



JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN Vol. 14, No. 2, FEBRUARY, 1959

Transformation des Reseaux Metalliques sous l'Influence des Elements d'Insertion : Transformation du Nickel sous l'Influence de l'Azote

par Nobuzo TERA0 et Aurel BERGHEZAN

*European Research Associates, 95, rue Gatti de Gamond,
Uccle-Bruxelles/Belgium*

(Received October 8, 1958)

A detailed study has been undertaken on the transformation of nickel lattices under the influence of nitrogen as an "insertion" impurity. For this study, thin polycrystalline and monocrystalline layers of evaporated nickel have been heated in an atmosphere of ammonia. This nitriding process has been followed kinetically by electron diffraction. Using these techniques, it has been shown that the "insertion" of nitrogen atoms takes place in successive steps. First, a considerable expansion of the initial f.c.c. lattice of nickel (from $a=3,52$ to $a=3,72$ Å) is observed with the formation of Ni_4N . Then, if the nitriding is continued, this f.c.c. lattice of expanded nickel (Ni_4N) is transformed into a hexagonal lattice of Ni_3N .

The exact structure of these nitrides has been determined and a mechanism of the transformation from the expanded cubic nickel lattice (Ni_4N) to the hexagonal nickel lattice (Ni_3N) has been proposed. This mechanism consists, in part, of a series of microslips on the (111) plane and in the $[11\bar{2}]$ direction of nickel atoms, similar to those produced in the martensitic transformation of cobalt, which transforms the stacking order of the {111} planes of the f.c.c. lattice into the stacking order of the {0001} planes of the hexagonal lattice. In addition, the diffusion of nitrogen results in another stacking transformation from the cubic $\{11\bar{0}\}$ planes into the $\{1\bar{2}10\}$ planes of the hexagonal variety.

§ 1. Introduction

Il a été rapporté dans la littérature que, comme certains autres métaux, le nickel et le chrome, présentent également des transformations allotropiques. Ces nouvelles formes allotropiques sont actuellement de plus en plus considérées comme correspondant à de fausses transformations. C'est pourquoi, notre attention s'est portée sur cette question

et c'est le nickel qui sera traité ici.

Normalement ce métal se présente sous la forme cubique à faces centrées, mais certains auteurs ont signalé une variété hexagonale compacte qui n'est plus ferromagnétique^{1)~4)}. A l'intérêt théorique de cette transformation, un intérêt pratique a été associé, à savoir des propriétés catalytiques très différentes des deux variétés. Cependant, ces dernières an-

nées, la variété hexagonale a été de plus en plus mise en doute et il semble maintenant qu'elle soit en réalité une fausse transformation due à l'insertion dans le réseau du nickel d'atomes de carbone, d'azote et même d'hydrogène^{5)~12)}.

Ainsi, Le Clerc et Michel⁹⁾ et Jacobson et Westgren⁷⁾ ont montré par rayons X que l'insertion des atomes de carbone dans le réseau du nickel conduit à l'obtention d'une variété hexagonale, qui n'est autre que le carbure: Ni_3C . De son côté Nagakura¹⁴⁾ a examiné plus en détail la formation et la décomposition du carbure de nickel et proposé un mécanisme pour cette transformation.

De même, K. H. Jack¹¹⁾ a montré par rayons X que l'insertion des atomes d'azote dans la maille du nickel conduit à une forme hexagonale compacte. Il a trouvé, en outre, quelques réflexions de sur-structure et conclu que la structure de Ni_3N est isomorphe avec celle de $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ et $\varepsilon\text{-Fe}_3(\text{C}, \text{N})$, confirmant ainsi une conclusion antérieure de Sachsze et Juza⁹⁾ basée sur l'observation d'une seule raie de sur-structure. Plus récemment, J. J. Trillat et ses collaborateurs^{13), 15)} ont étudié par diffraction électronique l'action de l'azote sur le nickel en utilisant deux méthodes, à savoir d'une part l'action directe de l'azote et d'autre part l'action d'ions provenant de l'air et produits par un canon à ions. Leurs résultats montrent que les atomes d'azote s'insèrent d'abord dans le réseau cubique à faces centrées du nickel et le dilatent considérablement, puis le transforment en un réseau hexagonal correspondant au nitrure: Ni_3N . En chauffant ce nitrure Ni_3N dans le vide, il redonne le nickel ordinaire de départ.

Dans le but d'apporter une contribution plus importante à ce problème de la transformation du nickel sous l'influence d'atomes d'azote, nous avons essayé dans ce travail de déterminer la structure exacte de la forme hexagonale finale: Ni_3N , celle de la forme intermédiaire dilatée signalée par Trillat et enfin, le mécanisme de cette fausse transformation allotropique sous l'influence d'atomes d'insertion.

§ 2. Méthode Expérimentale

L'action de l'azote sur le nickel a été effectuée en adoptant le procédé utilisé antérieurement par J. J. Trillat et l'un de nous¹³⁾,

par passage de gaz ammoniac séché sur des couches minces de nickel, polycristallines ou monocristallines, chauffées à des températures variables (150–300°C). Les couches minces de nickel ont été préparées par vaporisation sous vide sur support de sel gemme et leur épaisseur était d'environ 200–400 Å. La durée de la nitruration était comprise entre une et sept heures. Après refroidissement complet en atmosphère de NH_3 , les préparations sont retirées du four et examinées par diffraction électronique par transmission.

§ 3. Résultats

I. Nitruration des couches minces de nickel polycristallin

1°) Structure de la forme finale de nitruration: Ni_3N

Comme dans les travaux précédents^{13), 15)} il a été trouvé que le nickel cubique se transforme par nitruration en une variété hexagonale qui n'est autre que le nitrure de nickel: Ni_3N . La cinétique de cette transformation a été suivie par de nombreux essais, qui ont montré que le degré de nitruration est assez variable avec les conditions expérimentales.

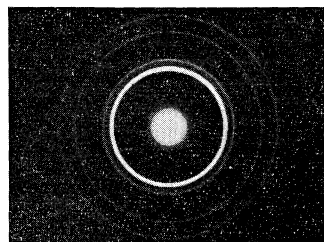


Fig. 1. Diagramme de diffraction électronique du nickel polycristallin.

Avant la nitruration, la couche mince de nickel est formée en général de très petits cristaux donnant des diagrammes de diffraction électronique aux anneaux continus assez élargis. La Fig. 1 montre un exemple de ces diagrammes. Ce nickel, c.f.c. de maille $a = 3,52 \text{ Å}$, se dilate fortement par nitruration jusqu'à atteindre la maille $a = 3,72 \text{ Å}$. Ensuite, en continuant la nitruration cette forme cubique dilatée se transforme en une variété hexagonale. Simultanément à cette dernière transformation, les anneaux de diffraction électronique deviennent fins et ponctués indiquant un grossissement important des cristaux. Les deux ou trois variétés peuvent coexister, mais, au fur et à mesure que la nitruration se

Tableau I. Résultats des mesures sur le Ni₃N.

N°	Diffraction électronique					Diffraction de rayons X*		
	Classifi- cation	Indice h k l	Intensité	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Indice hex. comp. h k l	Intensité	d_{obs} (Å)
1	i	(0001)	tf	4.311	4.305	(001)		
2	S	10 $\bar{1}$ 0	f	3.992	3.990			
3	S	10 $\bar{1}$ 1	m	2.925	2.928			
4	P	11 $\bar{2}$ 0	M	2.310	2.304	100	m	2.32
5	P	0002	M	2.151	2.152	002	m	2.14
6	P	11 $\bar{2}$ 1	F	2.031	2.032	101	tF	2.044
7	S	20 $\bar{2}$ 0	f	1.995	1.996			
8	S	10 $\bar{1}$ 2	m	1.892	1.897			
9	S	20 $\bar{2}$ 1	m	1.810	1.808			
10	P	11 $\bar{2}$ 2	F	1.572	1.573	102	F	1.569
11	S	21 $\bar{3}$ 0	tf	1.509	1.507			
12	S	20 $\bar{2}$ 2	tf	1.463	1.462			
13	i	(0003)	—	—	1.435	(003)		
14	S	21 $\bar{3}$ 1	m	1.423	1.423			
15	S	10 $\bar{1}$ 3	f	1.347	1.351			
16	P	30 $\bar{3}$ 0	F	1.329	1.328	110	m	1.332
17	i	(30 $\bar{3}$ 1)	f	1.270	1.270	(111)		
18	S	21 $\bar{3}$ 2	tf	1.235	1.235			
19	P	11 $\bar{2}$ 3	F	1.216	1.218	103	m	1.218
20	S	20 $\bar{2}$ 3	tf	1.164	1.164			
21	P	22 $\bar{4}$ 0	f	1.152	1.152	200	f	1.157
22	P	30 $\bar{3}$ 2	M	1.131	1.132	112	m	1.132
23	P	22 $\bar{4}$ 1	M	1.112	1.113	201	m	1.114
24	P	0004	m	1.073	1.071	004	f	1.074
25	S	21 $\bar{3}$ 3, 10 $\bar{1}$ 4	f	1.037	1.040			
26	P	22 $\bar{4}$ 2	f	1.014	1.017	202	f	1.017
27	S	31 $\bar{4}$ 2	tf	0.982	0.982			
28	P	11 $\bar{2}$ 4	m	0.972	0.975	104	f	0.9736
29	S	20 $\bar{2}$ 4	tf	0.944	0.946			
30	S	32 $\bar{5}$ 0	tf	0.913	0.915			
31	S	40 $\bar{4}$ 2	tf	0.903	0.905			
32	P	22 $\bar{4}$ 3	m	0.895	0.898	203	m	0.9005
33	P	41 $\bar{5}$ 0	tf	0.869	0.869	210	tf	0.8738
34	P	41 $\bar{5}$ 1	m	0.852	0.853	211	m	0.8560
35	P	30 $\bar{3}$ 4	m	0.834	0.836	114	m	0.8382
36	P	11 $\bar{2}$ 5	m	0.804	0.806	105		

* Données par R. Bernier (1951)—Réf. (10).

poursuit, les variétés cubiques disparaissent pour ne laisser apparaître en fin de compte que la variété hexagonale comme on peut le voir sur la Fig. 2 reproduisant le diagramme de diffraction du nickel après une heure de nitruration à 230°C. L'interprétation de ce diagramme sera notre premier objectif. Le

Tableau I résume les mesures des 32 premières raies classées en trois groupes de réflexions. P=raies principales, s=raies de sur-structure et i=raies interdites. Au delà de ces 32 raies on ne mentionne dans le tableau que les raies principales. Les raies principales, toujours assez fortes, sont attribuées à la structure hexa-

gonale compacte de paramètres:

$$a=2.66_0 \text{ \AA} ; \quad c=4.30_4 \text{ \AA} \\ c/a=1.618 .$$

Les réflexions "i" sont attribuées à la même maille bien qu'elles soient interdites pour la maille hexagonale compacte. Par contre, les raies "s" très faibles ne peuvent être attribuées à cette maille, mais à une maille supérieure toujours hexagonale de paramètres:

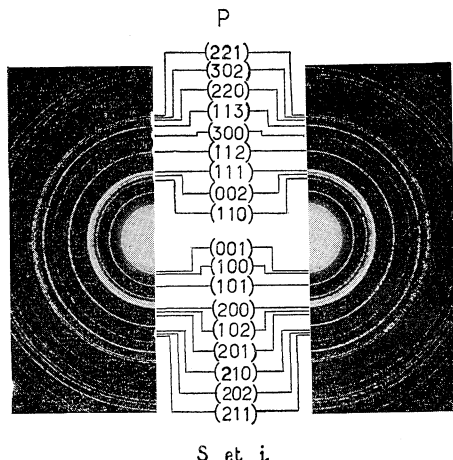


Fig. 2. Diagramme de diffraction électronique du Ni_3N .

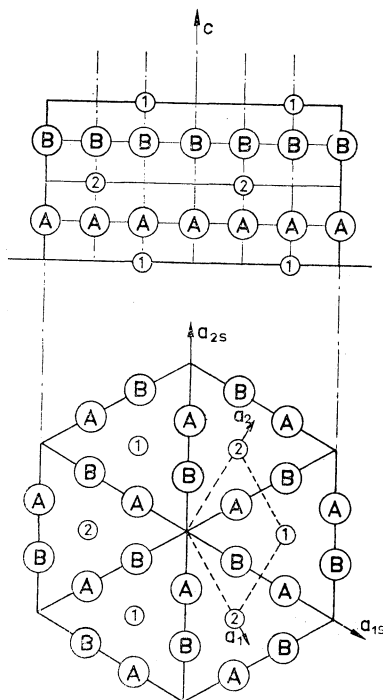


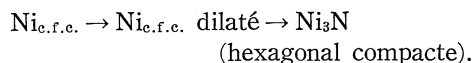
Fig. 3. Structure de Ni_3N .

$$a_s = \sqrt{3} a = 4.60_7 \text{ \AA} , \quad c_s = c = 4.30_4 \text{ \AA} .$$

Cette maille supérieure semble bien être une maille de sur-structure, dans laquelle les atomes de nickel et d'azote sont arrangés, comme indiqué dans la Fig. 3. Les grands cercles montrent l'arrangement des atomes de nickel qui forment la maille hexagonale compacte et les petits cercles la position des atomes d'azote. Les traits de lignes représentent la maille hexagonale compacte supposée dans certains travaux antérieurs^{10), 15)}. Cet arrangement en sur-structure des atomes de nickel et d'azote dans la maille du Ni_3N est en accord avec les travaux par rayons X de Jack¹¹⁾, mais diffère de la structure proposée par Nagakura¹⁴⁾ pour le carbure de nickel: Ni_3C .

2°) Structure de la forme intermédiaire dilatée

Comme montré précédemment, la transformation du nickel sous l'influence des atomes d'azote a lieu suivant le schéma:



Les diagrammes de diffraction électronique du nickel dilaté montrent que la forme cubique à faces centrées se conserve, bien qu'on observe, en outre, certains anneaux supplémen-

Tableau II. Mesures faites sur les diagrammes du Ni dilaté.

Ni $d(\text{\AA})$	Indice h k l	Ni dilaté		
		Intensité	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA}); a=3.72 \text{\AA}$
	100	tf	3.72	3.72
	(110)	(ttf)	3.3	3.33
	110	tf	2.62	2.63
2.03	111	F	2.15	2.15
1.76	200	M	1.86	1.86
	210	tf	1.65	1.66
	211	tf	1.52	1.52
1.25	220	M	1.31	1.32
	221, 300	tf	1.24	1.24
	310	ttf	1.18	1.18
1.06	311	M	1.11	1.12
1.02	222	m	1.07	1.08
0.88	400	f	0.92	0.93
0.81	331	M	0.85	0.85
0.79	420	M	0.83	0.84
0.72	422	M	0.75	0.76
0.68	511, 333	m	0.71	0.72

taires, toujours faibles et très diffus. Les mesures faites sur plusieurs diagrammes et sur des échantillons différents sont résumées dans le Tableau II. On y remarque que la raie de diffraction $3,3\text{\AA}$ est très faible et diffuse. C'est probablement pourquoi elle n'est que rarement visible.

La Fig. 4 montre le diagramme de diffraction du nickel dilaté coexistant avec le nickel ordinaire initial et la Fig. 5 montre le diagramme du nickel dilaté seul. Comme les raies (100), (110), (210), (211) ... sont interdites pour le cristal cubique à faces centrées formé d'une seule sorte d'atomes, nous avons attribué ces réflexions à un réseau de sur-structure, toujours cubique à faces centrées contenant en plus des atomes de nickel un atome d'azote.

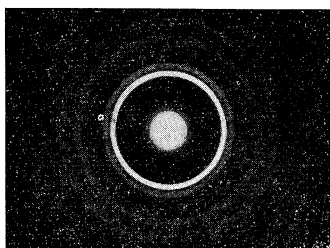


Fig. 4. Diagramme de diffraction électronique de (Ni+Ni dilaté).

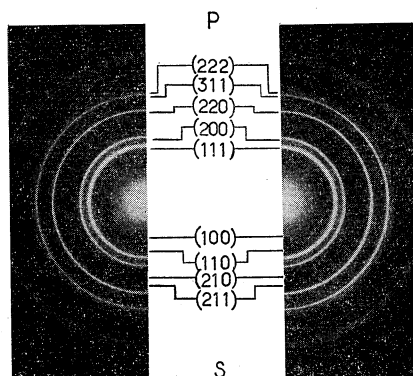


Fig. 5. Diagramme de diffraction électronique du nickel dilaté.

La position la plus probable de cet atome d'azote dans la maille de sur-structure est : $(1/2, 1/2, 1/2)$ car l'autre position probable $(1/4, 1/4, 1/4)$ est exclue par les dimensions respectives des atomes de nickel et d'azote. Cela conduit à admettre l'existence d'une nouvelle forme de nitrure de nickel : Ni_4N dont les positions exactes des deux sortes d'atomes sont :

$$\begin{aligned} \text{Ni} & \left\{ \begin{aligned} & (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0) \\ & (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2) \end{aligned} \right. \\ \text{N} & (1/2, 1/2, 1/2). \end{aligned}$$

II. Nitruration des couches minces de nickel monocristallin

Lorsque l'évaporation du nickel se fait sur une face (001) de NaCl chauffé à $400\text{--}450^\circ\text{C}$, la couche mince de nickel est monocristalline à l'exception de quelques macles qui donnent lieu à des taches de diffraction satellites. Les diagrammes de diffraction électronique indiquent que la couche a l'orientation suivante :

$$\begin{aligned} & (001)_{\text{Ni}} // (001)_{\text{NaCl}} \\ & [100]_{\text{Ni}} // [100]_{\text{NaCl}} \end{aligned}$$

La nitruration a été conduite de la même façon que sur le nickel polycristallin. Les couches monocristallines ont l'avantage de mieux montrer certaines réflexions qui sont trop faibles et trop diffuses et de permettre de déterminer la relation d'orientation entre le nickel initial et le nickel nitruré.

Au cours de la nitruration la maille cubique à faces centrées du nickel monocristallin se dilate d'abord comme dans le cas du nickel polycristallin de $a=3,52\text{\AA}$ à $3,72\text{\AA}$. Les diagrammes de diffraction électronique sont formés de taches individuelles tout comme le nickel de départ, montrant ainsi que l'orientation monocristalline est conservée. Toutefois, les taches du nickel dilaté sont toujours diffuses. Par contre, dès l'apparition de la forme hexagonale (Ni_3N), on observe sur les diagrammes de diffraction l'apparition d'anneaux fins et ponctués. Cela permet de distinguer facilement les diffractions de la forme cubique ($\text{Ni}+\text{Ni}$ dilaté) de celles de la forme hexagonale (Ni_3N) surtout lorsque ces formes coexistent dans le même échantillon.

La Fig. 6 montre le diagramme du nickel monocristallin de départ dont la face (001) est perpendiculaire au faisceau d'électrons. Après

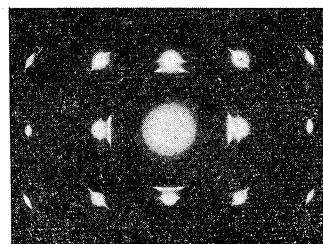


Fig. 6. Diagramme de diffraction électronique du nickel monocristallin.

nitruration d'une heure à 230°C on obtient le diagramme représenté dans la Fig. 7(a) où on observe encore les taches du nickel initial à côté des taches correspondant au nickel dilaté, toujours c.f.c. de maille $a=3.72\text{\AA}$. On remarque en outre sur ce diagramme, qu'il contient en plus des taches normales du cristal c.f.c., des taches de sur-structure (100), (110), (210)... comme on le voit schématisé sur la Fig. 7(b).

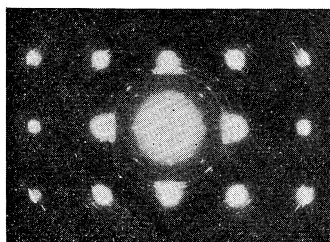


Fig. 7(a). Diagramme de diffraction électronique de (Ni+Ni₄N).

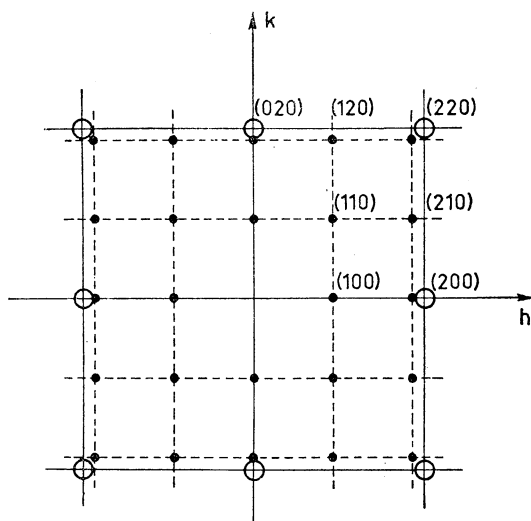


Fig. 7(b). Schéma correspondant à la fig. 7(a).

- Ni
- Ni₄N

La Fig. 8(a) montre le diagramme de diffraction d'une nitruration plus poussée, sur lequel on voit la coexistence des trois formes: nickel initial, nickel dilaté (Ni₄N) et les anneaux du nickel hexagonal (Ni₃N) renforcés sélectivement par endroits à cause de l'orientation privilégiée d'ensemble du nickel initial.

Le Tableau III résume les résultats des mesures faites sur plusieurs diagrammes analogues à celui de la Fig. 8(a) où les trois formes coexistent dans le même échantillon.

On a toutefois éliminé de ce tableau les données de la forme hexagonale (Ni₃N) car elles sont exactement les mêmes que celles obtenues par la nitruration du nickel polycristallin et

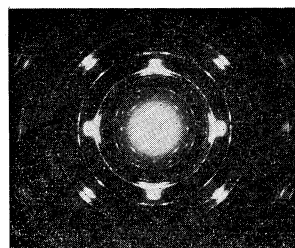


Fig. 8(a). Diagramme de diffraction électronique de (Ni+Ni₄N+Ni₃N).

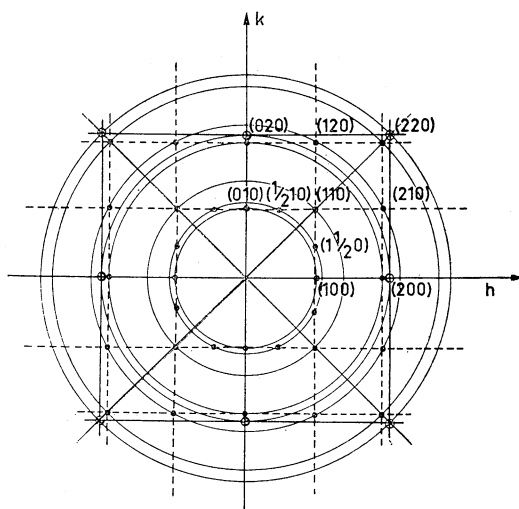


Fig. 8(b). Diagramme schématique de diffraction électronique du Ni et Ni dilaté.

- réflexion de Ni
- réflexion de Ni dilaté

Tableau III. Mesures faites sur les diagrammes du type Fig. 8(a) (couches monocristallines).

Ni $d(\text{\AA})$	Indice h k l	Ni dilaté		
		Intensité	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA}); a=3.72\text{\AA}$
1.76	100	F	3.63	3.72
	110	M	3.33	3.33
	110	tf	2.64	2.63
	200	F	1.87	1.86
	210	f	1.66	1.66
1.25	220	M	1.31	1.32
0.88	400	M	0.93	0.93
0.79	420	M	0.83	0.84
0.62	440	M	0.65	0.66

rapportées dans le Tableau I. Sur le Tableau III on remarque que la valeur 3,63 Å de la tache (100) est beaucoup plus petite que la valeur 3,72 Å mesurée sur le diagramme de la Fig. 7(a) et sur le nickel polycristallin: cette différence dépasse largement l'erreur expérimentale.

La Fig. 8(b) montre le diagramme schématique de la partie centrale de la Fig. 8(a) où les diffractions de la forme cubique (100), (1, 1/2, 0), (110) et (210) sont nettement visibles. On n'a pas trouvé de traces de diffraction telles que (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 0) etc.; toutes les raies précédentes ont été dessinées dans la Fig. 8(b). On ne sait pas encore à quoi attribuer ce diagramme, mais nous supposons qu'il correspond à un stade intermédiaire entre le nickel dilaté (Ni_4N) et le nickel hexagonal (Ni_3N). Pour le préciser il nous faudrait plus de mesures sur plusieurs diagrammes pris sur échantillons différents, mais en pratique il est très difficile d'arrêter la nitruration exactement à ce stade assez fugace.

En continuant la nitruration, toutes les taches du nickel ordinaire de départ et du nickel dilaté (Ni_4N) disparaissent et on n'obtient en fin de compte (3 heures à 230°C) que la forme hexagonale. En poursuivant encore la nitruration, il se produit une coalescence de petits cristaux issus de la transformation $\text{Ni}_4\text{N} \rightarrow \text{Ni}_3\text{N}$, ayant comme conséquence l'augmentation de leur désorientation relative et la

disparition de l'orientation initiale privilégiée.

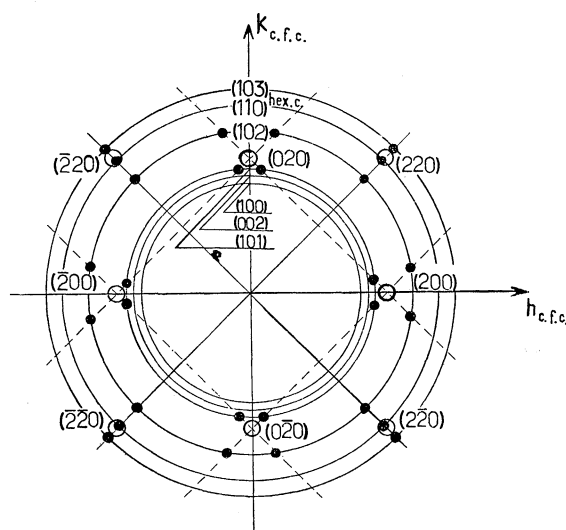
Les diagrammes de diffraction électronique des couches monocristallines permettent en outre, de déterminer la relation d'orientation entre le nickel dilaté (Ni_4N) et le Ni_3N . Celle-ci est montrée dans la Fig. 9* et elle peut s'écrire:

$$\left. \begin{array}{l} (111)_{\text{Ni}_4\text{N}} // (0001)_{\text{Ni}_3\text{N}} \\ [10\bar{1}]_{\text{Ni}_4\text{N}} // [\bar{2}1\bar{1}0]_{\text{Ni}_3\text{N}} \end{array} \right\} \text{Ni}_3\text{N};$$

indice d'hexagonal compacte.

III. Mécanisme de la transformation de la forme cubique dilatée (Ni_4N) en la forme hexagonale (Ni_3N)

La relation d'orientation établie au chapitre précédent montre que les rangées les plus compactes d'atomes des deux systèmes cristallins (cubique et hexagonale) sont parallèles. Cette donnée expérimentale est importante car elle indique que le mécanisme de la transformation du nickel dilaté (Ni_4N) cubique en nickel hexagonal (Ni_3N) se fait par des microglissements sur les plans {111}, semblables à



○ taches de Ni_4N (c.f.c.) ● taches de Ni_3N (hex.c.)

Fig. 9. Relation d'orientation entre Ni_4N et Ni_3N .

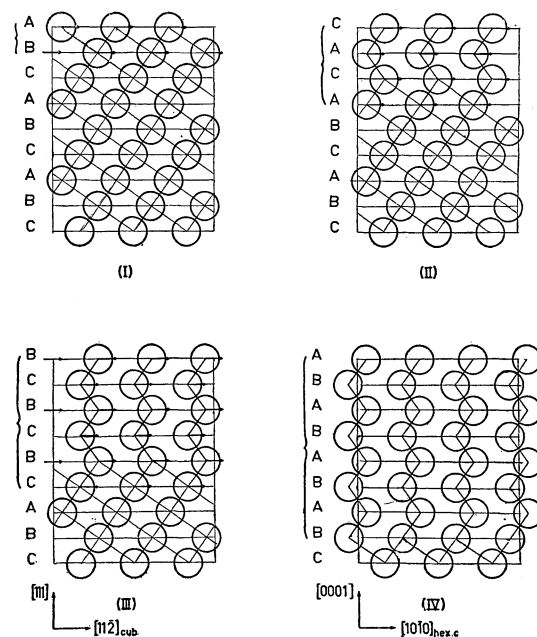


Fig. 10. Transformation du réseau c.f.c en hexagonal par microglissements dans le plan (111) direction [112].

* Dans la Fig. 9, on n'a indiqué que les diffractions les plus importantes et les indices des anneaux du Ni_3N ont été donnés d'après la maille hexagonale compacte.

ceux qui provoquent la transformation marten-
sitique du cobalt. C'est-à-dire que chaque
glissement est produit par le déplacement
d'une dislocation partielle dans la direction
[112]¹⁷⁾.

Si ce mécanisme ressemble au mécanisme
de la transformation martensitique du cobalt,
les phénomènes qui le régissent sont différents;
alors que dans le cas du cobalt, le glissement
est provoqué par les changements de volume
dus aux chocs thermiques; dans le cas de la
transformation du nickel dilaté (Ni₄N) en
(Ni₃N) le glissement semble être provoqué par
les tensions internes résultant de la diffusion
des atomes d'azote dans le réseau cristallin
du nickel. Ces microglissements qui affectent
les atomes de nickel ont comme conséquence
le changement de l'ordre d'empilement des
plans {111}_{cubique}, en un empilement des plans
{0001}_{hexagonal} (Fig. 10). En plus, la diffusion

d'atomes d'azote supplémentaires dans le
réseau du Ni₄N (cubique) provoque un autre
changement d'empilement: Les plans {110}_{cubique}
deviennent après la transformation les plans
{1210} de la variété hexagonale.

Voyons ce mécanisme plus en détail:

Considérons d'abord l'arrangement des atomes
dans les mailles, initiale du (Ni₄N) et finale
du (Ni₃N). La maille cubique à faces centrées
du Ni₄N a en plus de l'ordre d'empilement
ABCABC... des plans {111}, l'ordre d'empile-
ment $\alpha\beta\alpha\beta'\alpha\beta\alpha\beta'\dots$ des plans {110} comme
on le voit sur la Fig. 11(a). En ne considé-
rant que les atomes de nickel, les plans β et
 β' sont les mêmes; ils ne se distinguent que
par la position des atomes d'azote. D'autre
part, la maille du Ni₃N est hexagonale com-
pacte et elle a donc l'ordre d'empilement
ABAB... des plans {0001}. Cependant, pour
bien définir cette maille, il est nécessaire en
outre de considérer l'empilement des atomes
dans le plan (1210). L'ordre est comme suit:
123, 1'2'3', 123, 1'2'3'... et il est indiqué dans
la Fig. 11(b) en projection plane. Si on con-
sidère dans cet ordre d'empilement la distri-
bution relative des atomes, les planes: 1-1',
2-2', et 3-3' sont équivalents; ils se distinguent
par la position exacte de chaque atome qui se
déplace parallèlement de la distance $(\sqrt{3}/2)a$
[1010] hexagonal compacte.

Le mécanisme de la transformation du Ni₄N
(cubique) en Ni₃N (hexagonal) peut être séparé

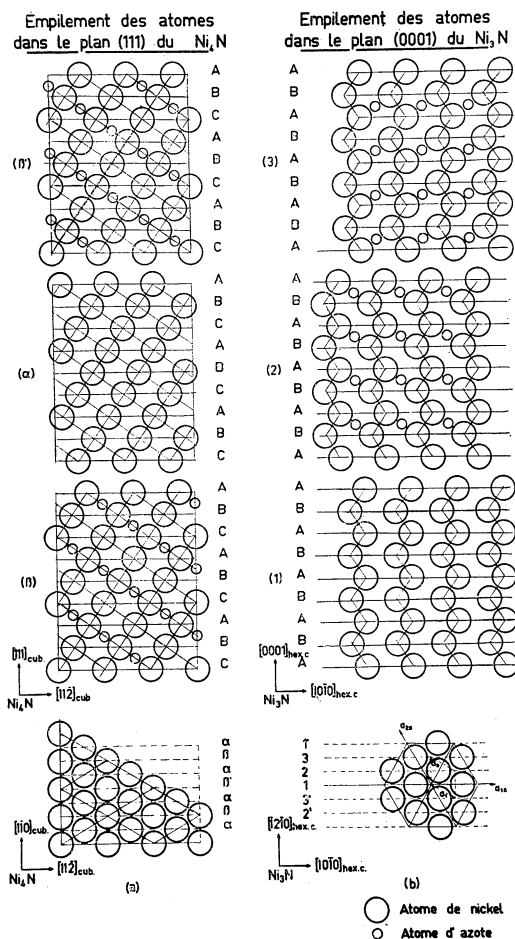


Fig. 11.

Schema de la transformation des
plans {111} cubique en {0001} hexa-
gonal.

Schéma de la trans-
formations des plans
{110} cubique en {1210}
hexagonal:

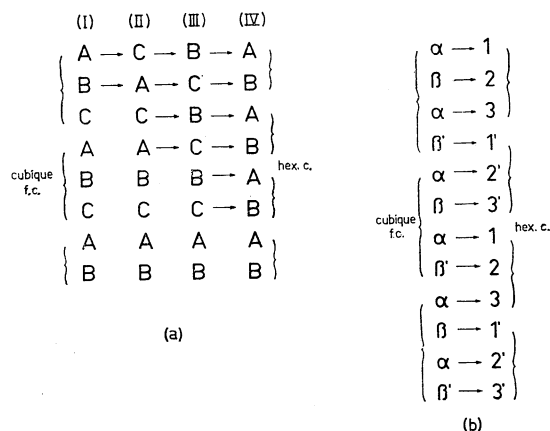


Fig. 12.

en deux transformations élémentaires bien qu'interdépendantes: microglissements dans les plans $\{111\}$ provoquant la transformation du réseau cubique faces centrées en hexagonal et ceci en 4 mouvements visibles dans le schéma de la Fig. 12(a), et diffusion d'atomes d'azote provoquant le changement dans l'ordre d'empilement des plans $\{\bar{1}10\}_{\text{cubique}}$ en $\{\bar{1}210\}_{\text{hexagonal}}$ visible dans le schéma de la Fig. 12(b).

Pour certains détails il est encore nécessaire de considérer les dimensions respectives des atomes de nickel et d'azote dans les réseaux des deux nitrures. On voit alors qu'un des mécanismes probables de la transformation $\alpha \rightarrow 1$ et $\beta \rightarrow 2$ serait comme indiqué respectivement dans les Figs. 10 et 13. En outre, les transformations $\beta \rightarrow 3'$, $\beta' \rightarrow 2$ et $\beta' \rightarrow 3'$ doivent être identiques à la transformation $\beta \rightarrow 2$.

Suivant ces mécanismes "types" indiqués plus haut, les atomes d'azote diffusent seulement dans le plan $(\bar{1}10)$, mais la diffusion peut se produire dans un plan perpendiculaire et elle est nécessaire pour réaliser les transformations $\alpha \rightarrow 3$, $\beta' \rightarrow 1'$, $\alpha \rightarrow 2'$ et $\beta \rightarrow 1'$. Par

exemple, prenons trois plans voisins superposés:

$$\begin{cases} \alpha \rightarrow 3 \\ \beta' \rightarrow 1' \\ \alpha \rightarrow 2' \end{cases}$$

La transformation $\beta' \rightarrow 1'$ s'effectue si les atomes d'azote du plan β' diffusent vers les deux plans α voisins. Si des atomes d'azote supplémentaires sont fournis de l'extérieur aux plans α , les transformations $\alpha \rightarrow 3$ et $\alpha \rightarrow 2'$ se produisent à leur tour. Un mécanisme pareil à celui-ci est possible dans le cas d'autres plans voisins superposés:

$$\begin{cases} \alpha \rightarrow 3 \\ \beta \rightarrow 1' \\ \alpha \rightarrow 2' \end{cases}$$

Il semble cependant que le mouvement réel de l'atome d'azote est encore plus compliqué et plus irrégulier que le modèle idéalisé décrit plus haut. Ceci est indiqué par le fait que si l'on fait subir la nitruration à un monocristal de nickel, il conserve son orientation monocristalline seulement jusqu'au stade du Ni_4N , mais au fur et à mesure que la nitruration avance vers le Ni_3N , l'orientation monocristalline se détruit au profit d'un agrégat polycristallin. Si le mécanisme idéal que nous avons schématisé était le vrai, le monocristal devrait se conserver jusqu'au stade final du Ni_3N . Comme l'expérience montre l'inverse, cela indique que le mécanisme est plus compliqué encore; surtout la diffusion d'atomes d'azote dans les plans perpendiculaires aux plans $\{\bar{1}10\}$ doit se faire le long des imperfections de structure à l'échelle atomique. A travers ces voies des imperfections de structure, les atomes d'azote peuvent pénétrer de l'extérieur dans la maille directement dans les plans de type β et β' , et non seulement dans les plans de type α comme indiqué dans le schéma.

En conclusion, le processus de nitruration des couches minces de nickel, polycristallines et monocristallines, étudié par diffraction électronique, montre que la diffusion de l'azote dans le nickel conduit, suivant le degré de nitruration, à la formation de différents nitrures. D'abord, l'insertion des atomes d'azote provoque une dilatation considérable de la maille du nickel initial (de $a = 3.52 \text{ \AA}$ à 3.72 \AA) par la formation du Ni_4N . Ensuite, si la nitruration est poursuivie, cette maille c.f.c.

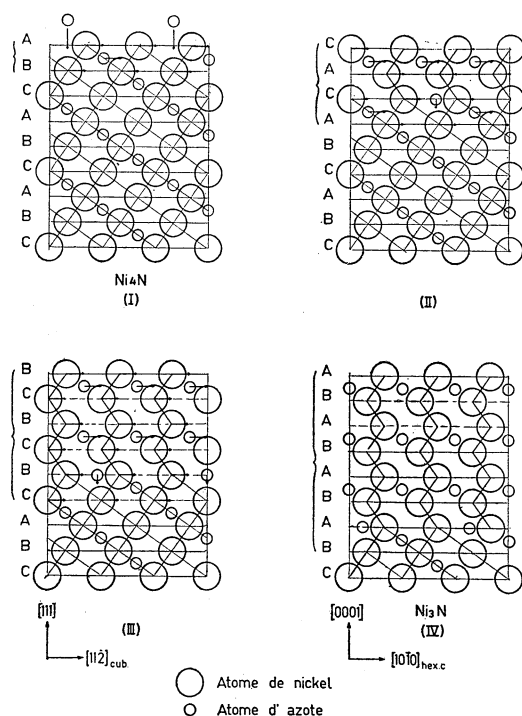


Fig. 13. Mécanisme de transformation du Ni_4N (c.f.c) en Ni_3N (hexagonal) par des microglissements successifs dans le plan (111) et diffusion simultanée d'azote dans le réseau.

dilatée se transforme en une maille hexagonale compacte correspondant au Ni_3N . Les structures exactes de ces nitrures ont été déterminées et un mécanisme détaillé de la transformation de la forme cubique dilatée (Ni_4N) en la forme hexagonale (Ni_3N) a été proposé.

Ce mécanisme comprend d'une part, le changement de l'ordre d'empilement des plans $\{111\}_{\text{cubique}}$ en un empilement des plans $\{0001\}_{\text{hexagonal}}$: ce changement se produit par des microglissements sur les plans $\{111\}$ qui affectent seulement les atomes de nickel. D'autre part, la diffusion d'atomes d'azote dans le réseau du Ni_4N (cubique) provoquent un autre changement d'empilement: les $\{\bar{1}\bar{1}0\}_{\text{cubique}}$ deviennent après la transformation les plans $\{\bar{1}\bar{2}10\}$ de la variété hexagonale. Il est très difficile de savoir lequel de ces deux changements se produit le premier, la diffusion d'atomes d'azote provoquant le glissement qui affecte les atomes de nickel ou le glissement des atomes de nickel qui permet ensuite la diffusion de l'azote, car expérimentalement les deux apparaissent simultanément.

Ce mécanisme un peu idéalisé ne correspond pas tout à fait au mécanisme réel plus compliqué. De ce fait on doit admettre que la diffusion à l'intérieur d'un cristal des atomes de petits diamètres, comme celui d'azote qui est un atome essentiellement d'insertion, ne se fait pas exclusivement par des voies de cheminement interstitielles.

Remerciements

Ce travail fait partie d'un projet plus ample supporté matériellement par l'Union Carbide Corporation, New York et il nous est très agréable de la remercier ici et de lui exprimer notre reconnaissance pour ce soutien. Nous

sommes également reconnaissants au Dr. R. H. Gillette pour son encouragement constant et l'intérêt qu'il a mis dans ce travail.

Bibliographie

- 1) L. R. Ingersoll et S. S. de Vinney: Phys. Rev. **26** (1925) 86.
- 2) G. P. Thomson: Nature **123** (1929) 912.
- 3) G. Bredig et E. S. v. Bergkamp: Z. phys. Chem. Bodenstein Festband (1931) 172.
- 4) A. Colombani et J. Wyart: C. R. Acad. Sci. **215** (1942) 129.
A. Colombani: C. R. Acad. Sci. **215** (1942) 17.
- 5) H. A. Bahr et Th. Bahr: Ber. Deut. Chem. Gesell. **61 B** (1928) 2177.
- 6) L. R. Ingersoll: Nature **126** (1930) 204; J. Am. Chem. Soc. **53** (1931) 2008.
- 7) B. Jacobson et A. Westgren: Z. phys. Chem. **B 20** (1933) 361.
- 8) G. Leclerc et A. Michel: C. R. Acad. Sci. **208** (1939) 1583.
- 9) R. Juza et W. Sachsze: Z. anorg. Chem. **251** (1943) 201.
- 10) R. Bernier et A. Michel: Bull. soc. chim. France **16** (1949) 119, 365.
R. Bernier: Ann. chim. **6** (1951) 104.
A. Michel: C. R. Acad. Sci. **243** (1956) 373.
- 11) K. H. Jack: Acta. Cryst. **3** (1950) 392; **5** (1952) 404.
- 12) K. H. Jack: Proc. Roy. Soc. **A 195** (1948) 34.
- 13) J. J. Trillat, L. Tertian, N. Terao et C. Lecomte: Bull. soc. chim. France (1957) 804.
- 14) S. Nagakura: J. Phys. Soc. Japan **12** (1957) 482; Acta. Cryst. **10** (1957) 601.
- 15) J. J. Trillat, L. Tertian et N. Terao: C. R. Acad. Sci. **243** (1956) 666.
J. J. Trillat, L. Tertian et C. Lecomte: C. R. Acad. Sci. **244** (1957) 596.
- 16) S. B. Hendricks et P. B. Kesting: Z. Krist. **74** (1930) 511.
- 17) T. R. Anantharanan et J. Christian: Phil. Mag. **43** (1952) 1338.