution solide dans l'acier entraîne la précipitation de carbures de chrome de type Cr_{23}C_6 dans les joints de grains lorsque il est utilisé à haute température pendant des durées assez longues.

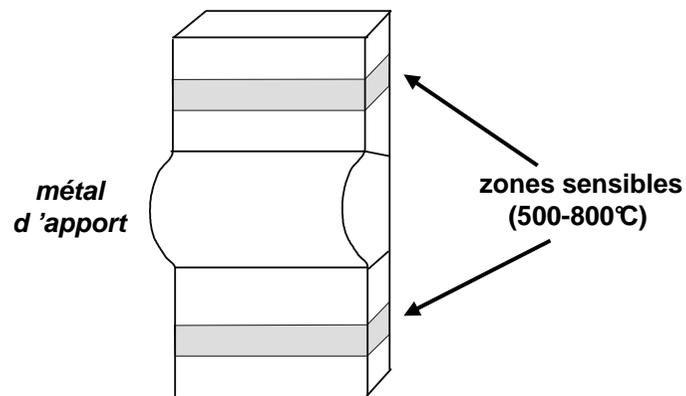


La précipitation de carbures riches en Cr entraîne une déchromisation locale qui peut abaisser la teneur en Cr en dessous du seuil de protection autour du joint de grains.

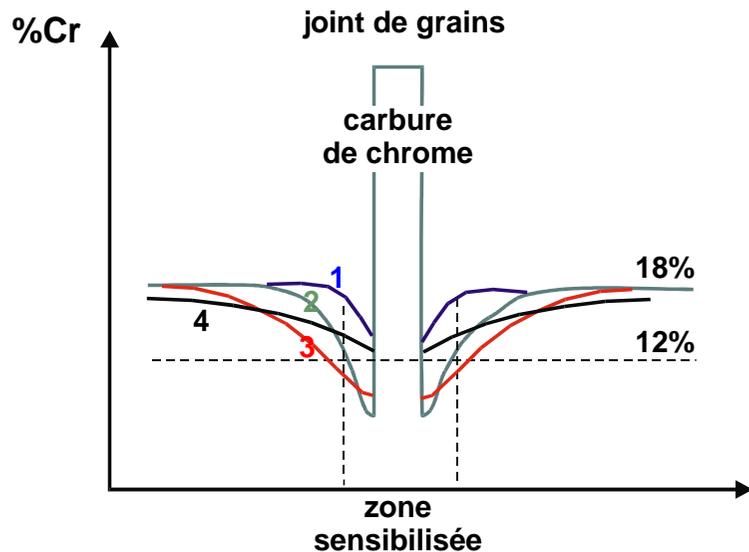


Le joint peut devenir alors sensible à la corrosion qui se propage à l'intérieur de l'échantillon entraînant une décohésion en profondeur du matériau...

Joint soudé



Ce phénomène est, entre autre, particulièrement dangereux aux niveaux des joints soudés où l'on observe des zones sensibles de part et d'autre du joint, la température atteinte lors du soudage favorisant cette précipitation.



On peut observer au cours du temps plusieurs phases :

- **phase 1** : précipitation de carbures de Cr, à partir du carbone en solution solide, entraînant une diminution locale de la teneur en Cr
- **phase 2** : lorsque tout le carbone a été précipité, la teneur locale est inférieure au seuil de sensibilisation, d'où risque de corrosion
- **phase 3** : la teneur globale en Cr dans la matrice ne diminue plus (fin de précipitation) mais en raison du gradient chimique, diffusion du Cr, augmentant la largeur de la zone déchromée mais augmentant la teneur minimale
- **phase 4** - la teneur minimale est redevenue supérieure au seuil, l'acier est de nouveau insensible.

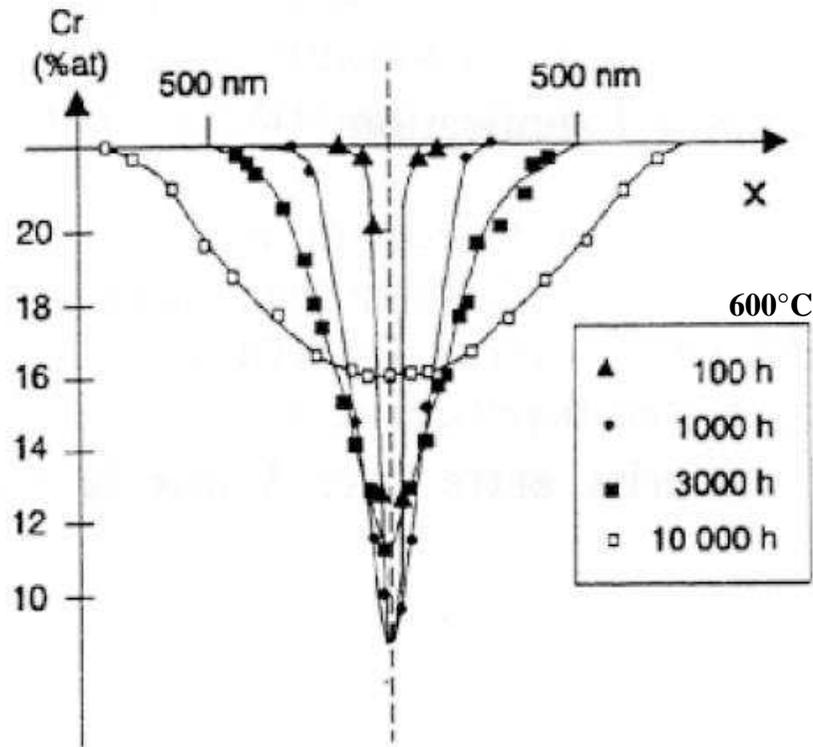
Remèdes :

- ajouter à l'acier des éléments d'addition plus « carburigènes » que le Cr (Ti, Nb, W..) qui éviteront la précipitation de carbures de Cr
- augmenter la teneur en Cr de l'acier ou de l'alliage
- faire un traitement thermique préalable de désensibilisation...

température du traitement ?

durée du traitement ?

**Étude au STEM de la sensibilité à la corrosion
intercristalline dans un acier inoxydable
en fonction du traitement thermique**



Compte tenu des dimensions de la zone déchromée (de l'ordre du micron), seul le STEM permet de faire des profils de concentration autour du joint.

Sur cet exemple (EM430 LaB6) les profils ont été réalisés sur une lame mince à 300kV la distance entre points étant de l'ordre de 50 nm.

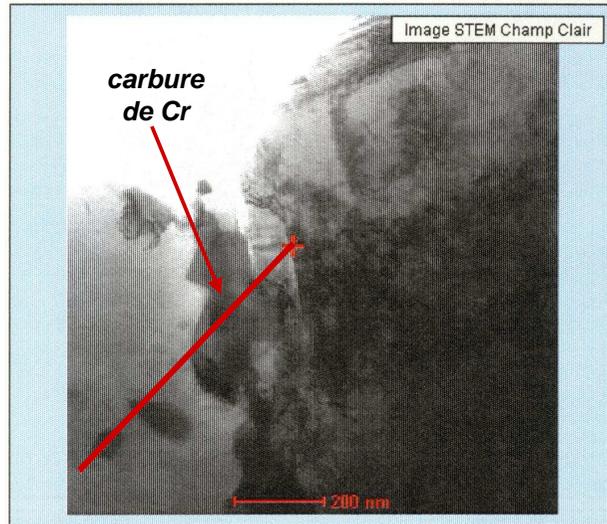
On voit qu'à 600°C, il faut plus de 1.000 heures de traitement pour précipiter tout le carbone et au moins 3.000 heures pour insensibiliser.

(1.000 heures = 41 jours)

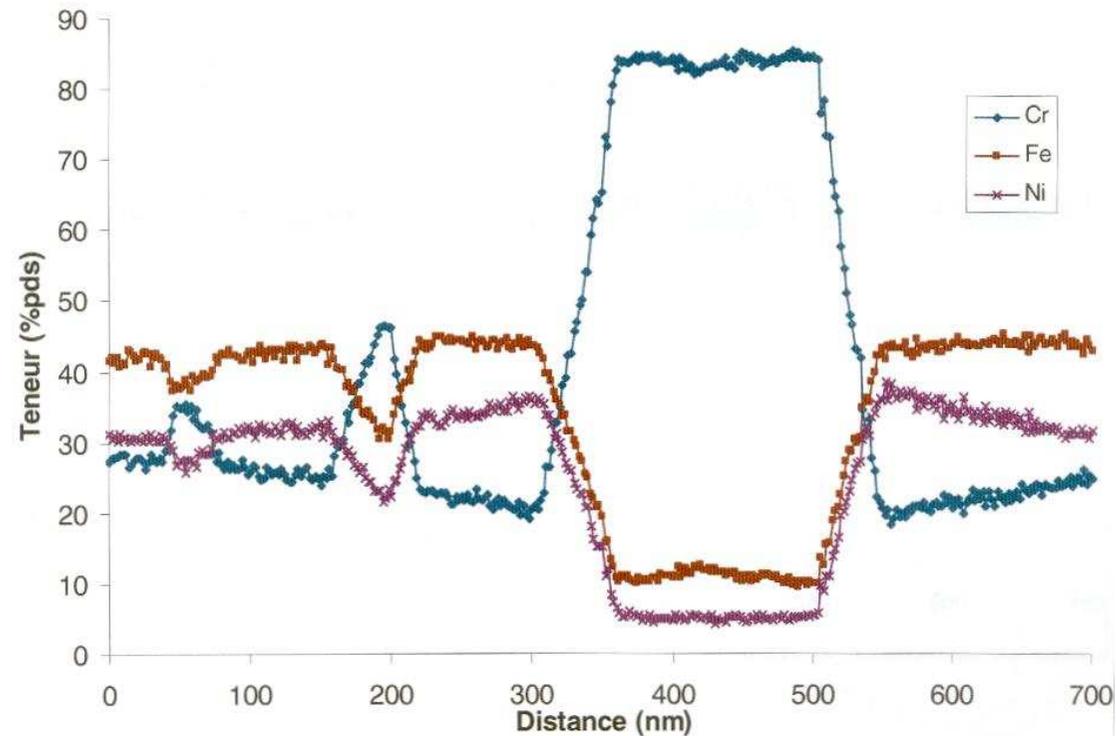
Pour obtenir ce même résultat, à 550°C, il faudrait 50.000 heures environ (soit 6 ans) et un peu plus de 1.000 heures à 650°C.

Remarque : il est difficile de mesurer avec précision la teneur minimale en Cr pour les courbes les plus « pointues » en raison du diamètre assez « gros » de la sonde (qui entraîne une convolution du signal)

Sur les STEM actuels avec canon à émission de champ, la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du nm...



Profils en Fe, Cr et Ni au travers d'un carbure dans un alliage de type « Coreloy » destiné au remplacement de la boulonnerie des structures internes* des réacteurs nucléaires à eau pressurisé)
Philips TECNAI 20F (200kV - FEG)



Composition de l'alliage : Cr 29,96% - Ni 29,76% - Fe 40,2%

La forte teneur en Cr de cet alliage réduit les effets de la déchromisation sur la sensibilisation à la corrosion intergranulaire

* les structures internes sont les cloisons en acier inoxydable qui sont à l'intérieur de la cuve et qui supportent les éléments combustibles. Ces structures sont très fortement irradiées, ce qui accentue la corrosion intergranulaire