

SUIVI DE JOINTS DE GRAINS PAR AFM

ONERA

PREVOST Marie-Anne

marie-anne.prevost@onera.fr



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique



PROBLEMATIQUE

Les barrières thermiques

But des industriels:

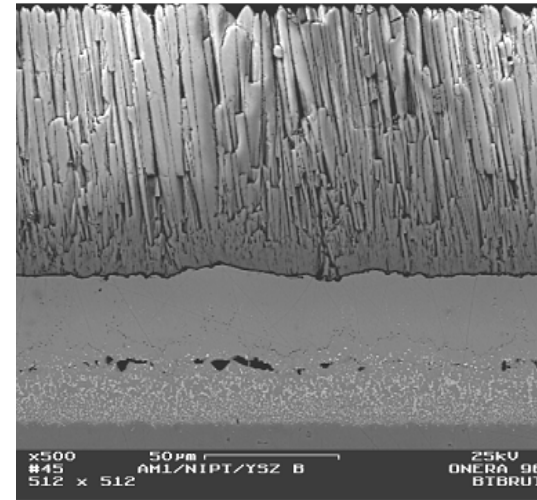
Augmentation des performances et du rendement du moteur



Concept des barrières thermiques:

Systèmes multicouches

- **une couche de liaison:** adaptation mécanique, protection contre l'oxydation
- **une couche d'oxyde:** protection thermique



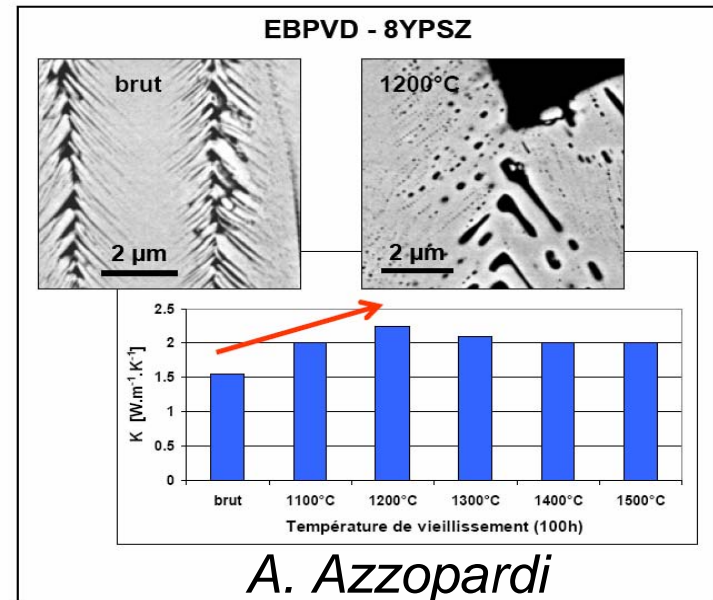
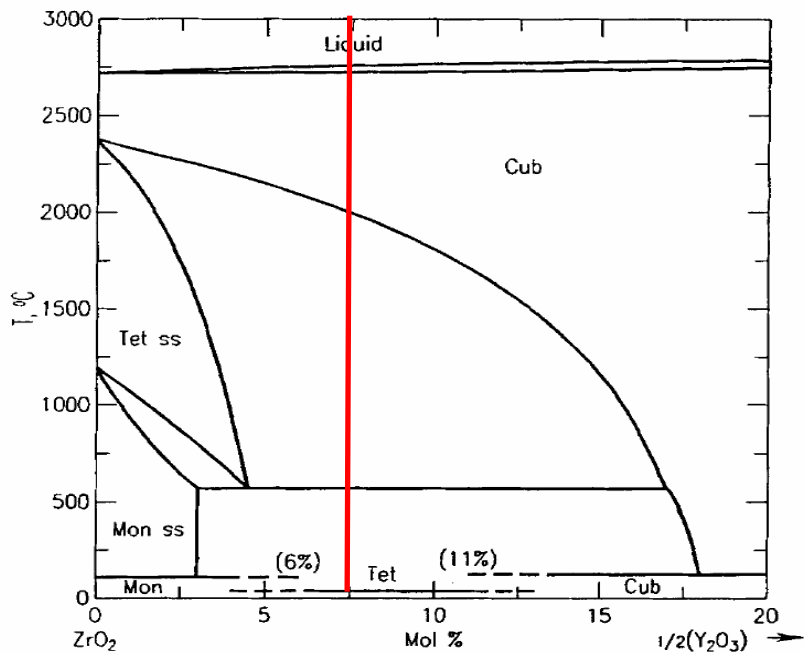
Zir cone yttrée
Alumine
NiAl(Pt)
Zone d'interdiffusion
Superaliage

ZrO₂ partiellement stabilisée à l'yttrine (7-8% en masse de Y₂O₃)

- Conductivité thermique basse: $K \approx 2-2,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (dense)
- Coefficient de dilatation élevé (10^{-5} K^{-1})

PROBLEMATIQUE

Les barrières thermiques



ZrO₂ partiellement stabilisée à l'yttrine (7-8% en masse de Y₂O₃)

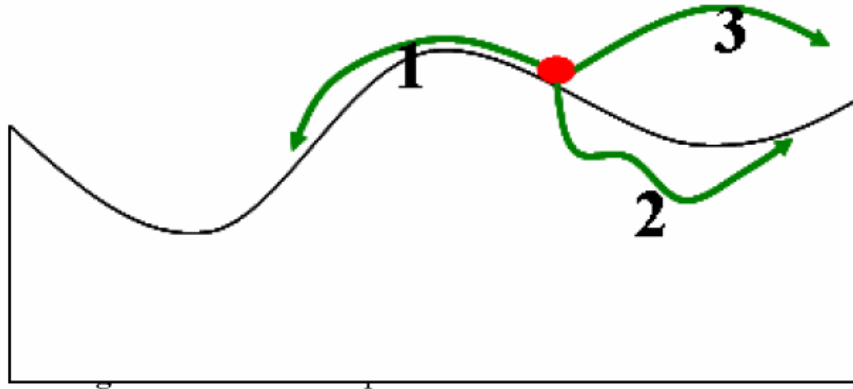
Température de surface maximum obtenue: 1200°C

- Transformation de phases au refroidissement
- Frittage à haute température

PRINCIPE

Le gravage aux joints de grains

- > Intersection joint de grain/surface → déplacement de matière par diffusion
 - de surface (1)
 - de volume (2)
 - par évaporation/condensation (3)



PRINCIPE

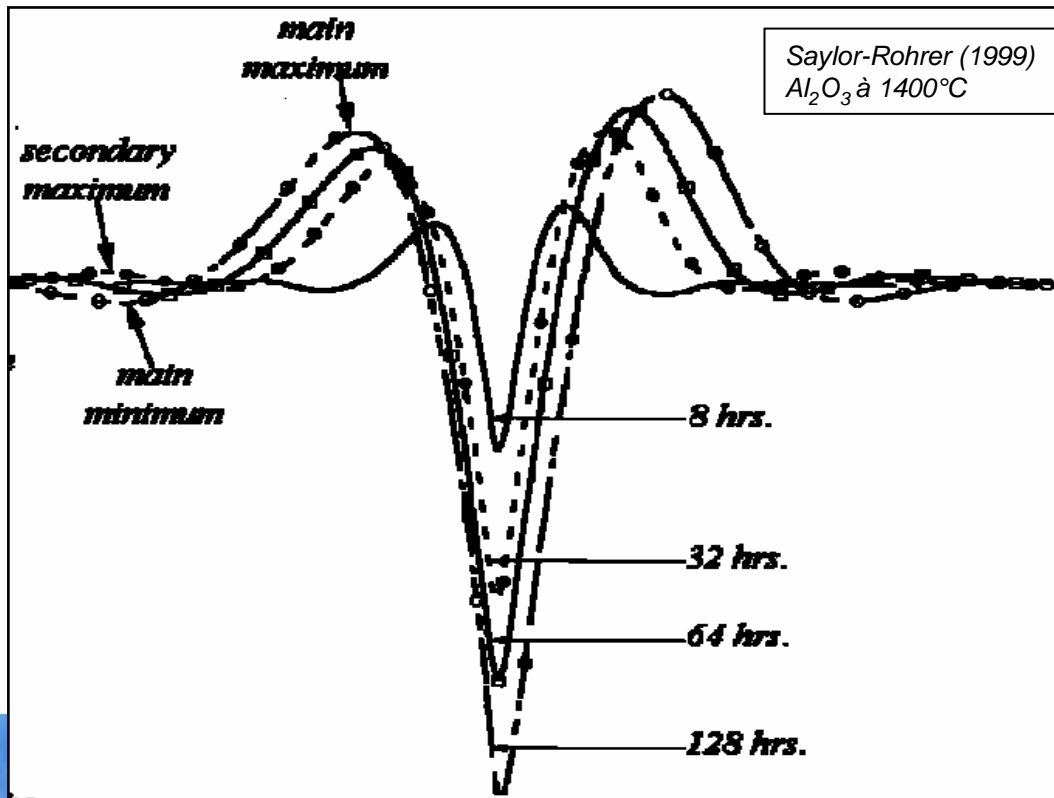
Le gravage aux joints de grains

- > Intersection joint de grain/surface → déplacement de matière par diffusion
 - de volume
 - de surface
 - par évaporation/condensation
- > TTH de plus en plus long → évolution des joints de grains par *diffusion de surface* si:
 - $T^{\circ} < T_f/2$
 - temps courts
 - grains $< 10 \mu\text{m}$

PRINCIPE

Le gravage aux joints de grains

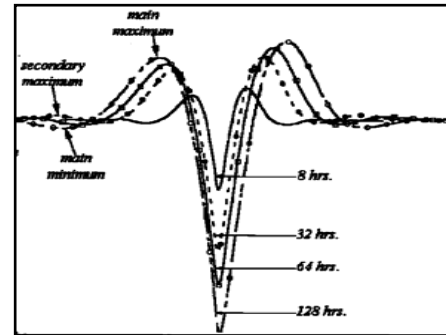
- > Intersection joint de grain/surface → déplacement de matière par diffusion
 - de volume
 - de surface
 - par évaporation/condensation
- > TTH de plus en plus long → évolution des joints de grains par **diffusion de surface** si:



PRINCIPE

Le gravage aux joints de grains

- > Intersection joint de grain/surface → déplacement de matière par diffusion
 - de volume
 - de surface
 - par évaporation/condensation
- > TTH de plus en plus long → évolution des joints de grains par **diffusion de surface** si:
 - $T^\circ < T_f/2$
 - temps courts
 - joints de grains < 10 mm
- > **Théorie de Mullins** → profil du joint de grain au cours du temps:
$$\partial z / \partial t = -B \partial^4 z / \partial X^4 \quad \text{avec} \quad B = (D_s \gamma_s n \psi^2) / kT$$



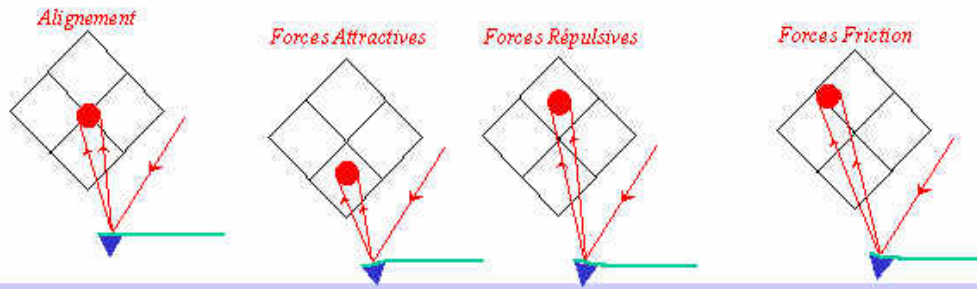
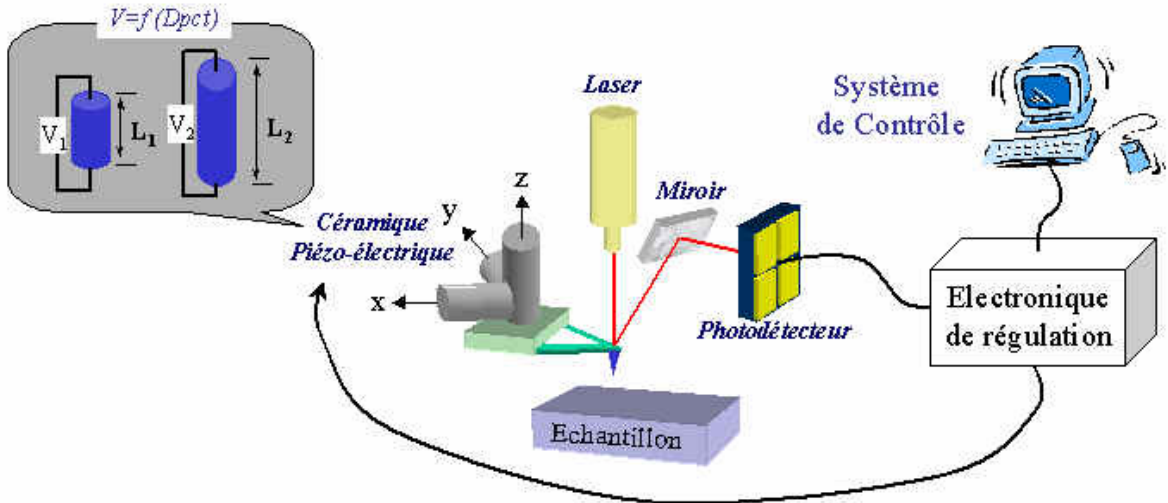
basée sur les hypothèses:

- Les différents types de diffusion sont indépendantes
 - L'énergie de surface est isotrope
 - La courbure est faible
- Le joint de grain est perpendiculaire à la surface

MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du microscope

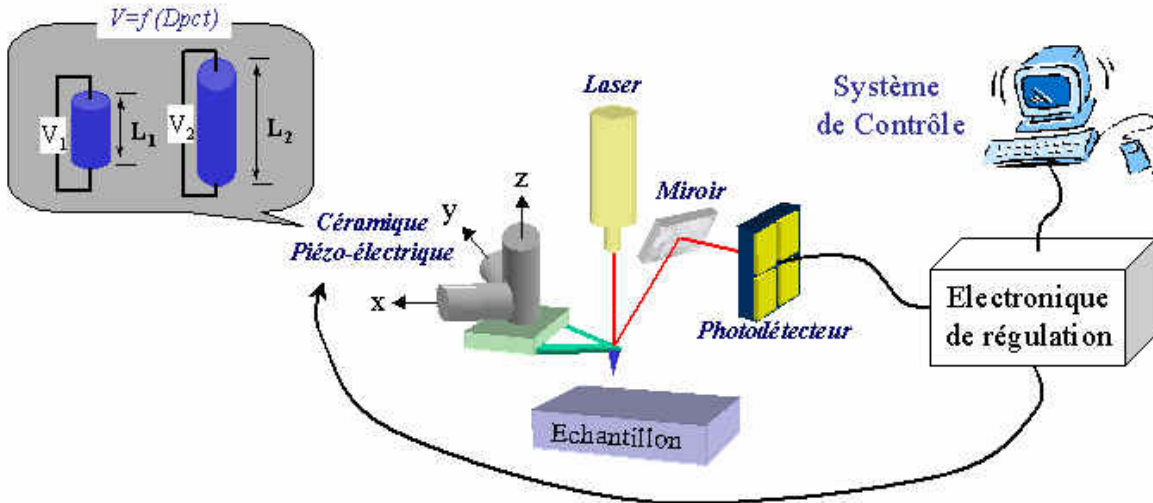
- Fonction 1ère: **imagerie topographique 3D** (très hte résolution spatiale et verticale pouvant atteindre la **résolution atomique**)



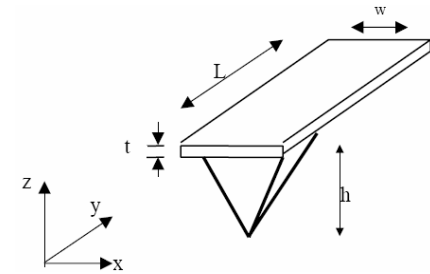
MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du microscope

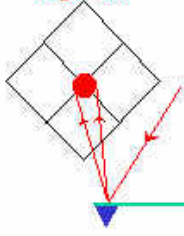
- Fonction 1ère: **imagerie topographique 3D** (très hte résolution spatiale et verticale pouvant atteindre la **résolution atomique**)



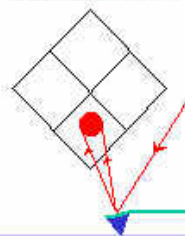
- Pointe (Si_3N_4 ou SiO_2)
- Microlevier (très flexible)



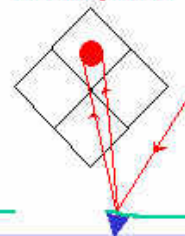
Alignement



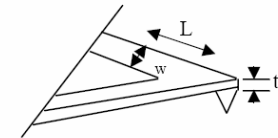
Forces Attractives



Forces Répulsives



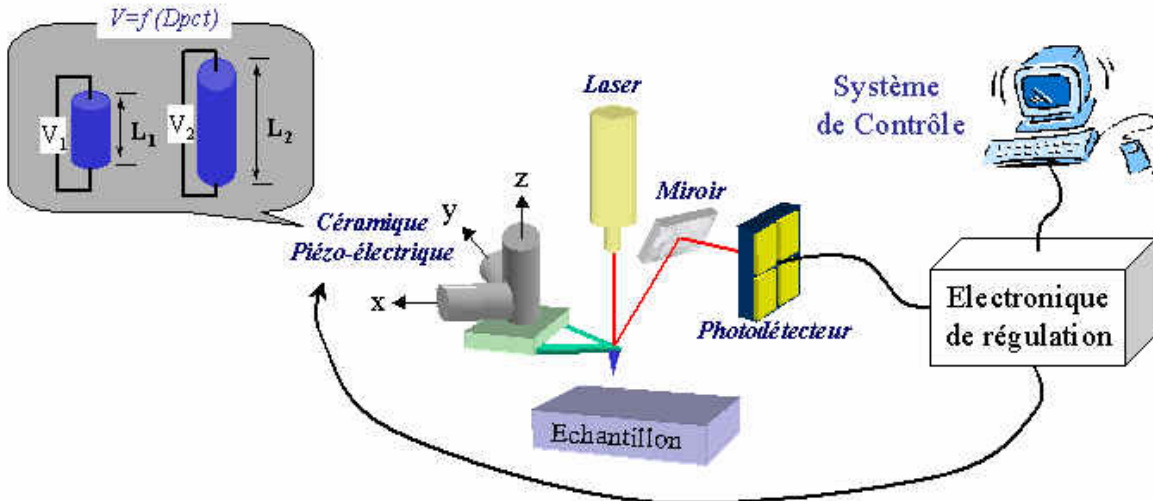
Forces Friction



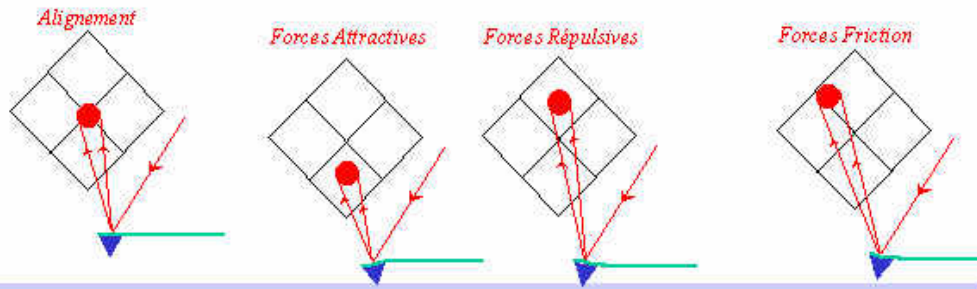
MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du microscope

- Fonction 1ère: **imagerie topographique 3D** (très hte résolution spatiale et verticale pouvant atteindre la **résolution atomique**)



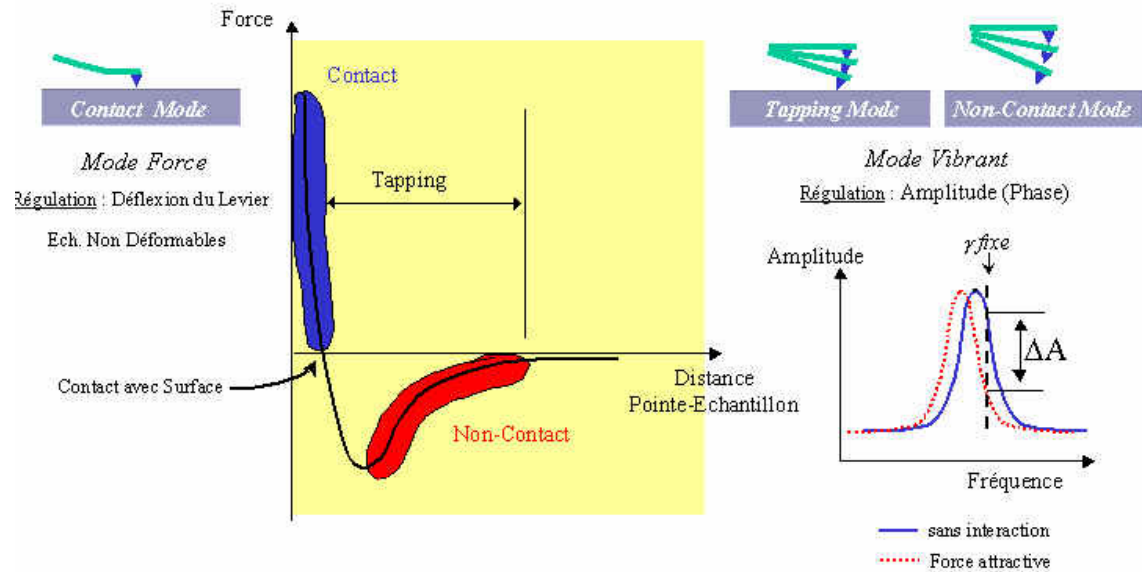
- Pointe (Si_3N_4 ou SiO_2)
- Microlevier (très flexible)
- Céramique piézos



MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du microscope

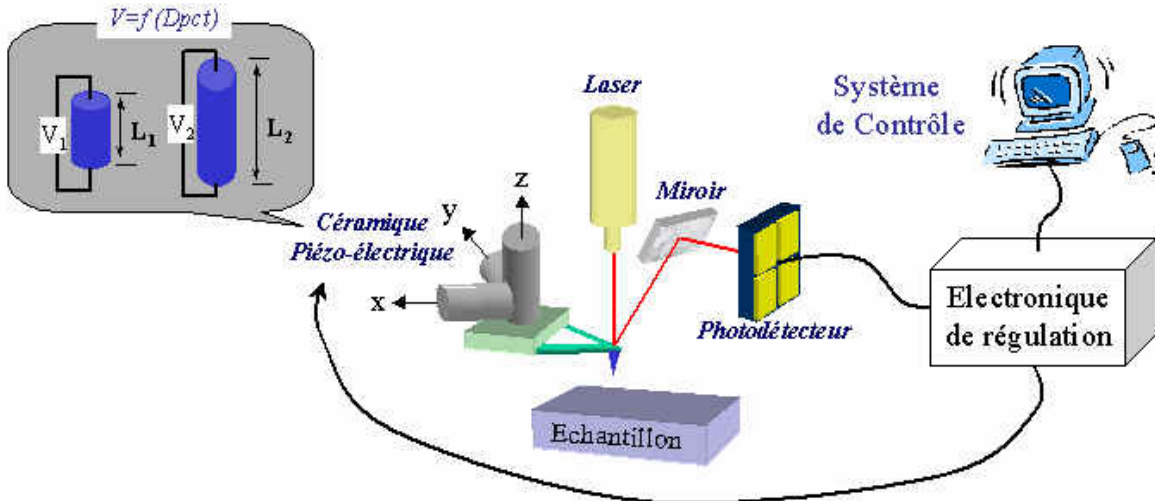
- Fonction 1ère: **imagerie topographique 3D** (très hte résolution spatiale et verticale pouvant atteindre la **résolution atomique**)
 - Pointe (Si_3N_4 ou SiO_2)
 - Microlevier (très flexible)
 - Céramique piézos
 - Plusieurs types de forces (Van der Waals, répulsion) → déviation du microlevier



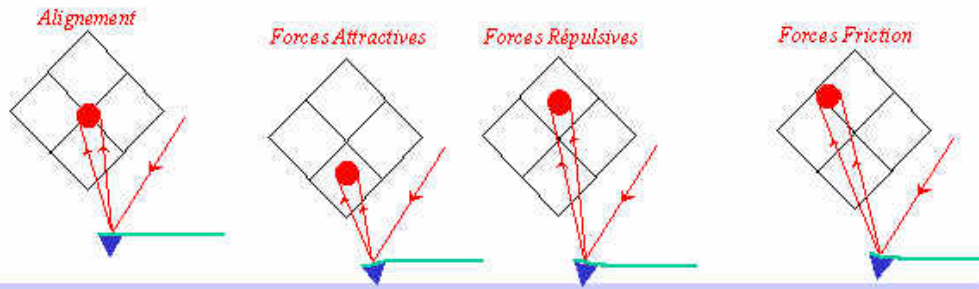
MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du microscope

- Fonction 1ère: **imagerie topographique 3D** (très hte résolution spatiale et verticale pouvant atteindre la **résolution atomique**)



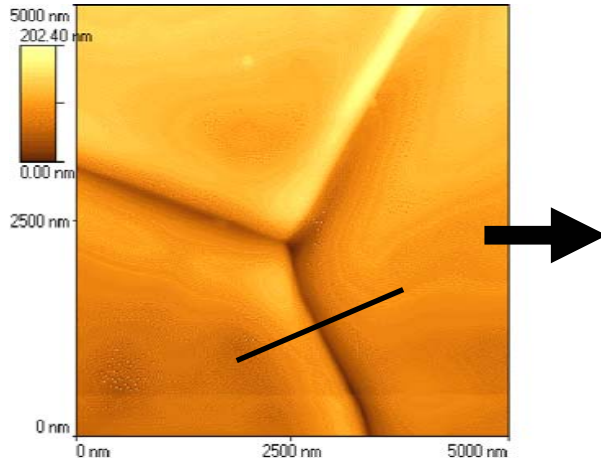
- Pointe (Si_3N_4 ou SiO_2)
- Microlevier (très flexible)
- Céramique piézos
- Plusieurs types de forces (Van der Waals, répulsion) → déviation du microlevier
- Déviation mesurée via la réflexion d'un faisceau laser → faisceau (émis par une diode laser) focalisé sur le dessus du microlevier puis réfléchi vers un quadrant de photodiode



MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du suivi

**REPERAGE JOINT DE GRAIN
IMAGES AFM 1200°C –
de 3 à 96h (Zircone Yttrée)**

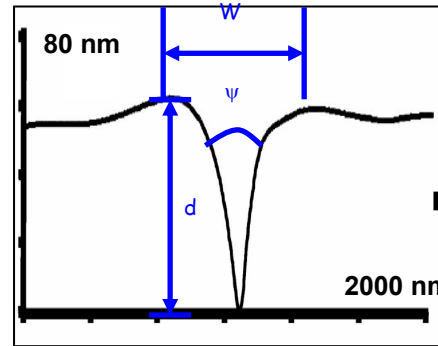
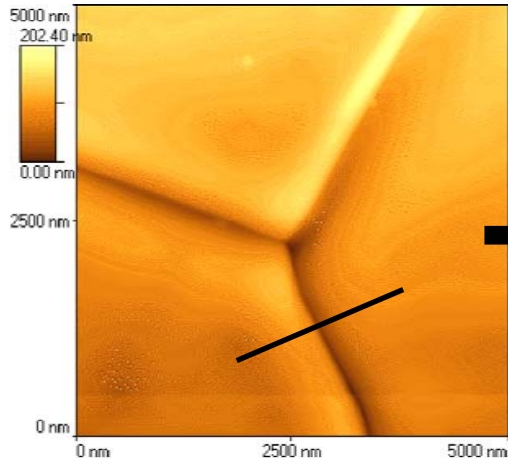


MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du suivi

REPERAGE JOINT DE GRAIN
IMAGES AFM 1200°C –
de 3 à 96h (Zircone Yttrée)

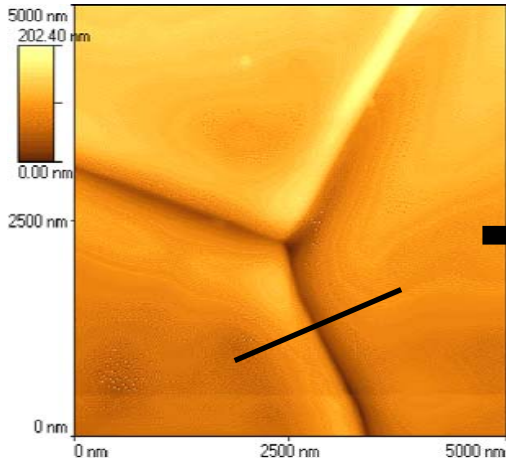
PROFILS DU JOINT DE GRAIN
A CHAQUE TEMPS



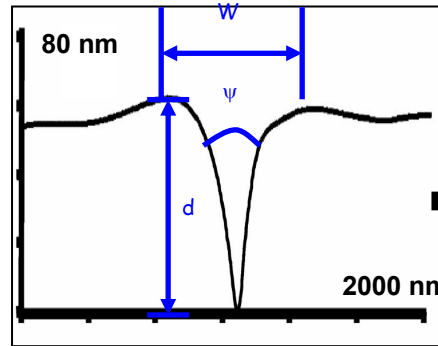
MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du suivi

REPERAGE JOINT DE GRAIN
IMAGES AFM 1200°C –
de 3 à 96h (Zircone Yttrée)



PROFILS DU JOINT DE
GRAIN A CHAQUE TEMPS



OBTENTION DES
COEFFICIENTS

$$d = K'm(Bt)^n, \quad W = K(Bt)^n$$

Avec:

$$m = \cos(\psi/2), \quad B = (D_s \gamma_s n \psi^2) / kT$$

D_s coefficient de diffusion de surface
 n nombre d'atomes par unité de volume

K, K' constantes

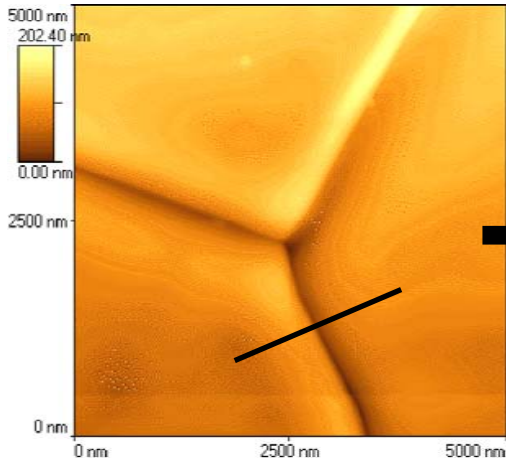
k constante de Boltzmann



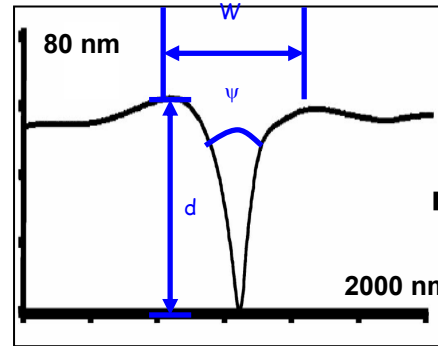
MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du suivi

REPERAGE JOINT DE GRAIN
IMAGES AFM 1200°C –
de 3 à 96h (Zircone Yttrée)



PROFILS DU JOINT DE
GRAIN A CHAQUE TEMPS



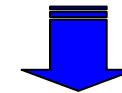
OBTENTION DES
COEFFICIENTS

$$d = K'm(Bt)^n, \quad W = K(Bt)^n$$

Avec:

$$m = \cos(\psi/2), \quad B = (D_s \gamma_s n \psi^2) / kT$$

D_s coefficient de diffusion de surface
 n nombre d'atomes par unité de volume
 K, K' constantes
 k constante de Boltzmann



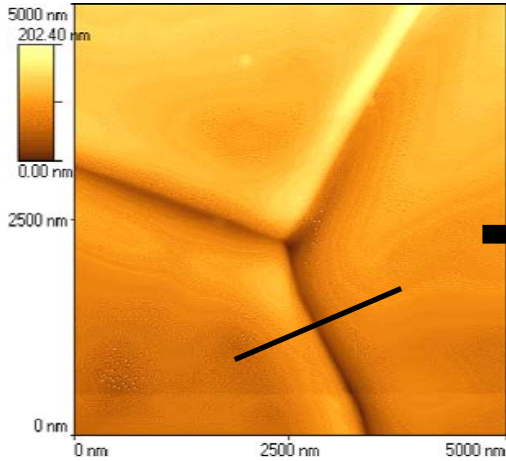
Pente 0,2 → diffusion surface
Pente 0,3 → diffusion volume
Pente 0,5 → évaporation/condensation



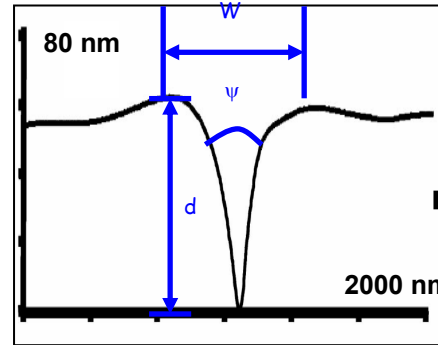
MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE

Principe du suivi

REPERAGE JOINT DE GRAIN
IMAGES AFM 1200°C –
de 3 à 96h (Zircone Yttrée)



PROFILS DU JOINT DE GRAIN A CHAQUE TEMPS



OBTENTION DES
COEFFICIENTS

$$d = K'm(Bt)^n, \quad W = K(Bt)^n$$

Avec:

$$m = \cos(\psi/2), \quad B = (D_s \gamma_s n \psi^2) / kT$$

D_s coefficient de diffusion de surface
n nombre d'atomes par unité de volume
K, K' constantes
k constante de Boltzmann



$$D_S = \frac{W^4 kT}{K^4 \gamma_s n \psi^2 t}$$

$$D_V = \frac{W^3 kT}{K^3 \gamma_s \psi t}$$

Pente 0,2 → diffusion surface
Pente 0,3 → diffusion volume
Pente 0,5 → évaporation/condensation

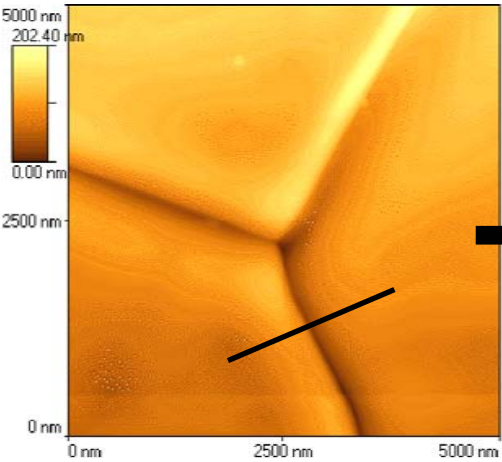
COUPLAGE AVEC L'EBSD

Principe du suivi

REPERAGE JOINT DE GRAIN
IMAGES AFM 1200°C –
de 3 à 96h (Zircone Yttrée)

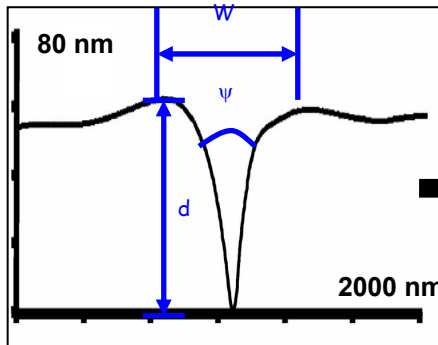
Hypothèses de la théorie de Mullins:

- Les différents types de diffusion sont indépendantes
- **L'énergie de surface est isotrope**
- La courbure est faible
- Joint de grain perpendiculaire surface



REPERAGE DU JOINT DE GRAIN
AU MEB 1200°C – 96h

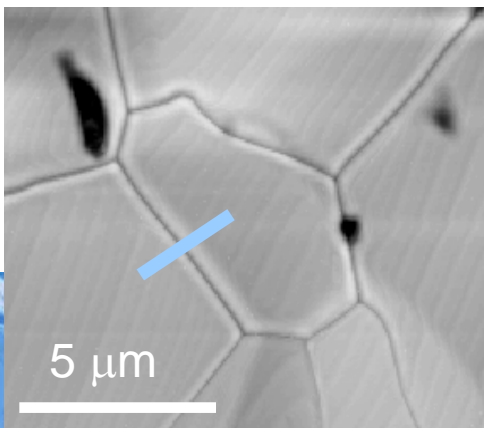
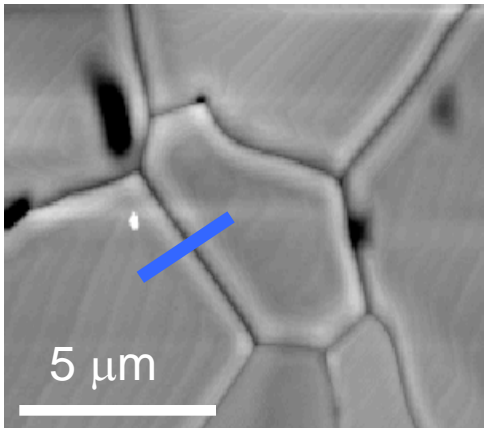
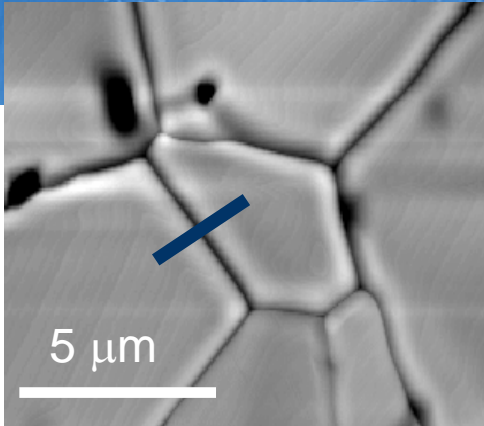
CARTOGRAPHIE EBSD
DE LA DESORIENTATION



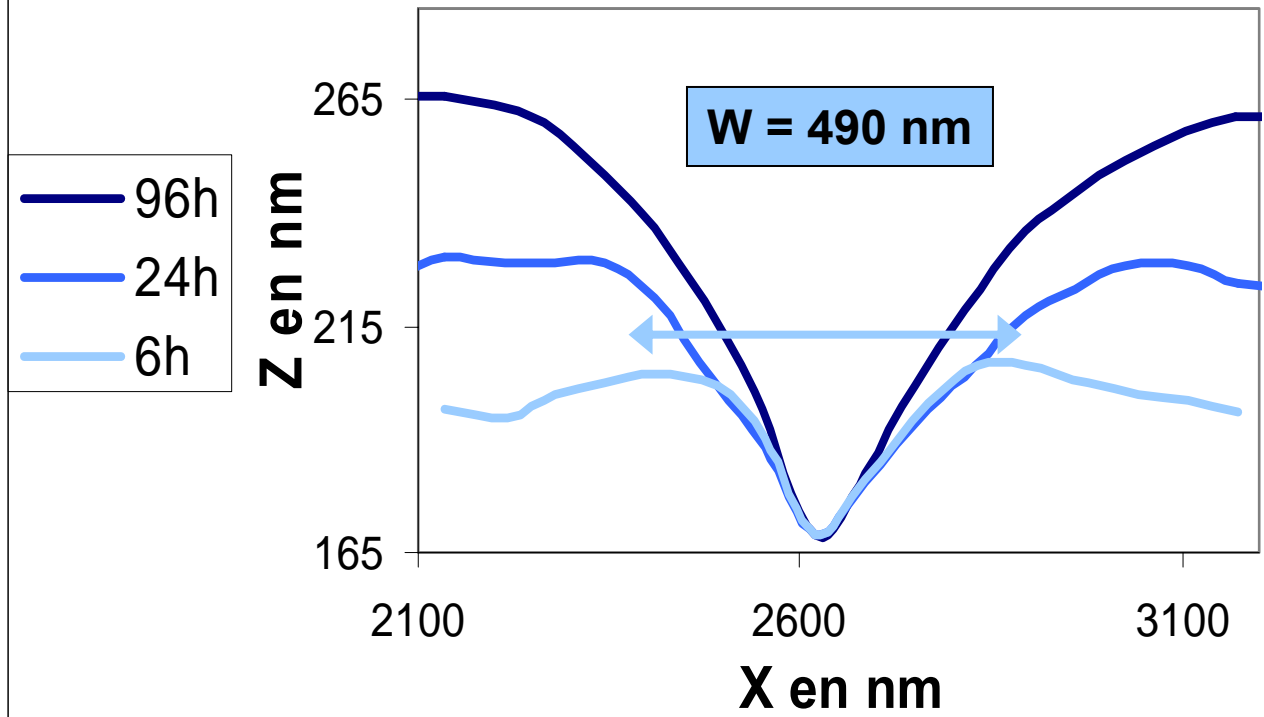
INDEPENDANCE
ANGLE DIEDRE ψ / DESORIENTATION

ZIRCONE YTTRIEE

Exemple de suivi par AFM à 1400°C

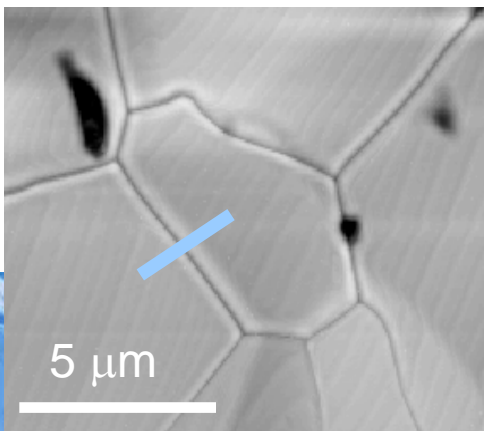
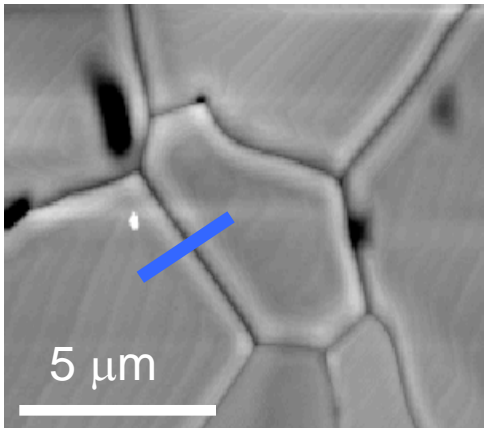
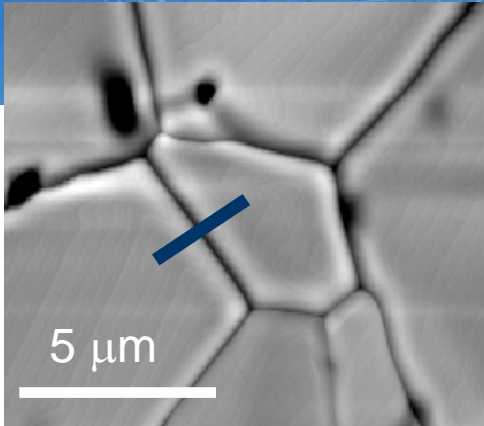


Evolution d'un joint de grain de YFSZ traité à 1400°C

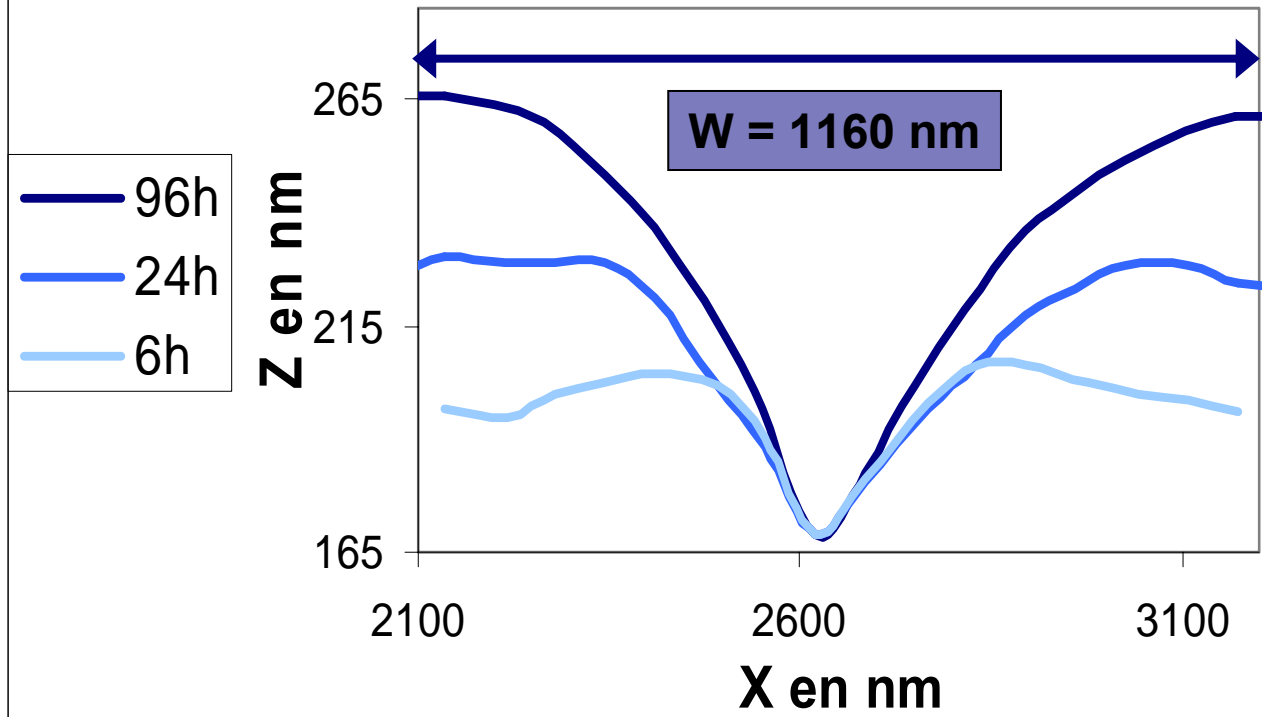


ZIRCONE YTTRIEE

Exemple de suivi par AFM à 1400°C

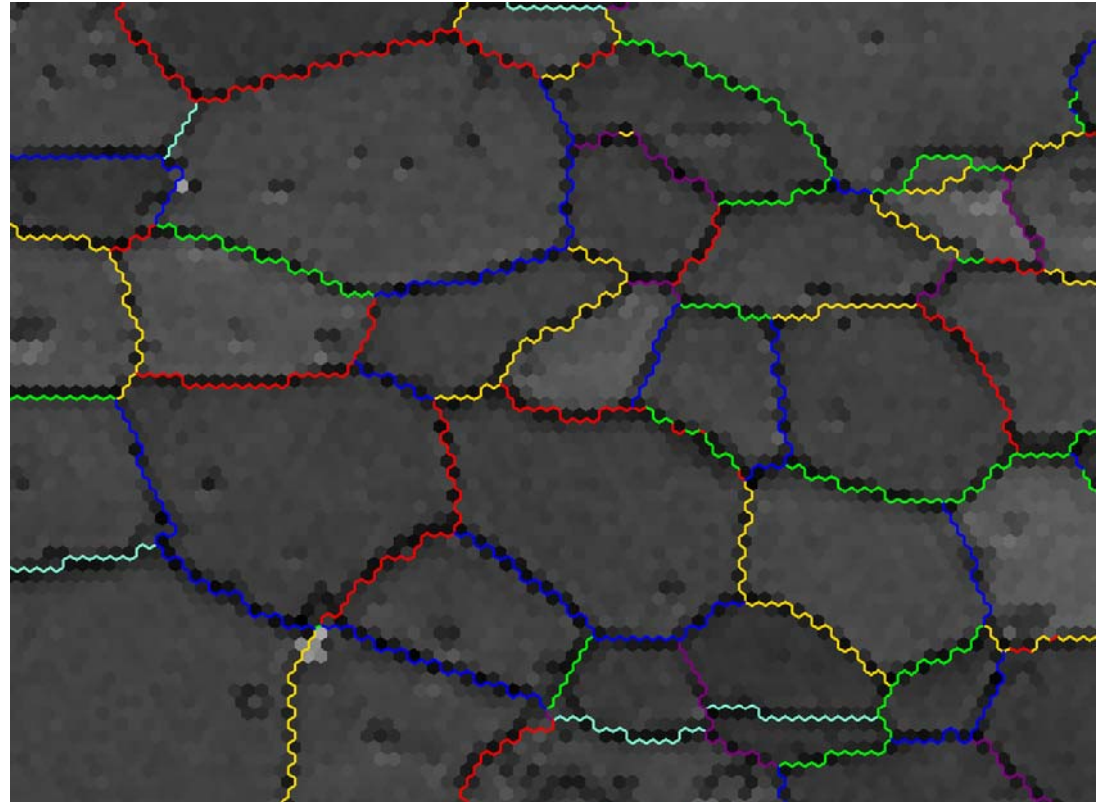
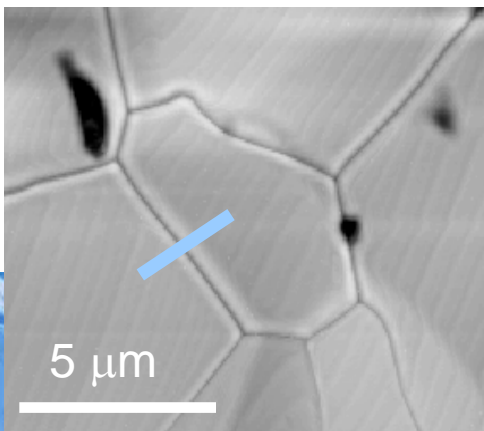
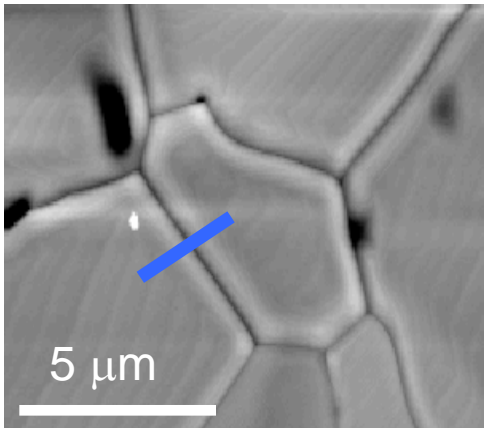
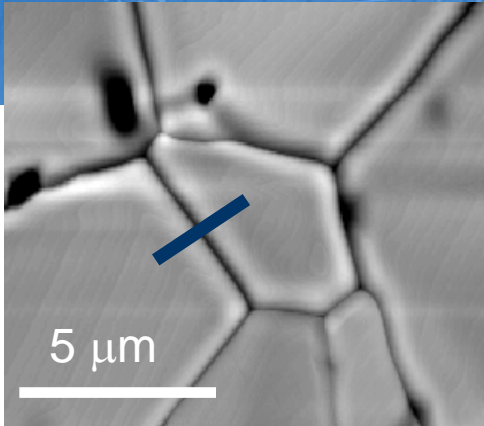


Evolution d'un joint de grain de YFSZ traité à 1400°C



ZIRCONE YTTRIEE

Exemple de suivi par EBSD à 1400°C



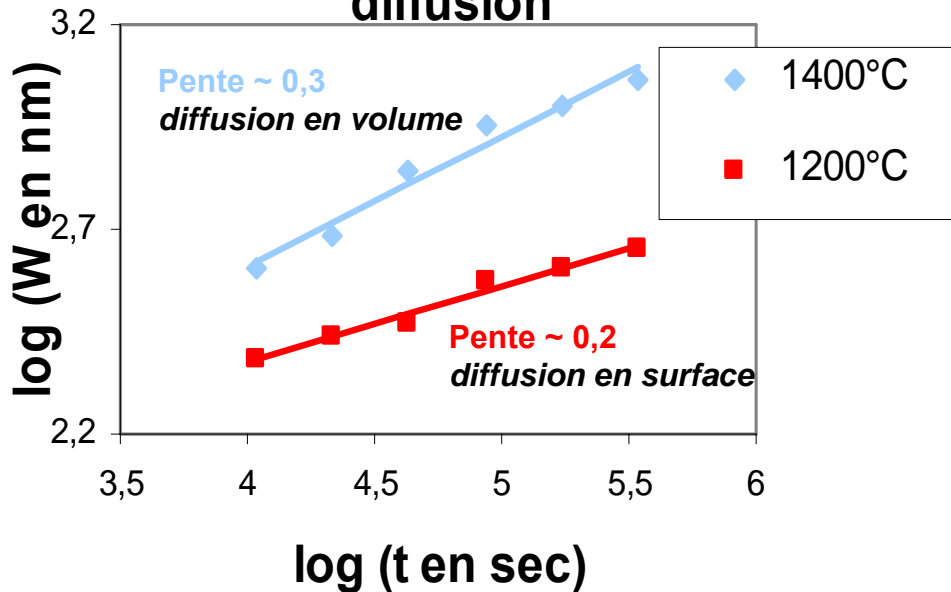
12.00 μm = 20 steps
Boundary levels: 5° 20° 30° 40° 47° 52°
IQ 22.6...137.65

ZIRCONE YTTRIEE

Suivis par AFM

$$W = K.(Bt)^n$$

Détermination du type de diffusion



m^2/s	1200 °C
Diffusion en surface	$4,3 \cdot 10^{-16}$
Incertitudes	$2 \cdot 10^{-16}$
Levi (2004)	$3 \cdot 10^{-16}$

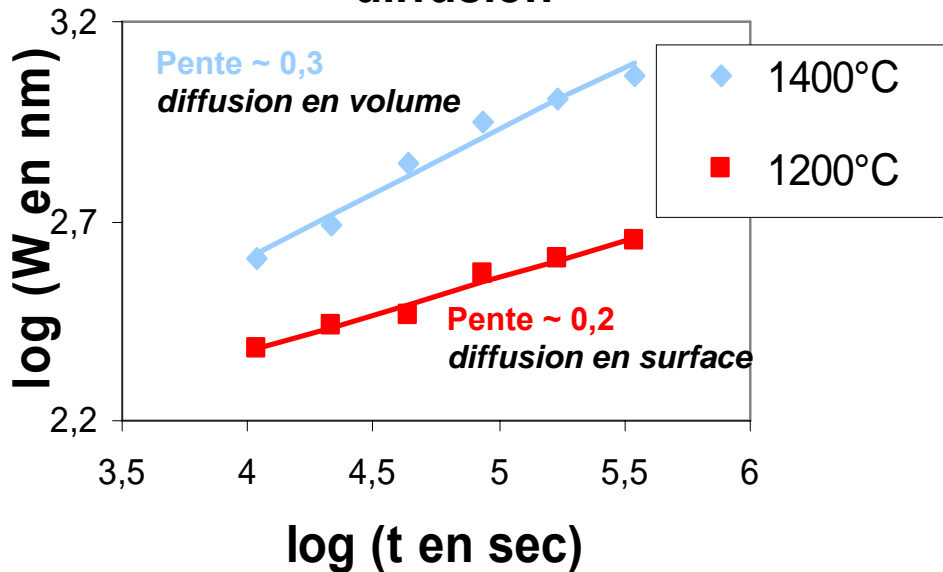
m^2/s	1400 °C
Diffusion en volume	$1,7 \cdot 10^{-17}$
Incertitudes	$2 \cdot 10^{-18}$

ZIRCONE YTTRIEE

Suivis par AFM

$$W = K.(Bt)^n$$

Détermination du type de diffusion



m^2/s	1200 °C
Diffusion en surface	$4,3 \cdot 10^{-16}$
Incertitudes	$2 \cdot 10^{-16}$
Levi (2004)	$3 \cdot 10^{-16}$

m^2/s	1400 °C
Diffusion en volume	$1,7 \cdot 10^{-17}$
Incertitudes	$2 \cdot 10^{-18}$

Association des deux diffusions:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right)^{-1} = \left(\frac{dW}{dt}\right)_s^{-1} + \left(\frac{dW}{dt}\right)_v^{-1}$$

Relation empirique de Feder:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{W}{nt}$$

ZIRCONE YTTRIEE

Incertitudes

➤ Résolution:

- Taille image: images 10 mm sur 10 mm → erreur max. ~ 10 nm
- Mesures: $\Delta W \sim 50$ nm, $\Delta d \sim 5$ nm, $\Delta y \sim 10^\circ$

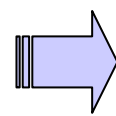
ZIRCONE YTTRIEE

Incertitudes

➤ Résolution:

- Taille image: images 10 mm sur 10 mm → erreur max. ~ 10 nm
- Mesures: $\Delta W \sim 50 \text{ nm}$, $\Delta d \sim 5 \text{ nm}$, $\Delta y \sim 10^\circ$

$$D_S = \frac{W^4 kT}{K^4 \gamma_s n \psi^2 t}$$



$$\Delta D_S = A \cdot \frac{\partial D_S}{\partial W} \cdot \Delta W = 4 \cdot \frac{kT}{K^4 \gamma_s n \psi^2 t} \cdot W^3 \cdot \Delta W$$

ZIRCONE YTTRIEE

Incertitudes

➤ Résolution:

- Taille image: images 10 mm sur 10 mm → erreur max. ~ 10 nm
- Mesures: $\Delta W \sim 50$ nm, $\Delta d \sim 5$ nm, $\Delta y \sim 10^\circ$

$$D_S = \frac{W^4 kT}{K^4 \gamma_s n \psi^2 t} \quad \Rightarrow \quad \Delta D_S = A \cdot \frac{\partial D_S}{\partial W} \cdot \Delta W = 4 \cdot \frac{kT}{K^4 \gamma_s n \psi^2 t} \cdot W^3 \cdot \Delta W$$

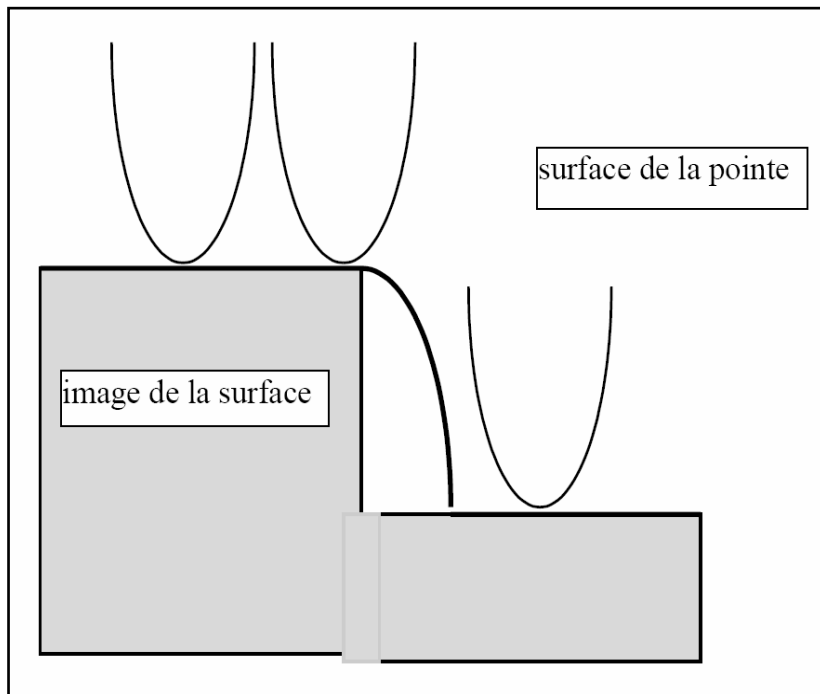
➤ Erreur systématique:

Liée à la géométrie de la pointe et de la surface

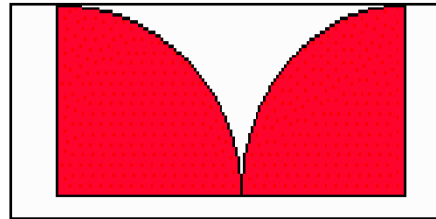
Liée à la manip (sensibilité des piézo, bruits ext.)

ZIRCONE YTTRIEE

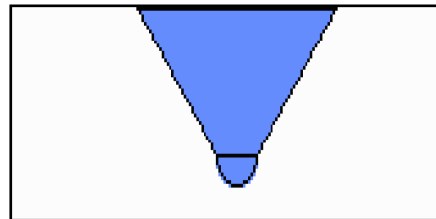
Incertitudes



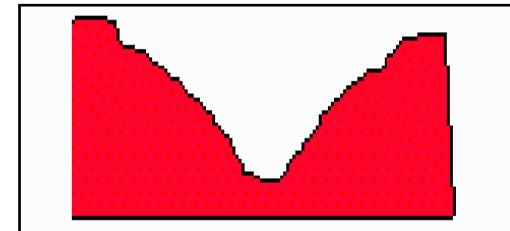
PROFIL VRAI



POINTE



PROFIL RESULTANT



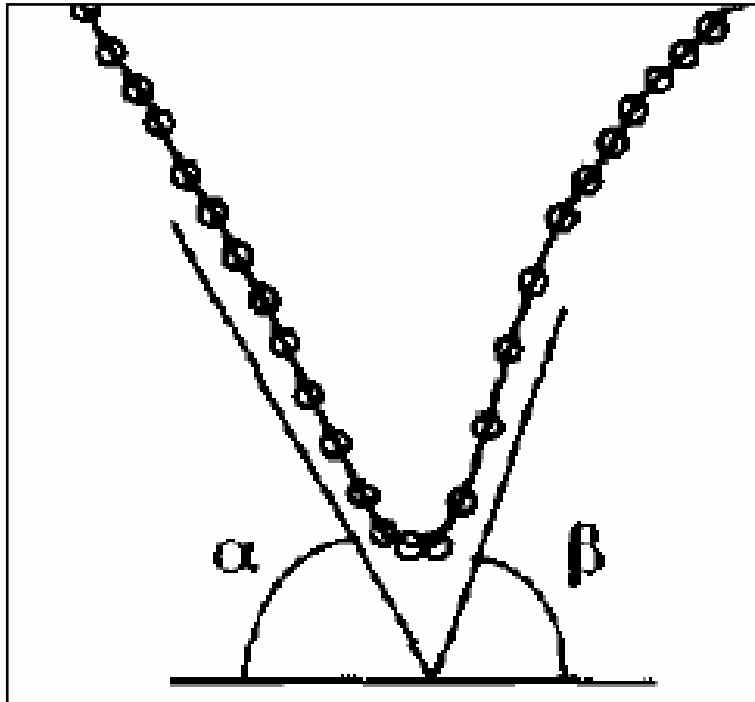
➤ Erreur systématique:

Liée à la géométrie de la pointe et de la surface

Liée à la manip (sensibilité des piézo, bruits ext.)

ZIRCONE YTTRIEE

Incertitudes



Caractéristiques de la pointe:

pyramide à base triangulaire
rayon de courbure < 20 nm
angle d'ouverture < 50°

Angles mesurés:

entre 80 et 150°

➤ Erreur systématique:

Liée à la géométrie de la pointe et de la surface

Liée à la manip (sensibilité des piézo, bruits ext.)

CONCLUSION

- **Sélection d'une technique pour un suivi de joints de grains:**

microscopie confocale, interférométrie, AFM

→ **Meilleure résolution: AFM**

- **Mise en place d'un suivi de joint de grain par AFM / EBSD**

- **Suivis de joints de grains pour YFSZ:**

- À 1200°C: diffusion en surface → $D_s \sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$

- À 1400°C: diffusion en surface et en volume

CONCLUSION

- **Sélection d'une technique pour un suivi de joints de grains:**

microscopie confocale, interférométrie, AFM

→ **Meilleure résolution: AFM**

- **Mise en place d'un suivi de joint de grain par AFM / EBSD**

- **Suivis de joints de grains pour YFSZ:**

- À 1200°C: diffusion en surface → $D_s \sim 4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$

- À 1400°C: diffusion en surface et en volume

Remerciements:

D. Boivin, J.L. Pouchou

ONERA



SUIVI DE JOINTS DE GRAINS PAR AFM

ONERA

PREVOST Marie-Anne

marie-anne.prevost@onera.fr



GRUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES



En convention de coopération avec la Société Française de Physique

