

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE -

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre:

Série :

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Science

Spécialité Sciences des Matériaux

Option : Métallurgie

**Etude des transformations et des propriétés
des alliages Fe-Al**

Par

BOUFENGHOUR Mounira

Soutenue le : 25 /06/2005

Devant le jury :

Président :	D. KHIREDINE	Prof.	Université Mentouri - Constantine -
Rapporteur :	D. HAMANA	Prof.	Université Mentouri - Constantine -
Examineurs :	S. CHEKROUD	Prof.	Université Mentouri - Constantine -
	B. BOUZABATA	Prof.	Université - Annaba -
	A. BOUTEFNOUCHET	M. C.	Université - Annaba -
	Z. BOUMERZOUG	M. C.	Université - Biskra -

Remerciements

Mes remerciements très particuliers s'adressent à mon directeur de thèse monsieur D. Hamana, Professeur à l'Université Mentouri, Doyen de la Faculté des Sciences et Directeur du Laboratoire de Transformations de Phases, pour avoir accepté, malgré ses charges pédagogiques et administratives, de me proposer ce sujet et m'orienter pour réaliser ce modeste travail.

Je remercie particulièrement madame D. Khireddine-Thabet, Professeur à l'Université Mentouri-Constantine, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier monsieur S. Chekroud Professeur à l'Université Mentouri-Constantine pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à monsieur B. Bouzabata Professeur à l'Université de Annaba, à monsieur A. Boutefnouchet Maître de Conférence à l'Université de Annaba et à monsieur Z. Boumerzoug Maître de Conférence à l'Université de Biskra qui ont accepté de se déplacer pour participer à mon jury, malgré leurs nombreuses obligations.

Je prie messieurs M. Boucheur et L. Hadjadj Maîtres de Conférence au Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri-Constantine d'accepter l'expression de mes sincères remerciements pour les remarques qu'ils ont bien voulu me faire au moment de la rédaction de cette thèse.

Je n'oublie pas de remercier monsieur A. Saouchi pour son aide concernant les problèmes informatiques.

Je remercie sincèrement tous mes collègues du Laboratoire de Transformation de phases surtout A. Azizi et A. Hayoune et les autres post-graduées : L. Boumaza, L. Amiour L. Khadraoui, R. Amira, H. Bensouyad et A. Ayadi, qui ont créé autour de moi une ambiance familiale.

Je remercie évidemment toutes mes amies qui ont m'encouragée à poursuivre mes études.

Enfin je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

INTRODUCTION	01
---------------------------	----

I. GENERALITES SUR LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE

<i>I. 1. Introduction</i>	03
<i>I.2 Les solutions solides ordonnées</i>	03
<i>I.3. les principaux types de structures ordonnées</i>	04
<i>I.4. L'ordre à grande et à courte distance</i>	08
<i>I.5. La transformation ordre-désordre</i>	12
<i>I.6. La Mise en évidence de la transformation ordre-désordre</i>	15
<i>I.7. L'influence de l'ordre sur les propriétés physiques</i>	16

II. LA TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE DANS LES ALLIAGES Fe-Al

<i>II.1. Introduction</i>	20
<i>II.2. Diagramme de phase du système Fe-Al</i>	20
<i>II.3. Variation de la structure avec la teneur en aluminium</i>	22
<i>II.4. Variation du paramètre du réseau avec la composition</i>	24
<i>II.5. Parois d'antiphase et les superdislocations</i>	24
<i>II.6. Mécanismes de transformations de phases dans Fe-Al</i>	25
<i>II.7. Propriétés mécaniques</i>	30

III. ETUDE DES ALLIAGES Fe-Al OBTENUS PAR SOLIDIFICATION RAPIDE

(HYPERTREMPE)

<i>III.1. Introduction</i>	35
<i>III.2. Technique de solidification rapide</i>	36
<i>III.3. Condition de solidification rapide</i>	39
<i>III.4. Influence de la vitesse de refroidissement</i>	41
<i>III.5. Cas des alliages Fe-Al</i>	43

IV. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

<i>IV.1. Alliages étudiés.....</i>	<i>45</i>
<i>IV.2. Traitements thermiques appliqués.....</i>	<i>45</i>
<i>IV.3. Méthodes expérimentales utilisées.....</i>	<i>46</i>

V. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

A- Etude de l'effet du vieillissement sur les structures ordonnées

<i>V.1. Etude métallographique.....</i>	<i>53</i>
<i>V.2. Résultats de la diffraction des rayons X.....</i>	<i>56</i>
<i>V.3. Résultats des essais dilatométriques.....</i>	<i>56</i>
<i>V.4. Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....</i>	<i>76.</i>
<i>V.5. Mesures de la microdureté.....</i>	<i>87</i>
<i>V.6. Synthèse des résultats obtenus.....</i>	<i>88</i>

B- Mise en évidence par frottement intérieur et par diffraction des rayons X d'une nouvelle phase tétragonale θ dans l'alliage Fe-31,5 % at. Al

<i>V.7. Introduction.....</i>	<i>90</i>
<i>V.8. Résultats et discussion.....</i>	<i>90</i>
<i>V.9. Synthèses des résultats obtenus.....</i>	<i>101</i>

C- Etude de l'effet de la solidification rapide sur la transformation ordre- désordre dans l'alliage Fe-30% at. Al

<i>V.10. Etude métallographique.....</i>	<i>102</i>
<i>V.11. Résultats de la diffraction des rayons X.....</i>	<i>102</i>
<i>V.12. Résultats des essais dilatométriques.....</i>	<i>113</i>
<i>V.13. Résultats des analyses calorimétriques (DSC).....</i>	<i>129</i>
<i>V.14. Mesure de microdureté.....</i>	<i>143</i>
<i>V.15. Synthèse des résultats obtenus.....</i>	<i>144</i>
CONCLUSION.....	146
REFERENCES.....	149

Introduction Générale

Les matériaux ont de tout temps défini le niveau de développement de notre civilisation. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques. L'histoire de cette évolution technologique est d'ailleurs étroitement liée au développement des alliages à base de fer et au degré de facilité de leur élaboration. L'importance technologique de ces alliages repose sur plusieurs facteurs : les alliages ferreux se prêtent facilement à une production de masse, ils sont très bon marché et surtout, on peut leur faire acquérir des propriétés très variées (selon les traitements thermiques et les additions d'éléments d'alliages), ce qui permet de les adapter aux exigences de fabrication et d'utilisation les plus diverses.

La microstructure reflète l'état de l'alliage et joue un rôle essentiel dans le comportement des matériaux au cours du temps ; le phénomène de vieillissement qui mène à des transformations au sein des matériaux induisant des changements importants de leurs propriétés, doit absolument être maîtrisé pour obtenir des matériaux fiables. La majorité des transformations de phases qui se produisent à l'état solide ont lieu par les mouvements des atomes thermiquement activés ; parmi les transformations qui nécessitent la diffusion atomique on trouve la transformation ordre-désordre. Ces réactions de mise en ordre qui introduisent la formation des structures ordonnées, se produisent sans changement de composition ou diffusion à grande distance, car la transformation se produit par un réarrangement des atomes. Par conséquent, un recuit à basse température ou même un chauffage temporaire peut changer considérablement les propriétés physiques et mécaniques de ces matériaux.

Les alliages du système Fe-Al en phase B2 et DO₃, sont des intermétalliques ordonnés qui allient des propriétés intéressantes du point de vue thermomécanique (haute résistance à la corrosion et bonnes propriétés mécaniques à des températures élevées) à une assez faible densité et à un faible coût. Leur utilisation est répandue dans divers secteurs d'activité tels que l'aéronautique, l'automobile et les ouvrages d'art.

Pour une meilleure compréhension des transformations de phases et des structures ordonnées qui en résultent, on a choisi ce thème qui se résume à l'étude de la transformation ordre-désordre, l'effet du temps de revenu sur cette transformation

dans les alliages du système Fe-Al, l'effet de la vitesse de solidification et le temps de revenu sur l'alliage Fe-30 % at. Al obtenu par deux méthodes différentes : la fusion conventionnelle et l'hypertrempe, ainsi que l'explication du pic supplémentaire apparaissant sur les courbes du frottement intérieur pour l'alliage Fe- 31,5 % at. Al) à la température de 300°C.

La thèse est composée, en plus d'une introduction et d'une conclusion, de cinq chapitres. Dans le premier chapitre on donne un aperçu général sur les transformations ordre-désordre avec une description des différents types de structures ordonnées et des propriétés physiques et mécaniques. Le deuxième chapitre traite les mécanismes de la transformation ordre-désordre dans les alliages du système Fe-Al ainsi que quelques propriétés physiques et mécaniques. Le troisième chapitre est consacré aux méthodes de solidification rapide en général et dans les alliages du système Fe-Al en particulier. Le quatrième chapitre décrit les matériaux étudiés ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées. Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation. La thèse est clôturée par une liste des références bibliographiques utilisées.

Chapitre : 1

Généralités sur la transformation ordre-désordre

I.1- Introduction

Lors de certaines transformations à l'état solide, il y a apparition d'une nouvelle périodicité, multiple de la périodicité initiale : on dit qu'il y a formation d'une surstructure ; cette dernière peut être à une, deux ou trois dimensions. Les phénomènes de surstructure sont bien connus dans le cas d'alliages binaires présentant des transformations ordre-désordre.

En 1919, Tamman a deviné l'existence de l'ordre [1] ; la transformation progressive d'une solution solide désordonnée en une structure ordonnée par refroidissement lent est un phénomène réversible : lors d'un chauffage, l'élévation de la température favorise l'agitation thermique et l'occupation des sites n'est plus régulière. La variation de la température est :

- soit un facteur d'organisation pour lequel au cours de refroidissement, on obtient la solution ordonnée ou la surstructure.
- Soit un facteur de désorganisation pour lequel au cours du chauffage, la répartition atomique devient aléatoire et la solution devient désordonnée

Pour une température donnée, l'état structural est théoriquement le même au cours du chauffage et au refroidissement. La structure est caractérisée par un paramètre d'ordre.

I.2- Les solutions solides ordonnées

Précisons maintenant la microstructure des solutions solides de substitution à partir de deux modèles de référence :

- l'état idéalement désordonné pour lequel les atomes sont répartis de façon strictement aléatoire sur les différents sites du réseau,
- l'état idéalement ordonné où chaque type d'atome occupe un type de site bien défini.

Il faut d'abord remarquer que la notion de maille cristalline et donc la notion de périodicité du réseau perd singulièrement leur sens si on l'applique à une solution solide désordonnée.

En particulier, si on choisit l'origine du réseau cristallin sur un type d'atome déterminé, on ne peut pas connaître -comme dans le cas d'un métal pur- la nature de l'atome qui se trouve à l'extrémité d'un vecteur de base du réseau.

Vis-à-vis d'un grand nombre de propriétés physiques qui sont le résultat d'une moyenne prise sur un grand nombre d'atomes, le fait qu'on ne puisse pas considérer la structure de la solution solide comme strictement périodique n'est pas gênant. Ainsi, on peut rendre compte du diagramme de diffraction des rayons X de la solution solide à l'aide d'une maille élémentaire moyenne. En effet, les lignes de diffraction d'ordre élevé sont fines et bien définies, l'intensité des réflexions sélectives ne dépend que de la concentration moyenne des différents types d'atomes, ce qui prouve que dans des domaines de dimensions importantes les atomes sont au voisinage des nœuds d'un réseau périodique et diffusent en phase.

Nous considérons donc, pour le moment, que les atomes de la solution solide sont exactement aux nœuds périodiques. Nous envisagerons ultérieurement l'existence d'un désordre de déplacement dû aux différences de tailles des atomes. Dans la solution, l'énergie potentielle d'interaction des paires d'atomes premiers voisins peut être nulle, négative ou positive. A ces trois possibilités correspondent une distribution des atomes parfaitement aléatoire, ordonnée à courte distance ou présentant au contraire une ségrégation à courte distance. On appelle ordre à courte distance une distribution non aléatoire présentant un excès de liaisons A-B par rapport à la solution idéale [2].

1.3- Les principaux types de structures ordonnées

Il convient de classer les structures des phases ordonnées selon les principaux types de structures désordonnées desquelles elles sont dérivées ; on distingue alors :

1.3.1 Type L10 ou AuCu

La composition est équiatomique. La solution solide désordonnée initiale est cubique à faces centrées. La figure 1 donne un schéma de la structure ordonnée qui se présente comme une alternance de plans A et B, suivant un axe du cube, par exemple [001].

La symétrie devient plus faible quand la solution solide devient ordonnée. Les plans cristallographiques D correspondant aux faces du cube deviennent différents : les sites des plans (002) sont occupés par des atomes A ou des atomes B alternativement ; les plans (020) et (200) sont équiatomiques. Il n'y a plus d'axes ternaires, mais les axes quaternaires sont conservés : la symétrie cubique dans la solution désordonnée, devient quadratique dans la surstructure.

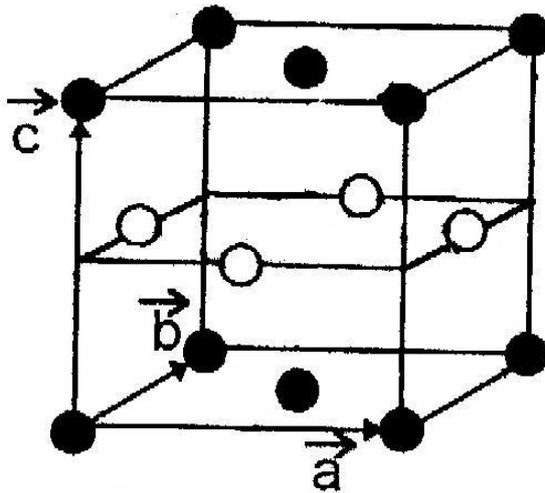


Fig. 1. Type L10 (AuCu).

● Au ○ Cu

I.3.2 Type L11 ou CuPt

Comme dans le cas précédent, la structure est équiatomique, le réseau de la solution désordonnée est cubique à faces centrées. Dans la surstructure, on observe une alternance sur les plans (111) d'atomes A et d'atomes B (Fig. 2). La symétrie cubique est perdue et, du fait de la conservation des axes ternaires, elle devient rhomboédrique. On utilise généralement une maille cubique de paramètre $2a$. L'utilisation de mailles multiples permet de mieux montrer la structure ordonnée. Chaque atome a 6 voisins de même espèce, dans le même plan (111) que lui, et 6 voisins de l'autre espèce, 3 dans chaque plan (111) voisin.

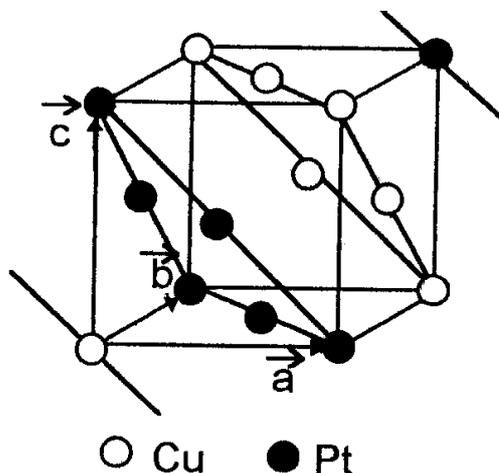


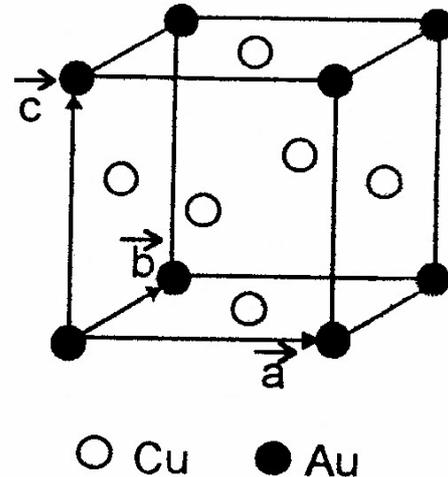
Fig. 2. Type L 11 (CuPt).

○ Cu ● Pt

I.3.3 Type L12 ou AuCu₃

Les atomes A occupent les sommets et les atomes B les milieux des faces de la structure CFC (Fig. 3). la composition stoechiométrique est : $X_A = 1/4$, $X_B = 3/4$. La symétrie de la maille devient cubique simple. Les atomes A ont 12 voisins B, les atomes B ont 8 voisins B et 4 voisins A.

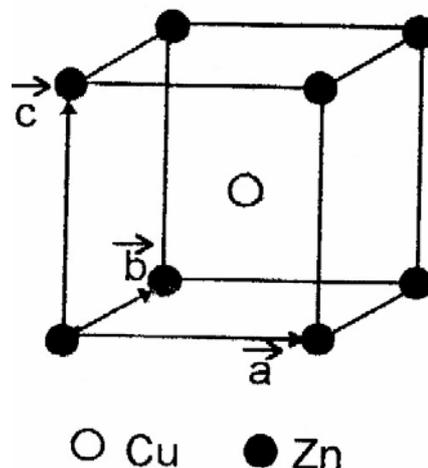
Fig. 3. Type L12 (AuCu₃).



I.3.4 Type L20 ou CuZn(β)

La composition est équiatomique, la structure de la solution désordonnée est à réseau cubique centré. Dans la solution ordonnée, les atomes d'une espèce occupent les sommets, ceux de l'autre espèce les centres des cubes (Fig. 4). Comme pour le type L10, il existe une alternance de plans (002) d'atomes A et d'atomes B, mais elle est observée aussi sur les plans (020) et (200) ; on conserve donc la symétrie cubique, mais elle devient cubique simple. Chaque atome possède 8 premiers voisins, tous de l'autre espèce.

Fig. 4. Type L20 (CuZn).



I.4- L'ordre à grande et courte distance

La solution parfaitement ordonnée ne peut exister qu'en dessous d'une certaine température critique, mais la transition ordre-désordre est généralement étalée sur un large domaine de température. Toute température T appartenant à ce domaine est caractérisée par un degré ou paramètre d'ordre.

Le paramètre d'ordre doit permettre de caractériser sans ambiguïté l'état structural du mélange, au cours de la transformation (ou transition) ordre-désordre.

I.4.1 Ordre à grande distance

I.4.1.1 Définition du paramètre d'ordre

Le paramètre d'ordre à grande distance correspond à la pureté de l'ensemble de la population d'une sous-structure donnée [2].

I.4.1.2 Paramètre d'ordre à grande distance

Introduisons une mesure de l'ordre à grande distance. Nous appelons a un réseau cubique simple (CS) et b un autre : la structure CC est formée de deux CS qui s'interpénètrent et les plus proches voisins d'un atome d'un réseau appartiennent à l'autre. S'il y a N atomes A et N atomes B dans l'alliage, le paramètre d'ordre à grande distance s est défini de façon que le nombre d'atomes A du réseau a soit égal à $\frac{1}{2}(1+s) N$. Le nombre d'atomes A du réseau b est égal à $\frac{1}{2}(1-s) N$. Quand $s = \pm 1$, l'ordre est parfait et chaque réseau ne contient qu'un seul type d'atomes. Quand $s = 0$, chaque réseau contient un nombre égale d'atomes A et B et il n'y a pas d'ordre à longue distance [3].

$$E = N_{AA} U_{AA} + N_{BB} U_{BB} + N_{AB} U_{AB} \quad (1)$$

Où N_{ij} est le nombre de liaison entre plus proches voisins ij , et U_{ij} est l'énergie d'une liaison ij . La probabilité qu'un atome A du réseau a forme une liaison AA est égale à la probabilité que A occupe une position de plus proche voisin sur B, multiplié par le nombre de sites plus proches voisins, c'est à dire huit dans la structure CC. Nous supposons que les probabilités sont identiques, donc d'après les expressions précédentes du nombre d'atomes A sur a et b [3]:

$$\begin{aligned}
 N_{AA} &= 8 \left[\frac{1}{2} (1+S) N \right] \left[\frac{1}{2} (1-S) \right] = 2 (1-S^2) N; \\
 N_{BB} &= 8 \left[\frac{1}{2} (1+S) N \right] \left[\frac{1}{2} (1-S) \right] = 2 (1-S^2) N; \\
 N_{AB} &= 8 N \left[\frac{1}{2} (1+S) \right]^2 \left[\frac{1}{2} (1-S) \right]^2 = 4 (1-S^2)^2 N.
 \end{aligned} \tag{2}$$

l'énergie devient:

$$E = E_0 + 2N S^2 U \tag{3}$$

Où

$$E_0 = 2N (U_{AA} + U_{BB} + 2U_{AB}) ; U = 2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB} \tag{4}$$

Nous calculons maintenant l'entropie de cette distribution d'atomes. Il y a $\frac{1}{2}(1+S) N$ atomes A et $\frac{1}{2}(1-S) N$ atomes B sur le réseau a. Il y a $\frac{1}{2}(1-S) N$ atomes A et $\frac{1}{2}(1+S) N$ atomes B sur le réseau b. Le nombre G d'arrangement de ces atomes est :

$$G = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(1+S) N! \right] \left[\frac{1}{2}(1-S) N! \right]} \tag{5}$$

D'après la définition de Boltzmann, l'entropie S vaut $S = k_B \ln G$; nous obtenons, en utilisant l'approximation de Stirling :

$$S = 2N k_B \ln 2 - N k_B \left[(1+S) \ln (1+S) + (1-S) \ln (1-S) \right] \tag{6}$$

Pour $S = \pm 1$, $S = 0$; pour $S = 0$, $S = 2N k_B \ln 2$.

Le degré d'ordre est déterminé par la condition imposant que l'énergie libre $F = E - TS$ soit minimale par rapport au paramètre d'ordre S. En dérivant F par rapport à S, nous obtenons la condition :

$$4N S U + N k_B T \ln \left[\frac{1+S}{1-S} \right] = 0 \tag{7}$$

cette équation transcendante en peut être résolue graphiquement; nous trouvons la courbe lentement décroissante de la figure 7 [3].

Au voisinage de la transition, nous pouvons faire un développement limite de (7), ce qui donne :

$$4N S U + 2N k_B T S = 0$$

A la température de transition $S = 0$; d'où

$$T_c = -2U/k_B \tag{8}$$

Pour qu'une transition ait bien lieu, l'interaction effective U doit être négative.

Au zéro absolu, l'alliage est complètement ordonné. Il devient moins ordonné quand la température augmente, jusqu'à la température de transition au delà de laquelle la structure est désordonnée. La température de transition marque la disparition de l'ordre à longue distance, c'est à dire l'ordre étendu à plusieurs distances interatomiques ; mais il peut subsister, après la transition, un ordre à courte distance qui résulte des corrélations entre proches voisins. La figure 7 montre l'ordre à grande distance dans un alliage AB. La figure 9 donne l'ordre à longue et à courte distance pour un alliage de composition AB_3 . Le degré d'ordre sera défini plus loin [3].

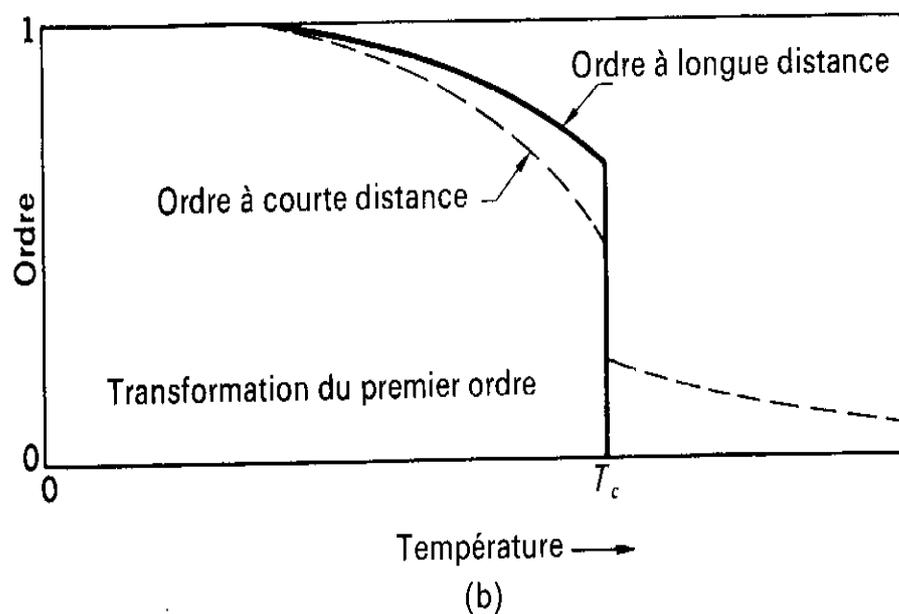


Fig. 9. Ordre à courte et longue distance pour un alliage AB_3 . Pour un alliage de cette composition, la transformation est du premier ordre [3].

1.4.2 Ordre à courte distance

Même au-dessus de la température critique T_c la solution n'est pas totalement désordonnée, parce qu'il reste toujours un ordre à courte distance donc la solution est caractérisée par le paramètre δ [4].

1.4.2.1 Paramètre d'ordre à courte distance

Le paramètre d'ordre à courte distance δ est une mesure de la fraction du nombre moyen q de liaison AB entre plus proches voisins. Quand un alliage AB est complètement désordonné, il y a en moyenne quatre liaisons AA. Le total de liaisons possible est de huit. Nous définissons :

$$\delta = \frac{1}{4} (q - 4) \quad (9)$$

d'où $\delta = 1$ pour un ordre parfait et $\delta = 0$ pour un désordre total.

Notons que δ ne mesure que l'ordre local autour d'un atome. Au dessus de la température de transition T_c l'ordre à grande distance est rigoureusement nul alors que celui à courte distance est différent de zéro [3].

I.5- La transformation ordre-désordre

Le passage de l'état ordonné à grande distance à l'état désordonné peut se faire par une modification brutale de l'état d'occupation des sites du réseau à la température de transition ; dans ce cas, la transformation ordre désordre est une transformation de phase du premier ordre. Il serait aussi possible d'envisager que la probabilité d'occupation des sites évolue de façon continue, la transformation serait alors du deuxième ordre [3].

I.5.1 La cinétique de transformation

La phase ordonnée contient un grand nombre de différentes liaisons atomiques, qui réduisent l'énergie de liaison et dans certains cas l'énergie électronique de la phase.

A basse température la phase ordonnée est stabilisée lorsque son énergie libre devient plus basse que celle de la phase désordonnée et les paramètres d'ordre à grande distance se rapprochent de l'unité. Chaque diminution du degré d'ordre augmente simultanément l'énergie de liaison et l'entropie qui simultanément augmente l'énergie libre. La contribution de l'entropie libre ($-TS$) devient plus appréciable à haute température. Donc le degré d'ordre diminue avec l'augmentation de la température ; à la température critique l'ordre à grande distance est complètement détruit et $S = 0$. Le paramètre d'ordre à grande distance change généralement d'une façon discontinue à T_c . Mais la ségrégation locale des atomes continue à exister au dessus de T_c et le paramètre d'ordre à courte distance continue de décroître au delà de T_c lorsque la température augmente [5].

I.5.2 Diverses étapes de la transformation ordre désordre

La transformation ordre désordre se fait, avec l'augmentation de la température, en principe en trois étapes :

- diminution de l'ordre à grande distance donnant une phase homogène ordonnée,
- transition de la phase ordonnée à grande distance à la phase désordonnée à grande distance,
- diminution de l'ordre à courte distance menant à la phase homogène désordonnée,

En pratique la transformation s'effectue localement par petits domaines et se poursuit par la croissance et la coalescence de ceux-ci. Aucun de ces processus ne met en jeu la diffusion des atomes sur de longues distances [2].

L'obtention de larges domaines ordonnés se fait par la coalescence de la phase ordonnée après leur germination et croissance en domaines ordonnées. Durant ce temps, le degré d'ordre à grande distance approche de l'unité. Donc il y a quatre différents processus qui peuvent être envisagés lors de la transformation ordre-désordre [5] :

- ▶ formation d'ordre à courte distance vers T_c ,
- ▶ germination et croissance de la phase ordonnée à T_c ,
- ▶ augmentation du degré d'ordre à grande distance,
- ▶ coalescence des domaines d'antiphases.

I.5.2.1 Germination et croissance de la phase ordonnée

Quand on trempe un alliage au-dessus de T_c la structure obtenue est désordonnée mais il reste toujours un ordre à courte distance. L'ordre à courte distance implique que la mise en ordre peut s'étendre au delà de quelques température voisines. Par conséquence, un ordre à courte distance peut envisager une structure ordonnée avec de petits domaines ordonnés. De tels domaines ordonnés de taille supercritique jouent le rôle d'un germe pour la phase ordonnée. Donc, la transformation peut s'initier avec un nombre N_0 [5].

Si on considère que les domaines sont des sphéroïdes et croissent dans toutes les directions avec la même vitesse v (les cinétiques de Johnson Mehl), entre les temps t et $t+dt$, chaque domaine croît d'un volume :

$$dV=4\pi v^3 t^2 dt \quad (10)$$

et le volume ordonné augmente aux dépens du volume désordonné d'une fraction

donnée par :

$$dX=4\pi v^3 N t^2 dt(1-X) \quad (11)$$

d'où :

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} v^3 N(T) t^3\right) \quad (12)$$

Pour une croissance linéaire, la vitesse est donnée par :

$$v = \frac{D(T)}{kT} * \frac{\Delta E(S(T))}{a} \quad (13)$$

avec D(T) : le coefficient de diffusion, ΔE : le gain d'énergie associé à la réaction de mise en ordre. D'après cette relation v passe par un maximum à une température au-dessous de T_C, car à basse température D est faible mais ΔE est appréciable, alors que près de T_C, D est important mais ΔE s'annule [6].

I.5.2.2 Augmentation du degré d'ordre à grande distance

Le degré d'ordre à grande distance dans les domaines ordonnés qui germent et croissent est généralement inférieur à 1. Donc, le degré d'ordre dans les domaines continue à augmenter avec le temps même durant leur croissance. Le mécanisme de mise en ordre nécessite un transfert diffusionnel des atomes des mauvaises positions aux bonnes positions. La mise en ordre est donc une réaction homogène [5].

I.5.2.3 La coalescence des domaines ordonnés

La croissance des domaines ordonnés dans le matériau qui est encore désordonné est simulée à la recristallisation primaire, c'est à dire l'absorption d'une microstructure déformée par un cristal libre de contraintes [6]. Ce processus se termine quand X=1, c'est à dire quand le matériau est complètement formé par des domaines ordonnés ; ceci ne correspond pas à un équilibre stable car les parois d'antiphases contiennent une énergie additionnelle. Le processus suivant est la coalescence des domaines ordonnés ; il est similaire à la recristallisation secondaire, dans le sens que des domaines individuels croissent aux dépens des domaines voisins de telle manière que la surface totale des PAPHs se trouve réduite. La vitesse de ce processus de coalescence est basée sur l'équation (13)

avec dans ce cas la réduction de l'énergie des PAPHs comme force motrice. Pour un domaine de diamètre moyen L , le gain d'énergie

$$\Delta E \text{ est donné par : } \Delta E = \frac{E L^2}{L^3} a^3 \quad (14)$$

en utilisant la relation (13) on trouve que la vitesse de la coalescence est

$$v^* = \frac{dL}{dt} = \frac{K}{L^2} \quad (15)$$

donc L^3 varie linéairement avec le temps.

1.6- La mise en évidence de la transformation ordre-désordre

La mise en évidence de la transformation ordre-désordre a été faite expérimentalement par Bain en 1923 en utilisant la D.R.X [7] puis par Johanson et Linde en 1925 [8].

Si un alliage est trempé rapidement depuis les hautes températures jusqu'à une température inférieure à la température de transition, on peut créer un état métastable où un désordre hors équilibre est maintenu dans la structure [9]. Une puissante irradiation par des particules nucléaires peut créer l'effet inverse en faisant passer, à température constante, un alliage de l'état ordonné à l'état désordonné. Le degré d'ordre peut être étudié expérimentalement par D.R.X. La structure désordonnée produit des raies de diffraction occupant les mêmes positions que si les nœuds du réseau étaient tous occupés par un seul type d'atomes, car le facteur de forme effectif de chaque plan est égal à la moyenne des facteurs de forme de A et B. La structure ordonnée présente des raies de diffraction supplémentaires. Ces raies supplémentaires sont appelées raies de surstructure [3].

Notons que le facteur de structure indique que l'intensité des lignes de surstructure est proportionnelle à :

$$|F|^2 = (f_A - f_B)^2 \quad (16)$$

A partir de cette relation on peut montrer que pour une structure désordonnée, F est nul (car dans ce cas $f_A = f_B = f$ avec f le facteur de diffusion atomique moyen) [4].

Dans quelques alliages tels que ceux du système Cu-Au la diffraction est appréciable, et les intensités des lignes de surstructure sont très intenses [9] ; pour d'autres systèmes tels que Fe-Co, Ni-Mn et Cu-Zn le terme $(f_A - f_B)$ est négligeable pour les rayons X, et donc les intensités des lignes de surstructure sont très faibles. Par exemple, dans la phase CuZn le taux d'intensité des lignes de surstructure aux intensités des lignes principales est de l'ordre de 1/3500. Dans de tels cas, des techniques spéciales de la diffraction des rayons X peuvent améliorer le taux d'intensités.

Une technique plus générale consiste en l'utilisation de la diffraction des neutrons car les facteurs de diffusion atomique pour les neutrons des éléments voisins dans le tableau périodique sont considérablement différents, par contre elle est incapable de montrer les lignes de la phase Cu_3Au pour laquelle les deux éléments ont des facteurs de diffusion atomiques très proches, alors que l'utilisation de la diffraction X permet d'avoir des lignes très claires [9].

Quand l'ordre à grande distance n'est pas complet les lignes de surstructure deviennent plus larges d'où l'on tire la taille des domaines ordonnés [9].

La microscopie électronique à transmission permet l'étude directe des structures des domaines.

1.7- L'influence de l'ordre sur les propriétés physiques

De nombreuses propriétés physiques (magnétique, résistivité électrique, résistivité thermique, dureté, constantes élastiques) sont sensibles à l'ordre local. Des indications sur le degré d'ordre peuvent être obtenues par l'étude de ces propriétés.

1.7.1 Résistivité électrique

La résistivité électrique a pour origine la diffusion des ondes électriques par les défauts du réseau (les impuretés, les dislocations et les défauts ponctuelles) y compris les vibrations thermiques. Dans une structure désordonnée les ondes seront plus fortement diffusées que dans une solution ordonnée. L'apparition de l'ordre devrait donc se manifester par une chute de la résistivité électrique. C'est bien ce qui est observé expérimentalement (Fig. 10) [10].

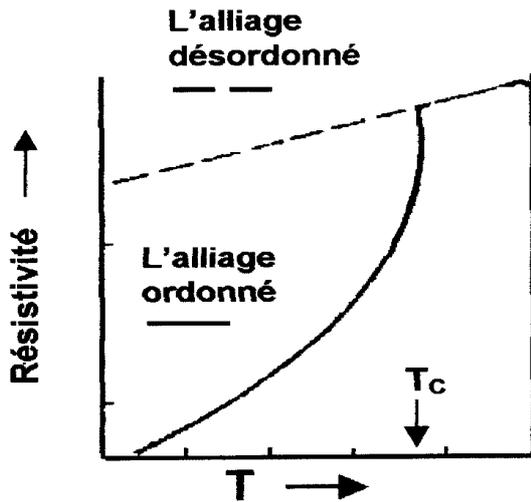


Fig. 10. Variation de la résistivité électrique en fonction de la température au cours d'une transformation ordre-désordre [9].

Le phénomène est réversible et si l'on chauffe l'alliage, le degré d'ordre (rapport du nombre d'atomes dans leur positions favorables au nombre total) diminue d'abord lentement sous l'influence de l'agitation thermique, puis très rapidement au voisinage d'une température critique au-delà de laquelle il est très faible (395°C pour 25% Au et 423°C pour 50%). La courbe de variation de la résistivité électrique en fonction de la température met en évidence une augmentation anormalement rapide qui cesse lorsque la température critique est atteinte (Fig. 10) [5].

L'influence de l'ordre sur la résistivité électrique est aussi déterminée par la mesure de résistivité en fonction de la composition ; par exemple, dans le système Au-Cu pour les compositions proches de Au_3Cu et $AuCu$ où l'ordre est presque parfait, la résistivité est expérimentalement faible, alors que pour les compositions loins de ces compositions stœchiométriques, la résistivité augmente ; les alliages trempés ont aussi une résistivité élevée (Fig. 11) [10].

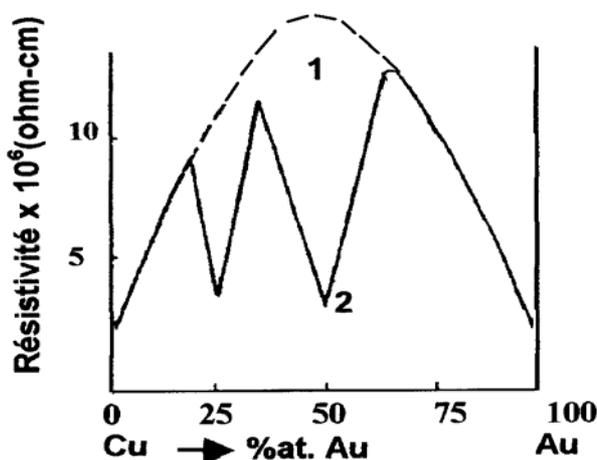


Fig. 11. Résistivité électrique des alliages Cu-Au ; 1-désordre après trempe depuis 650°C, 2- ordonnés après recuit à 200°C [4].

1.7.2 Chaleur spécifique

La transformation ordre-désordre a un effet notable sur la chaleur spécifique puisque de l'énergie est nécessaire pour que les atomes changent d'une configuration à une autre. Cependant, parce que le changement d'arrangement dans la maille se fait sur un intervalle de température, la courbe de la chaleur spécifique est présentée dans la figure 12 [10] en fonction de la température.

Pour passer d'un état parfaitement ordonné à un état partiellement ordonné caractérisé par un paramètre d'ordre à grande distance s , il faut au système une enthalpie donnée par : $\Delta H_d = H - H_0$

Avec H et H_0 : les enthalpies des états partiellement et parfaitement ordonnés respectivement [6,10].

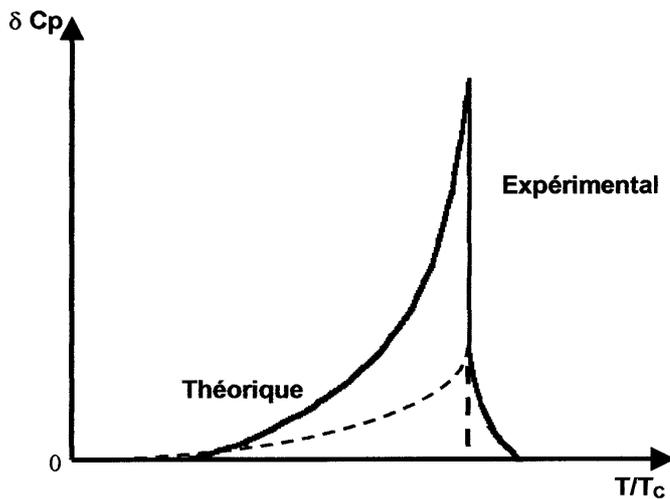


Fig. 12 .Excès de chaleur spécifique dû à la transformation ordre-désordre [4].

Lorsque la solution solide ordonnée est chauffée, le paramètre d'ordre s décroît, mais pour désordonner cette solution solide il faut lui fournir l'enthalpie supplémentaire ΔH_d ; donc la chaleur spécifique supplémentaire née lors du passage ordre-désordre est donc :

$$\delta C_P = \frac{d\Delta H_d}{dT}$$

δC_P est maximale à la température critique et nulle juste au-dessus [6] ; la variation expérimentale de δC_P est assez différente de ces prévisions théoriques (Fig. 12).

I.7-3 Propriétés mécaniques

La surstructure se manifeste par une plus grande résistance à la déformation plastique, le passage d'une dislocation détruisant l'ordre (Fig. 13 a). Les dislocations doivent en fait se déplacer par paires, la seconde rétablissant l'ordre détruit par la première. Entre les deux dislocations s'étend un ruban de paroi d'antiphase (Fig. 13 b). Cet effet peut se produire soit dans une matrice de composition homogène, soit dans une matrice contenant des précipités cohérents ordonnés. Dans les deux cas, les propriétés mécaniques sont modifiées particulièrement à cause de la difficulté de

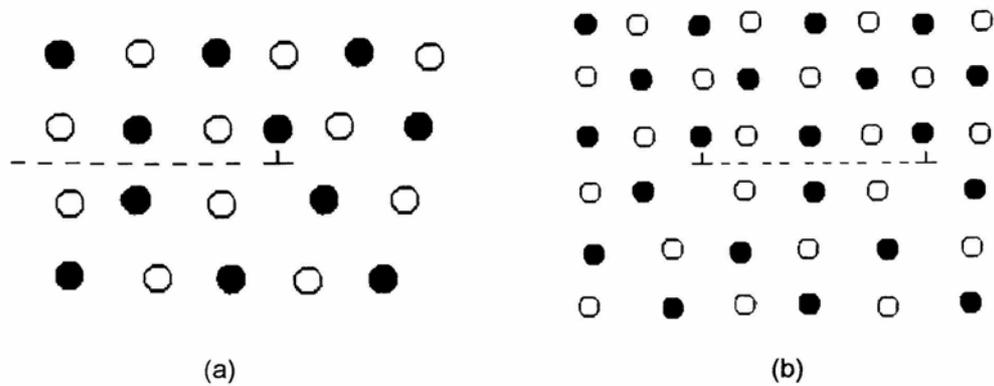


Fig. 13. Solution ordonnée [4].

glissements déviés [4].

I.7-4 Propriétés magnétiques

Certains alliages sont ferromagnétiques à l'état ordonné : c'est par exemple le cas des alliages de Heusler, du type Cu_2MnAl (type Fe_3Al) [4].

Chapitre : 2

La transformation ordre-désordre dans les alliages du système Fe-Al

II.1. Introduction

Dés 1930, le système Fe-Al en équilibre de phase a attiré l'attention des chercheurs, comme un intéressant champ de recherche concernant les structures ordonnées [11]. L'intérêt de plus en plus croissant des alliages de ce système provient de leurs importantes propriétés physiques et mécaniques, telles que la bonne résistance à la corrosion au-dessus de 1000 °C, qui les rend attractifs pour les applications à hautes températures [12, 13] et la bonne résistance mécanique à température ambiante [14].

Ces alliages ont, en plus, un très faible coût du point de vue économique par rapport à d'autres matériaux structuraux tels que les aciers inoxydables et les super alliages à base nickel (les alliages Ni-Al, par exemple), du fait de la réduction de l'utilisation des éléments chers comme le chrome, le nickel et le molybdène, en plus de leur faible densité qui est 30 % plus faible que celle des aciers inoxydables [14].

Cependant, ces alliages souffrent de deux importants inconvénients qui sont leur faible ductilité à température ambiante [13-15], et la diminution brusque de leur résistance mécanique au-dessus de 600 °C [12, 13]. Mais ces problèmes ont été résolus par l'introduction de plusieurs méthodes de préparation, essentiellement la production des précipités ordonnés, l'augmentation de la température de la transformation $DO_3 \longrightarrow B2$ et l'addition d'éléments tels que Cr, Mo, B et Ni [12, 13].

II.2. Diagramme de phase du système Fe-Al

Le diagramme de phase du système Fe-Al a été intensivement étudié depuis la découverte des phases ordonnées Fe_3Al et $FeAl$ il y a 65 ans. Plusieurs diagrammes de phase ont été proposés, et ce n'est qu'à partir des années 70 qu'un accord qualitatif concernant leur forme a été réalisé, en utilisant différentes techniques, entre autres ; le M E T (Swan, Duff et Fisher [16]), et la diffraction des rayons X (Okamoto et Beck [16]). Ces études ont abouti à des diagrammes de phase avec les même caractéristiques qualitatives [16].

La figure 14 montre le diagramme de phase Fe-Al [17] où la partie riche en fer présente 4 phases :

1) La phase γ : c'est une solution solide désordonnée de l'aluminium dans le fer de structure CFC ; elle est présente à haute température pour les faibles teneurs en Al [18].

2) La phase α (ou A2): C'est une solution solide désordonnée de l'aluminium dans le fer ou peut-être ordonnée à courte distance de structure CC ; elle est présente dans les solutions solides Fe-Al pouvant contenir jusqu'à 20 % at. Al à l'ambiante et à haute température [17], les atomes Fe et Al étant aléatoirement arrangés sur une maille unité de paramètre a (Fig. 15a).

A la base des analyses dilatométriques et micrographiques, les valeurs des limites entre les phases γ et α ont été établies et elles valent respectivement 1,285 et 1,95 % at. Al [18].

Le domaine α est divisé en deux sous domaines ferro et paramagnétique par la courbe de la température de Curie [19].

3) La phase FeAl (B2) : C'est une solution solide ordonnée de type CsCl, elle est présente dans les alliages contenant entre 35 et 50 % at. Al [17, 20]. Dans cette structure les atomes Fe occupent les sommets d'une maille unité CC de constante a, alors que les atomes Al occupent les centres (Fig. 15b) [17]. A la base des analyses thermiques et dilatométriques, Koster et G-decke [19, 20] ont noté qu'il y a subdivision du domaine B2 en différentes régions: B2(h), B2(1) et B2', bien que les origines physiques de cette séparation ne soient pas claires.

4) La phase Fe₃Al (DO₃) : Elle est présente à basse température dans les alliages contenant entre 23 et 36% Al [17, 20] ; elle a une structure complexe, avec une maille contenant 16 atomes dont 12 atomes Fe et 4 atomes Al de paramètre 2a car elle est composée de 8 petites mailles CC (Fig. 15C).

Toutes les trois structures A2, B2 et DO₃ peuvent être décrites par l'introduction d'une grande maille unité de paramètre 2a, constituée par 8 petites mailles CC contenant 16 atomes, dans laquelle 4 types de sites sont distingués et notés a, b, c et d

(Fig. 6), de telle manière que pour la structure parfaitement ordonnée DO_3 qui existe seulement pour la composition stœchiométrique Fe_3Al , les atomes Al occupent un type de sites, et les atomes Fe occupent les 3 autres types de sites. Par convention on considère que les atomes Al occupent les sites de type (b). Tandis que dans la structure parfaitement ordonnée B2 qui s'obtient à la composition stœchiométrique FeAl seulement, les atomes Fe occupent les sites a et c alors que les atomes Al occupent les sites b et d. Dans la structure A2 les atomes Fe et Al sont aléatoirement rangés dans les différents sites [2, 21].

II.3. Variation de la structure avec la teneur en aluminium

Les changements structuraux associés aux différents types d'ordre dans ce système ont été expliqués pour la première fois en 1930 par la diffraction classique des rayons X par Bradley et Jay [22], qui ont montré comment les deux types d'atomes s'arrangent sur les différents types de sites quand la composition varie. Leurs résultats ont été confirmés par un autre travail [23].

Dans les alliages contenant entre 0 et 23 % at Al les deux types d'atomes sont aléatoirement arrangés sur les différents types de sites après une trempe à partir de 600-700 °C ou, après un refroidissement lent, bien que les alliages lentement refroidis montrent un ordre à courte distance [2].

Dans les alliages contenant entre 23 et 25 % at Al lentement refroidis les atomes d'Al commencent à ségréger dans les sites de types b jusqu'à la composition stœchiométrique Fe_3Al , où l'ordre est parfait avec les atomes Al occupant tous les sites b uniquement.

A la composition 28 % at. Al les sites b sont complètement occupés par les atomes Al, qui commencent ensuite à occuper les sites d jusqu'à la composition 40 % at. Al où les deux types de sites (b et d) sont équitablement occupés, et la structure résultante est référée à une structure pseudo FeAl avec un ordre imparfait de type B2 à cause du manque de la stœchiométrie, car les sites b et d en plus des atomes Al contiennent aussi les atomes Fe en surplus après la saturation des sites a et c par le fer [2].

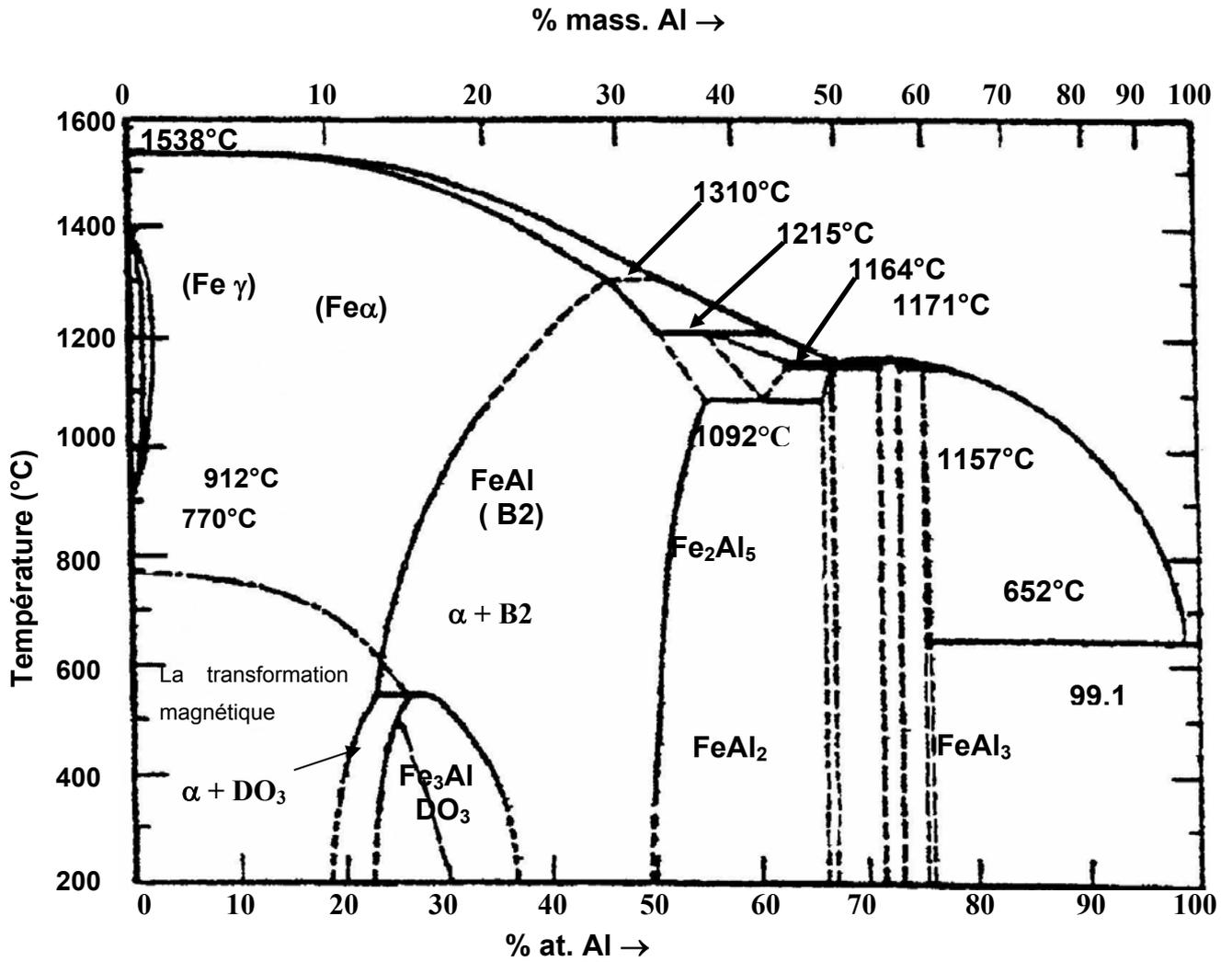


Fig. 14. Le diagramme de phase du système Fe-Al

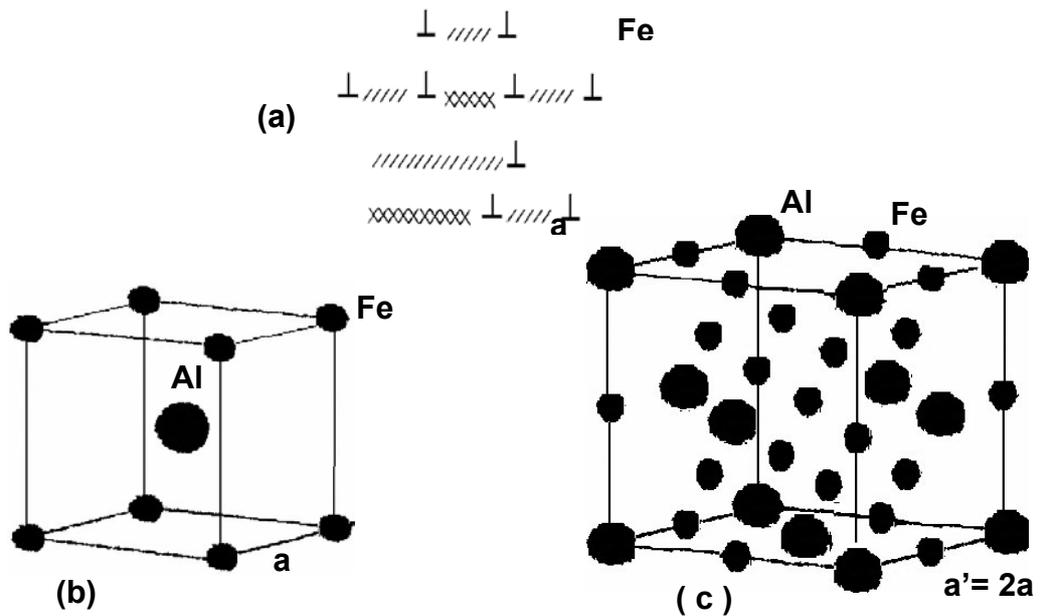


Fig. 15. La structure désordonnée α (a), la structure ordonnée B2 (b) et la structure ordonnée DO_3 (c) [17].

II.4. Variation du paramètre du réseau avec la composition

Des changements intéressants du paramètre du réseau associés au début de l'ordre sont montrés dans la figure 16. Pour les teneurs en Al au-dessous de 18 % at. Al la relation entre le paramètre du réseau et la composition est pratiquement linéaire ; le réseau se dilate avec l'addition des atomes Al, les alliages lentement refroidis ou trempés à partir des basses températures montrent un petit changement, et le paramètre du réseau diminue jusqu'à un minimum à la composition 34 % at. Al, avant d'augmenter de nouveau avec l'addition de Al (courbes b et c) [2].

Il est très probable que la valeur presque constante du paramètre du réseau, établie pour toutes les compositions entre 18 et 30 % at. Al, correspond au domaine biphasé $\alpha + \text{Fe}_3\text{Al}$, ceci est conforté par les résultats de plusieurs recherches utilisant le MET, où l'existence d'un tel domaine biphasé a été montrée dans les alliages de composition juste inférieure à 25 % at. Al.

La valeur minimale du paramètre du réseau observée autour de la composition Fe_3Al correspond à l'ordre parfait dans l'alliage monophasé (courbe c).

Les minimums les plus prononcés à 34 % at. Al (c) et 40 % at. Al (b) sont associés à la formation de l'ordre imparfait FeAl, qui existe dans les alliages de compositions supérieures à 30 % at. Al [2].

Il est intéressant de noter qu'une forte déformation peut détruire complètement l'ordre et la variation du paramètre du réseau avec la composition reste linéaire pour les compositions supérieures à 33 % at. Al (a) [2].

II.5. Parois d'antiphase et les superdislocations

Dans la phase ordonnée FeAl il y a un seul type de PAPHs caractérisé par une translation de vecteur $\mathbf{P} = a_0/4\langle 111 \rangle$ (où $a_0 = 2a_0$ a_0 étant le paramètre du réseau de la structure B2), de telle manière que les grains ordonnés soient séparés en des domaines d'antiphase par les PAPHs $a_0/4\langle 111 \rangle$, ces PAPHs résultent de l'interaction entre les atomes situés sur des sites premiers voisins incorrects. Dans la phase ordonnée DO_3 , en plus des PAPHs $a_0/4\langle 111 \rangle$, il y a aussi des PAPHs caractérisées par une translation de vecteur $\mathbf{P} = a_0/4\langle 100 \rangle$ résultant de l'interaction entre les atomes en des sites incorrects deuxièmes proches voisins, de telle manière que chaque grain ordonné DO_3 soit divisé en deux volumes par un type donné de PAPHs et chacun de

ces deux volumes est subdivisé à son tour en deux sous-volumes par l'autre type de PAPHs en donnant naissance à 4 domaines d'antiphase [24-27].

Une superdislocation est formée quand deux dislocations ordinaires sont liées par une PAPH [25]. Dans un cristal B2 parfaitement ordonné les superdislocations sont constituées d'une paire de dislocations chacune de vecteur de Burgers $a_0/4\langle 111 \rangle$ couplées par une PAPH de type $a_0/4\langle 111 \rangle$ caractérisée par l'interaction entre les atomes premiers voisins sur des sites incorrects, tandis que dans un cristal DO₃ parfaitement ordonné les superdislocations sont composées de 4 dislocations chacune de vecteur de Burgers $a_0/4\langle 111 \rangle$ avec une PAPH caractérisée, par l'interaction entre les atomes premiers voisins (entre la première et la deuxième dislocation et entre la troisième et la quatrième dislocation) et une PAPH, caractérisée par l'interaction entre les atomes deuxième proches voisins (entre la deuxième et la troisième dislocations) (Fig. 17) [28, 29].

Dans une structure B2 avec un ordre imparfait les superdislocations sont constituées par une seule dislocation de vecteur de Burgers $a_0/4\langle 111 \rangle$ entraînant une paroi d'antiphase caractérisée par l'interaction entre les atomes premiers voisins. Dans une structure DO₃ avec un ordre imparfait les superdislocations possèdent seulement deux dislocations chacune de vecteur de Burgers $a_0/4\langle 111 \rangle$ liées par une PAPH caractérisée par l'interaction entre les atomes premiers voisins et entraînant une PAPH caractérisée par l'interaction entre les atomes en deuxième proches voisins; de telles superdislocations sont dites des superdislocations imparfaites (Fig. 17) [28, 29].

II.6. Mécanismes de transformations de phases dans Fe-Al

La transformation ordre-désordre dans les alliages Fe-Al fut rapportée pour la première fois en 1932 par Bradley et Jay [20]. Depuis cette année beaucoup d'efforts ont été faits pour la compréhension des transformations ordre-désordre dans les différents alliages, en général et dans le système Fe-Al, en particulier.

La figure 18 montre la partie riche en fer du diagramme de phase avec les extensions des lignes des transformations, qui sont faites à partir des règles développées à partir des lois de stabilité des phases [24, 29]:

1 : est l'extension métastable de la ligne de transformation $\alpha \longrightarrow$ B2 dans la lacune de miscibilité, elle est la limite à la métastabilité de la phase α .

1' : similairement à la ligne 1 elle représente l'extension métastable de la ligne de

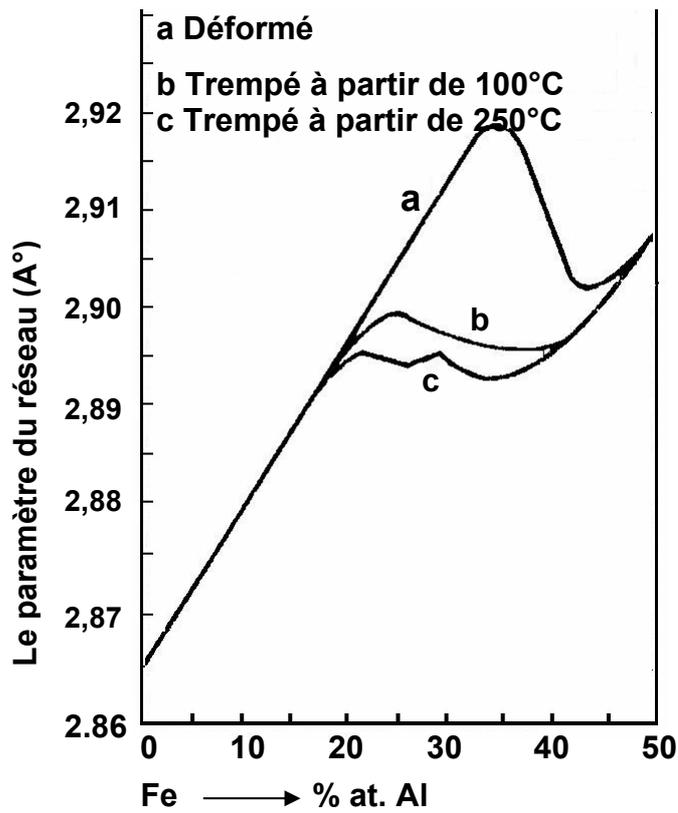
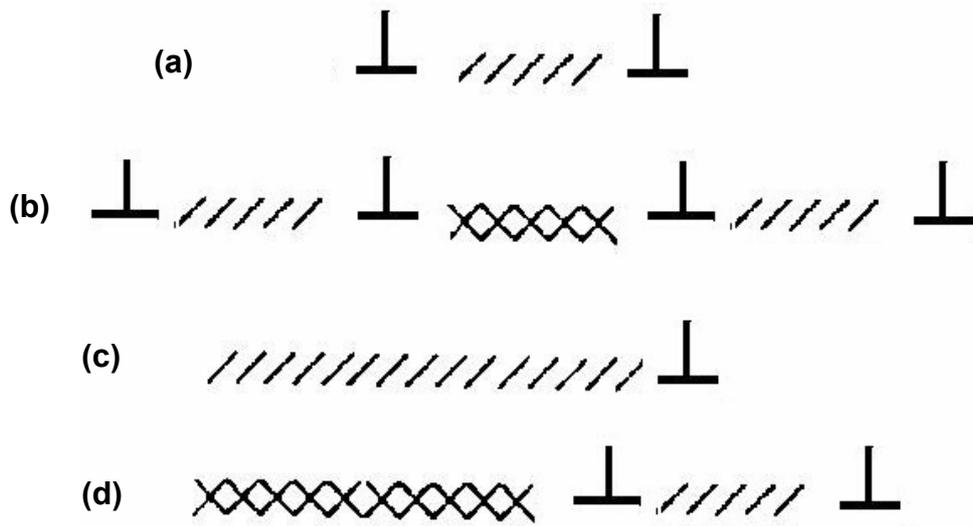


Fig. 16. Variation du paramètre du réseau avec la composition [2].



transformation $B2 \rightarrow DO_3$, elle est aussi la limite à la métastabilité de la phase B2.

2 : est la courbe de la décomposition spinodale de la phase B2.

II.6.1. La transition $B2 \rightarrow DO_3$ (a \rightarrow g dans la figure 18), la transformation B2- DO_3 est une transformation de phase de 2^{ème} ordre, sans qu'il y ait séparation entre les régions B2 et DO_3 [28].

II.6.2. La transition $B2 \rightarrow B2+\alpha$ On distingue plusieurs cas :

□ La transition b \rightarrow d : La phase B2 se décompose dans la spinodale, la morphologie résultante dépend de la taille des domaines initiaux B2 [24]:

- Pour de grandes tailles des domaines initiaux B2, la morphologie des deux phases sera développée selon la théorie de la décomposition spinodale.

- Pour des tailles des domaines initiaux B2 de l'ordre de la longueur d'onde de la spinodale, la morphologie résultante de la transition est fortement affectée par la tendance de la phase désordonnée à noyer les PAPHs, car ces dernières adsorbent les atomes de fer, et la morphologie résultante est constituée par les centres des domaines initiaux B2 séparés par une couche de la phase α .

□ La transition b \rightarrow e : Elle se produit hors de la spinodale où la phase B2 est métastable donc la phase désordonnée α doit se former par germination et croissance. Pour les gros domaines initiaux B2, la phase désordonnée peut se former d'une façon homogène dans ces domaines, et d'une façon hétérogène aux PAPHs. La microstructure résultante consiste en des régions de la phase α cohérentes dans les domaines B2 et des couches α sur les PAPHs. Par contre dans les échantillons contenant de petits domaines initiaux B2, ceux ci se décomposent par la précipitation de la phase désordonnée α sur les PAPHs en laissant ces domaines séparés par une couche α .

II.6.3. La transition $B2 \rightarrow \alpha + DO_3$: on distingue :

□ La transition b \rightarrow g : les domaines monophasés se décomposent dans la spinodale et la morphologie résultante doit être gouvernée par la taille des domaines B2.

- Pour une microstructure à gros domaines B2, la transition se fait comme suit : premièrement il se produit la décomposition spinodale des domaines B2, puis quand les régions riches en Al grossissent, elles subiront la mise en ordre métastable continue du type DO₃.

- Pour des tailles des domaines initiaux B2 de l'ordre de la longueur d'onde de la décomposition spinodale, la transformation commence par la ségrégation du fer aux PAPHs de type $\frac{a_0}{4}\langle 111 \rangle$, en formant la phase désordonnée. A cause de l'augmentation de la composition des centres des domaines, ces derniers vont subir une mise en ordre (DO₃) suivie par la précipitation continue de la phase α sur les PAPHs de type $\frac{a_0}{4}\langle 111 \rangle$. Les PAPHs $\frac{a_0}{4}\langle 100 \rangle$ spécifiques à la phase ordonnée DO₃ qui sont formées durant la mise en ordre, ne seront pas noyées par la phase α à la température de la décomposition ($T \sim 557$ °C), mais plus cette température s'abaisse plus la tendance de la phase α de noyer ces PAPHs augmente. La morphologie résultante est celle des domaines initiaux séparés par une couche de la phase α dans lesquels les paires des domaines de la phase DO₃ sont séparées seulement par des PAPHs de type $\frac{a_0}{4}\langle 100 \rangle$.

□ La transition b \longrightarrow h : se produit hors de la spinodale, où la phase B2 est métastable. La phase désordonnée α doit se former par germination et croissance.

- Pour les gros domaines B2, il se produit la germination et la croissance homogène de la phase α dans les domaines B2, en plus de la précipitation de la phase α sur les PAPHs du type $\frac{a_0}{4}\langle 111 \rangle$. Dès que la composition des centres des domaines B2 augmente ceux ci vont subir une mise en ordre continue métastable tendant vers l'ordre DO₃.

Ainsi les PAPHs de la phase DO₃ peuvent être noyées selon la température de la décomposition comme il est discuté au-dessus.

- Pour les échantillons contenant de petits domaines B2 ; la phase désordonnée précipite d'une manière hétérogène sur les PAPHs de type $\frac{a_0}{4}\langle 111 \rangle$ et les zones riches en Al résultant s'ordonneront sous la forme DO₃. A l'exception de l'absence de la phase α homogène, la microstructure résultante est similaire à celle rencontrée dans les échantillons avec des grands domaines B2.

□ La transition b \longrightarrow i : Premièrement il se produit la mise en ordre DO₃ métastable continue, et à cause des fins domaines DO₃ résultant et de la forte tendance du fer à ségréger aux PAPHs, la transformation se fait alors par la précipitation

hétérogène de la phase désordonnée sur les PAPHs ; la microstructure du matériau transformé avec de petits ou de gros domaines initiaux B2 doit être la même [24].

II.6.4. La transition $\alpha \longrightarrow B2$

Elle est généralement une transformation de 2^{ème} ordre où la mise en ordre a lieu continûment sans qu'il y ait séparation entre les régions α et B2 [28].

II.6.5. La transition $\alpha \longrightarrow \alpha + B2$

□ La transition $a \longrightarrow c$: Cette transition introduit la décomposition de la phase α dans la lacune de miscibilité, mais hors de la spinodale où la phase α est métastable et la phase B2 se forme par germination et croissance. Comme les échantillons bien recuits ont plusieurs sites de germination, la phase ordonnée germe aléatoirement, à cause de la faible fraction volumique de la phase ordonnée dans la zone c et la microstructure résultante consiste en de petites particules B2 dispersées dans une matrice désordonnée α .

□ Les transitions $a \longrightarrow e$ et $a \longrightarrow h$, commencent en premier lieu par la mise en ordre métastable menant à l'ordre B2, puis la séparation de phase qui se fait comme si on a une phase initiale B2 avec des petits domaines et donc la microstructure résultante est similaire à celle obtenue par les transitions :



II.6.6. La transition $\alpha \longrightarrow \alpha + DO_3$ on distingue :

□ la transition $a \longrightarrow f$: Par analogie à la transition $\alpha \longrightarrow \alpha + B2$ (la transition $a \longrightarrow c$), elle se produit par germination et croissance puisque la phase α est métastable. Il est probable que les germes critiques de cette transformation sont de la phase DO_3 ou de la phase B2 ; dans ce dernier cas les particules ordonnées croissent jusqu'à un point où elles deviennent instables.

□ Les transitions $a \longrightarrow g$ et $a \longrightarrow h$: En premier lieu il se produit la mise en ordre métastable continue conduisant à l'ordre B2 ; il en résulte de petits domaines B2, à partir desquels la transformation procède suivant le mécanisme discuté dans les cas $b \longrightarrow g$ ou $b \longrightarrow h$.

□ La transition $a \longrightarrow i$: En premier lieu il se produit la mise en ordre métastable continue menant à l'ordre B2 en produisant une microstructure avec des petits

domaines B2 qui se transforment à leur tour selon le mécanisme de la transition $b \longrightarrow i$.

II.6.7. La transition $\alpha \longrightarrow DO_3$: Dans cette transformation deux lignes de transformation de 2eme ordre sont traversées et la séquence de transformation est



De cette manière la microstructure résultante a des PAPHs de type $a_0/4\langle 111 \rangle$ divisant le grain ordonné en deux volumes interconnectés -comme dans la structure B2- puis chaque volume est subdivisé en une paire de domaines DO_3 séparés par une PAPHs de type $a_0/4\langle 100 \rangle$.

Il faut noter qu'il existe des cas thermodynamiques où la phase DO_3 se forme directement à partir de la phase désordonnée [24].

II.7. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des aluminures de fer ont été étudiées à température ambiante et aux hautes températures, en particulier la ductilité à la température ambiante et la limite d'élasticité à haute température.

Dans une structure B2 la déformation se produit par le mouvement d'une paire de dislocations de vecteur de Burgers $a_0/4\langle 111 \rangle$ couplées avec une PAPH de type B2 ; cependant, dans les alliages de composition proche de la composition stœchiométrique Fe_3Al , elle se produit par le mouvement d'une unité constituée de 4 dislocations chacune de vecteur de Burgers $a_0/4\langle 111 \rangle$, liées par deux types de PAPHs [26].

a) La ductilité:

La ductilité des alliages Fe-Al a fait l'objet de plusieurs études. Il est établi généralement qu'elle diminue avec l'augmentation de la teneur en Al de manière à ce que la présence des structures ordonnées DO_3 et B2 cause une diminution de la ductilité par rapport à celle de la solution solide désordonnée α [17, 28], elle peut aussi être affectée par des facteurs extrinsèques. En effet, l'addition d'un troisième élément, en plus de l'environnement et des traitements thermiques, fait que l'alliage Fe 40% at. Al (dopé par le bore, par exemple) montre une ductilité plus élevée que celle de l'alliage non dopé, ceci est attribué à la ségrégation des atomes de bore aux joints de grains [29].

Des études récentes ont attribué la faible ductilité à la température ambiante essentiellement à l'attaque environnementale [17,27, 28] par la vapeur d'eau au niveau des micro-fissures, car la vapeur d'eau réagit avec les atomes Al au niveau des micro-fissures, ce qui libère les atomes d'hydrogène qui diffuseront dans le métal et stimulent ainsi la propagation de ces micro-fissures. D'autre part, plus la vitesse de refroidissement, après le chauffage à hautes températures est grande, plus la ductilité à température ambiante est faible, cet effet est associé à la rétention des lacunes.

Deux groupes de scientifiques suggèrent que la ductilité peut être améliorée [28]. Le premier groupe a trouvé que l'addition du chrome (de 2 à 6 %) conduit à des améliorations considérables dans la ductilité [30].

Le deuxième groupe a montré que l'évitement de l'attaque environnementale peut conduire à l'amélioration de la ductilité. Les premiers résultats étaient interprétés comme un effet du soluté (le chrome) qui réduit l'énergie des PAPHs, accentue la séparation des dislocations et rend le glissement transversal plus facile ; ce qui fait que la fissuration devienne plus difficile. Ces mêmes résultats étaient réinterprétés comme un effet environnemental du chrome qui réagit pour stopper l'attaque chimique [30].

b).La limite élastique

On constate que la limite élastique des alliages Fe-Al augmente avec la teneur en Al [17, 20], car l'aluminium forme une solution solide dure avec le fer [17]. Cependant, l'apparition du phénomène d'ordre tel que les structures ordonnées DO₃ et B2, a différents effets sur la limite d'élasticité comme il est montré dans la figure 19.

Dans les alliages de type Fe₃Al la limite élastique augmente avec la température dans un domaine de températures intermédiaires correspondant à l'apparition d'un pic autour de la température de la transformation DO₃ - B2 [14, 31]. Selon la théorie de Stoloff [32] ce pic est observé pendant les essais effectués à température ambiante ainsi qu'aux hautes températures [32]. Pour expliquer ce comportement Stoloff et Davies [32] ont suggéré qu'une limite élastique maximale doit correspondre à un degré d'ordre intermédiaire à cause de la génération des PAPHs. Cependant, d'après Inouye [33] elle est due à la précipitation de la phase α ou à la formation de la structure B2.

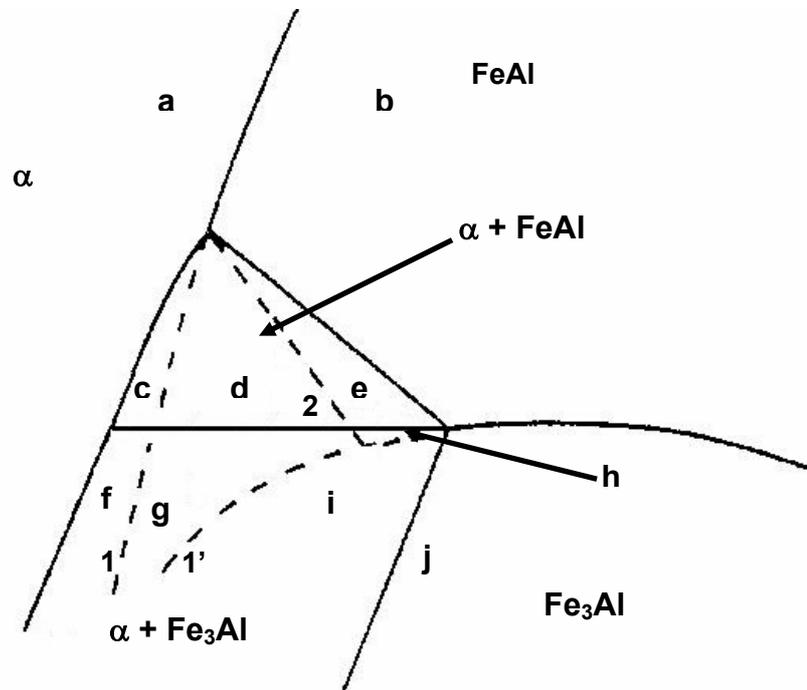


Fig. 18. La partie riche en fer du diagramme de phase Fe-Al Selon Smallmann [24].

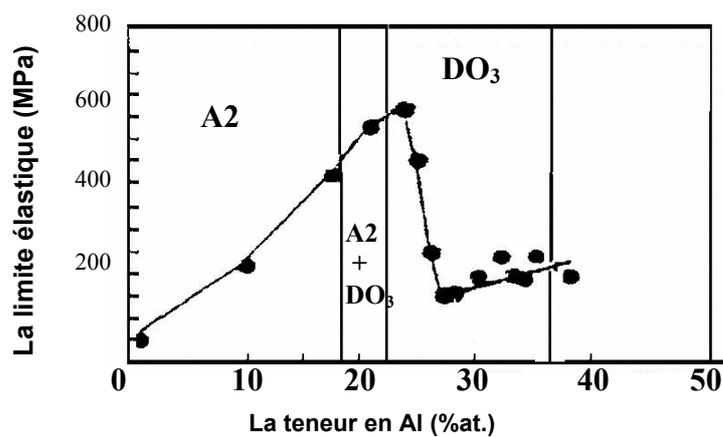


Fig. 19. Influence de la teneur en aluminium et de la structure cristallographique sur la limite d'élasticité d'alliages Fe-Al [17].

Dans les alliages hypo-stœchiométriques où on constate la présence des domaines biphasés $\alpha + DO_3$ et $\alpha + B2$, une bonne résistance est observée pour les températures intermédiaires. Cette bonne résistance doit être liée, d'une part, au changement du degré d'ordre des phases DO_3 et $B2$ qui joue un rôle important avant la séparation des phases, et d'autre part, à la précipitation de la phase α qui est un processus très lent après la séparation de phase, L'augmentation de la résistance revient au fait que les particules ordonnées résultant de la précipitation de α fonctionnent comme des barrières aux mouvements des dislocations [31].

Dans les alliages hyperstœchiométriques où on constate la présence de domaines monophasés DO_3 et $B2$, le changement du degré d'ordre est le facteur principal dans la dépendance de la limite élastique avec la température. Cependant, la limite élastique des échantillons initialement ordonnés avec des divers degrés d'ordre DO_3 et $B2$ montre deux comportements opposés à température ambiante et aux hautes températures (Fig. 20). De ce résultat il apparaît qu'en plus du degré d'ordre, l'énergie thermique peut avoir un effet sur la génération des superdislocations: à température ambiante l'énergie thermique est insuffisante pour la génération des superdislocations parfaites de type DO_3 , donc ce sont les superdislocations imparfaites de type DO_3 entraînant des PAPHs, qui gouvernent la déformation. Dans les échantillons où l'ordre DO_3 est presque parfait l'énergie de ces PAPHs est assez élevée pour que la déformation se produise à de plus fortes contraintes. Avec l'élévation de la température de trempe le degré d'ordre de type DO_3 diminue en réduisant l'énergie des PAPHs et, par conséquent, en diminuant la limite élastique. Quand la température de trempe sera autour de la température critique T_C de la transition DO_3 - $B2$, la déformation sera plus facile et sera gouvernée par des superdislocations imparfaites de type DO_3 de faible énergie et de superdislocations imparfaites de type $B2$. Avec l'élévation de la température de trempe au-dessus de T_C ces superdislocations se transforment en superdislocations imparfaites de type $B2$ en produisant des PAPHs plus proches et, par conséquent, l'augmentation de la limite élastique [31].

Par contre dans les échantillons testés à hautes températures l'énergie thermique est suffisante pour la génération des superdislocations : dans les échantillons DO_3 parfaitement ordonnés, des superdislocations parfaites de type DO_3 sont générées à de faibles niveaux de contraintes, ce qui correspond à une faible limite élastique. Avec l'élévation de la température les superdislocations parfaites de type DO_3 se

transforment successivement en des superdislocations DO_3 quand la température varie dans la région DO_3 puis à des superdislocations imparfaites de type B2, quand elle varie dans la région B2 ; ce qui conduit à la génération des 1ieres et des 2iemes PAPHs et par conséquent à l'augmentation de la limite élastique. La diminution ultérieure de la limite élastique est due à la diminution rapide du degré d'ordre et à la grande vitesse de recristallisation à hautes températures [31].

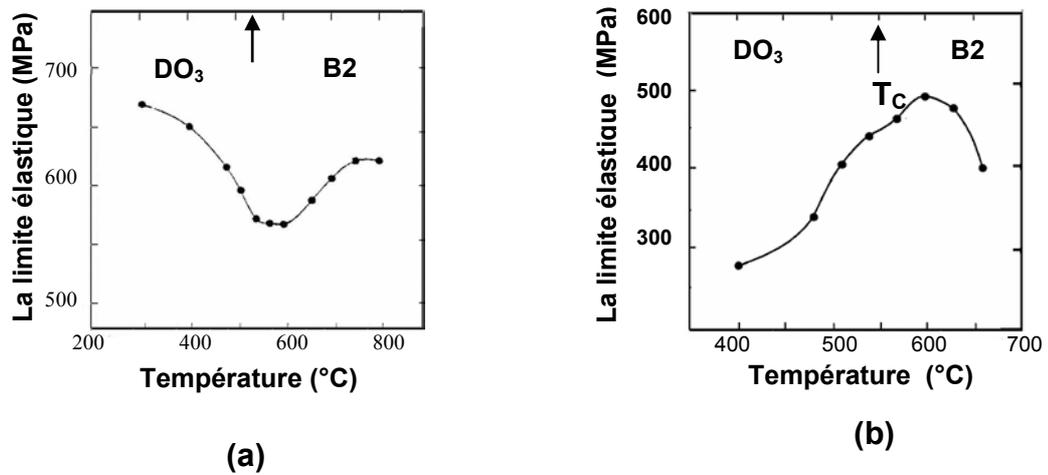


Fig. 20. Variation de la limite élastique avec la température de trempe (a) et la température d'essai (b) [31].

Chapitre : 3

Etude des alliages Fe-Al obtenus par solidification rapide

III.3- Introduction

Les microstructures des matériaux métalliques obtenus par solidification rapide font actuellement l'objet de nombreuses études et recherches prospectives d'évaluation. L'intérêt métallurgique est le changement structural (affinement des grains, extension des limites de solubilité, obtention des phases métastables), tandis que celui technologique est la possibilité d'améliorer les propriétés des matériaux, tout en incluant aussi la mise au point ou l'amélioration des techniques de solidification rapide.

Les premiers alliages métalliques amorphes obtenus par trempe rapide ont été élaborés dans un dispositif imaginé par l'équipe de Duwez dans les années 60 [34] ; elle fut très rapidement nommée technique de « **splat cooling** » (les appareils à piston) en raison de l'écrasement de la goutte liquide.

En effet, le principe consiste à écraser une goutte liquide entre deux plaques métalliques (en cuivre) (Fig. 21) ou à projeter celle-ci à grande vitesse sur une plaque métallique [35]. On bénéficie ainsi d'un bon contact thermique pour les échanges de chaleur qui sont aussi favorisés par une valeur très grande du rapport surface-volume. Ce faisant, on évite le phénomène de Caléfaction c'est-à-dire la constitution d'une bulle gazeuse thermiquement isolante qui se produit lorsque la trempe consiste à plonger un solide chaud dans un bain liquide de refroidissement.

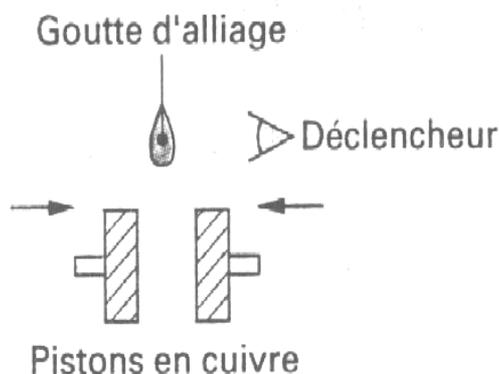


Fig. 21. Appareil avec piston et enclume (splat-cooling).

On peut écraser le matériau liquide par différents modes, soit projeter la goutte sur un substrat très conducteur (cuivre par exemple) ou à l'intérieur d'un cylindre venant à la rencontre du jet, soit écraser la goutte entre un marteau et une enclume. Ici le synchronisme entre les parties mobiles (goutte et piston) doit être bien réglé, si l'on veut avoir une bonne probabilité de succès.

III.2- Techniques de solidification rapide

Dans tous les cas, le principe est basé sur les échanges thermiques s'effectuant entre le métal liquide et un système solide susceptible d'absorber rapidement la chaleur libérée au moment de la solidification et pendant le refroidissement [36]. Plusieurs techniques ont été imaginées et développées [37]:

III.2.1 Méthode des laminoirs

Une veine de métal liquide est dirigée entre deux cylindres d'un laminoir (Fig. 22). L'écart entre les rouleaux doit être faible ($\approx 0,1\text{mm}$), et le débit du liquide bien contrôlé. Par certains aspects cette technique est intéressante puisque le refroidissement est symétrique. Cependant, le ruban quitte rapidement les rouleaux et reste longtemps à haute température ce qui favorise la relaxation et parfois la cristallisation.

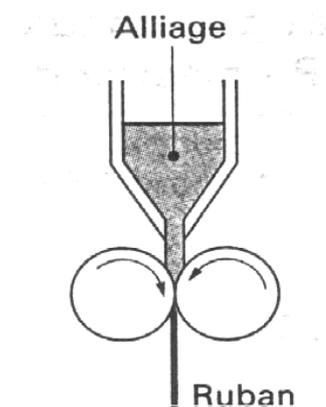


Fig. 22. Coulée entre cylindres de laminoir.

III.2.2 Méthode à effet centrifuge

Le jet du liquide est introduit à l'intérieur d'un cylindre tournant à grande vitesse (Fig. 23 et 24). Le ruban est plaqué contre la paroi, ce qui assure un transfert de la chaleur et donc un bon refroidissement. Après la solidification, le ruban reste en contact avec le substrat froid.

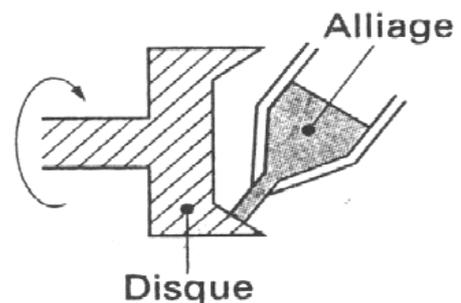


Fig. 23. Méthode centrifuge.

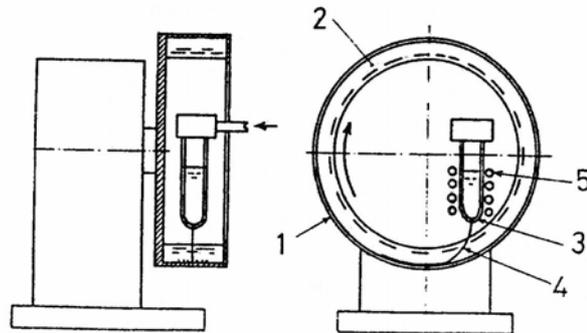


Fig. 24. Methode de Rotation (water spinning)

1. Tambour, 2. liquide de trempe, 3. buse d'injection,
4. fil, 5. inducteur de chauffage.

III.2.3 Méthode <<melt-drag>>

Dans cette méthode, le jet liquide s'échappe de la paroi latérale du réservoir et forme le ruban au contact du tambour (Fig. 25).

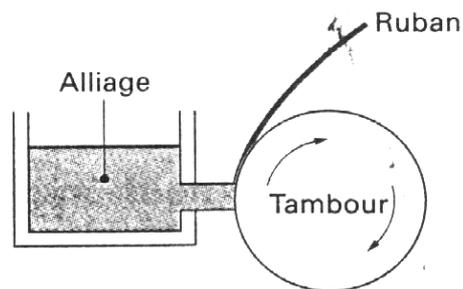


Fig. 25. Melt drag.

III.2.4 Méthode <<melt-extraction>>

Un disque vient toucher la surface du bain liquide et entraîne le ruban (Fig. 26).

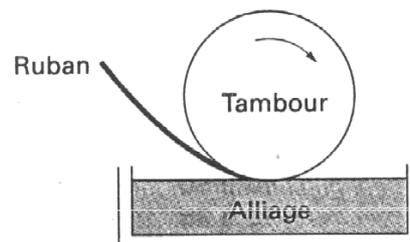


Fig.26. Melt extraction.

III.2.5. Méthode <<melt-spinning>>

C'est la méthode de trempe rapide la plus utilisée dans les laboratoires du fait de la simplicité de mise en œuvre. Un jet de métal liquide de 0,1 à 1mm de diamètre est projeté sous une pression de 0,4 à 0,6 MPa contre la surface externe d'un tambour en cuivre (en acier pour les alliages à base de fer) tournant avec une

vitesse linéaire comprise entre 10 et 30 m/s (Fig. 27). Mais ce procédé possède un inconvénient, en effet, à l'impact du jet il se forme une petite boule de liquide ou flaque en équilibre sur le substrat mobile d'où sort le ruban avec une épaisseur de 10 à 30 μm .

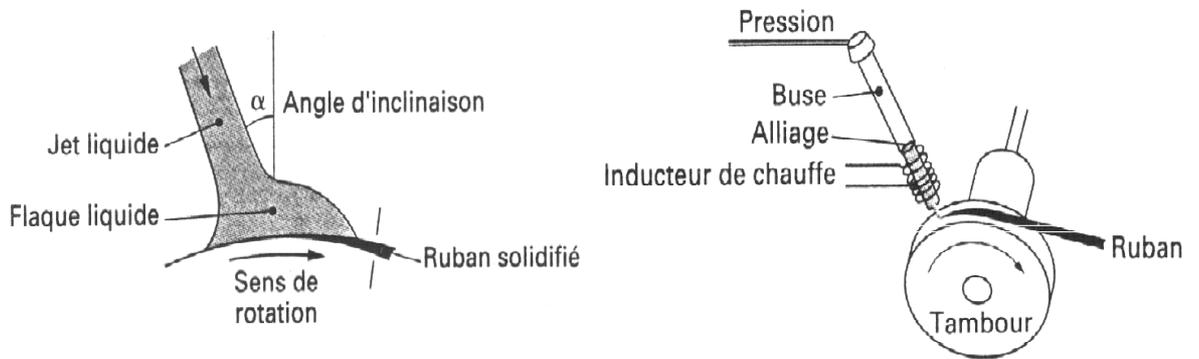


Fig. 27. Dispositif de trempe par melt-spinning.

III.2.6 Méthode << flot planaire >>

Ce procédé est à l'origine d'un développement industriel de la trempe rapide. Le principe de la méthode est issu de celui du melt-spinning avec pour différence essentielle: l'orifice cylindrique à l'extrémité de la buse est remplacé par une fente de quelques dixièmes de millimètres de largeur mais dont la longueur peut atteindre plusieurs centimètres (Fig. 28 a) et l'écoulement du jet liquide est planaire sur le tambour rotatif (Fig. 28 b). La buse d'injection est très près de la roue, entre deux et cinq dixièmes de millimètre, la flaque liquide est alors bloquée entre le substrat et le nez de la buse ce qui élimine les instabilités qu'on observe en melt-spinning.

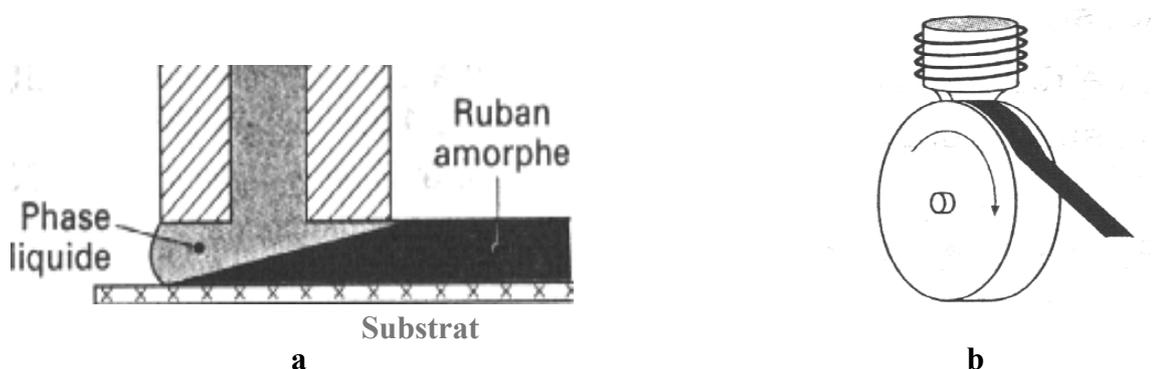


Fig. 28. Méthode du flot planaire.

La figure 29 montre les variations de l'épaisseur en fonction de la largeur de la fente, de la pression d'injection, pour un écart roue-buse et une vitesse de substrat constant.

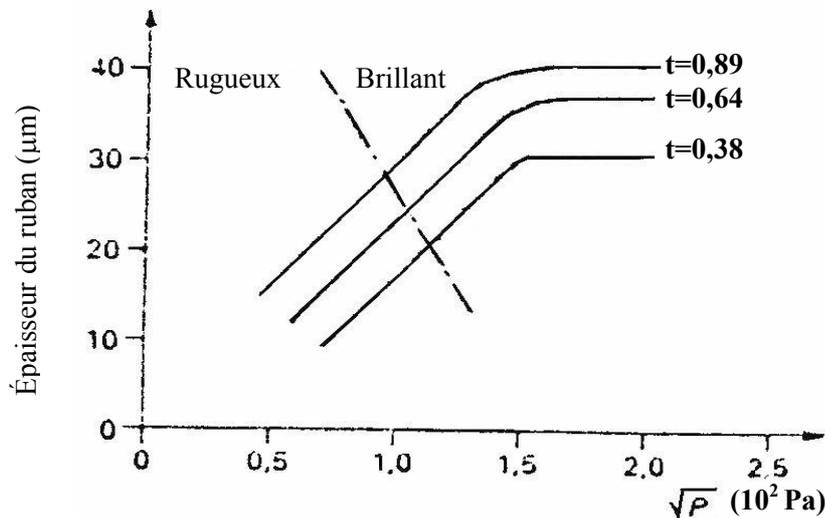


Fig. 29. Méthode du flot planaire : variation d'épaisseur du ruban en fonction de la pression d'injection P et de la largeur de la fente ℓ , la distance roue buse est égale à 0,5mm.

Les paramètres expérimentaux agissant sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe sont bien connus. L'épaisseur du ruban augmente avec la pression d'injection et diminue avec la vitesse du substrat. La largeur dépend du flux de liquide introduit, c'est-à-dire de la pression et les dimensions de la buse. L'inclinaison du jet sur la surface agit sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe.

III.3- Conditions de solidification rapide

L'effet des paramètres expérimentaux (distance buse-roue, vitesse de la roue, pression et nature de l'atmosphère ambiante) sur la morphologie et les propriétés des rubans ont été intensivement étudiés. D'une façon générale les rubans obtenus par trempe sur une seule roue présentent une forte dissymétrie de formes et de propriétés entre la face en contact avec la roue et la face externe (Fig. 30). La face interne est mate avec une rugosité due à la présence de bulles de gaz piégées à

l'interface avec le substrat et à la dégradation de la qualité de surface de la roue. La répartition des bulles dépend de la vitesse, de la nature du substrat et du gaz environnant.

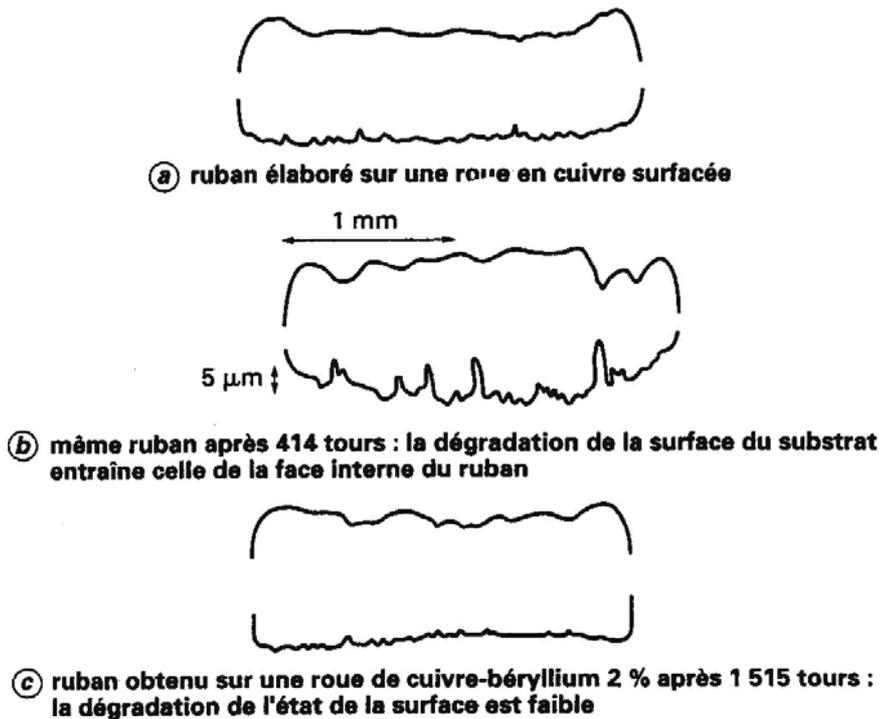


Fig. 30. Coupe transversale d'un ruban élaboré par melt-spinning.

III.3.1 Substrat

L'état de surface de la roue est un facteur important tant pour l'aspect du ruban que pour la qualité du transfert thermique entre le substrat et le ruban élaboré. Une roue parfaitement lisse conduit paradoxalement à un ruban médiocre, la face mate en contact de la roue est remplie de cupules longitudinales qui sont la trace des bulles de gaz emprisonnées au moment de la solidification.

Une roue à surface convenablement préparée (à rugosité moyenne) conduit à un ruban dont la face en contact avec la roue comporte des aspérités uniformément réparties et non profondes. Ce phénomène s'explique par la formation de bulles de gaz sur des sites situés sur les stries de rugosité du substrat. Les défauts créés par

les bulles de gaz emprisonnées sont d'autant plus importants que les sites de nucléation sont nombreux.

Au contraire, si la roue est parfaitement polie, les sites de nucléation sont moins nombreux mais les cupules sont alors plus grosses. Dans les cas extrêmes, quand le ruban est de faible épaisseur, les cupules peuvent déboucher sur la face atmosphère des rubans et on obtient un ruban poreux. L'emprisonnement des bulles de gaz entre la roue et le ruban limite le coefficient du transfert thermique.

III.3.2 Distance buse-roue

Lors de l'écoulement de l'alliage fondu sur le substrat, la distance buse-roue est à prendre en considération. Cependant, deux problèmes peuvent surgir :

- a) si on place la buse trop près de la roue, l'écoulement sera lent et le liquide risque d'être alors refroidi avant la trempe à cause de la formation d'une flaque. Pour limiter ce risque, on peut augmenter la pression du liquide fondu et la distance buse-roue,
- b) si on place la buse trop loin de la roue, on risque de refroidir l'alliage avant son contact avec la roue, ou au plus il aura le temps de cristalliser même partiellement. Pour y remédier, il faut élever la température au-dessus de T_f .

III.3.3 Longueur de contact

Lors de son contact avec la roue, l'alliage fondu se solidifie. Plus la longueur de contact est grande, plus le refroidissement du liquide est rapide. Cette longueur de contact est liée directement au diamètre de la roue : plus le diamètre de la roue est grand, plus la longueur de contact augmente. Si la longueur de contact est faible, on risque d'avoir une fragilisation du produit que l'on peut tester par pliage, car le ruban reste très chaud et peut en quittant la roue subir un refroidissement lent qui peut induire sa cristallisation. Un deuxième inconvénient peut surgir: le chauffage du substrat. Pour y remédier, nous pouvons prévoir un système de refroidissement à eau.

III.3.4 Pression du gaz inerte

Pour faire éjecter le liquide, une pression est souvent indispensable ; on choisit généralement un gaz inerte pour ne pas entraîner une éventuelle oxydation des métaux présents. La nature du gaz inerte est choisie en fonction de la

composition chimique de l'alliage et sa pression varie en général de 0,12 à 0,15 bar. Dans ces expériences on utilise généralement l'argon, mis dans une bouteille métallique et la pression est réglée à l'aide d'un manomètre de pression.

III.3.5 Vitesse de trempe

La vitesse de trempe est un paramètre très important dans cette technique, en général, elle est comprise entre 10^2 à 10^8 K/s.

III.3. 6 Epaisseur du ruban

L'épaisseur du ruban dépend directement de la vitesse de trempe et de la pression d'injection : plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur du ruban est faible, et plus la pression est grande, plus l'épaisseur est grande, et est en général de l'ordre de quelques dizaines de micromètre. La largeur du ruban est directement liée à celle de la largeur de la buse.

III.4- Influence de la vitesse de refroidissement

Les méthodes de trempe rapide citées précédemment ont fait l'objet de nombreuses études basées sur des optiques différentes.

Il en résulte que l'accroissement de la vitesse de refroidissement pendant la solidification (Fig. 31), comparativement à la métallurgie conventionnelle, a permis :

- ❖ d'augmenter la limite de solubilité de certains éléments à l'état solide [36],
- ❖ de multiplier considérablement le nombre de solutions solides métastables non observables dans les conditions ordinaires de refroidissement, chacune pouvant conduire après recuit à une succession d'étapes métastables,
- ❖ d'affiner la structure en réduisant la taille et l'espacement des bras secondaires des dendrites (Fig. 32).

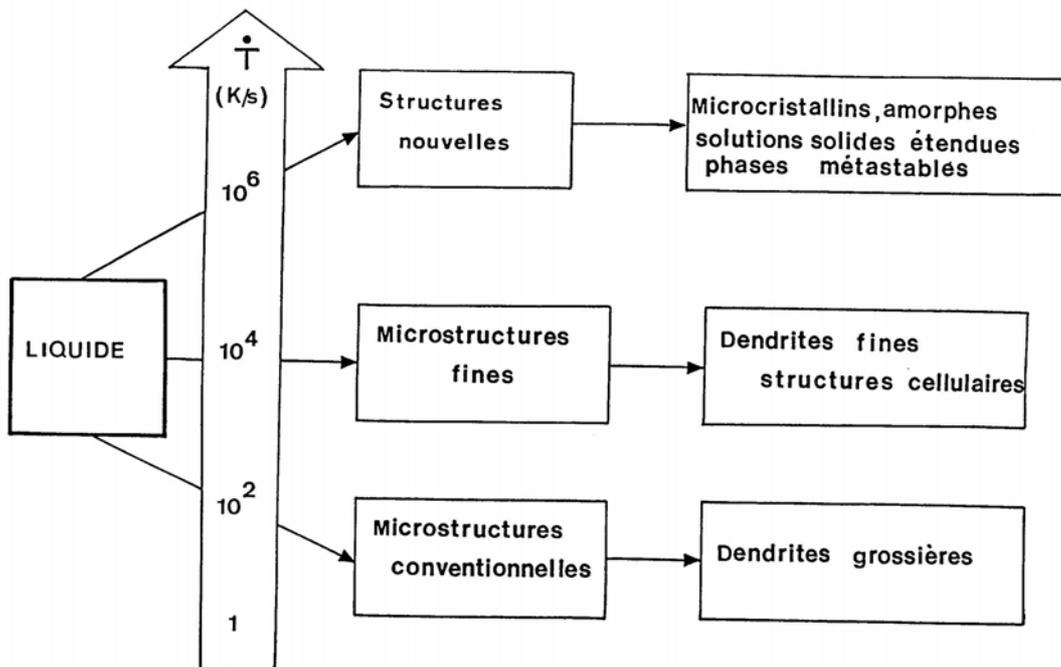


Fig. 31. Représentation schématique des différents types de structure en fonction de la vitesse de solidification.

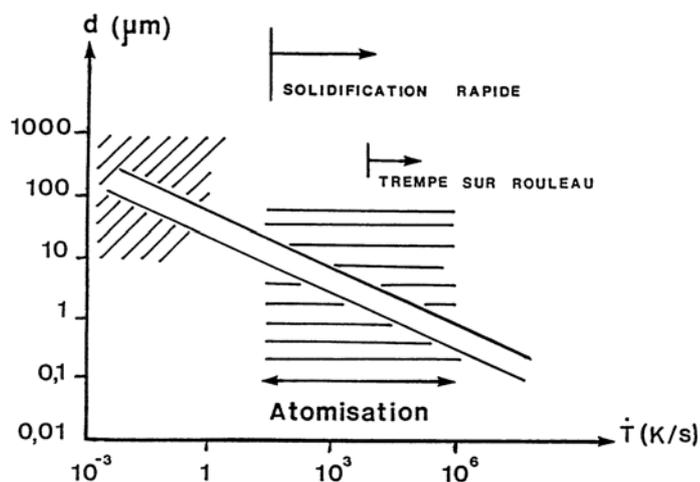


Fig. 32. Variation de l'espacement des bras secondaires des dendrites en fonction de la vitesse de refroidissement.

III.5- Cas des alliages Fe-Al

Les recherches sur les alliages à base de fer préparés par la méthode flot-planaire sous forme de rubans, sont consacrées à l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques (dureté, ductilité, résistance mécanique), de la résistance à la corrosion et de la résistance électrique [38]. Le changement des propriétés

mécanique, électrique et chimique est gouverné par le changement de la microstructure des alliages : en microstructure dendritique, cellulaire, lamellaire, sous forme d'une structure très fine et nanocristalline, et en phase intermétallique métastable.

Dans leur travail Vogt et al. [39] ont utilisé la méthode de flot planaire pour produire des lames métalliques. Les alliages sont fondus dans un creuset en quartz avec une fonte de l'orifice (0.8 mm x 12 mm) et une roue de 0.5 m de diamètre, qui n'est pas chauffé. Ils ont trouvé que pour une vitesse de la roue variant entre 6 et 40 m/s, l'épaisseur du ruban obtenu varie de 700 à 300 μm respectivement.

Suivant la théorie de la stabilité interfaciale, la solidification dendritique dans les rubans de Fe (20-47) % at. Al augmente avec la concentration en aluminium. La taille des grains et le diamètre des dendrites primaires ne montrent pas des variations prononcées avec la concentration en aluminium pour les épaisseurs de rubans $d > 60\text{-}70 \mu\text{m}$, mais les rubans minces des alliages avec une concentration élevée en aluminium présentent une grande taille de grains et de grands diamètres des dendrites primaires.

La taille réduite des grains des rubans de Fe-30 % at. Al est obtenue par trempe à partir d'un état de surfusion. Cet effet peut être corrélé à un refroidissement plus efficace dû à l'amélioration des conditions de trempe, entre autre, le contact entre le ruban et la surface de la roue.

Chapitre : 4

Alliages étudiés et méthodes expérimentales utilisées

IV.1- Alliages étudiés

Dans ce travail on a utilisé six alliages du système Fe-Al qui ont comme compositions : 9,8 ; 18,7 ; 21,5 ; 25 ; 31,5 et 30% at. Al. Les échantillons des cinq premiers alliages ont été découpés d'un lingot élaboré dans un four à induction sous vide du type « Balcers » à partir du fer raffiné et de l'aluminium pur (99,99%) à l'institut de métallurgie de MOSCOU. Les échantillons de l'alliage Fe- 30 % at. Al ont été élaborés en Allemagne par deux méthodes différentes qui sont :

- la fusion conventionnelle,
- l'hypertrempe (solidification rapide) : l'alliage utilisé est préparé par la méthode dite **flot planaire**.

Pour les essais dilatométriques les échantillons ont été préparés sous une forme parallélépipédique de 25 x 5 x 5 mm³ ou cylindrique (25 mm de longueur et 5 mm de diamètre) ; pour les essais de DSC sont de forme cylindrique (2 mm de hauteur et 5 mm de diamètre) et de masse ~150 mg (pour les échantillons massifs) et ~70 mg (pour les rubans).

IV.2- Traitements thermiques appliqués

Pour mettre en évidence les différentes transformations de phases qui se produisent lors du chauffage et du vieillissement de ces alliages à 300, 475 et 520 °C et l'effet de ces derniers sur le degré d'ordre de la phase DO₃, on doit passer par les étapes suivantes :

- un recuit à une température d'homogénéisation de l'ordre de 900-1100°C à laquelle tous les alliages sont monophasés (solution solide α ou phase B2), suivi immédiatement par une trempe rapide dans l'eau froide,
- un vieillissement pendant différents temps (1, 2, 20, 30, 80, 100, 122 et 200 h) à 300°C, (1h et 7 jours) à 475 et 520°C pour former la phase ordonnée DO₃.

Tous les traitements thermiques sont effectués sous vide pour éviter l'oxydation des échantillons.

IV.3- Techniques expérimentales utilisées

IV.3.1-La microscopie optique

Elle sert pour l'observation et la détermination de la microstructure

IV.3.1.1-Description

Le microscope optique utilisé est un microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type BX51. Un appareil optique muni de lentilles qui permettent le grossissement de l'image et donc de voir de petits détails ; il est utilisé pour déterminer la microstructure d'un métal ou d'un alliage.



Fig. 33 : Le microscope optique
de type OLYMPUS
BX51M

IV.3.1.2-Principe de la méthode :

Le microscope optique est basé sur l'augmentation du pouvoir séparateur de l'œil. On démontre en optique que le pouvoir séparateur d'un microscope est la distance minimum de deux points qui peuvent être vus séparément. Ce pouvoir séparateur est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde vraie $\frac{\lambda}{n}$.

Les microscopes optiques métallographiques permettent l'observation par réflexion d'une surface métallique parfaitement plane, obtenue par polissage mécanique et ayant subi des traitements thermiques voulus. On colore différemment les phases composant les alliages étudiés par un réactif dont la composition est la suivante:

- | | |
|--------------------------|-------------------------|
| - 80% eau distillée | -6% acide nitrique |
| -12% acide chlorhydrique | -2% acide fluorhydrique |

IV.3.2-La dilatométrie

Elle sert pour la détermination des points et des températures de transformations avec le changement de volume du matériau lors des chauffages et des refroidissements.

IV.3.2.1-Description

Un dilatomètre ADAMEL LHOMARGY du type DI24 qui peut suivre les transformations de phases par mesure des variations volumiques qui sont donc des variations dimensionnelles relatives $\frac{\Delta L}{L_0}$ en fonction de la température.

Les analyses peuvent être faites soit sous vide, soit sous atmosphère contrôlée avec des températures allant de 25 à $T_{\max \text{ de DI24}} = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

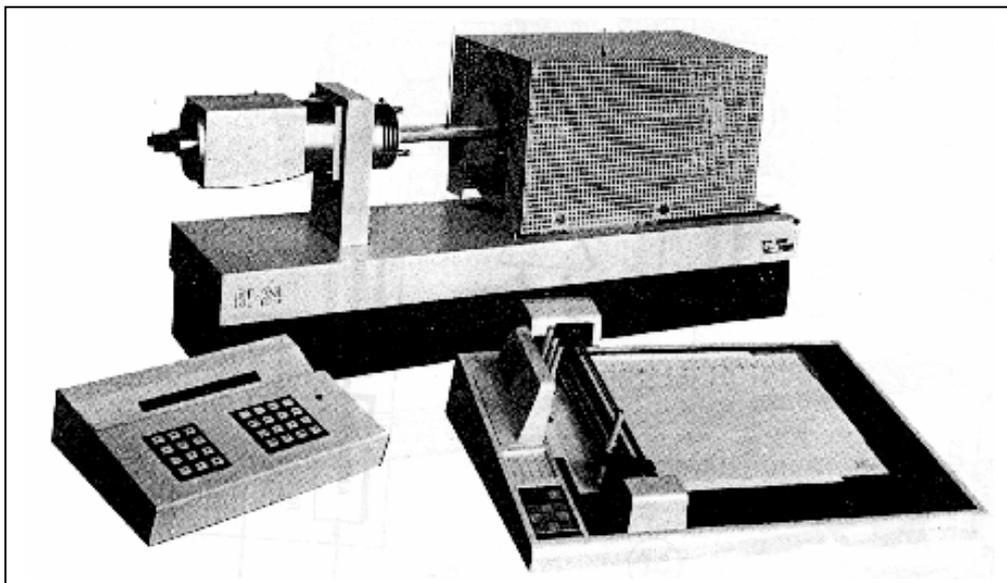


Fig. 34 : Le dilatomètre utilisé : ADAMEL LHOMARGY du type DI24

IV.3.2.2-Principe de la méthode

Le dilatomètre nous donne les caractéristiques des changements de phase qui surviennent au cours d'un cycle thermique des alliages à base de fer comprenant un chauffage de la température ambiante à 1100 °C, un maintien de 5 min à cette dernière température suivi par un refroidissement jusqu'à la température ambiante en utilisant une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5°C/min ; les essais dilatométriques ont été réalisés sous vide.

Le pilotage du dilatomètre est assuré automatiquement par un système informatique.

L'exploitation des courbes dilatométriques enregistrées se fait à l'aide d'un logiciel particulier (LOGIDIL) qui permet le traitement des courbes de dilatation en fonction du temps ou de la température pour chaque segment du cycle thermique imposé, avec la courbe dérivée correspondante.

IV.3.3-Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Elle sert aussi à la détermination des points de transformations.

IV.3.3.1-Description

-Un analyseur SETARAM DSC 131 équipé d'un processeur, d'une cellule de mesure et d'un traceur pour la détermination des températures de transformation de phases, de la température ambiante à 700 °C, ainsi que la détermination du caractère exothermique ou endothermique de ces transformations, au cours du chauffage comme au refroidissement.

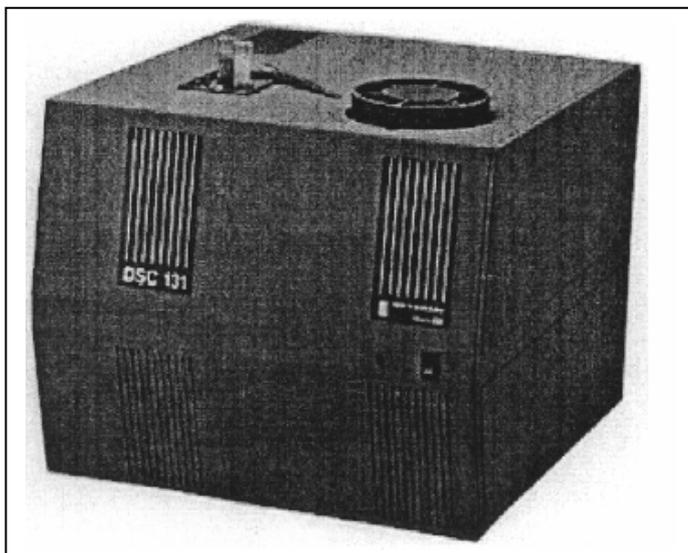


Fig. 35 : L'analyseur calorimétrique différentiel utilisé (DSC).

IV.3.3.2- Principe de la méthode

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet de suivre les évolutions des matériaux dans le temps dans des conditions thermiques prédéfinies et sous atmosphère contrôlée.

Le cycle thermique appliqué pour les alliages à base de fer consiste en un chauffage de 20 à 550 °C avec une vitesse de 10 °C/min suivi d'un maintien de 10 min et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec la même vitesse.

Lors d'une réaction exothermique (formation d'une phase), on enregistre un pic au-dessus de la ligne de base et pour une réaction endothermique (dissolution d'une phase), on enregistre un pic au-dessous de la ligne de base ; le logiciel associé à l'appareillage nous fournit la température de chaque pic et le résultat du calcul de l'aire formée par le pic avec la ligne de base du thermogramme.

IV.3.4-Diffractomètre

Il permet d'avoir des informations relatives à la structure d'une substance cristalline et d'étudier les solutions solides ordonnées à cause de l'apparition des lignes de surstructure.

IV.3.4.1-Description

Il s'agit d'un diffractomètre à poudre automatisé : Siemens D8 Avance. Ce diffractomètre utilise les rayons X pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffractions enregistrés avec une anticathode de cuivre (I = 30 mA et V = 40 KV). Le balayage a été fait pas par pas, entre 10° et 120°.

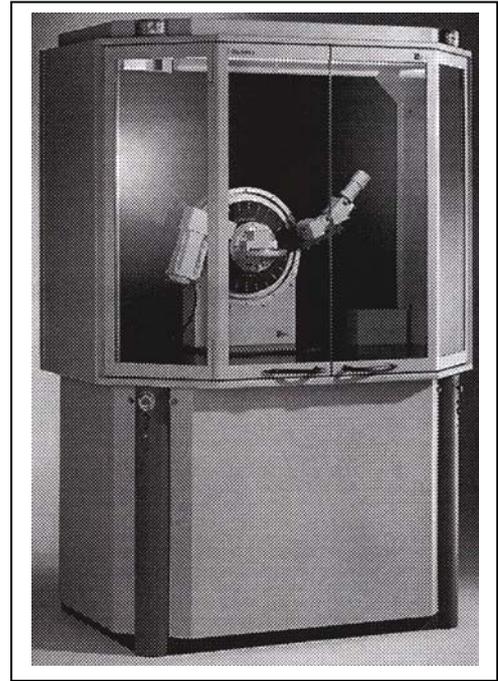
IV.3.4.2-Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires identifiés par les indices de Miller (hkl) ; ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou la loi de Bragg est satisfaite :

$$2 d \sin (\theta) = n\lambda$$

Fig. 36 : Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Avance.



Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marches des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier.

IV.3.5-Microduromètre

Il permet la mesure de la microdureté des matériaux sans les endommager.

IV.3.5.1-Description

C'est un microduromètre semi-automatique du type ZWICK à pénétration Vickers avec une charge de mesure de 0,1 Kg (pour les échantillons massif) et 0,055 Kg (pour les rubans), lié à un micro-ordinateur qui permet la mesure automatique de microdureté grâce à un logiciel approprié.

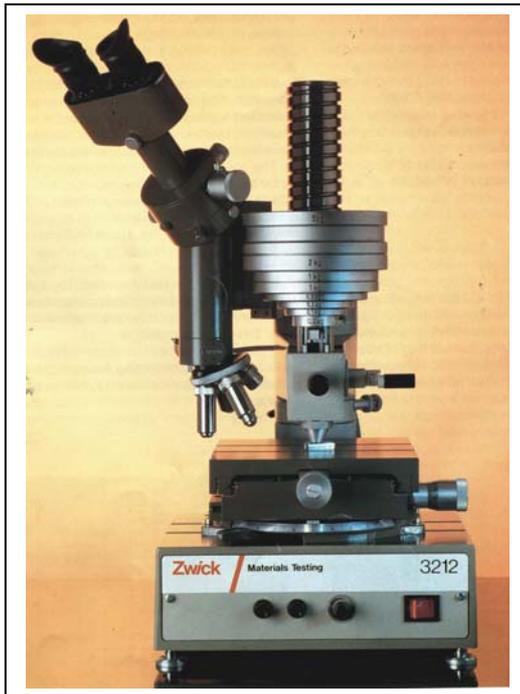


Fig. 37 : Le microduromètre utilisé de Type ZWICK

IV.3.5.2-Principe de la méthode

Il consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps (t) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dur appelé pénétrateur ; ce dernier a une forme pyramidale à base carrée. La dureté Vickers (Vicker Hardness) est alors définie par le rapport : $H_v = \frac{m}{S}$

avec m : la charge appliquée (en Kg) par le pénétrateur

S : la surface latérale (en mm²) de l'empreinte pyramidale définie par

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{\sin \frac{136^\circ}{2}} \text{ et donc; } H_v = 1.8544 \cdot \frac{m}{d^2}$$

Il suffit de mesurer la longueur de la diagonale de la base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté Vickers ; on tire donc les valeurs de la dureté à partir de deux longueurs d₁ et d₂ des deux diagonales et on fait la moyenne. Après avoir répété ce calcul pour dix empreintes, on prend la valeur moyenne de ces dix mesures, laquelle sera prise comme la valeur de H_v pour le matériau (ou l'état) étudié.

Les essais que nous avons réalisés avec une charge très faible (m=0,1Kg) sont appelés essais de microdureté. L'empreinte de quelques dizaines de micromètres

obtenue est mesurée à l'aide d'un microscope dont est équipé le microduromètre. Cet appareil permet éventuellement une étude très localisée de la surface.

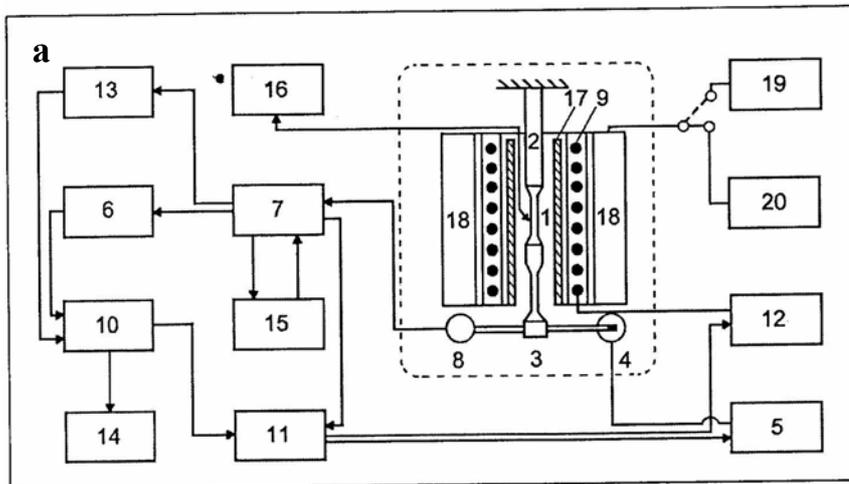
IV.3. 6. Frottement intérieur

L'étude des propriétés de relaxation par flexion s'est faite dans un ensemble sous vide (appelé relaxateur sous vide et indiqué par des pointillés sur la figure 38a, entièrement monté et perfectionné au laboratoire à l'institut de métallurgie de MOSCOU) dans le domaine de fréquence 46-52 Hz, avec une amplitude relative γ , de $3 \cdot 10^{-5}$, sur la surface des éprouvettes cylindriques (l'échantillon) dont le diamètre de la partie utile est de 2,0 à 2,5 mm et la longueur de 24 à 27 mm (Fig. 38b).

La partie électronique de l'appareillage expérimental est construite autour d'un processeur, en utilisant le principe du discriminateur d'amplitude. Pour mesurer le frottement intérieur (F.I.), la valeur du décrément logarithmique des oscillations amorties est utilisé:

$$\delta = (1/n) \cdot \ln(\gamma/\gamma^*)$$

où n est le nombre d'oscillations durant le temps de décroissance de γ dans l'intervalle $\gamma - \gamma^*$ (le rapport γ/γ^* étant égal à $\approx 0,5$). La vitesse de chauffage est égale à $0,08^\circ\text{C}/\text{sec}$.



1. Echantillon
2. Tige mobile.
3. Levier en titane.
4. Capteur d'excitation.
5. Générateur de son.
6. Compteur.
7. Discriminateur d'amplitude.
8. Capteur d'enregistrement.
9. Four.
10. Transcripteur de temps.
11. Clé électronique.
12. Bloc d'alimentation.
13. Chronomètre.
14. Enregistreur.
15. Dispositif de commutation.
16. Microvoltmètre.
17. Pièce en cuivre.
18. Solénoïde.
19. Source de courant alternatif.
20. Source de courant continu.

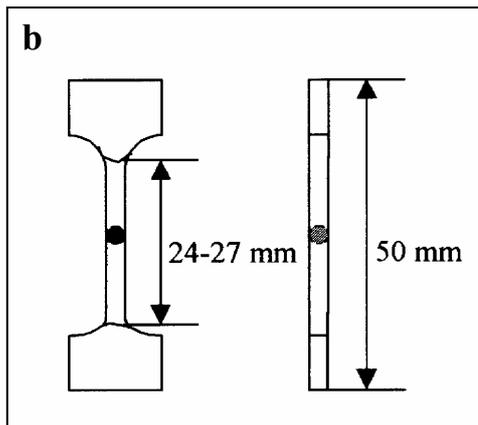


Fig. 38. Schéma de montage réalisé pour la mesure du frottement intérieur (a) et schéma de l'éprouvette (l'échantillon) (b).

Chapitre 5

Résultats expérimentaux et interprétations

A- Etude de l'effet du vieillissement sur les structures ordonnées

V.1 Etude métallographique

L'examen métallographique à l'aide d'un microscope optique (avec des grossissements pouvant atteindre 1000) n'a pas révélé de différence dans l'évolution de la microstructure avec le temps de vieillissement à 300 °C dans tous les alliages étudiés.

Il est bien sûr difficile d'affirmer quoi que ce soit sur la transformation ordre – désordre car cela nécessite l'utilisation d'un microscope électronique à transmission à haute résolution (MET HR).

Les microstructures des alliages Fe-9,8 % at. Al, Fe-18,7 % at. Al, Fe-21,5 % at. Al, Fe-25 % at. Al et Fe-31,5 % at. Al sont présentées dans les figures 39 et 40.

Après 1 h de vieillissement à 300°C l'alliage Fe-31,5 % at. Al (Fig. 40c) présente une microstructure identique à celle de l'alliage trempé, ce qui est attendu car les changements qui se produisent après ces vieillissements sont au niveau des domaines d'antiphase qui sont de l'ordre du nanomètre et qu'on ne peut mettre en évidence que par MET HR.

Fig. 39. Microstructures des échantillons Fe-9,8 % at. Al, Fe- 18,7 % at. Al et Fe-21,5 % at. Al homogénéisés et trempés (a-c)

Fig. 40. Microstructures des échantillons Fe-25 % at. Al, Fe- 31,5 % at. Al homogénéisés, trempés (a, b) et Fe-31,5 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 300 °C.

V.2 Résultats de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un des moyens les plus puissants utilisés pour mettre en évidence la formation des structures ordonnées dans les solutions solides.

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons Fe-21,5 % at. Al homogénéisés et trempés, homogénéisés, trempés et vieillis pendant 2 min à 300°C sont présentés dans la figure 41. Ces spectres montrent que ces alliages homogénéisés et trempés conservent l'état désordonné mais un recuit, même de très court temps mène à la formation de la phase ordonnée.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe-18,7 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 2min à 300°C (Fig. 42a) montre que cet alliage est biphasé ($\alpha + DO_3$), ce qui veut dire que l'ordre apparaît rapidement.

La présence des raies (200) et (220) dans le spectre de diffraction des rayons x après un vieillissement de 1 h à 300°C de l'échantillon Fe-25 % at. Al (Fig. 42b) montre qu'il est dans un état ordonné.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe-31,5 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli pendant 10 h à 300°C (Fig. 43) montre un état monophasé ordonné constitué de la phase DO_3 .

V.3 Résultats des essais dilatométriques

Il faut rappeler que l'apparition du phénomène d'ordre (présence des phases ordonnées DO_3 et B2) s'accompagne par une diminution remarquable des valeurs du paramètre du réseau ; par conséquent, les réactions de la mise en ordre ou de désordre se manifestent sur les courbes dilatométriques par l'apparition d'une contraction ou d'une expansion respectivement.

V.3.1 Etude de l'alliage Fe-9,8% at. Al

□ Etat de trempe

L'étude de l'état de trempe servira de référence à nos études ultérieures. La courbe dilatométrique du cycle thermique complet, permet d'avoir une idée générale sur le comportement du matériau durant ce cycle, et la courbe dérivée du segment de

chauffage permet de bien mettre en évidence toute anomalie apparaissant lors du chauffage du matériau.

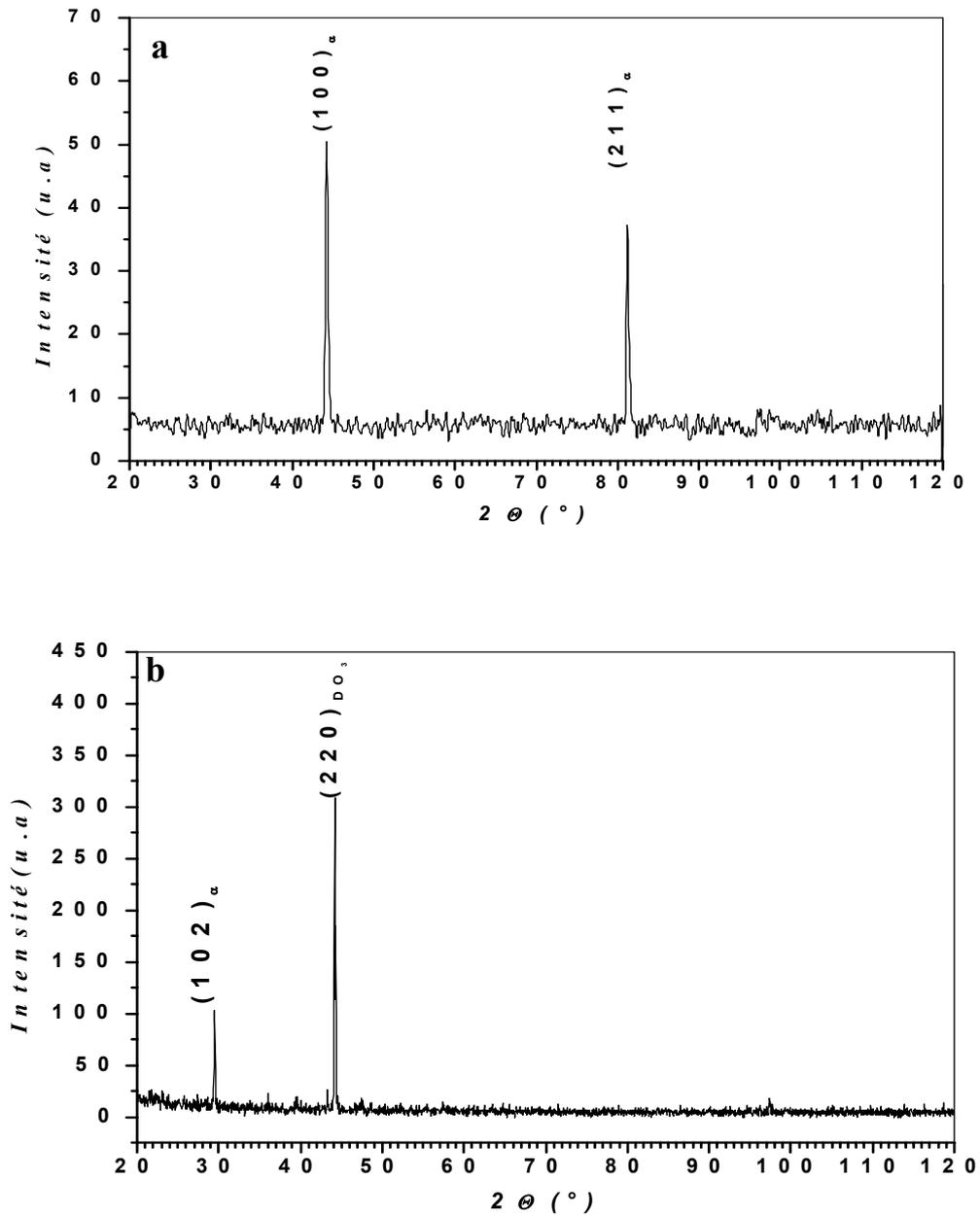


Fig. 41. Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe-21,5 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 2 min à 300°C (b).

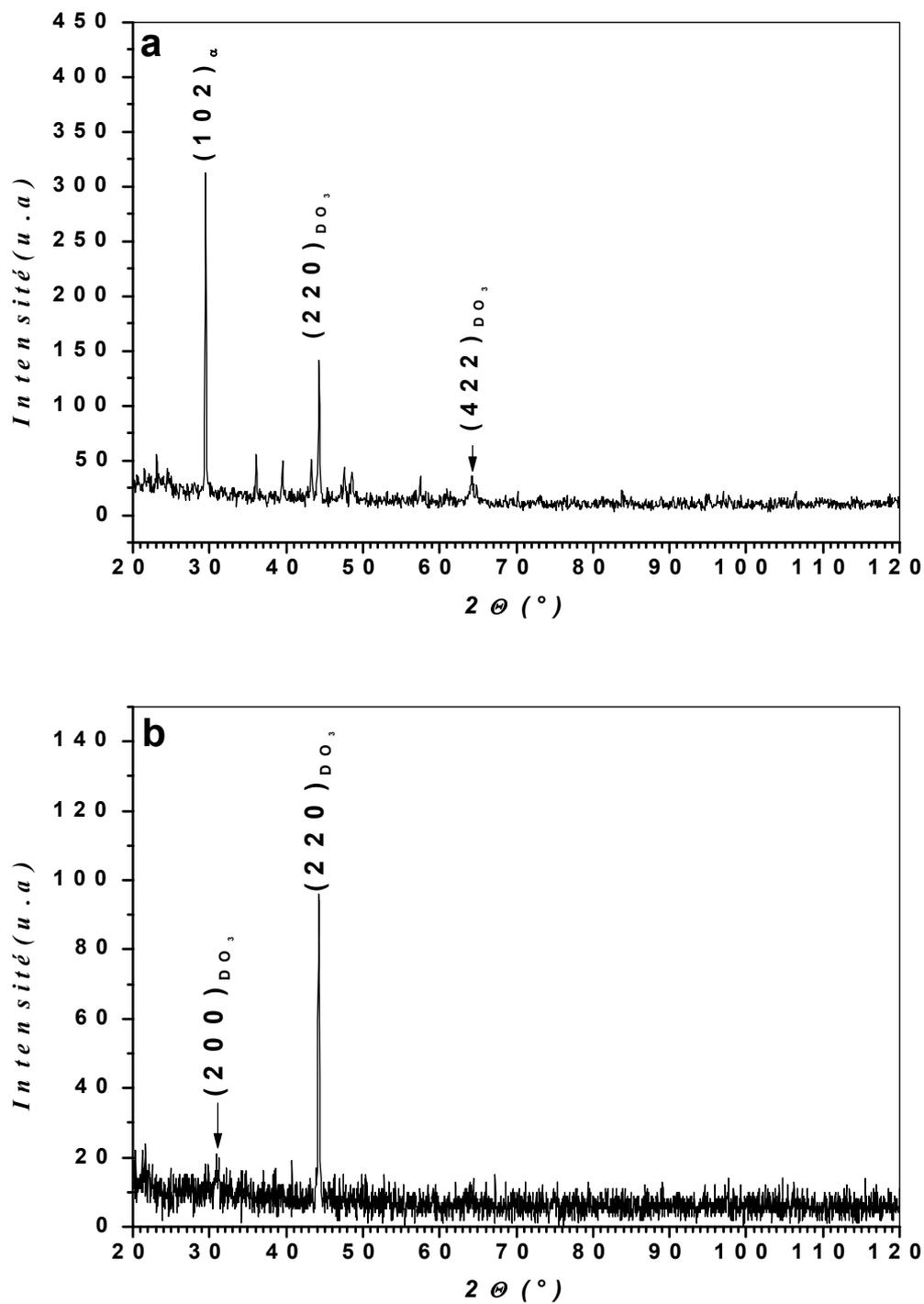


Fig. 42. Spectres de diffraction des rayons X des échantillon Fe-18,7 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 2 min à 300°C (a) et Fe-25 % at. Al trempé et vieilli 1 h à 300°C (b).

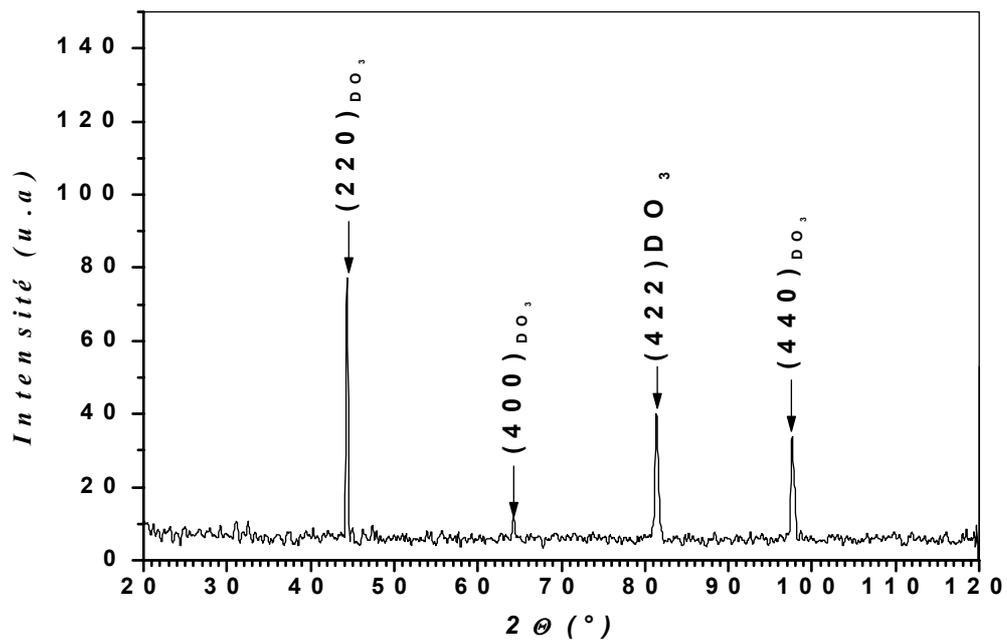


Fig. 43. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe-31,5 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 10 h à 300°C.

La courbe dilatométrique de l'échantillon Fe-9,8 % at. Al préalablement chauffé à 1100°C pendant 2h et trempé à l'eau froide (Fig. 44a) ne présente aucune anomalie.

□ **Etat de vieillissement à 300°C**

Sachant que l'ordre de type DO_3 s'établit dans tous nos alliages (Fe-18,7%, 21,5%, 25% et 31,5 % at. Al) pour toutes les températures inférieures à 475°C, on a limité notre étude à une température intermédiaire de 300°C pour suivre l'effet du chauffage sur l'état ordonné à travers les courbes dilatométriques.

La courbe dérivée du segment de chauffage de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 1 h (Fig. 44b) présente la même allure que celle de l'état de trempe.

L'absence de toute anomalie sur toutes les courbes dilatométriques enregistrées pour les échantillons homogénéisés et trempés et homogénéisés, trempés et vieillis à 300°C, veut dire que l'alliage n'a subi aucune transformation de phase, ce qui est en bon accord avec le diagramme d'équilibre.

V.3.2 Etude de l'alliage Fe-18,7 % at. Al

□ **Etat de trempe**

La courbe dérivée du segment de chauffage de la courbe dilatométrique de l'échantillon homogénéisé et trempé à l'eau froide (Fig. 45a) présente une importante anomalie étalée sur l'intervalle de température [200-502°C] et composée successivement de :

- une importante contraction dans l'intervalle de température [200-300°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 260°C, liée à la formation de la phase DO_3 et l'amélioration de son degré d'ordre à partir d'un état initial complètement désordonné après trempe [40-43],
- une importante expansion entre 300°C et 502°C avec un maximum de la courbe dérivée situé à 335°C, qui doit être liée en premier lieu à la diminution du degré d'ordre des particules DO_3 puis à leur dissolution [40-43].

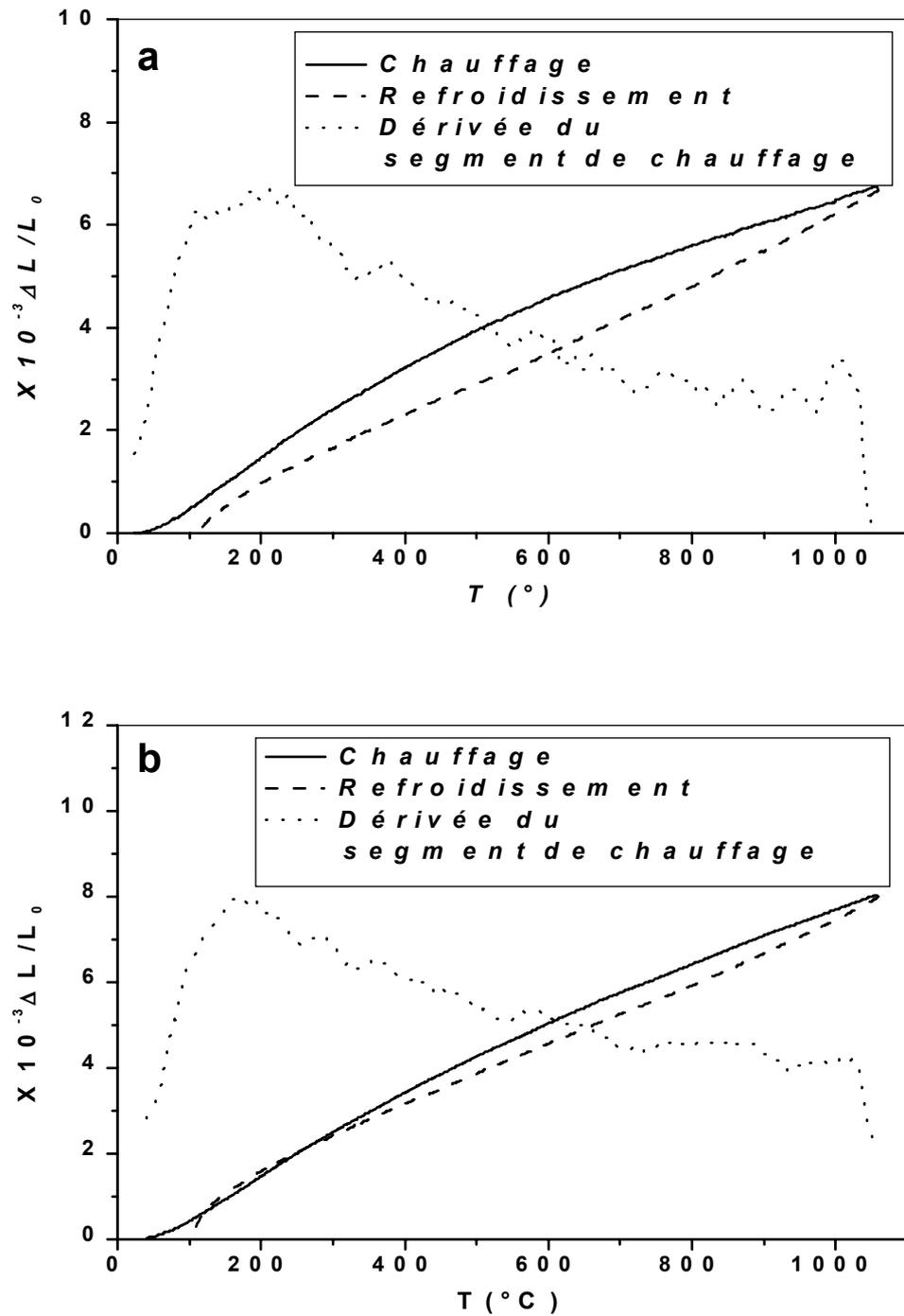


Fig. 44. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-9,8 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 1 h à 300°C (b).

□ **Etat de vieillissement à 300°C**

Les courbes dilatométriques des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 300°C, présentent en général des effets presque similaires à ceux des échantillons trempés.

En effet après le vieillissement de 10 h, la courbe dérivée du segment de chauffage (Fig. 45b) présente une anomalie presque identique à celle de l'état de trempe. Elle est composée de :

- une contraction limitée dans le domaine de températures [184-290°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 270 °C,
- une expansion située entre 290 °C et 400 °C avec un maximum de la courbe dérivée situé à 337 °C.

Cependant, l'amplitude de la contraction est devenue moins importante après 10 h de vieillissement ; ceci est sûrement lié à l'augmentation du degré d'ordre après ce vieillissement qui mène à un état biphasé constitué de particules DO₃ noyées dans la matrice désordonnée α (ségrégation des atomes Fe aux parois d'antiphases et augmentation du degré d'ordre [24]).

Après 20 h de vieillissement à 300°C la dérivée du segment de chauffage présente une anomalie presque identique à celle de l'état précédent (Fig. 46a). Cependant l'amplitude de la contraction est moins importante. Cette diminution doit être liée à l'amélioration du paramètre d'ordre des particules DO₃.

Si le vieillissement à 300°C est prolongé jusqu'à 100 h (Fig. 46b) on observe une diminution plus importante dans l'amplitude de la contraction, ce qui est toujours lié au degré d'ordre (plus élevé) atteint après ce vieillissement.

La courbe enregistrée après 200 h de vieillissement (Fig. 47) montre que la contraction est devenue presque négligeable, cependant l'expansion est toujours observée. Cet effet est lié au degré d'ordre des particules DO₃ presque parfait atteint après ce long vieillissement.

V.3.3 Etude de l'alliage Fe-21,5 % at. Al

□ **Etat de trempe**

La courbe dérivée du segment de chauffage enregistrée à partir d'un échantillon préalablement chauffé 2 h à 1100°C et trempé à l'eau froide (Fig. 48a) présente une

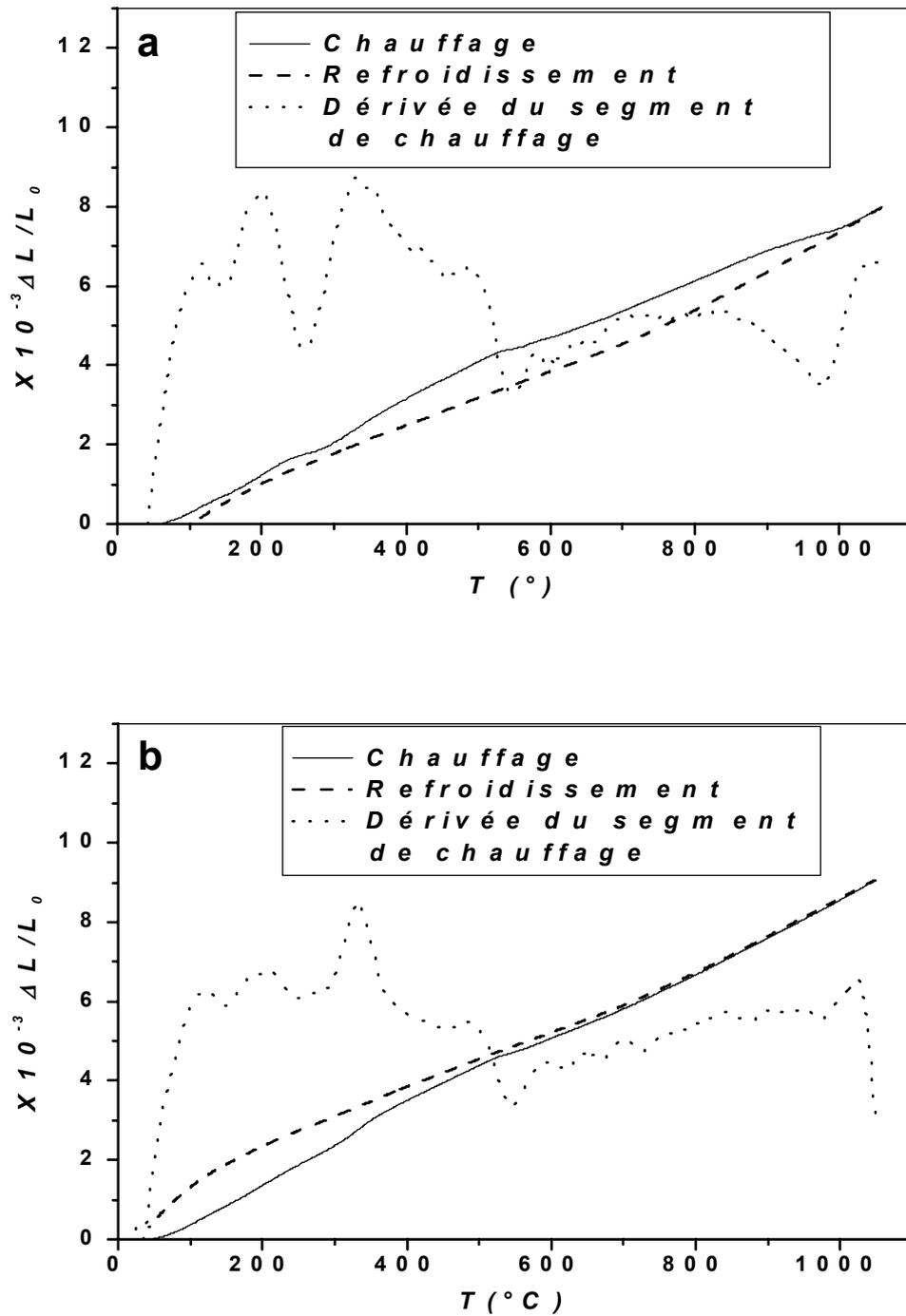


Fig. 45. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-18,7 % at. Al homogénéisé et trempé (a) et vieilli 10 h à 300°C (b).

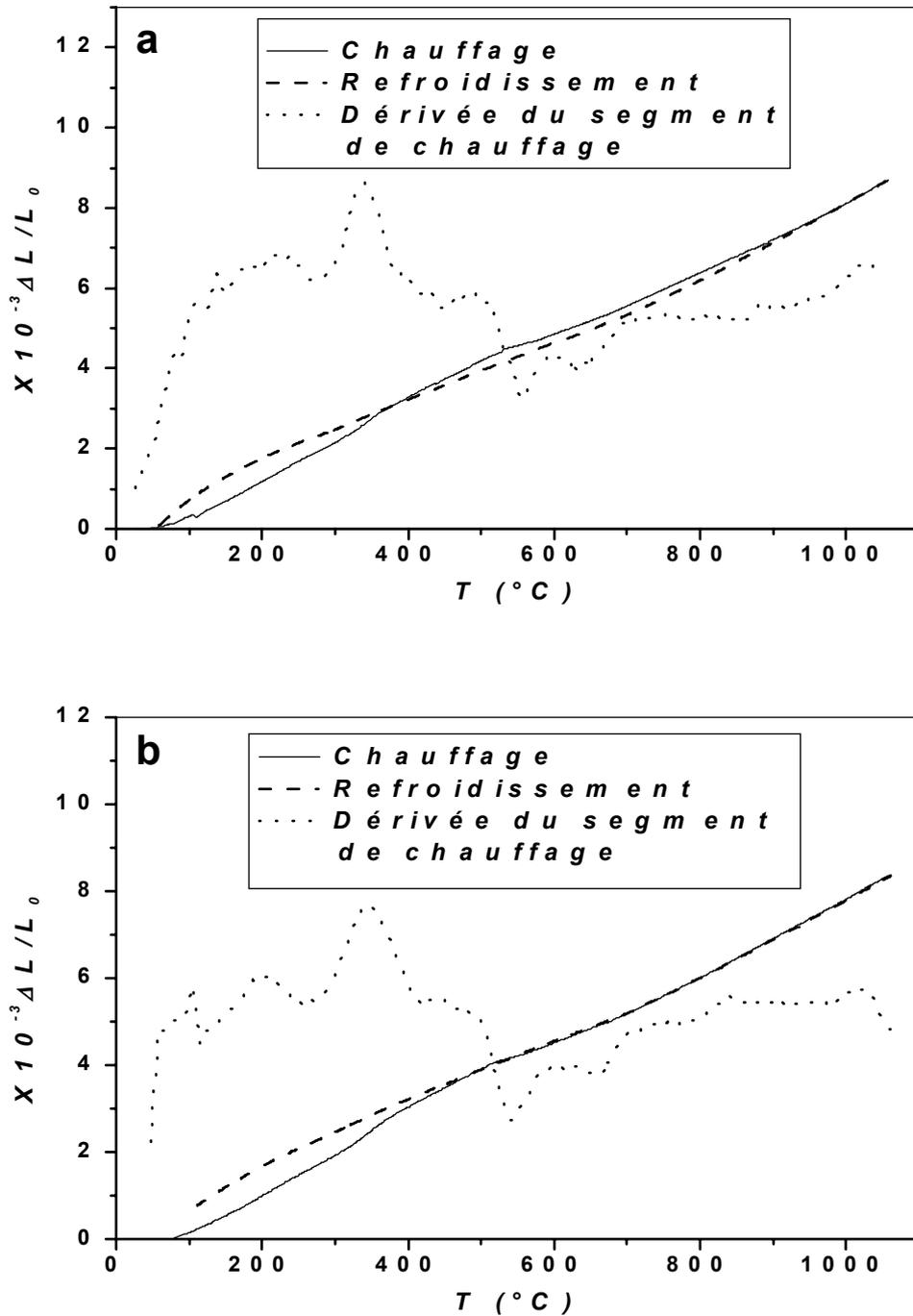


Fig. 46. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-18,7 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli pendant 20 h à 300°C (a) et 100 h à 300°C (b).

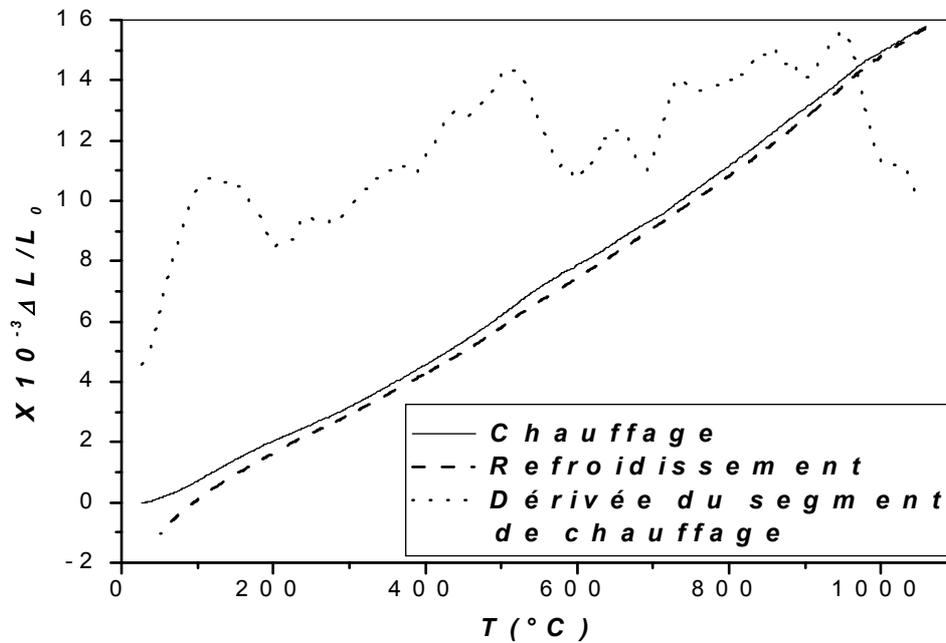


Fig. 47. Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-18,7 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 200 h à 300°C.

importante anomalie étalée sur l'intervalle de température [236-500°C] et constituée respectivement de:

- une importante contraction entre 236 et 340°C avec un pic situé vers 240°C liée à la formation des particules ordonnées DO_3 et à l'augmentation du degré d'ordre à partir d'un état complètement désordonné [40-45],

- une importante expansion étalée sur l'intervalle de température [340-500°C] avec un pic à 440°C, liée à la diminution du paramètre d'ordre des particules DO_3 puis à leur dissolution dans la matrice désordonnée [40-45] en s'approchant de la ligne de transformation $\alpha + DO_3 \longrightarrow \alpha$.

□ **Etat de vieillissement à 300°C**

Les courbes dilatométriques des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 300°C présentent des effets presque identiques à ceux des échantillons trempés.

La courbe dérivée du segment de chauffage de l'échantillon vieilli pendant 10 h (Fig. 48b) a une allure similaire à celle de l'état de trempe : on observe une importante contraction entre 250°C et 320°C avec un maximum situé à 268°C ; cependant, elle est moins importante par rapport à l'état de trempe. Cette contraction est suivie immédiatement d'une importante expansion dans l'intervalle de température [320-520°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 423°C.

La diminution notée dans l'amplitude de la contraction par rapport à l'état de trempe est toujours liée à l'amélioration du degré d'ordre des particules DO_3 durant le vieillissement de 10 h.

Après 20 h de vieillissement, la courbe dérivée du segment de chauffage (Fig. 49a) présente une allure presque similaire à celle de l'échantillon vieilli 10h. On note une diminution dans l'amplitude de contraction liée à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO_3 .

L'augmentation du temps de vieillissement à 100 h (Fig. 49b) mène à une diminution considérable dans l'amplitude de la contraction, ce qui est toujours lié à l'augmentation du degré d'ordre des particules DO_3 [24].

La courbe dilatométrique de l'échantillon vieilli pendant 200 h (Fig. 50) présente cette fois ci une anomalie un peu différente par rapport aux états précédents : seule une expansion apparaît dans l'intervalle de température [327-500°C] avec un maximum de

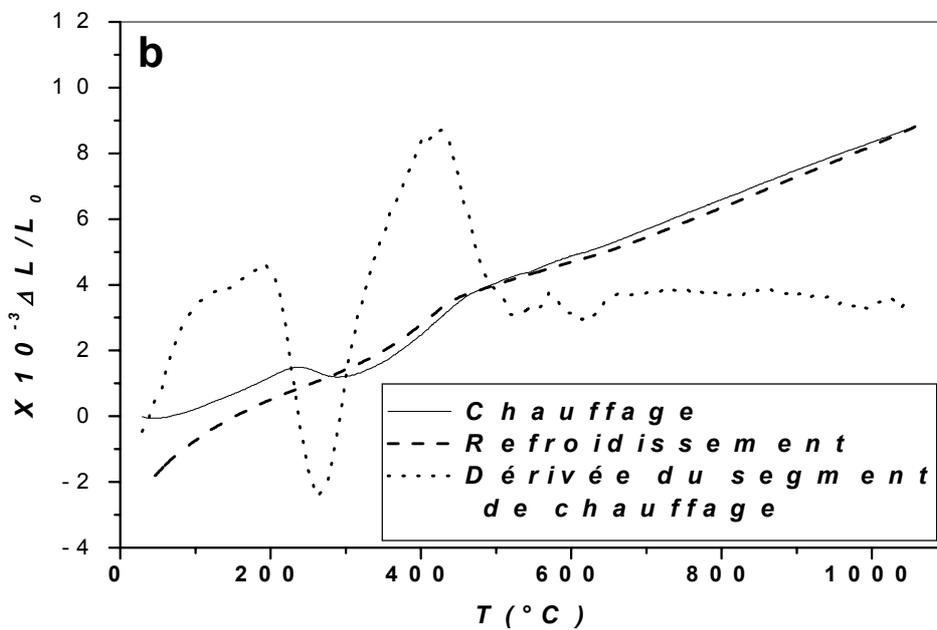
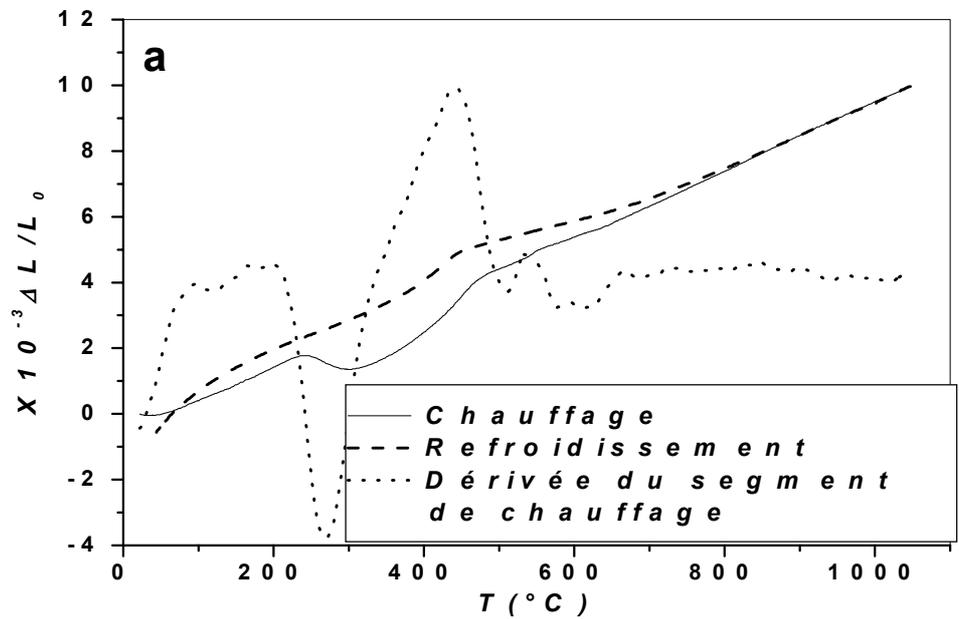


Fig. 48. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-21,5 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 10 h à 300°C (b).

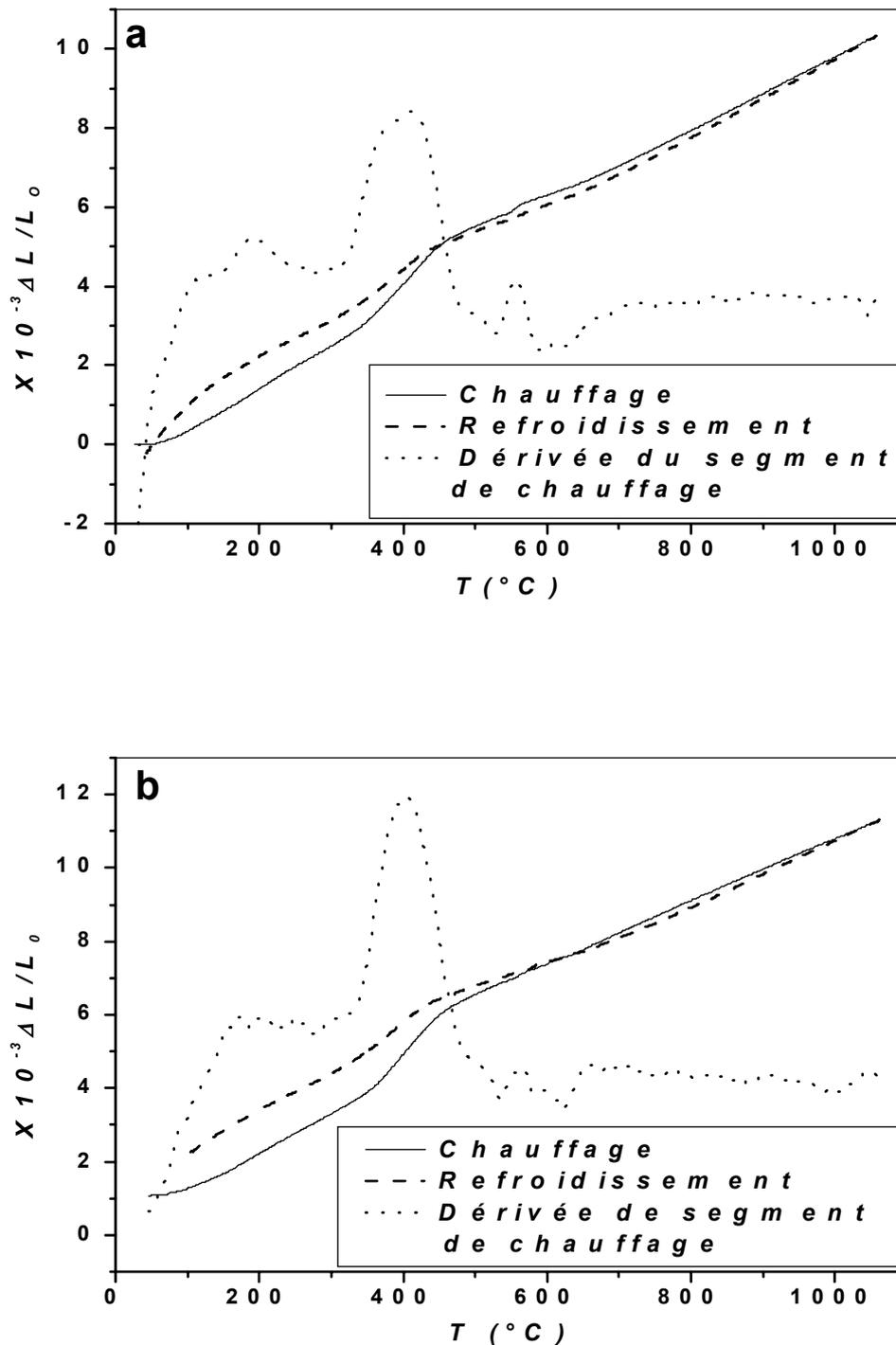


Fig. 49. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-21,5 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli pendant 20 h à 300°C (a) et 100 h (b).

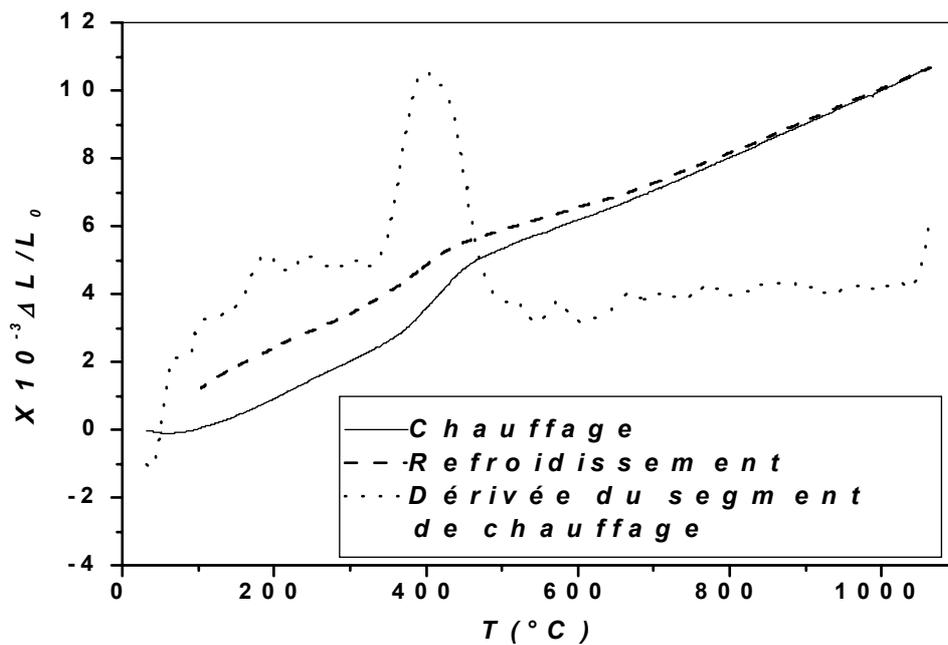


Fig. 50. Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-21,5 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 200 h à 300°C.

la courbe dérivée situé vers 400 °C, liée à la diminution du degré d'ordre des particules DO₃ puis à leur dissolution dans la phase désordonnée ; la disparition de la contraction est liée à l'état d'ordre parfait des particules DO₃ atteint après ce long vieillissement. Il faut noter que les courbes dilatométriques enregistrées à partir des échantillons préalablement homogénéisés et trempés et homogénéisés, trempés et vieillis pour différents temps à 300°C, des deux alliages Fe-18,7 % at. Al et Fe-21,5 % at. Al présentent pratiquement les mêmes effets ; ceci est très attendu du fait que les deux alliages appartiennent au même domaine (α + DO₃). On observe aussi la diminution progressive de l'amplitude de la contraction avec le temps de vieillissement. Cette relation est bien comprise du fait que la réaction de mise en ordre peut se résumer comme suit : premièrement il se produit la conversion de tout le matériau désordonné en phase DO₃, qui est un processus très rapide se produisant en moins d'une minute [40] car il nécessite la diffusion à courte distance uniquement, ensuite avec l'augmentation du temps de vieillissement les régions ordonnées DO₃ se séparent en plusieurs particules par ségrégation des atomes Fe aux parois d'antiphase en formant la phase désordonnée α et augmentant, par conséquent, le degré d'ordre de ces particules ; ce processus nécessite la diffusion à grande distance des atomes à travers les parois d'antiphases [24].

V.3.4 Etude de l'alliage Fe-25 % at. Al

□ Etat de trempe

Sur la courbe dilatométrique de l'échantillon Fe-25 % at. Al homogénéisé trempé (Fig. 51a) on observe lors du chauffage, une importante anomalie entre 190°C et 800°C totalement différente de celles des échantillons précédents, composée respectivement de :

- une importante contraction dans l'intervalle de température [190-325°C] avec un pic de la courbe dérivée situé à 245°C, attribué à la formation de la phase ordonnée DO₃ à partir d'un état complètement désordonné ; il est probable que les germes critiques de la transformation sont ceux de la phase B2 car la transformation $\alpha \longrightarrow$ B2 est difficile à éviter lors d'une trempe rapide. La phase B2 se manifeste sous forme de points dispersés dans la matrice désordonnée car dans les matériaux de structure CC les lacunes sont fortement liées à l'interface entre les phases ordonnée et désordonnée de

manière à ce que ces points croissent par migration des lacunes jusqu'à un point où ils deviennent instables, ils subiront alors la transformation $B2 \longrightarrow DO_3$ et globalement la transformation se fait selon la séquence : $\alpha \longrightarrow B2 \longrightarrow DO_3$ [24],

- une importante expansion entre 438°C et 562°C avec un pic situé à 520°C, liée à la diminution du degré d'ordre de la phase DO_3 ensuite à la formation des domaines B2,

- une deuxième contraction dans l'intervalle de température [562-632°C] avec un pic situé à 578°C, liée à l'augmentation du degré d'ordre de la phase B2 [41-45].

-une deuxième expansion située dans l'intervalle de température [632-800°C], liée à la transformation $B2 \longrightarrow \alpha$ [41-45].

□ **Etat de vieillissement à 300°C**

La dérivée de la courbe dilatométrique de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 20 h (Fig. 51b) a pratiquement la même allure que celle de l'échantillon trempé ; en effet, elle présente une importante anomalie dans l'intervalle de température [200 - 800°C], composée d'une contraction entre 200°C et 460°C, liée à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO_3 formée durant le vieillissement [41-45]. Cette contraction est suivie d'une importante expansion étalée sur l'intervalle de température [460-550°C] avec un pic bien prononcé à 530°C, attribuée aux processus de désordre de la phase DO_3 et de la formation de la phase B2 [41-45]. Elle est suivie immédiatement par une seconde contraction assez importante située dans l'intervalle de température [550-620°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 600°C, liée à l'augmentation du degré d'ordre de la phase B2 [41-43]. Cette seconde contraction est suivie d'une deuxième expansion située entre 620°C et 800°C attribuée au processus de désordre de la phase B2 et de la formation de la phase désordonnée.

Après 100 h de vieillissement la dérivée du segment de chauffage (Fig. 52a) garde presque la même allure que celle de l'échantillon vieilli 20 h ; cependant on note une diminution remarquable dans l'amplitude de la première contraction due à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO_3 [24].

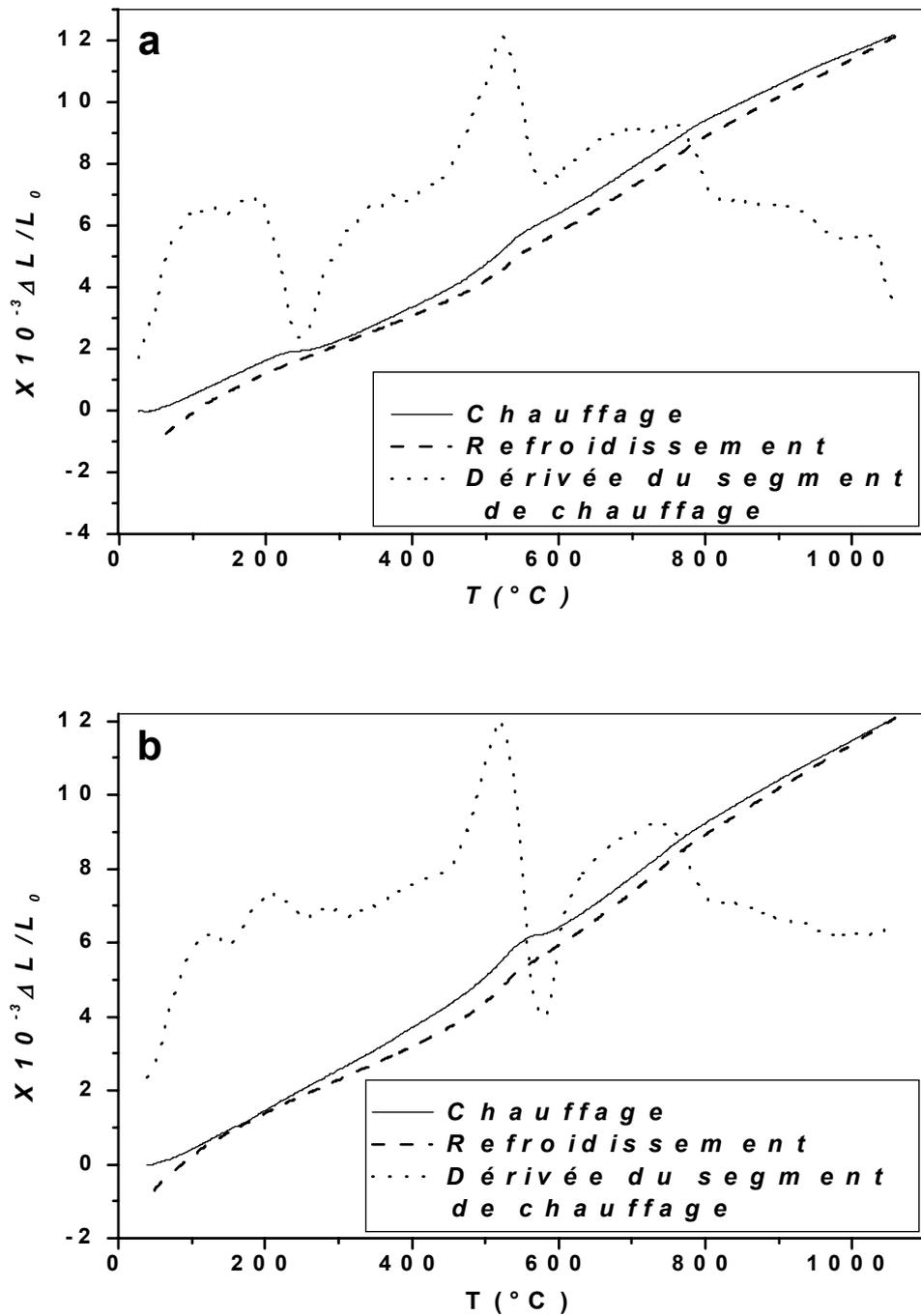


Fig. 51. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-25 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 20 h à 300°C (b).

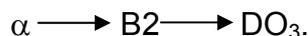
Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 200h (Fig. 52b) mène à la disparition de la première contraction ; cependant tous les autres effets sont présents. La disparition de la contraction est due au degré d'ordre parfait de la phase DO₃ atteint après ce long vieillissement.

V.3.5 Etude de l'alliage Fe-31,5 % at. Al

□ Etat de trempe

Lors du chauffage, la courbe dilatométrique de l'échantillon homogénéisé et trempé à l'eau froide (Fig. 53a) présente une anomalie entre 210°C et 560°C constituée respectivement de :

- une contraction entre 220°C et 430°C correspondant à la réaction de mise en ordre $\alpha \longrightarrow \text{DO}_3$. Cependant, les germes critiques de cette transition sont du type B2 du fait que la trempe à l'eau ne permet pas de supprimer totalement la formation de la phase B2 qui prend la forme de points dispersés dans la matrice désordonnée, et la transition suit la séquence :



- une légère expansion dans l'intervalle de température [430-560°C] liée à la diminution du degré d'ordre de la phase DO₃ et la formation de la phase B2, ce qui veut dire que l'ordre formé durant le premier stage n'est pas très important [41-43,46].

□ Etat de vieillissement à 300°C

Les courbes dilatométriques des échantillons homogénéisés, trempés et vieillis à 300°C montrent des allures presque similaires à celles de l'échantillon trempé.

En effet la courbe dérivée du segment de chauffage de l'échantillon vieilli pendant 10 h à 300°C (Fig. 53b) présente une anomalie dans l'intervalle de température [200-640°C], constituée d'une contraction entre 200°C et 410°C liée à l'augmentation graduelle de degré d'ordre de la phase DO₃, suivie d'une expansion dans l'intervalle de température [410-580°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 470°C, liée à la diminution de l'ordre DO₃ et de la formation de l'ordre B2, suivie immédiatement d'une deuxième contraction entre 580°C et 640°C liée à l'augmentation graduelle de l'ordre B2.

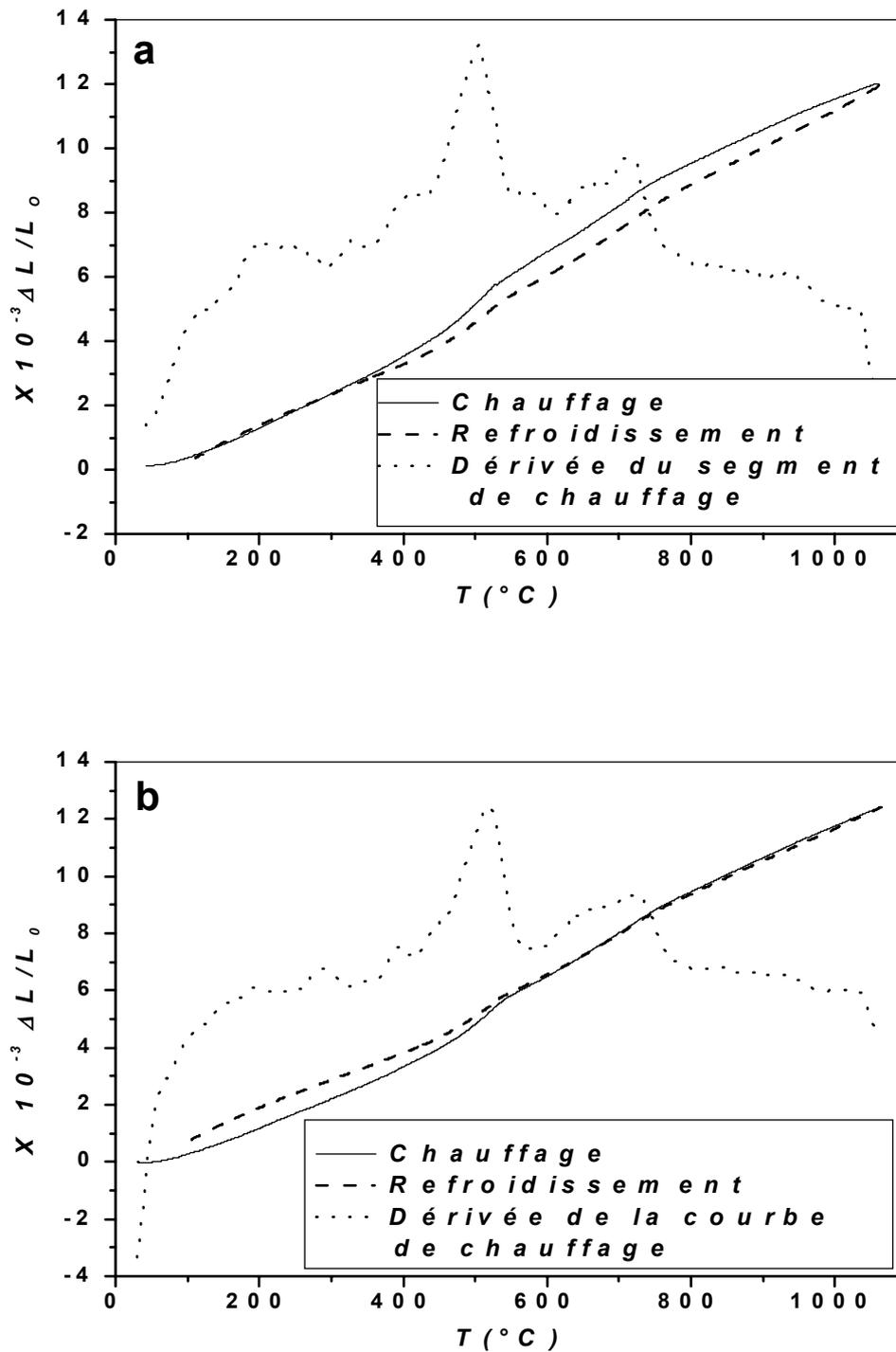


Fig. 52. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-25 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli pendant 100 h (a) et 200 h (b) à 300°C.

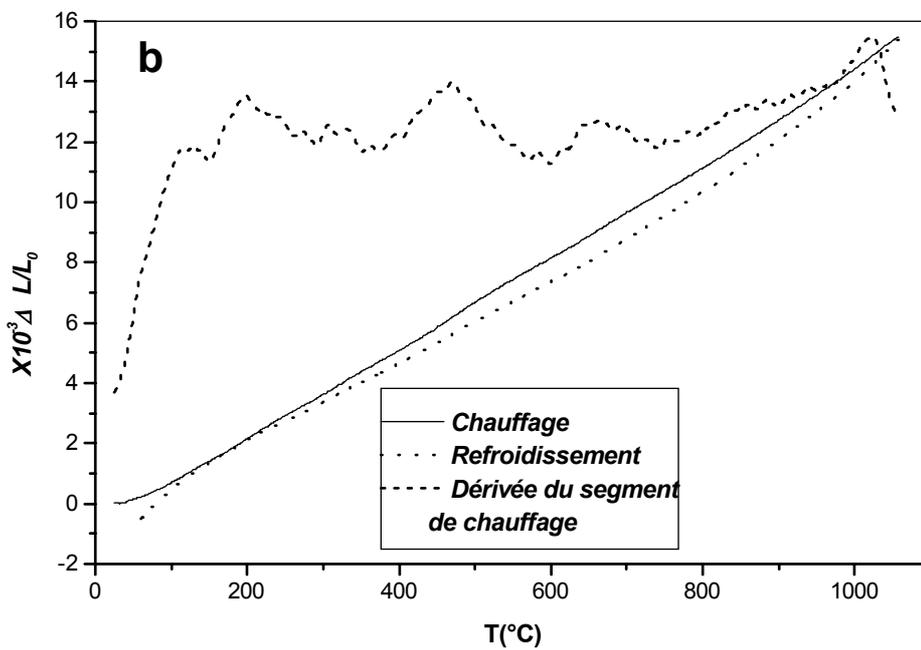
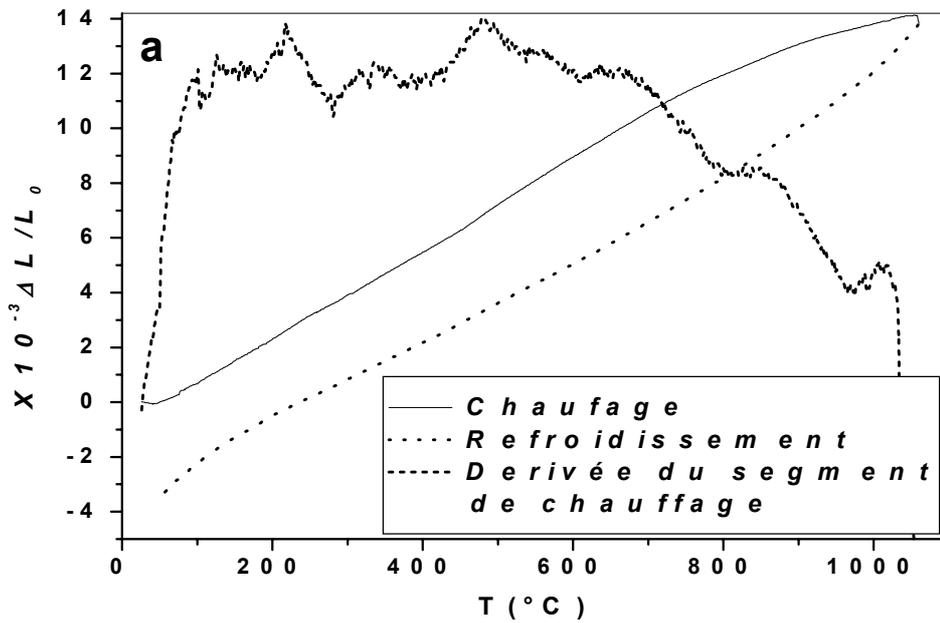


Fig. 53. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'alliage Fe-31,5%at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 10h à 300°C (b).

V. 4 Résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les évolutions structurales sont suivies par analyse calorimétrique différentielle (DSC) durant le chauffage de la température ambiante jusqu'à une température de l'ordre de 550°C avec une vitesse de 10°C/min.

En examinant les différentes courbes de DSC des divers alliages on remarque qu'il existe deux types de courbes :

- un premier type observé après la trempe et après le vieillissement de 1 h à 300°C et dans quelques cas après le vieillissement de 20 h comprenant un pic exothermique suivi d'un autre endothermique,
- un deuxième type observé à partir du vieillissement de 10 h avec un pic endothermique dédoublé.

V.4.1 Cas de l'alliage Fe-18,7 % at. Al

- **Etat de trempe**

La courbe de DSC enregistrée durant le chauffage des échantillons homogénéisés et trempés (Fig. 54a) donne un pic exothermique dans l'intervalle de température [185-340°C] avec un maximum situé vers 235°C, lié à la formation des particules ordonnées DO₃ puis à l'augmentation de leur degré d'ordre [40], suivi immédiatement d'un effet endothermique situé dans l'intervalle de température [340-475°C], lié à la dissolution des particules DO₃ dans la matrice désordonnée [40]. Cet effet est moins prononcé à cause de la faible fraction volumique de phase ordonnée (selon le diagramme d'équilibre).

- **Etat de vieillissement à 300°C**

Toutes les courbes enregistrées durant le chauffage en DSC des échantillons homogénéisés, trempé et vieillis à 300°C sont du deuxième type.

Après le vieillissement de 1 h à 300°C la courbe de DSC (Fig. 54b) présente un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [200-430°C], le premier pic se situe entre 200°C et 300°C avec un minimum situé vers 260°C, lié à la diminution du degré d'ordre des particules DO₃ [40] et le deuxième pic endothermique entre 300°C et 430°C, est attribué au désordre des particules DO₃ [40].

Les mêmes observations ont été faites après les vieillissements de 10 h et 100 h.

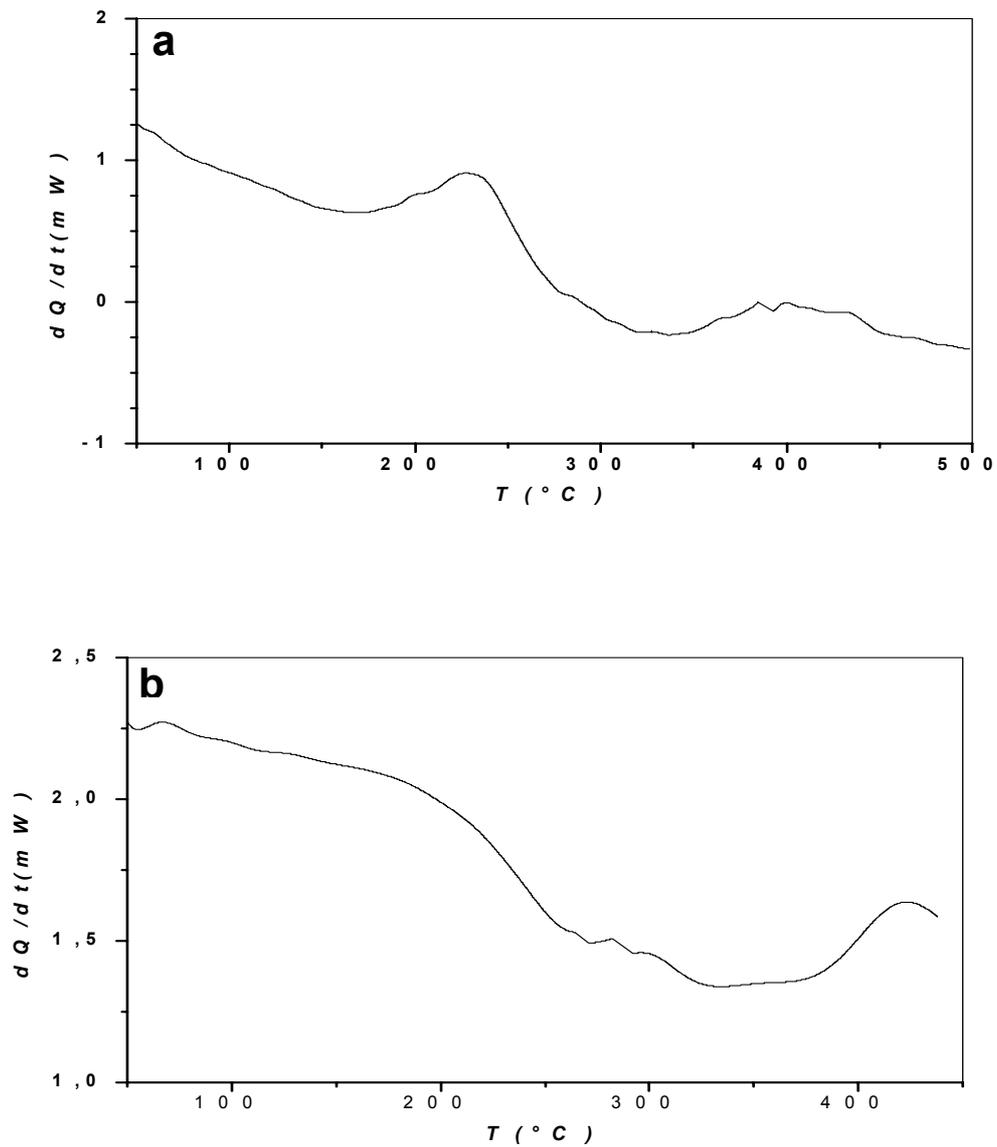


Fig. 54. Courbes de DSC obtenues lors du chauffage de l'échantillon Fe-18,7 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 1 h à 300°C (b).

D'autre part, on note une augmentation de l'amplitude du premier pic endothermique (Fig. 55a et b), ce qui veut dire que le degré d'ordre des particules DO_3 atteint après ces vieillissements est presque parfait ; sa diminution exige donc une énergie assez importante.

V.4.2 Cas de l'alliage Fe-21,5 % at. Al

- **Etat de trempe**

La courbe de DSC enregistrée durant le chauffage de l'échantillon préalablement homogénéisé et trempé à l'eau froide (Fig. 56a) donne deux pic de natures différentes :

- un important pic exothermique dans l'intervalle de température [200-360°C] avec un maximum situé à 270°C, lié à la formation des particules DO_3 puis à l'augmentation de leur degré d'ordre à partir d'un état totalement désordonné [40,44,45],
- un pic endothermique dans l'intervalle de température [360-600°C] avec un minimum situé à 470°C lié à la diminution du degré d'ordre des particules DO_3 jusqu'à leur dissolution [40,44,45].

- **Etat de vieillissement à 300°C**

Après le vieillissement de 1h à 300°C (Fig.56b) la courbe de DSC garde la même allure ; cependant on note une diminution dans l'amplitude du pic exothermique, ce qui est probablement dû au fait que durant ce vieillissement il se forme les particules ordonnées DO_3 mais avec un ordre imparfait de manière à ce que le chauffage en DSC mène seulement à l'augmentation du degré d'ordre de ces particules [40, 44, 45].

A partir de 10 h (Fig. 57a) on note sur le segment de chauffage de la courbe de DSC l'absence du pic exothermique et l'apparition d'un pic endothermique dédoublé. Ce dernier débute à 320°C et prend fin à 500°C. La disparition du pic exothermique est probablement due au degré d'ordre presque parfait des particules DO_3 atteint après ce vieillissement. Le pic endothermique dédoublé est lié à la diminution du degré d'ordre des particules DO_3 (premier pic) puis à sa dissolution (deuxième pic).

On note les mêmes observations après les vieillissements de 20h et 100h (Fig. 57b et Fig. 58). On note en plus une augmentation dans l'amplitude du premier pic endothermique, ce qui veut dire que le degré d'ordre atteint après ces vieillissements est très élevé et sa diminution exige une importante énergie.

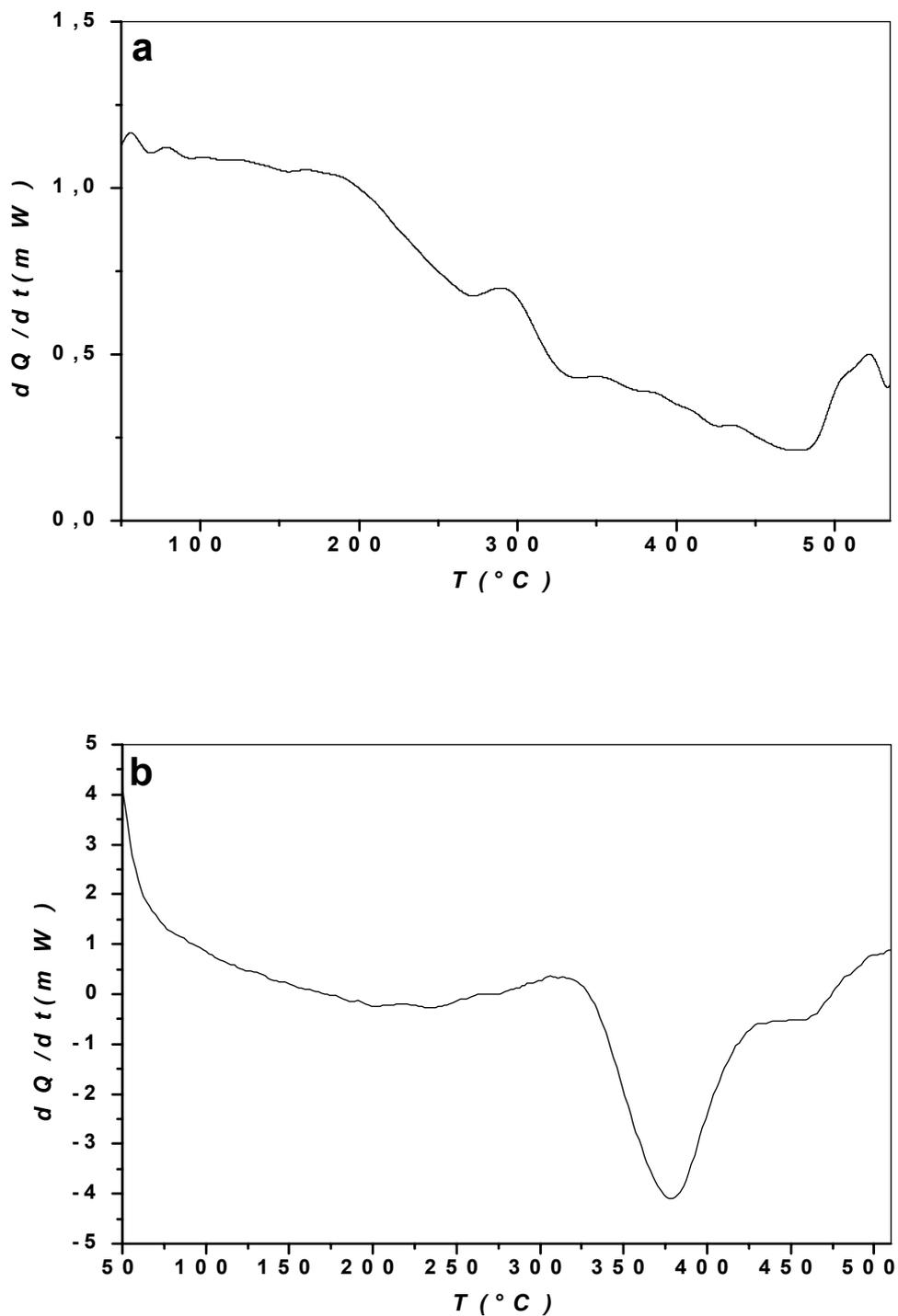


Fig. 55. Courbes de DSC obtenues lors du chauffage de l'échantillon Fe-18,7 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli pendant 10 h (a) et 100h (b) à 300°C.

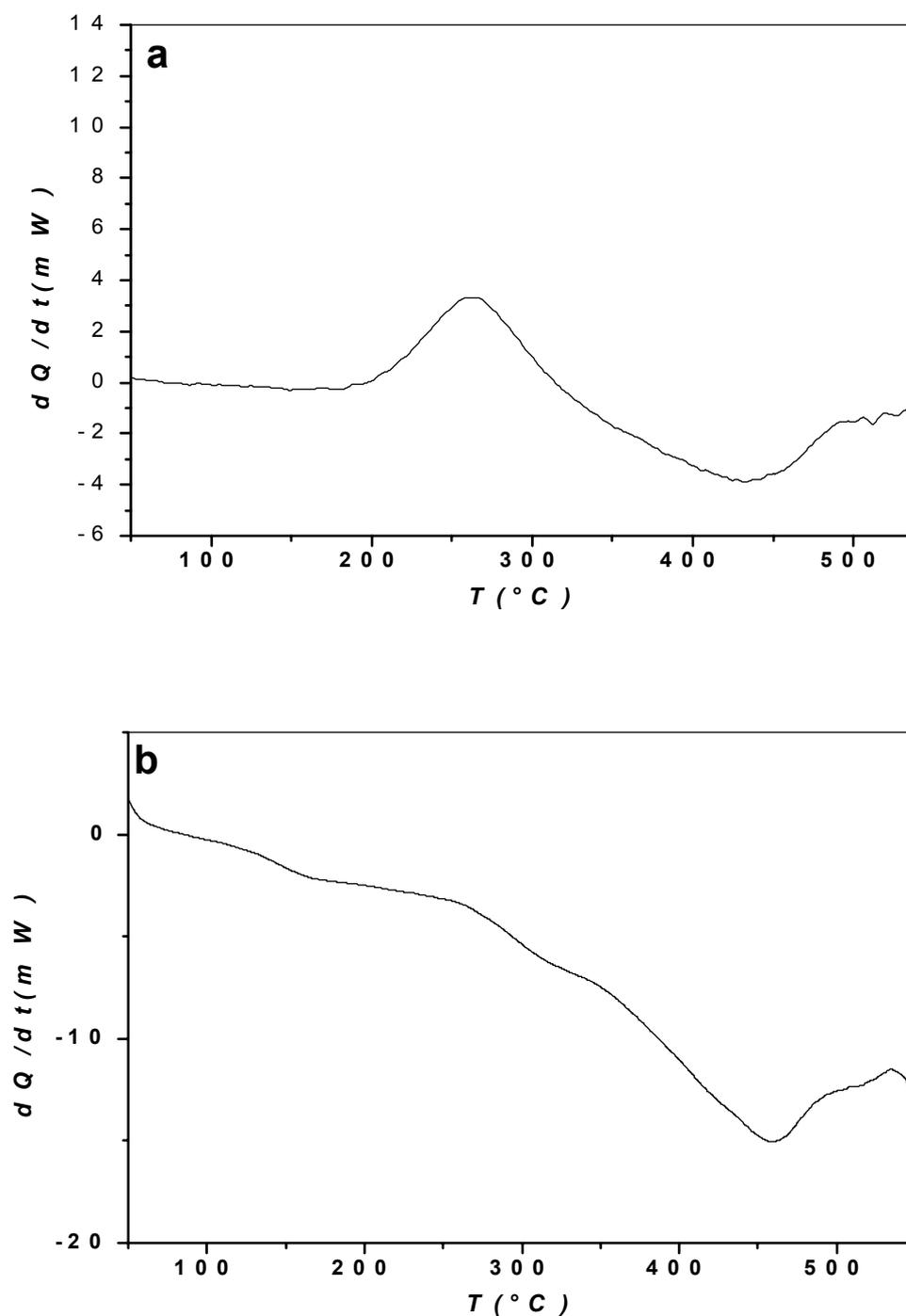


Fig. 56. Courbes de DSC obtenues lors du chauffage de l'échantillon Fe-21,5 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 1 h à 300°C (b).

V.4.3 Cas de l'alliage Fe-25 % at. Al

- **Etat de trempe**

Le segment de chauffage de la courbe de DSC enregistrée à partir d'un échantillon préalablement homogénéisé 2 h à 1100°C et trempé à l'eau froide (Fig. 59) présente deux pics ; un important pic exothermique situé dans l'intervalle de température [200-360°C] avec un maximum situé vers 280°C, correspondant sûrement à la formation de la phase ordonnée DO₃ à partir d'un état désordonné contenant des points de la phase ordonnée B2, aléatoirement distribués dans la phase désordonnée du fait que la transition $\alpha \longrightarrow$ B2 soit très difficile à supprimer par une trempe rapide. La nature des germes critiques de la transformation $\alpha \longrightarrow$ DO₃ peuvent être du type B2 telle que la transformation se fait comme le suit : $\alpha \longrightarrow$ B2 \longrightarrow DO₃ [24] ; le pic endothermique est dédoublé et situé dans l'intervalle de température [410-570°C], avec un premier pic entre 410°C et 524°C lié à la diminution du degré d'ordre de la phase DO₃ [40,44,45] et un deuxième pic étalé sur l'intervalle de température [524-570°C] avec un minimum situé vers 547°C lié certainement à transformation DO₃ \longrightarrow B2 [40,44,45].

- **Etat de vieillissement à 300°C**

Le segment de chauffage de la courbe de DSC de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli pendant 200 h (Fig. 60) présente un seul pic endothermique dans l'intervalle de température [320-490°C] avec un minimum situé vers 420°C lié à la diminution du degré d'ordre de la phase DO₃ formée durant ce vieillissement. L'absence de pic exothermique indique que la phase DO₃ formée a un d'ordre parfait [44,45].

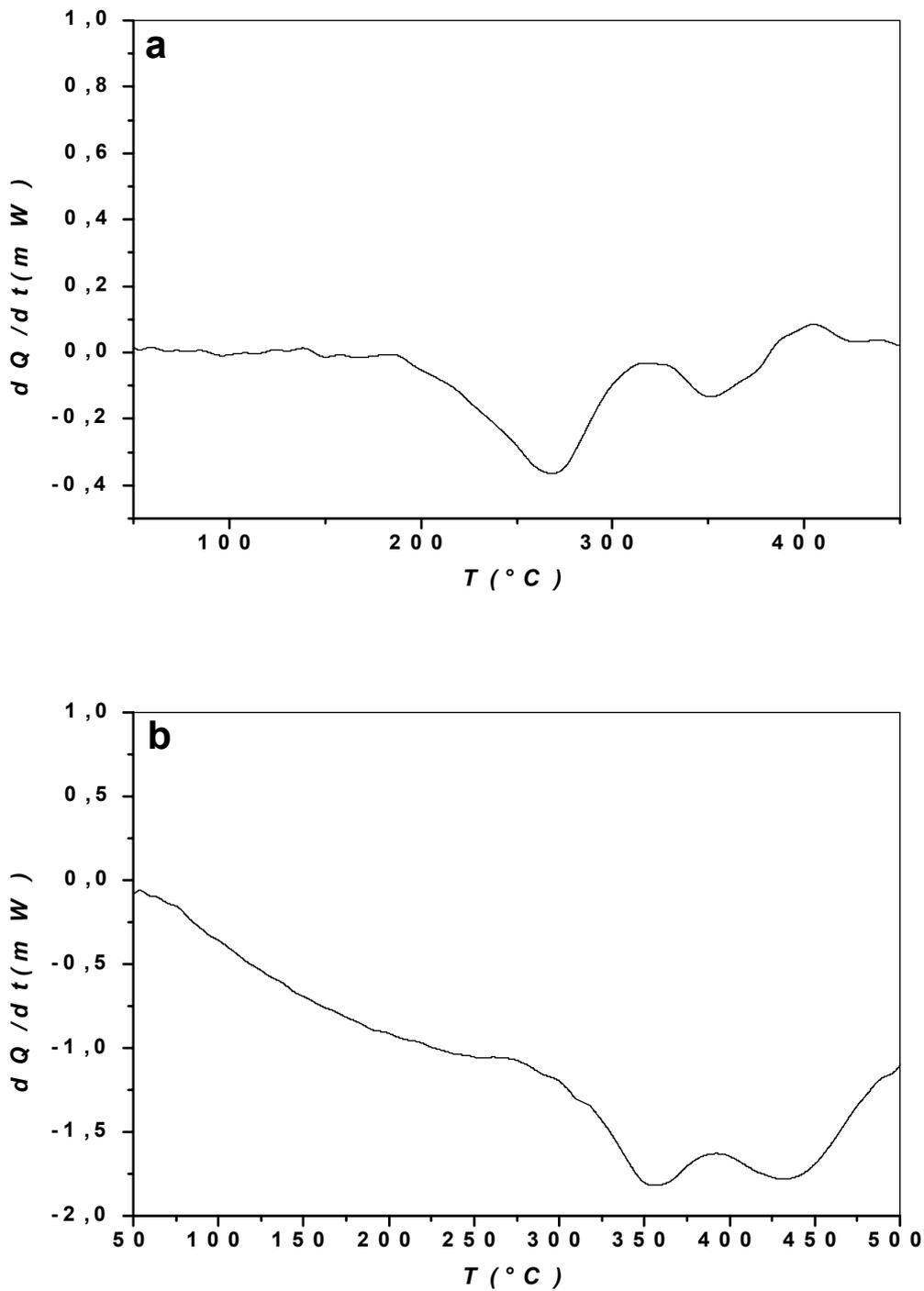


Fig. 57. Courbes de DSC obtenues lors du chauffage de l'alliage Fe-21,5 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli pendant 10 h (a) et 20 h (b) à 300°C.

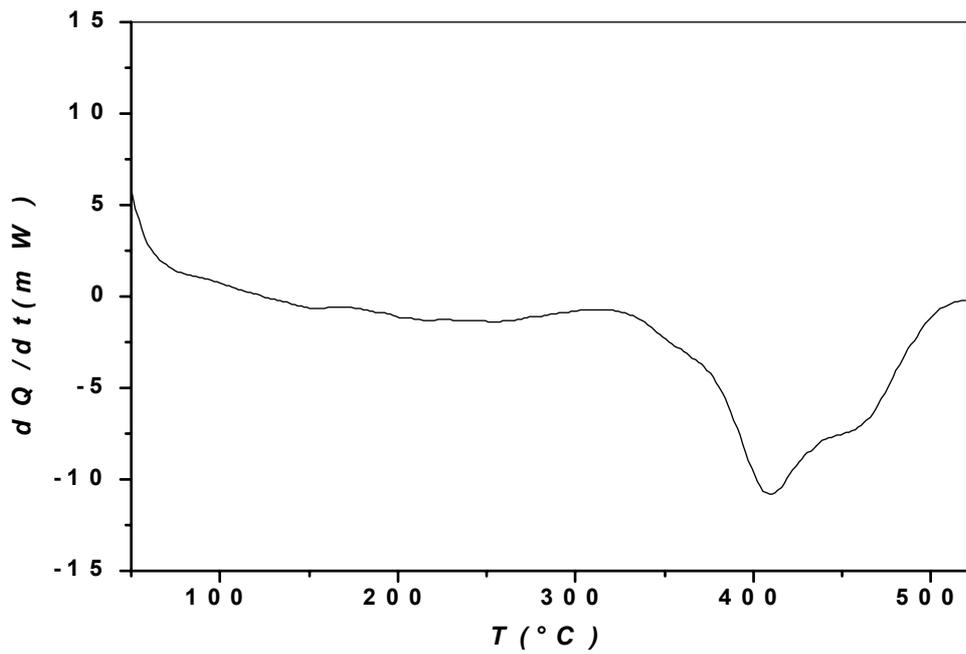


Fig. 58. Courbe de DSC obtenue lors du chauffage de l'alliage Fe-21,5 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 100h à 300°C.

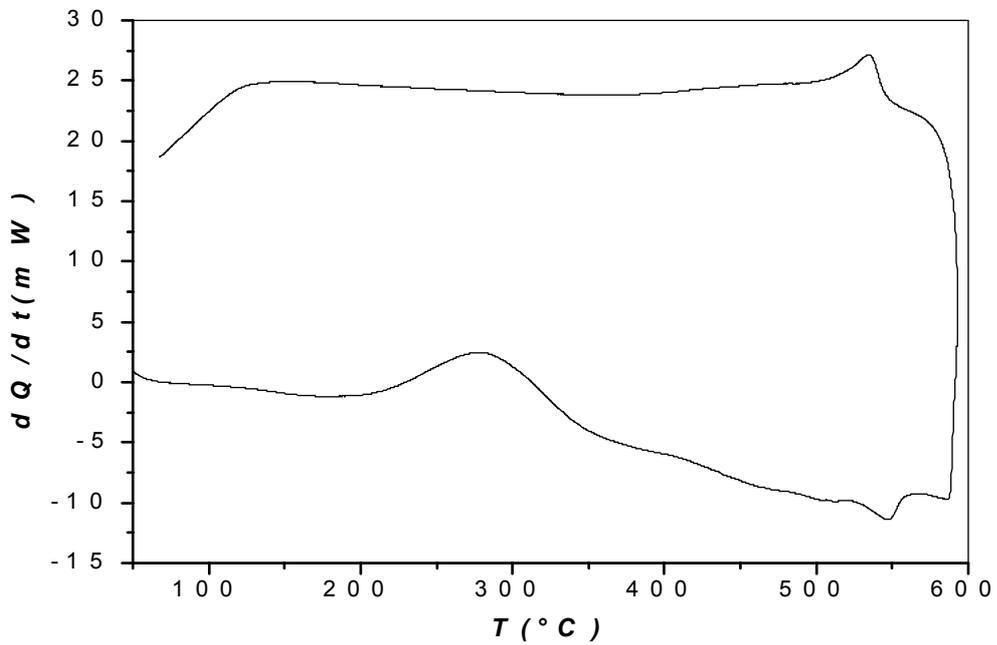


Fig. 59. Courbe de DSC de l'alliage Fe-25 % at. Al homogénéisé et trempé.

V.4.4 Cas de l'alliage Fe-31,5 % at. Al

- **Etat de trempe**

La courbe de DSC de l'échantillon homogénéisé et trempé à l'eau froide (Fig. 61) présente une importante anomalie dans l'intervalle de température [190-545°C] constituée respectivement de :

- un important pic exothermique dans l'intervalle de température [190-310°C] lié à la formation de la phase ordonnée DO_3 et à l'augmentation de son degré d'ordre [40,46],
- un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [310-545°C] avec le premier pic entre 310°C et 410°C avec un minimum à 355°C, lié à la diminution graduelle de l'ordre de la phase DO_3 , et un deuxième pic entre 410°C et 545°C avec un minimum situé à 495°C, lié à la transition $DO_3 \longrightarrow B2$.

- **Etat de vieillissement à 300°C**

La courbe de DSC enregistrée à partir d'un échantillon préalablement homogénéisé, trempé et vieilli pendant 20 h (Fig. 62a) montre une anomalie dans l'intervalle de température [200-525°C] composée de :

- un petit pic exothermique entre 200°C et 320°C avec un maximum à 260°C, lié à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO_3 formée pendant ce vieillissement,
- un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [390-525°C], lié à la diminution du degré d'ordre de la phase DO_3 (premier pic) ensuite à la formation de la phase B2 (deuxième pic).

Après le vieillissement de 100 h (Fig. 62b) on note l'absence du pic exothermique, ce qui veut dire que ce traitement mène à un ordre parfait de la phase DO_3 . Ainsi on note l'augmentation de l'amplitude du premier pic endothermique, ce qui veut dire que le degré d'ordre atteint après ce vieillissement est très élevé et sa diminution exige une importante énergie [46].

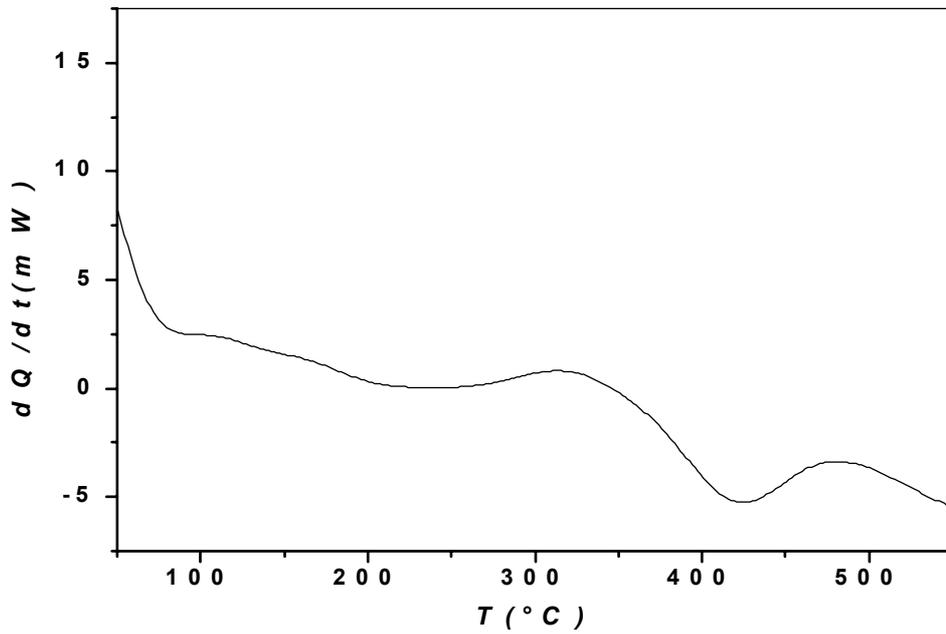


Fig. 60. Courbe de DSC obtenue lors du chauffage de l'alliage Fe-25 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 200h à 300°C.

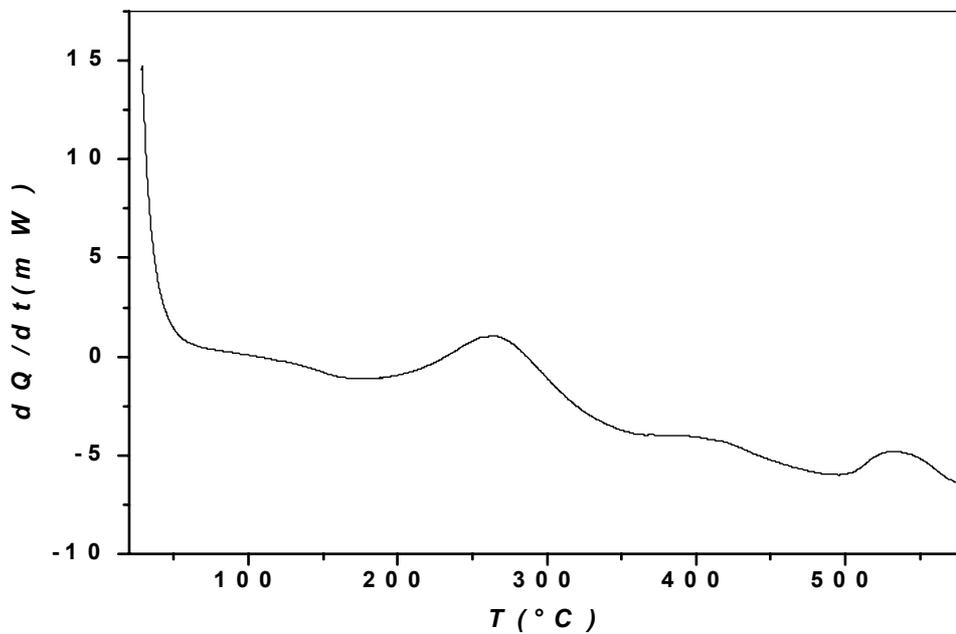


Fig. 61. Courbe de DSC obtenue lors du chauffage de l'alliage Fe-31,5 % at. Al homogénéisé et trempé.

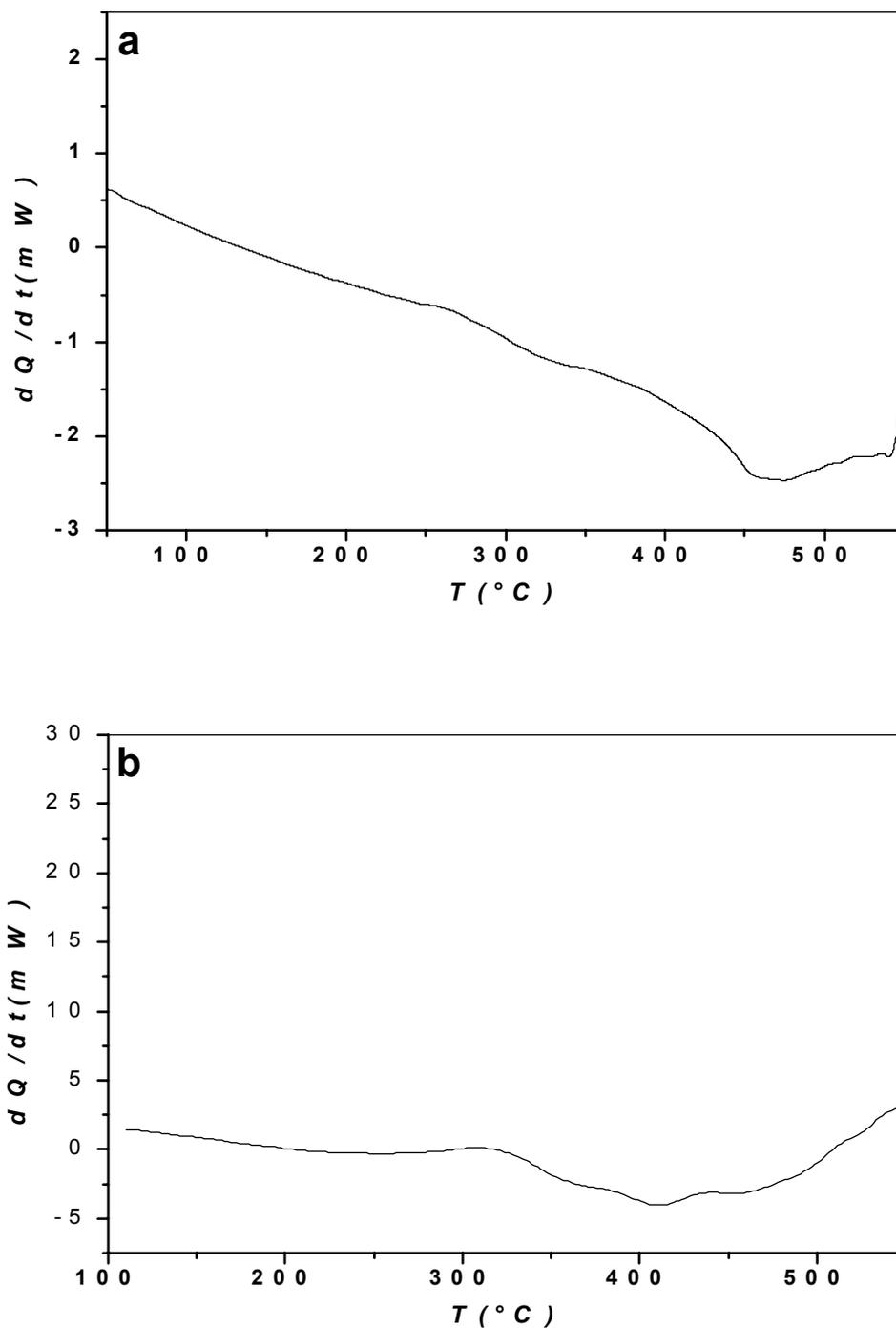


Fig. 62. Courbes de DSC de l'alliage Fe-31,5 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli pendant 20 h (a) et 100 h (b) à 300°C.

V.5 Mesures de la microdureté

Les mesures de la microdureté peuvent donner des informations très importantes sur l'état d'ordre du matériau à cause du fait que l'apparition des structures ordonnées s'accompagne par une augmentation remarquable des valeurs de la microdureté.

En effet après 1 h de vieillissement à 300°C quand la phase ordonnée DO₃ se forme, on note que la microdureté augmente avec la composition jusqu'à la composition stœchiométrique Fe-25 % at. Al puis elle diminue (Fig. 63a) : cet effet est justifié par le fait que plus on s'approche de la composition stœchiométrique plus l'ordre sera parfait et le déplacement des superdislocations sera plus difficile.

Les évolutions de la microdureté de chaque alliage avec le temps de vieillissement à 300°C peuvent aussi nous informer sur son état d'ordre.

La variation des courbes de microdureté des quatre alliages (Fe de 18,7 à 31,5 % at Al) (Fig. 63b) en fonction du temps de vieillissement à 300°C est presque la même : on constate que la microdureté augmente après les premiers temps de vieillissement (1 h et 10 h).

L'augmentation de la microdureté des alliages Fe-18,7 % at. Al et Fe-21,5 % at. Al après 1 h et 10 h de vieillissement à 300°C est liée d'une part à la précipitation de la phase désordonnée α aux parois d'antiphases de telle façon que les particules ordonnées DO₃ résultant, fonctionnent comme des barrières au mouvement des dislocations, et d'autre part, au changement du degré de la phase DO₃ [26,46].

Pour les alliages Fe-25 % at. Al et Fe-31,5 % at. Al, l'augmentation de la microdureté après 1 h et 10 h de vieillissement (Fig. 63b) est due à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO₃.

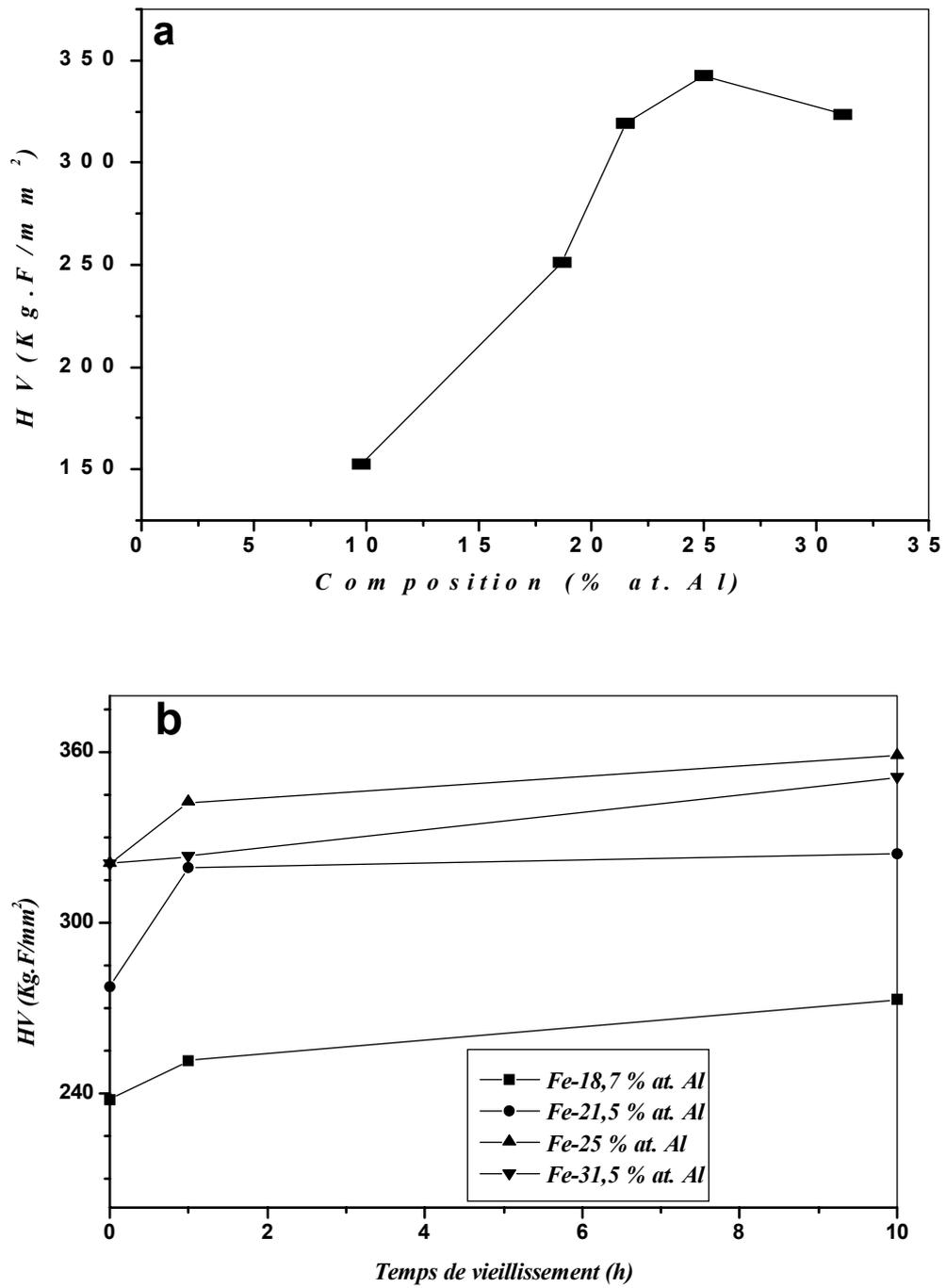


Fig. 63. Variation de la microdureté avec la teneur en Al (a) et avec le temps de vieillissement (b).

V.6- Synthèse des résultats obtenus

Une synthèse des résultats obtenus permet de souligner :

- la trempe rapide à l'eau de tous les alliages étudiés à partir de hautes températures (1100°C) permet de conserver la phase désordonnée α (à moins que le diffractomètre ne puisse pas détecter les petits domaines ordonnés),
- par contre le vieillissement à 300°C même de très courte durée mène à la formation de la phase ordonnée DO_3 ,
- l'apparition de l'ordre dans les alliages du système Fe-Al influe sur leur dilatation thermique au cours du chauffage anisothermique, à cause de réarrangement atomique dans des structures plus compactes (DO_3),
- dans tous les alliages étudiés, au cours du chauffage, la formation de l'ordre DO_3 mène à la même anomalie sur la courbe de dilatation thermique (caractérisée par une contraction),
- dans les alliages Fe-18,7 % at. Al et Fe-21,5 % at. Al l'allure des échantillons trempés et vieillis est la même : le segment de chauffage des échantillons trempés présente une importante contraction liée au processus de mise en ordre DO_3 et pour celui des échantillons vieillis à 300°C cette contraction devient de plus en plus faible et disparaît après 200 h, à cause de l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO_3 , suite à la ségrégation des atomes Fe aux PAPHs qui fait que la concentration des domaines ordonnés s'approche de la composition stoechiométrique,
- le processus de formation de la phase ordonnée DO_3 dans les alliages Fe-25 % at. Al et Fe-31,5 % at. Al à partir d'un état désordonné diffère de celui des alliages Fe-18,7 % at. Al et Fe-21,5 % at. Al : les germes critiques de la phase B2 formés au cours de la trempe croissent, deviennent instables et se transforment en phase DO_3 ,
- le vieillissement prolongé à 300°C des alliages Fe-25 at. Al et Fe-31,5 % at. Al mène à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO_3 ce qui se traduit par la diminution graduelle de la première contraction jusqu'à sa disparition, lorsque l'ordre sera parfait,
- les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) montrent que le temps nécessaire à la mise en ordre parfait de la phase DO_3 est plus petit que celui observé sur les courbes dilatométriques qui s'avère donc plus sensible à ces processus.

B - Mise en évidence par frottement intérieur et par diffraction X d'une nouvelle phase tétragonale θ dans l'alliage Fe-31,5 % at. Al

V.7. Introduction

Plusieurs travaux utilisant le frottement intérieur (F.I.) ont été consacrés à l'étude des alliages du système Fe-Al contenant jusqu'à 25 % at. Al, dans une large gamme de températures (de la température ambiante à 727-927°C) [47-49]. Dans un autre travail [50], la concentration en Al a été étendue à 30 % at. pour des température variant de 25 à 277°C. Plus tard, Damson et al. [51] ont pu faire des études des alliages Fe-Al relativement très concentrés en Al (34-50 % at. Al). Cependant, l'étude de ce système d'alliage pour des concentrations intermédiaires (25-35 % at. Al) dans le domaine de températures modérées, resta insuffisante. L'étude dans les domaines de températures supérieures à 327°C et de concentrations supérieures à 30 % a permis d'attirer l'attention sur un maximum du F.I. complémentaire (pic R), n'apparaissant pas dans les alliages moins concentrés ; il a été expliqué par le mécanisme de Snoek [52], c'est à dire contrôlé par la diffusion sous contrainte des atomes de carbone sur des distances de l'ordre des distances interatomiques suivant les sites octaédriques. Ces processus se produisent dans les deux surstructures Fe_3Al et FeAl (B_2) qui coexistent simultanément à cause du surplus d'atomes Al, nécessaires à la formation du composé stœchiométrique Fe_3Al (structure du type DO_3). Cependant, l'aspect structural lié à une superposition de deux pics de Snoek (dus à deux réseaux différents) n'a pas été éclairci. Cela est dû à la complexité des transformations de phases et de structures dans les domaines de températures et de concentrations considérés, qui sont caractéristiques des alliages étudiés [47,52]. Par conséquent, il apparaît intéressant de prendre en charge ce problème et d'essayer de comparer directement les spectres de relaxation de l'alliage de composition stœchiométrique (Fe_3Al) et celui de concentration en Al plus élevée (Fe-31,5 % at. Al) (avec une concentration en carbone de l'ordre de 0,019% massique) dans le domaine de température des pics avec les données des analyses par diffraction des rayons X.

V.8. Résultats et discussion

Les résultats obtenus par mesure du frottement intérieur (F.I.) sont présentés dans la figure 64 (δ en fonction de T^{-1}). Comme on le voit sur cette figure en

comparant les différentes courbes de F.I. (Fig. 64a et b), la concentration en Al dans l'alliage Fe-Al, pour le même traitement thermique (trempe à partir de 1000°C), modifie l'allure du spectre de relaxation. La particularité essentielle du F.I. des alliages concentrés est l'existence de deux pics S et R plus ou moins importants, et non pas d'un seul (pic S sur la courbe 64a). La largeur à mi-hauteur du pic S, en tenant compte de la soustraction du fond continu, est presque deux fois plus grande dans le cas de l'alliage Fe-25 % at. Al (Fig. 64a).

Si on considère le diagramme d'équilibre du système Fe-Al [53], la trempe de l'alliage Fe-25 % at. Al est faite à partir du domaine d'existence de la solution solide désordonnée α de l'aluminium dans le fer ; à la température ambiante, la phase d'équilibre pour cette composition est Fe₃Al et même pour une trempe très rapide (dans l'eau froide à 13°C) on ne peut pas éviter sa formation, ce qui a déjà été remarqué antérieurement [54, 55]. L'existence de deux phases, dans lesquelles se produit la relaxation de Snoek avec des énergies d'activation voisines, mène à un élargissement important du pic de Snoek [50].

Les investigations expérimentales concernant l'influence des processus de vieillissement de l'alliage Fe-31,5 % at. Al trempé dans le domaine d'existence de la phase d'équilibre Fe₃Al, ont montré (Fig. 64c) que déjà après seulement 1 h de vieillissement à 300°C, le pic R apparaît et son amplitude augmente vers 410-411 °C (en enlevant le fond continu δ_b) (voir tableau 1). Le pic S devient moins important à la suite de la précipitation de la solution solide sursaturée du carbone dans le fer α (tableau 1). Dans les solutions solides ordonnées du type Fe₃Al (DO₃) et FeAl (B₂) du système Fe-Al, une légère augmentation de la hauteur du pic de Snoek (S) est possible, suite à la redistribution du carbone sur les sites interstitiels [56]. Simultanément le pic R double sa hauteur, à cause des transformations structurales consécutives qui ont été étudiées dans le présent travail.

Après trempe à partir de 1000°C, domaine d'existence de la phase ordonnée FeAl, les pics essentiels de cette surstructure obtenus par DRX (le plus intense étant (110) pour $\theta = \arcsin(0,5 \lambda d^{-1})$) apparaissent bien (Fig. 65a), conformément aux calculs

	trempe	Vieilli 1 h	Vieilli 100 h	Vieilli 200 h
δ_p (pic-S)	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$
δ_p^* (pic-S)	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$
δ_p (pic-R)	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
δ_p^* (pic-R)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$

Tableau 1. Valeurs des pics δ_p du F.I. après la soustraction du fond continu $\delta_p^* = \delta_p - \delta_b$ de l'alliage $Fe_{68,5}Al_{31,5}$ après trempe et vieillissement à 300°C durant 1, 100 et 200 h (δ_b -valeur du fond continu du F.I.).

faits à l'aide de l'équation de Wulf-Bragg suivant les distances interréticulaires d [57]. Des recherches préliminaires [50] ont montré que le pic R est très sensible à la température de trempe ; il est beaucoup plus haut si la trempe est faite à partir d'une température plus basse (800°C), ou si l'échantillon est refroidi lentement. Par conséquent, pour un refroidissement plus lent (par exemple, le cas de l'échantillon brut de coulée), en plus de la surstructure B_2 (FeAl), il doit exister une surstructure DO_3 (Fe_3Al). Ceci est confirmé par l'existence du doublet de diffraction des rayons X, bien que, selon le diagramme d'équilibre [53] au cours d'un refroidissement lent, la phase Fe_3Al devrait être unique pour la concentration étudiée. Ce doublet est bien élargi pour les grands angles $(211)_{FeAl}$ pour $2\theta = 81,369^\circ$ et $(422)_{Fe_3Al}$ pour $2\theta = 81,608^\circ$ dans l'alliage Fe-31,5 % at. Al à l'état brut de coulée (Fig. 66). La différence bien connue des énergies d'activation du pic de Snoek des surstructures FeAl et Fe_3Al [57] conduit d'habitude à un élargissement de ce pic (cela peut être le cas sur la fig. 64a). Cependant, cela ne peut pas engendrer la relaxation à deux pics (deux pics comme dans la figure 64c). Effectivement, le calcul de l'énergie d'activation, qui a été déterminée par la position des pics, a montré dans notre cas que cette énergie vaut pour le pic S environ 1,22-1,23 eV et pour le pic R, 1,64 eV, avec un rapport de 1,5 fois. Ceci montre combien l'énergie de liaison du carbone dans les sites interstitiels doit jouer un rôle important.

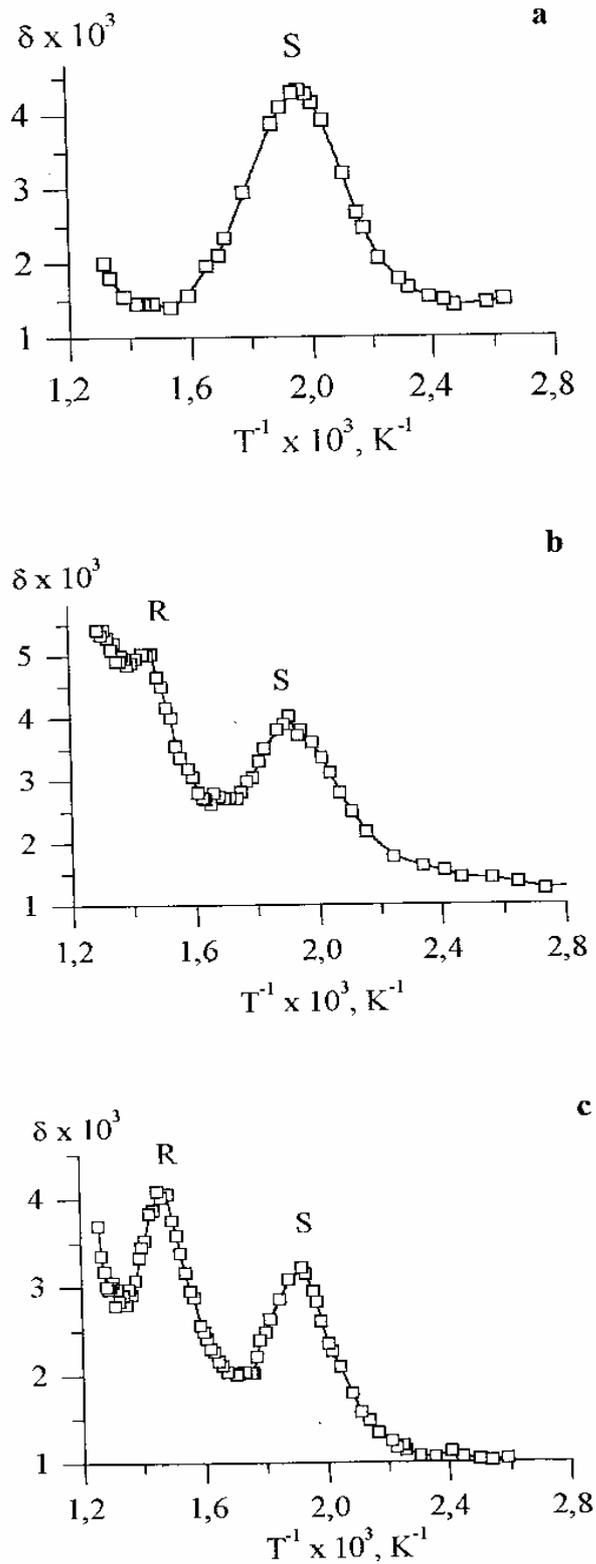


Fig. 64. Dépendance de la température de δ (T^{-1}) des alliages $Fe_{75}Al_{25}$ (a) et $Fe_{68,5}Al_{31,5}$ (b, c) après trempe à partir de $1000^{\circ}C$ (a,b) et vieillissement d'une heure à $300^{\circ}C$ (c).

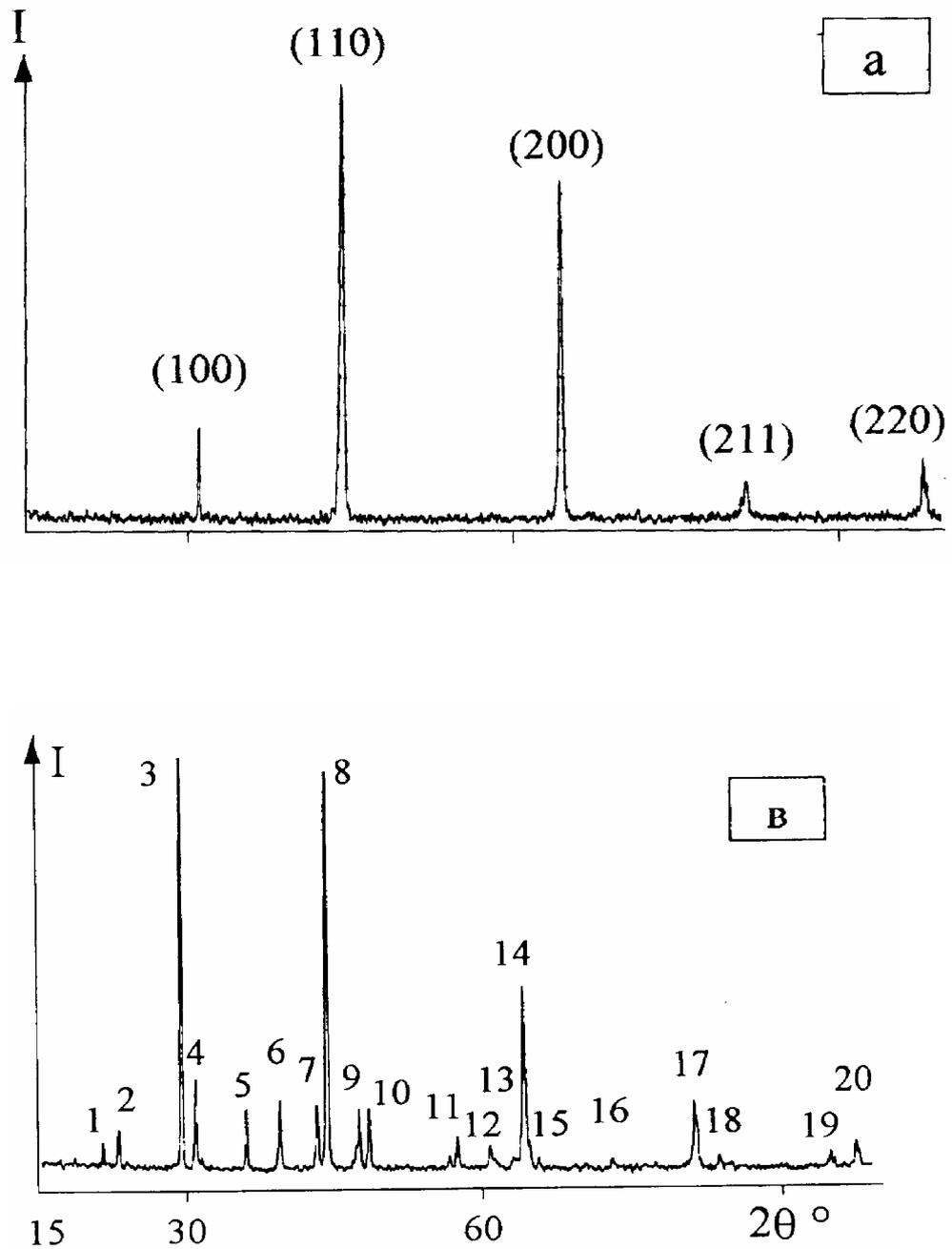


Fig. 65. Spectres de diffraction des rayons X, $I = f(2\theta)$, de l'alliage $\text{Fe}_{68,5}\text{Al}_{31,5}$ après trempe à partir de 1000°C (a) et vieillissement à 300°C durant 1 h (b).

Après un vieillissement de l'alliage Fe-31,5 % at. Al trempé à partir de 1000°C, à une température inférieure à T_0 , dans le domaine d'existence de la phase d'équilibre Fe_3Al , quand le pic du F.I. R est bien net (voir tableau 1), sur le diffractogramme une série complète de nouveaux pics par rapport à l'état de trempé (Fig. 65a et b) a été observée, bien que d'autres phases, autres que Fe_3Al , ne devraient pas exister conformément au diagramme d'équilibre. Les positions des pics S et R (Fig. 64c) ne varient pratiquement pas. Après 100 h de vieillissement le pic R est un peu plus net après soustraction du fond continu (tableau 1). Cela veut dire qu'en présence des lacunes de trempé qui accélèrent les processus de mise en ordre, ces derniers se produisent essentiellement au cours de la première heure, ce qui a été auparavant remarqué dans l'alliage de composition stœchiométrique Fe_3Al [55].

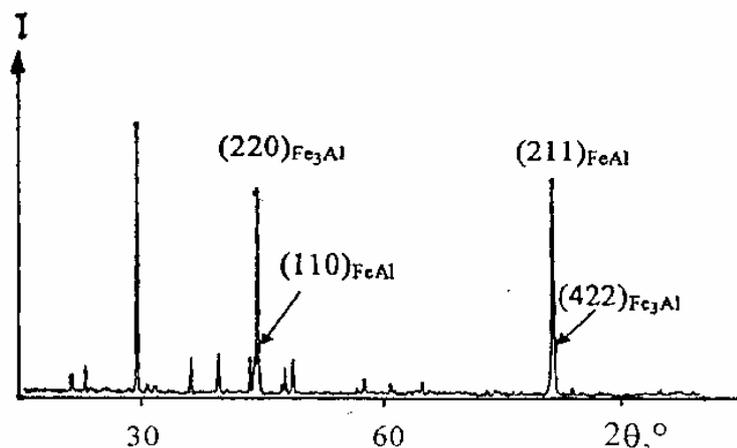


Fig. 66. Spectre de diffraction des rayons X, $I = f(2\theta)$, de l'alliage $Fe_{68,5}Al_{31,5}$ à l'état brut de coulée.

En tenant compte du fait que lors de la mesure du F.I. l'échantillon trempé (Fig. 64b) est resté environ 20 min avant d'atteindre la position du pic R au-dessus de 300°C, à laquelle se produisent des processus de formation des structures, on peut estimer qu'à l'état de trempé (Fig. 64b), dont la structure correspond à la figure 65a, le pic R n'existe pratiquement pas ; et la structure qui répond aux nouveaux pics

de diffraction (Fig. 65b) de la série 1-20 présentée dans le tableau II, est apparemment responsable de son apparition.

Pour la réponse à la question de l'existence de telle ou telle autre phase, on a utilisé les données des fiches ASTM des phases FeAl, Fe₃Al, FeAl₂, Fe₂Al₅ et FeAl₃. Par comparaison directe, on peut effectivement être convaincu que dans l'alliage la phase Fe₃Al existe : son pic le plus intense (220) (Fig. 65b, pic 8) est observé pour $2\theta = 44,252^\circ$; le pic suivant, du point de vue intensité, (400)_{Fe₃Al} est observé pour $2\theta = 64,139^\circ$ (Fig. 65, pic 14). Une série d'autres pics (200), (422) est aussi observée (tableau 2). On peut, cependant attirer l'attention sur le fait que les raies suffisamment intenses (111)_{Fe₃Al} et (222)_{Fe₃Al}, sont décalées, ce qui peut s'expliquer par une certaine texture de mise en ordre ou bien par les conditions d'accommodation élastique des phases. Par ailleurs la présence de la phase Fe₃Al ne fait pas de doute, puisqu'elle s'avère la seule phase d'équilibre à 300°C pour l'alliage étudié [53]. En outre dans une série de travaux plus récents, par exemple celui de Warlimont [58], sur la base des résultats de la microscopie électronique, un diagramme d'équilibre a été proposé, et conformément à ce dernier, le domaine biphasé Fe₃Al + FeAl doit exister pour une composition supérieure à 28,3 % at. (jusqu'à 40 % at.). Des études par diffraction des rayons X beaucoup plus récentes [59], ont montré que le domaine biphasé rétrécit un peu, mais ne disparaît pas complètement comme il a été noté auparavant [53]. Dans ce dernier travail [59] il a été aussi souligné l'existence de différences entre les phases FeAl (B₂) des hautes et des basses températures, qui doivent cependant, à température ambiante, exister pour des compositions supérieures à 40 % at. Al.

Nos résultats expérimentaux obtenus par diffraction X et par frottement intérieur témoignent de l'existence d'une structure biphasée dans l'alliage Fe-31,5 % at. Al. L'ensemble des nombreux nouveaux pics de diffraction de cet alliage vieilli par rapport à l'état de trempe (plus d'une quinzaine) témoigne de l'existence d'une seconde phase, en plus de la phase Fe₃Al (Fig. 65b). L'étude de cet ensemble de pics de diffraction à l'aide de la méthode graphique du réseau réciproque d'après Mirkin [60] a montré que la structure de cette phase n'est pas celle d'un système cubique.

Du moment que le rapport des $\sin^2\theta$ pour deux pics de faibles angles s'est avéré égal à 2 (pic 1 et 3 du tableau 2), on peut estimer, que le réseau cristallin de cette phase (appelons la θ) appartient au système tétragonal ; c'est ainsi qu'ont été établis les indices des plans de type $(hk0)_x$ et $\sin^2\theta_{hk0}$, qui forment, comme on le voit dans le tableau 2, la suite connue A, 2A, 4A, 5A..., caractéristique seulement du système tétragonal. Dans ce cas il n'est pas difficile de trouver les indices de la série de plans. On a établi que $a = 0,4137$ nm et $c = 0,4567$ nm, d'où $c/a = 1,1$, c'est à dire qu'on a affaire à une tétragonalité faible. Cependant, les paramètres du réseau de cette phase ont des valeurs intermédiaires entre celles des phases Fe_3Al et $FeAl$, ce qui ne permet pas de considérer la phase observée tétragonalement déformée du type transformation martensitique de la phase connue. Pour établir la composition de cette nouvelle phase, responsable de l'apparition dans le spectre de relaxation d'un pic supplémentaire de Snoek, avec une énergie d'activation très différente, une étude complémentaire serait nécessaire : analyse correcte de l'extinction, indexation complète du spectre de diffraction de la phase et calcul de l'amplitude structurale. Il faut noter que ce pic est du type de Snoek, parce que son comportement durant le vieillissement et ses paramètres (hauteur et largeur) sont très semblables et dépendant complètement de la concentration en carbone et de l'existence du chrome et du titane dans la solution solide qui donnent des carbures comme cela a été montré précédemment [61]. Une information complémentaire sur les propriétés de la phase est obtenue grâce aux résultats du F.I. et de la diffraction X après un long vieillissement de 200 h à 300°C. Il s'est avéré que ce dernier traitement mène à une diminution importante du pic supplémentaire R (tableau 1) ; en enlevant le fond continu δ^*_p , la comparaison des échantillons vieillis 100 et 200 h montre que l'intensité du pic R diminue de moitié. La diffraction X a montré, que dans ce cas, tous les pics supplémentaires de la phase θ disparaissent et il ne reste, mais faiblement, que le pic intense 2 de la figure 65b (Fig. 67). Ce résultat est appuyé par les nouvelles mesures du frottement intérieur (Fig. 68) qui montrent, après un long vieillissement à 300°C (80 h et 122 h), que le pic R a diminué (en intensité) plus fortement que le pic S (courbe 2 comparée à la courbe 1), ce qui confirme la présence de la phase θ . La phase θ s'avère donc une phase intermédiaire métastable et on peut supposer que thermodynamiquement la transition $B_2 \rightarrow \theta \rightarrow DO_3$ est plus avantageuse que $B_2 \rightarrow DO_3$. La microscopie optique a montré que la

phase θ n'est pas observable d'où la nécessité d'effectuer des observations de microscopie électronique à transmission. Il faut rappeler que l'existence d'une phase supplémentaire a déjà été suggérée auparavant [60, 62, 63]. La difficulté de son observation est évidemment liée à sa semi-cohérence avec les phases initiale B_2 et finale DO_3 , qui peut être définie comme suit :

$$(110)_\theta \parallel (010)_{FeAl} \parallel (020)_{Fe_3Al} - \text{interface cohérente}$$

$$(001)_\theta \parallel (001)_{FeAl} \parallel (002)_{Fe_3Al} - \text{interface semi-cohérente}$$

La non conformité de l'axe C de la phase θ et la multiplication du paramètre du réseau par deux ($2a_{FeAl}$) seront assurés par les dislocations d'accommodation sur le joint d'interphase semi-cohérent.

N ^o	2θ°	d, nm	sin ² θ	(hkl) _θ	(hkl) _{DO₃}
1	21,463	0,4137	0,0346 ~ A	100	-
2	23,071	0,3852	0,0400	-	-
3	29,428	0,3033	0,0645	101	-
4	30,838	0,2897	0,0707 ~ 2A	110	-
	30,872*	0,2894	0,0708	-	200
5	35,999	0,2493	0,0955	111	-
6	39,435	0,2283	0,1138	002	-
7	43,189	0,2093	0,1355 ~ 4A	020	-
8	44,252	0,2045	0,1419	-	220
9	47,531	0,1911	0,1624	201	-
10	48,632	0,1871	0,1696 ~ 5A	210	-
11	57,413	0,1604	0,2307	-	-
12	60,672	1,5250	0,2551	202	-
13	63,344	0,1467	0,2757 ~ 8A	220	-
14	64,139	0,1451	0,2819	-	400
15	65,569	0,1422	0,2932	103	-
16	72,622	0,1301	0,3505 ~ 10A	310	-
17	81,263	0,1183	0,4241	-	422
18	83,776	0,1154	0,4458 ~ 13A	320	-
19	94,636	0,1048	0,5404	223	-
20	97,488	0,1025	0,5652	322	-

Tableau 2. Valeurs de 2θ et sin²θ, calculées à partir des données expérimentales (fig. 65b) et indices des plans (hkl)_x pour la phase-θ et la phase ordonnée Fe₃Al (DO₃) (* - valeur calculée de 2θ pour Fe₃Al à partir des données de [50]).

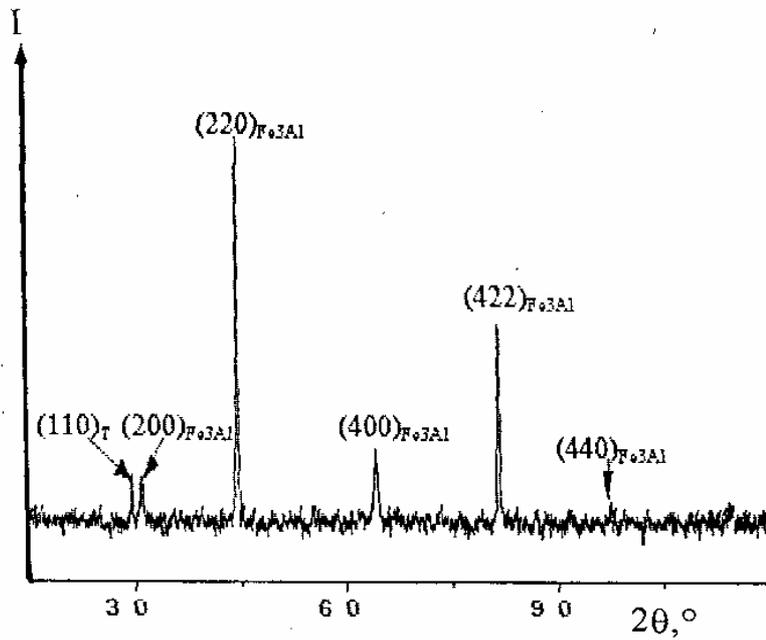


Fig. 67. Spectre de diffraction des rayons X, $I = f(2\theta)$, de l'alliage $\text{Fe}_{68,5}\text{Al}_{31,5}$ trempé à partir de 1000°C et vieilli 200 h à 300°C .

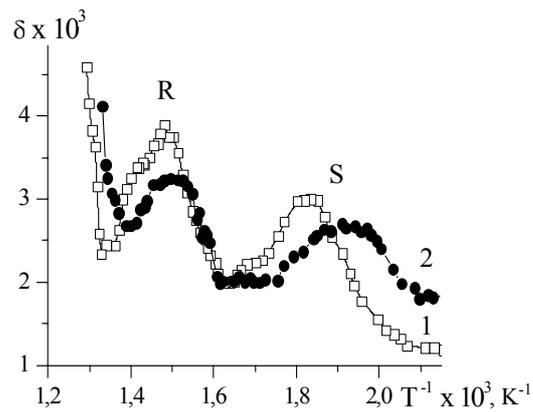
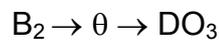


Fig. 68. Dépendance thermique de l'amortissement δ (T^{-1}) de l'alliage $\text{Fe}-31,5\%$ at. Al trempé à partir de 1000°C et vieilli à 300°C durant 80 h (1) et 122 h (2).

V.9. Synthèse des résultats obtenus

Par mesure du frottement intérieur, diffraction des rayons X et analyse dilatométrique des alliages contenant 25 et 31,5 % at. Al, on a montré pour la première fois que les deux pics de frottement intérieur apparaissant lors du changement du type d'ordre à longue distance, au cours de la précipitation à 300°C de la phase métastable B₂ (FeAl), correspondent à l'apparition de deux phases qui sont la phase d'équilibre Fe₃Al et la phase intermédiaire tétragonale θ dont la composition doit être comprise entre celles des deux phases Fe₃Al et FeAl.

La séquence de transformation de la phase hors d'équilibre B₂ est la suivante :



On a confirmé expérimentalement l'existence du deuxième pic du frottement intérieur R au cours de vieillissements qui n'ont pas été pris en compte précédemment (long vieillissement) : le comportement du pic R est très caractéristique d'une relaxation de Snoek qui diminue pour les longs temps de vieillissement à cause de la disparition de la phase métastable tétragonale et la formation de la phase d'équilibre Fe₃Al. L'énergie d'activation élevée du pic R est probablement liée au fait que les sauts des atomes de carbone à travers les sites interstitiels octaédriques, sous l'effet des contraintes externes, exigent dans une structure tétragonale (non cubique) une énergie d'activation suffisamment élevée. Ainsi le mécanisme de Snoek de la phase tétragonale est identique à celui d'une phase cubique, mais avec une énergie d'activation plus grande, à cause de ce type de sites octaédriques occupés par le carbone [64].

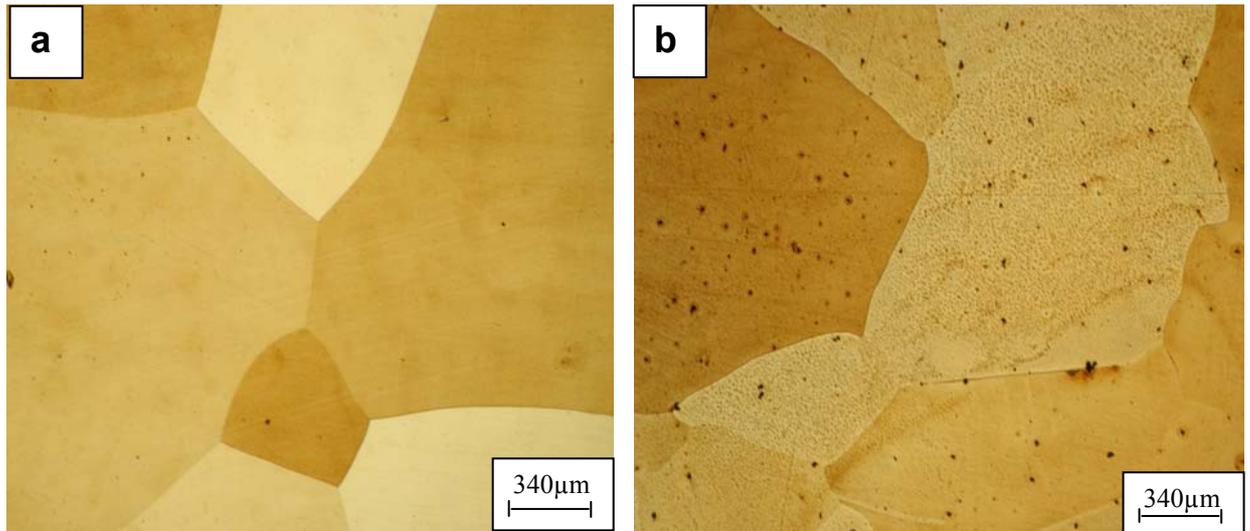


Fig. 69. Microstructure de l'échantillon massif Fe-30% at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 30h à 300°C (b).

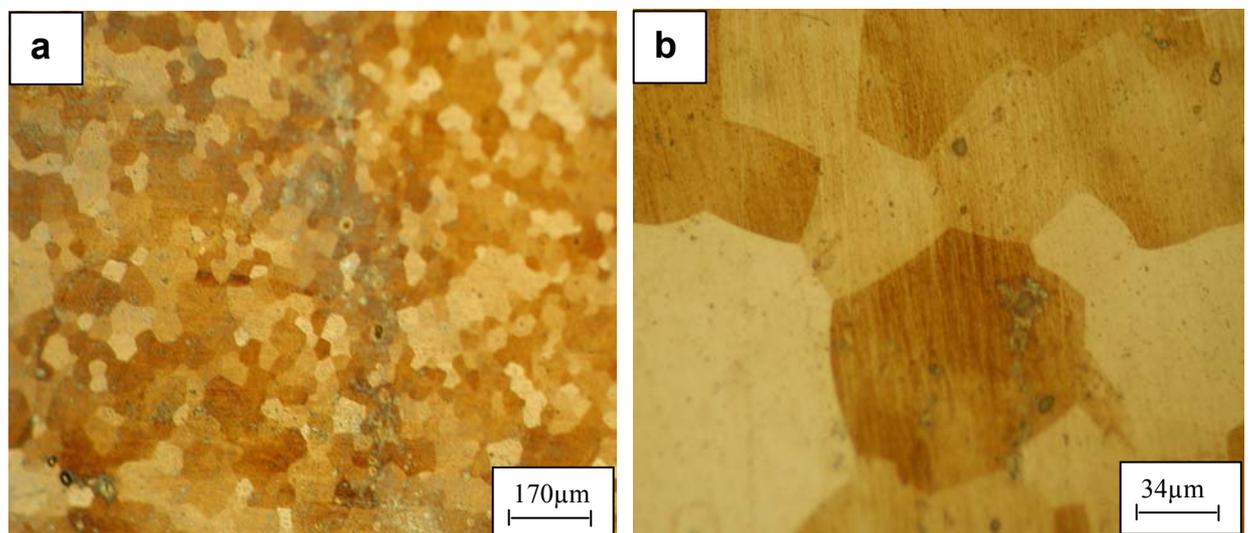


Fig. 70. Microstructure de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30% at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 30h à 300°C (b).

C- Etude de l'effet de la solidification rapide sur la transformation ordre- désordre dans l'alliage Fe-30% at. Al

V.10. Etude métallographique

L'observation en microscopie optique des surfaces polies et attaquées, pour les échantillons massifs, préalablement chauffés 2 h à 900 °C, trempés (Fig. 69a) et vieillis à 300°C pendant 30 h montre que la microstructure n'a pas évolué (Fig. 69b). Le même résultat est obtenu pour les rubans (Fig. 70).

Cependant, on note que la taille de grains est très fine pour l'échantillon solidifié rapidement (ruban) par rapport à l'échantillon massif caractérisé par une structure à gros grains. Ce résultat est identique à celui obtenu par Vogt et al. [39].

L'examen métallographique à l'aide d'un microscope optique des alliages étudiés n'a pas relevé de différence notable concernant l'évolution de la microstructure avec le temps de vieillissement à 300 °C [65].

V.11. Résultats de la diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'un des moyens les plus puissants utilisé pour mettre en évidence la formation des structures ordonnées dans les solutions solides.

V.11.1 Etude de l'échantillon massif

❖ Etat de trempe

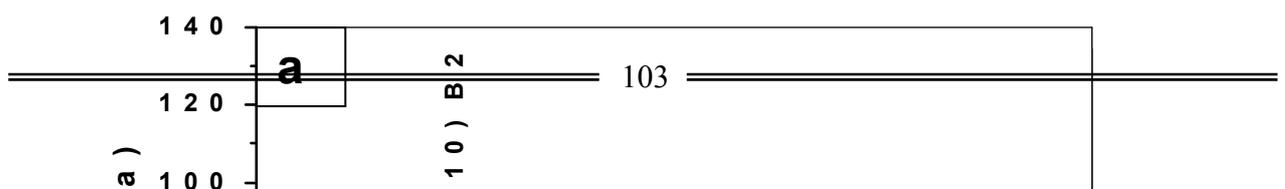
Le spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Fe-30 % at. Al homogénéisé et trempé (Fig. 71a) est identique à celle de l'état ordonné constitué de la phase B2.

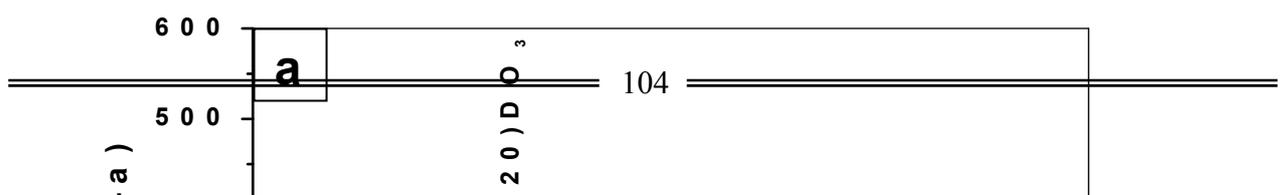
❖ Etats de vieillissement à 300°C

Les spectres de diffraction des rayons X d'un échantillon de l'alliage Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 300°C pendant 1 h , 2 h , 6 h, 20 h et 30 h sont présentés dans les figures 71-73. Ces spectres montrent que l'alliage étudié présente un état monophasé ordonné constitué de la phase DO₃, quelque soit le temps de vieillissement.

Fig. 69. Microstructure de l'échantillon massif Fe- 30 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 30 h à 300 °C (b).

Fig. 70. Microstructure de l'échantillon solidifié rapidement Fe- 30 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 30 h à 300 °C (b).





❖ **Etat de vieillissement à 475°C**

La figure 74 qui montre un spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli pendant 1 h et 7 jours à 475°C, confirme les mêmes observations déjà faites avec le vieillissement à 300°C.

❖ **Etat de vieillissement à 520°C**

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe-30 % at. Al homogénéisé 2 h à 900°C, trempé et vieilli 1 h à 520°C (Fig. 75a) montre l'existence de la phase DO₃ caractérisée par la raie (220).

Après 7 jours de vieillissement à cette température, le spectre de diffraction des rayons X (Fig. 75b) montre que l'alliage étudié est dans un état monophasé de structure ordonnée de type B2.

V.11.2 Etude des rubans

❖ **Etat de trempe**

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon homogénéisé et trempé (Fig. 76a) est identique à celui observé dans le cas de l'échantillon massif, mais avec un nombre de pics plus élevés dû à la taille réduite des grains des rubans.

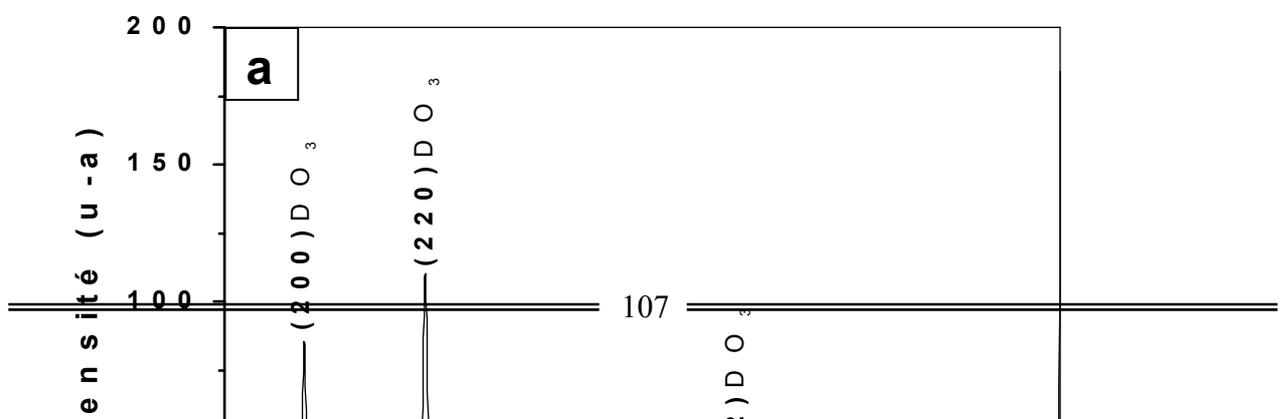
❖ **Etat de vieillissement à 300°C**

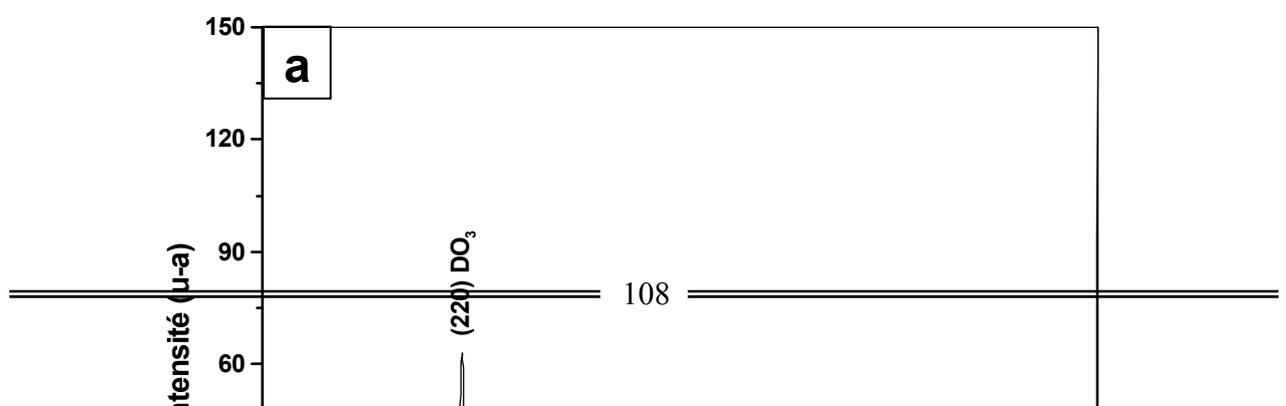
Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 300°C (Fig. 76b) montre que cet alliage est dans un état monophasé de structure ordonnée de type DO₃.

Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 20 h à 300°C présente un état similaire au précédent (Fig. 77 a et b).

❖ **Etat de vieillissement à 475°C**

Les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon vieilli 1 h et 7 jours à 475°C (Fig. 78) sont similaires à ceux de l'échantillon vieilli à 300°C.





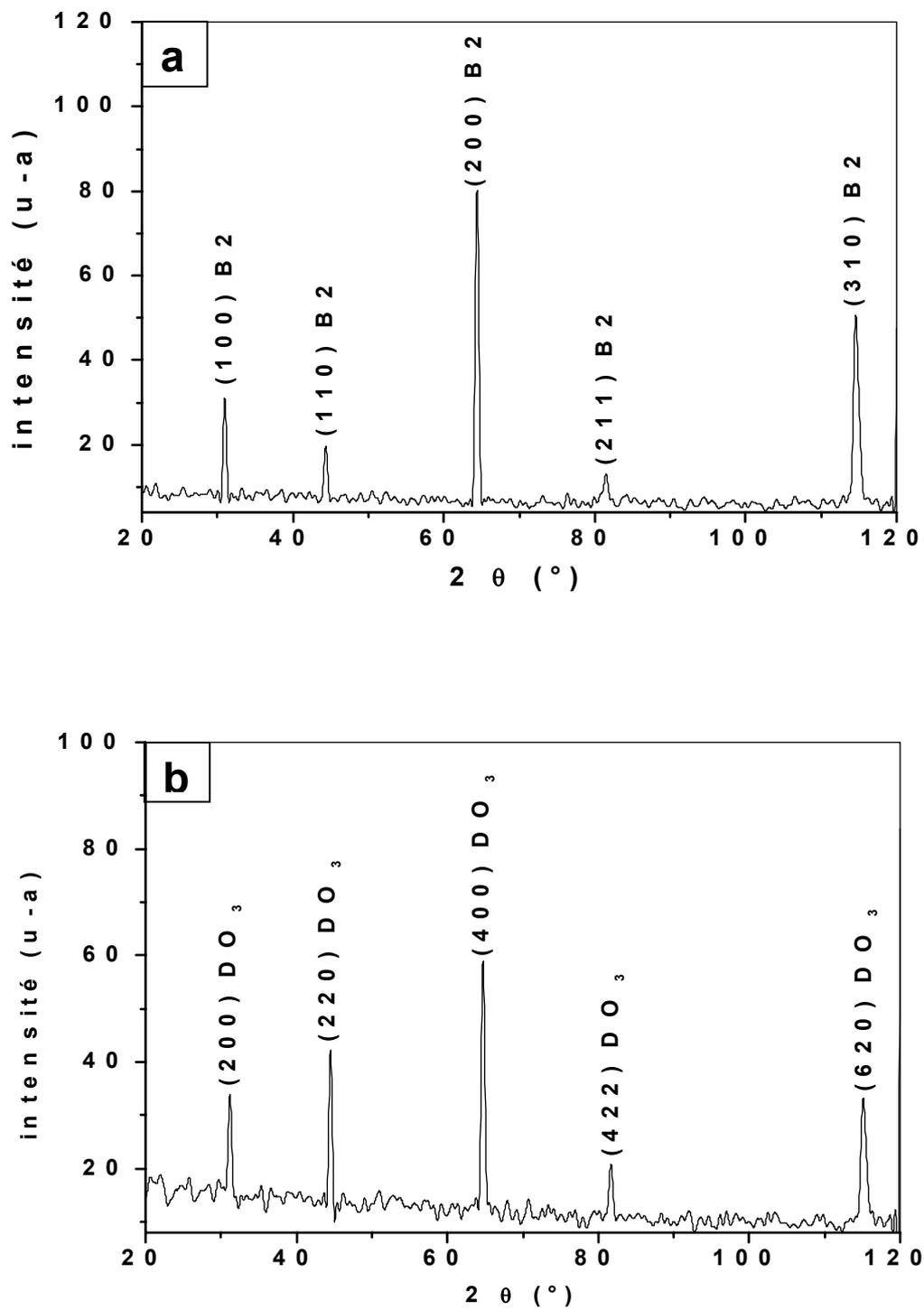


Fig. 76. Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli à 300 °C pendant 1 h (b).

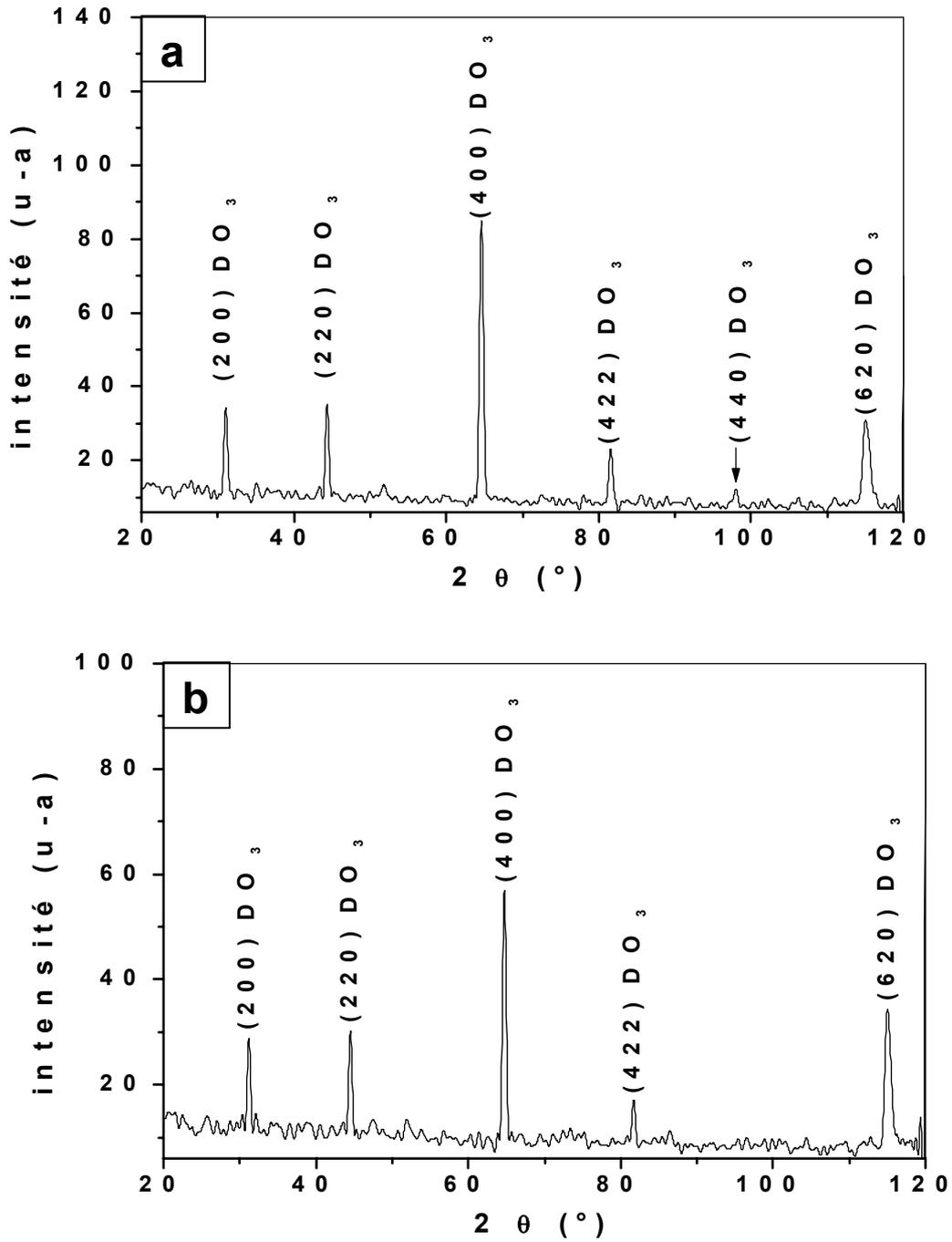
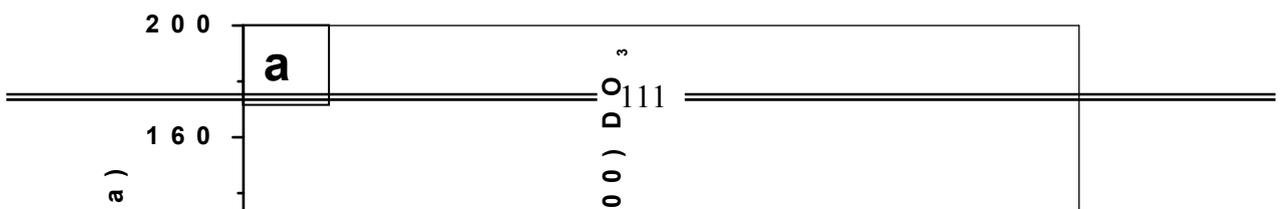


Fig. 77. Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 300°C pendant 6 h (a) et 20 h (b).



❖ **Etat de vieillissement à 520°C**

Le spectre de diffraction des rayons X enregistré à partir d'un échantillon solidifié rapidement Fe- 30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 520°C (Fig. 79a) montre l'existence de l'ordre de type DO₃ caractérisé par la raie (200); les autres pics sont liés à la phase B2.

Si le vieillissement à cette température est prolongé jusqu'à 7 jours on remarque l'existence de la phase B2 (Fig. 79b).

V.12. Résultats des essais dilatométriques

V.12.1 Cas des alliages massifs

❖ Etat de trempe

L'étude de l'état de trempe servira de référence à nos études ultérieures. La courbe dilatométrique du cycle thermique complet, permet d'avoir une idée générale sur le comportement du matériau durant ce cycle et la courbe dérivée du segment de chauffage permet de bien mettre en évidence toute anomalie apparaissant lors du chauffage du matériau.

La courbe dilatométrique de l'échantillon Fe-30 % at. Al, préalablement chauffé pendant 2 h à 900°C et trempé (Fig. 80a), montre une anomalie dans l'intervalle de température [210-1023°C] constituée respectivement de :

- une contraction dédoublée entre 210 et 348°C avec une première contraction dans l'intervalle de température [210-313°C] avec un pic de la courbe dérivée situé à 269°C, liée à la formation des particules de DO₃, suivie immédiatement par une deuxième contraction entre 313 et 348°C avec un pic de la courbe dérivée à 330°C, liée à l'augmentation du degré d'ordre de ces particules DO₃,
- .- une expansion étalée sur l'intervalle de température [454-536°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 488°C, liée à la diminution du paramètre d'ordre des particules DO₃ puis à la formation de la phase B2 [40,43],
- une deuxième contraction entre 533 et 643°C avec un pic de la courbe dérivée situé vers 602°C, liée à l'augmentation du paramètre d'ordre de la phase B2,
- une deuxième expansion entre 931 et 1023 °C avec un pic situé vers 1004 °C, attribuée au passage de l'ordre au désordre de la phase B2 et donc la formation de la phase désordonnée α .

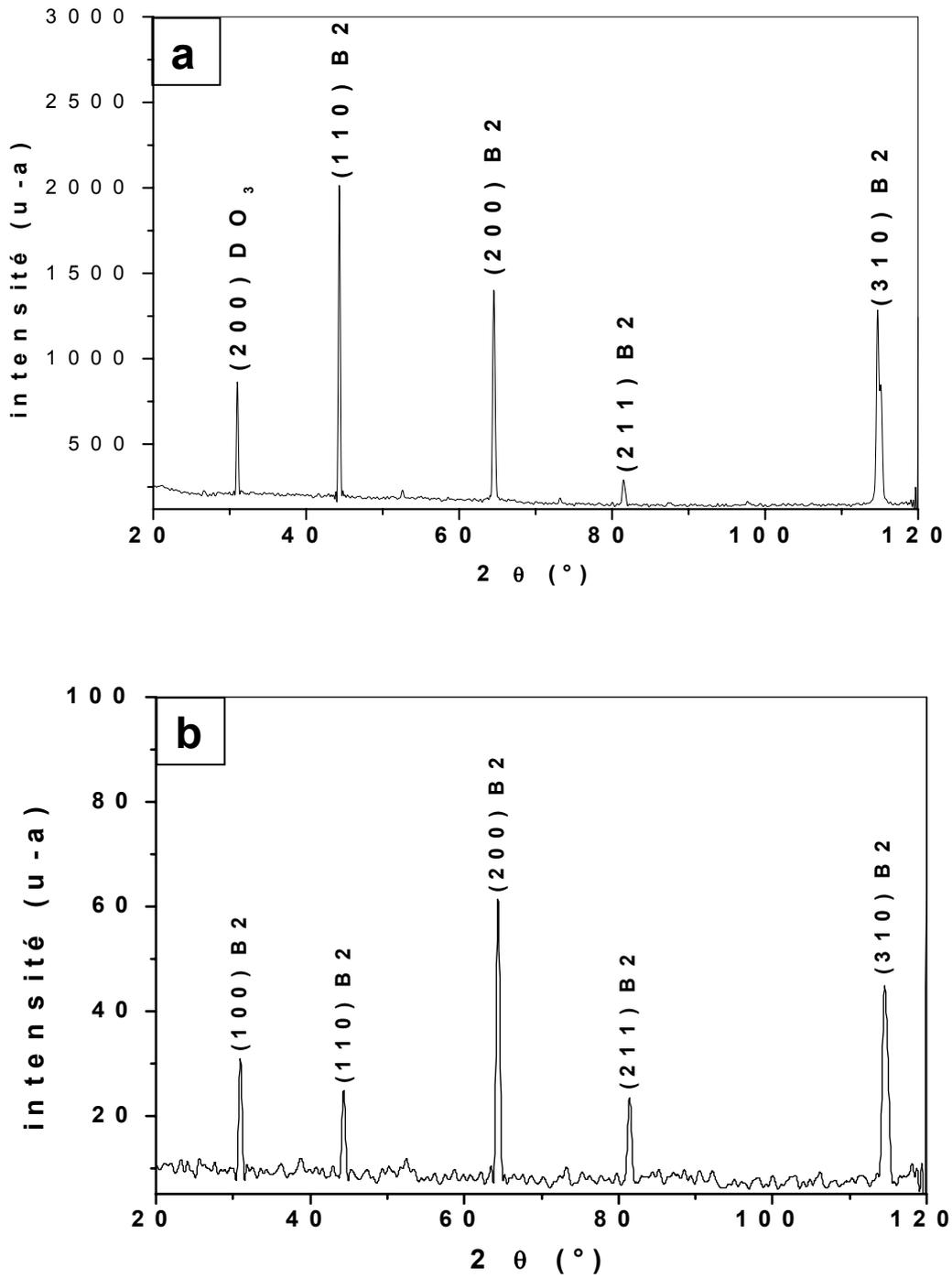


Fig. 79. Spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 520°C pendant 1 h (a) et 7 jours (b).

❖ **Etat de vieillissement à 300°C**

La courbe dérivée correspondant au segment de chauffage et enregistrée pour un échantillon chauffé 2 h à 900°C, trempé et vieilli pendant 1 h à 300°C (Fig. 80b) présente une allure presque similaire à celle de l'échantillon trempé ; en effet, cette courbe présente une anomalie dans l'intervalle de température [210-1032°C] et elle est constituée respectivement de :

- une contraction dédoublée dans l'intervalle de température [210-332°C] avec une première contraction dans l'intervalle de température [210-304°C] avec un pic de la courbe dérivée à 271°C, liée à la formation des particules de DO₃, suivie par une deuxième contraction entre 304 et 332°C avec un pic de la courbe dérivée situé vers 323°C, liée à l'augmentation du degré d'ordre de la phase ordonné DO₃,
- une expansion étalée sur l'intervalle de température [418-543°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 486°C, liée à la diminution du paramètre d'ordre des particules DO₃ puis à la formation de la phase B2,
- une deuxième contraction dans l'intervalle de température [543-650°C] avec un pic de la courbe dérivée situé à 620°C, liée à l'augmentation du paramètre d'ordre de la phase B2,
- une deuxième expansion entre 819 et 1023°C avec un pic de la courbe dérivée situé à 1006°C, liée au passage de l'ordre au désordre de la phase B2 et donc la formation de la phase désordonnée.

Après le vieillissement de 20 h ou 30 h à 300°C la courbe dérivée du segment de chauffage présente une anomalie presque identique à celle de l'état précédent (Fig. 81). Cependant, on note une diminution de l'amplitude de la contraction. Cette diminution doit être liée à l'amélioration du paramètre d'ordre des particules DO₃.

Si le vieillissement à 300°C est prolongé jusqu'à 100 h (Fig. 82a) on observe une diminution plus importante dans l'amplitude de la contraction, ce qui est toujours lié au degré d'ordre (plus élevé) atteint après ce vieillissement.

La courbe enregistrée après 200 h de vieillissement à 300°C (Fig. 82b) montre que la contraction est devenue presque négligeable, cependant, l'expansion est toujours observée. Cet effet est lié au degré d'ordre des particules DO₃, presque parfait, atteint après ce long vieillissement.

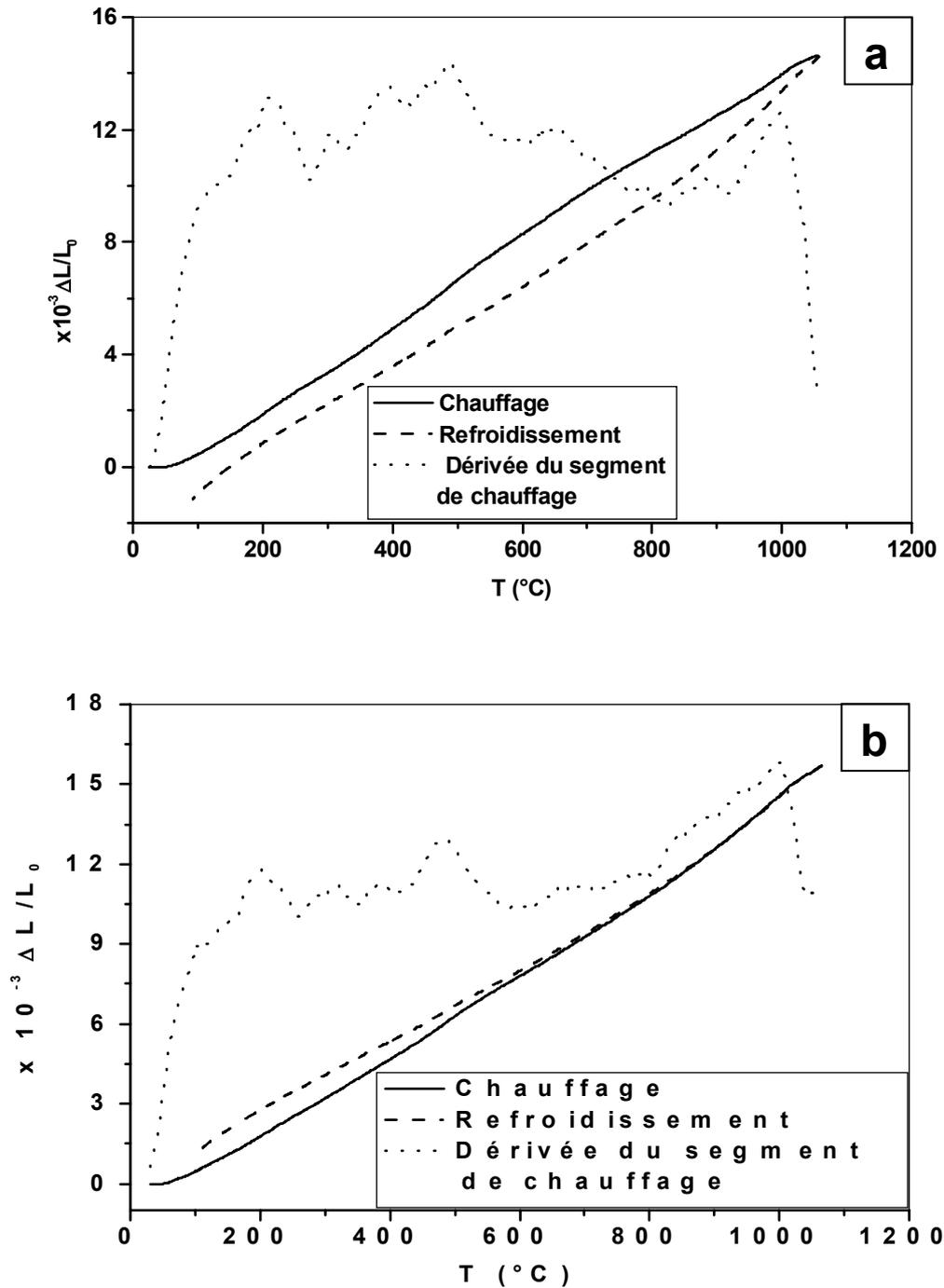


Fig. 80. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon massif Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 1 h à 300°C (b).

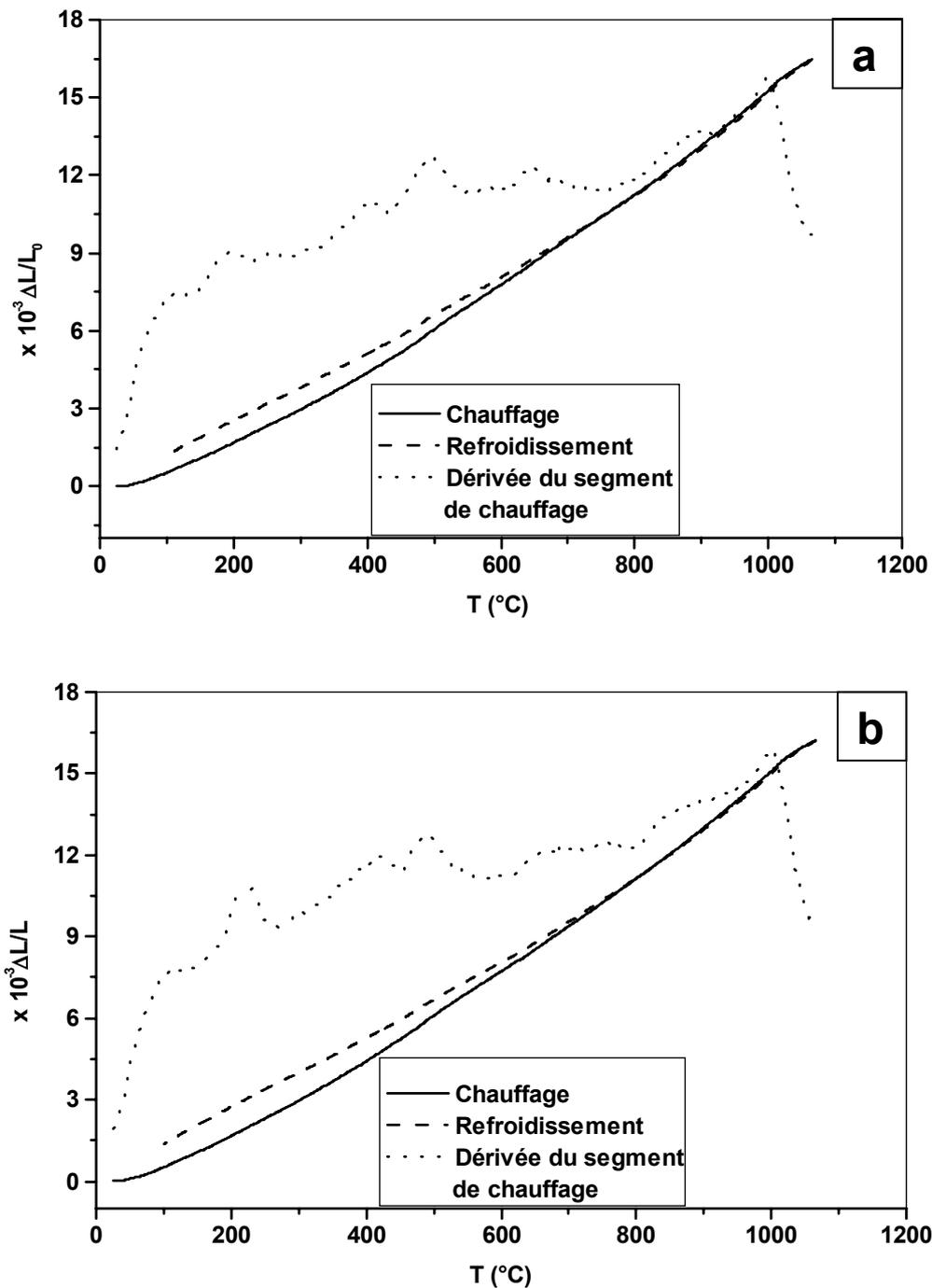


Fig. 81. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon massif Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 300°C pendant 20 h (a) et 30 h (b).

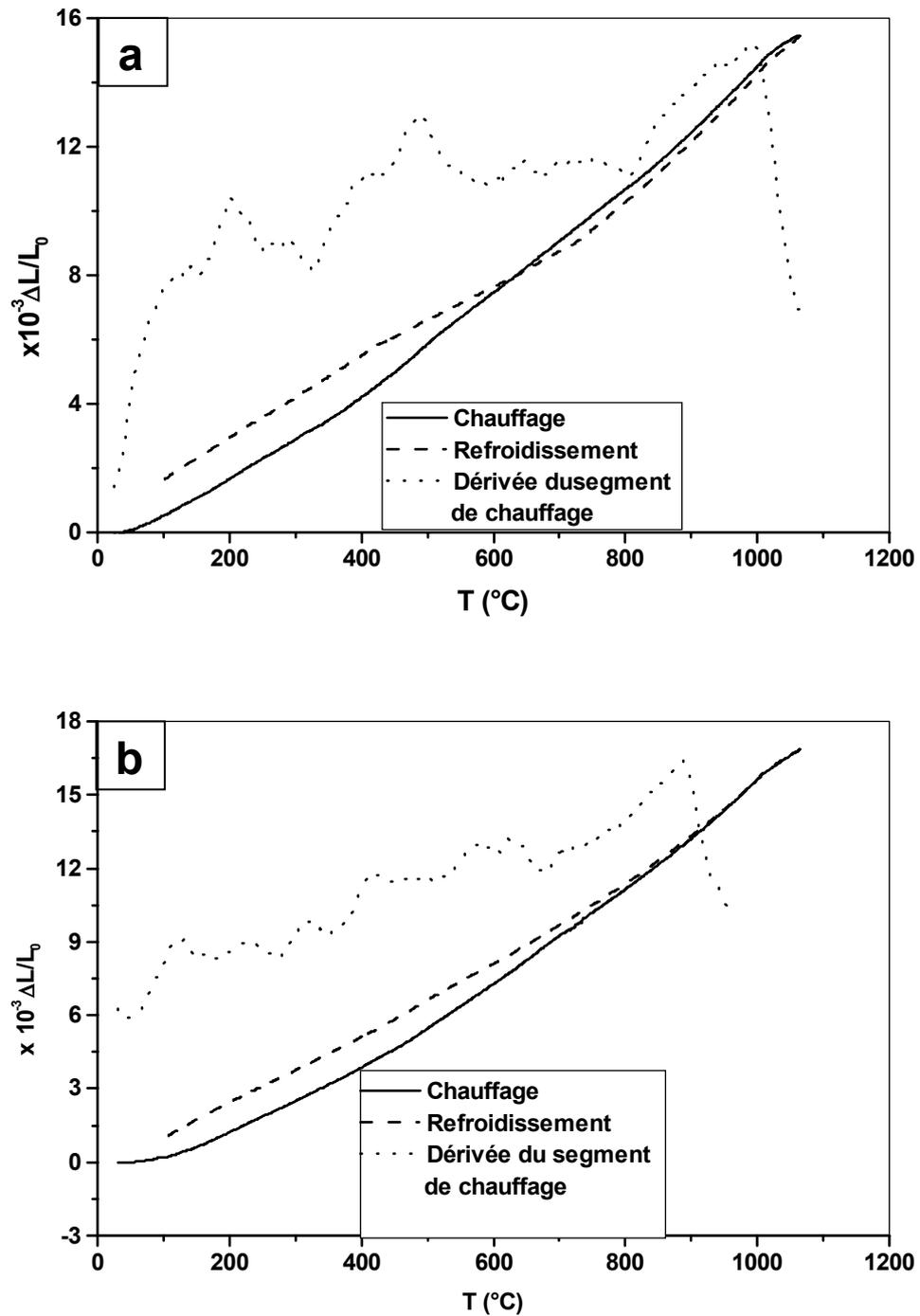


Fig. 82. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon massif Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 300 $^{\circ}\text{C}$ pendant 100 h (a) et 200 h (b).

❖ **Etat de vieillissement à 475°C**

La courbe dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Fe- 30 % at. Al préalablement homogénéisé 2 h à 900°C, trempé et vieilli 1 h à 475°C (Fig. 83a) présente en général des effets presque similaires à ceux des échantillons vieillis à 300°C.

En effet, après le vieillissement de 7 jours, la courbe dérivée du segment de chauffage (Fig. 83b) présente une anomalie presque identique à celle de l'état précédent ; on observe une contraction dédoublée entre 203 et 300°C avec une première contraction dans l'intervalle de température [203-231°C] avec un maximum de la courbe dérivée situé à 220°C, liée à la formation des particules DO₃, suivie immédiatement par une deuxième contraction dans l'intervalle de température [231-300°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 252°C liée à l'augmentation du degré d'ordre de la phase ordonné DO₃. Cette contraction dédoublée suivie immédiatement d'une importante expansion étalée sur l'intervalle de température [360-561°C] avec un pic de la courbe dérivée situé à 486°C, est attribuée au processus de désordre de la phase DO₃ à la phase B2 [41,43]. Elle est suivie par une seconde expansion assez importante dans l'intervalle de température [808-1025°C] avec un pic de la courbe dérivée situé vers 1004°C, liée à la diminution du degré d'ordre de la phase B2 et à la formation de la phase désordonnée [65].

❖ **Etat de vieillissement à 520°C**

La dérivée de la courbe dilatométrique de l'échantillon Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 520°C (Fig. 84a) montre une diminution de l'expansion par rapport à l'état vieilli à 300°C à cause de la formation de l'ordre B2 durant le vieillissement.

La courbe dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli pendant 7 jours à 520°C (Fig. 84b) présente une anomalie dans l'intervalle de température [240-1030°C] composée de :

- une contraction dédoublée dans l'intervalle de température [240-302°C], liée à la formation des particules DO₃ et à l'augmentation de leur degré d'ordre durant le chauffage dans le dilatomètre,
- une expansion moins importante que celle de l'état précédant dans l'intervalle de température [445-580°C] avec un pic de la courbe dérivée situé à 491°C, attribuée au

processus de désordre de la phase DO_3 qui se forme durant le chauffage dans le dilatomètre,

- une deuxième contraction entre 580 et 637°C avec un pic de la courbe dérivée situé vers 629°C, liée à l'augmentation du degré d'ordre de la phase B2,
- une deuxième expansion étalée sur l'intervalle de température [856-1030 °C] avec un pic de la courbe dérivée situé à 1004 °C, liée à la diminution du degré d'ordre de la phase B2 et à la formation de la phase désordonnée [65].

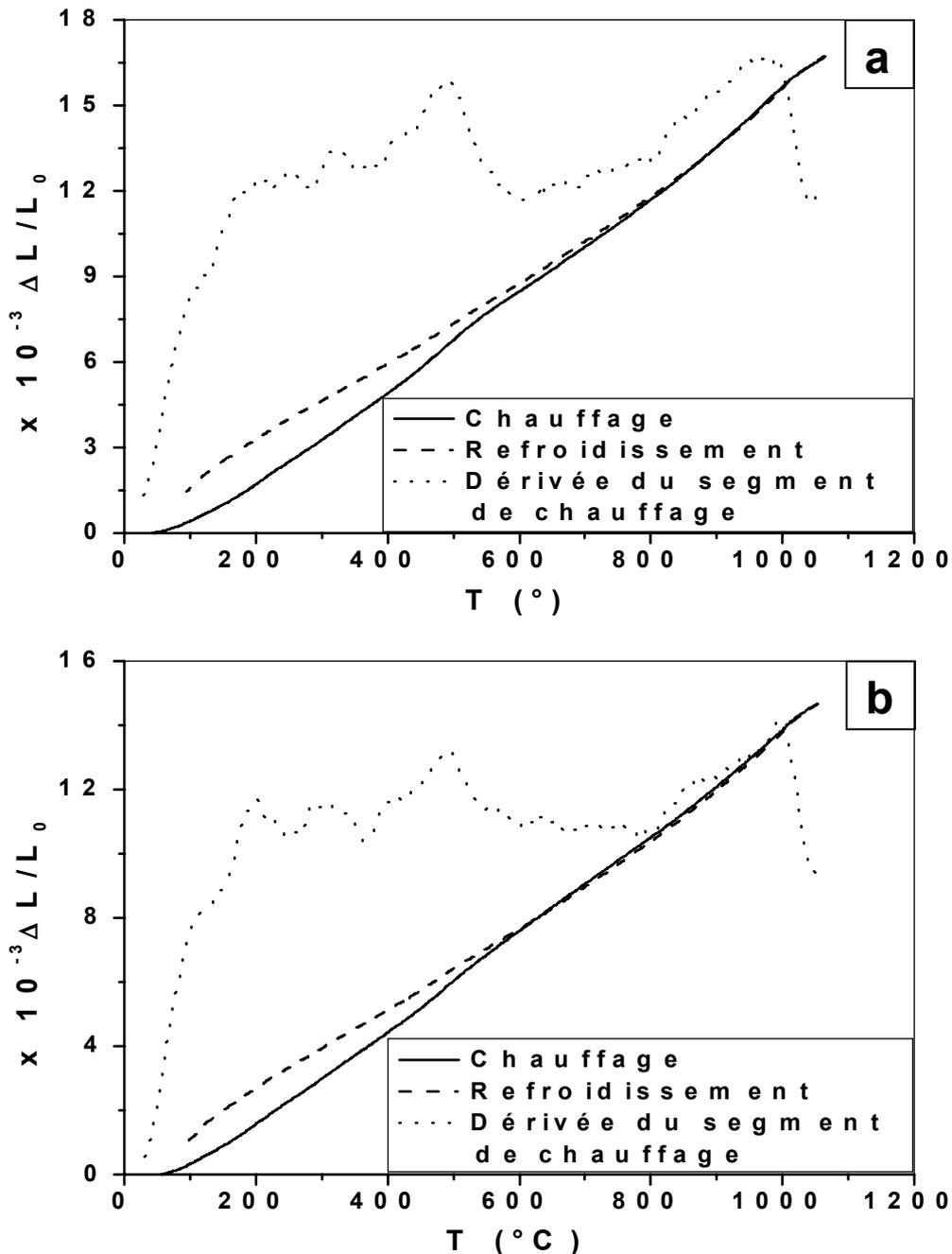


Fig. 83. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon massif Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 475 °C pendant 1h (a) et 7 jours (b).

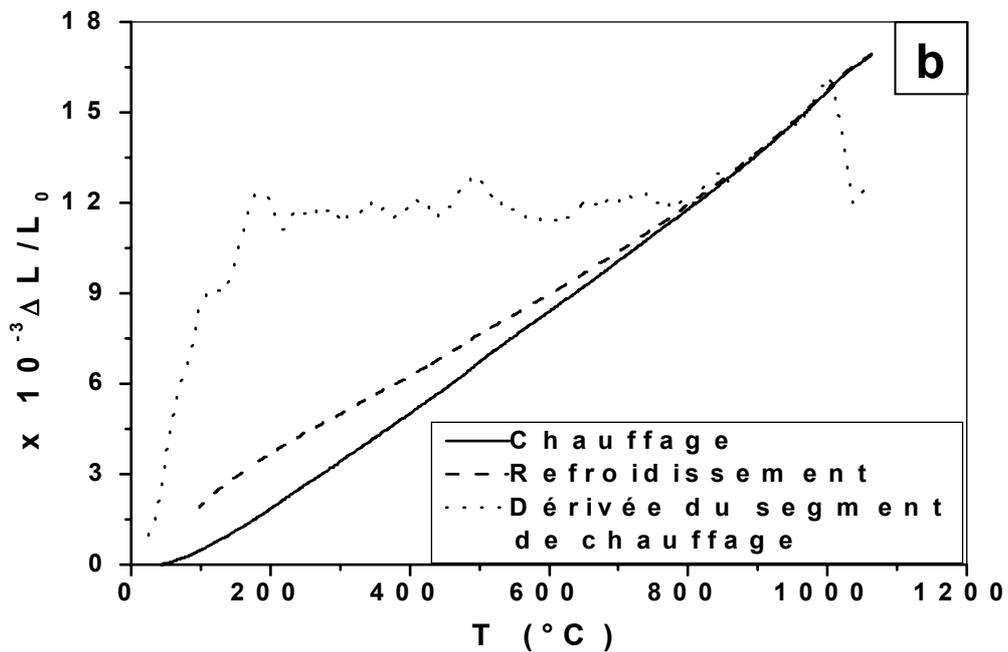
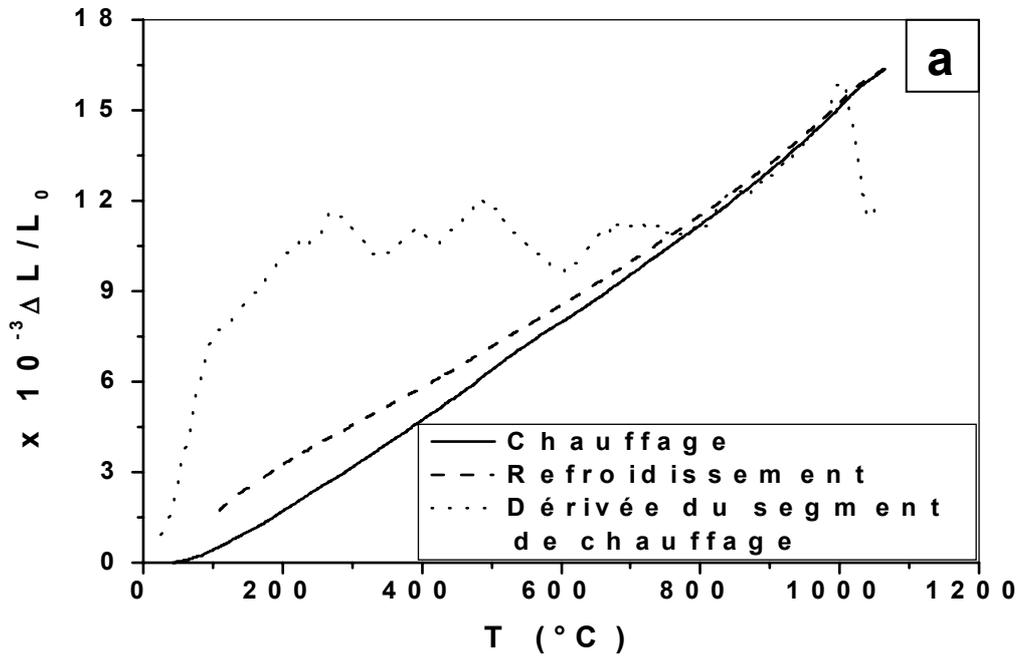


Fig. 84. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon massif Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 520°C pendant 1h (a) et 7 jours (b).

V.12.2 Cas des rubans

L'allure générale des courbes dilatométriques des rubans est pratiquement similaire à celle des échantillons massifs [65] avec l'existence d'une contraction résiduelle au chauffage.

❖ Etat de trempe

La courbe dérivée du segment de chauffage de l'échantillon Fe- 30 % at. Al homogénéisé et trempé (Fig. 85a) présente une anomalie située entre 130 et 924°C. Cette dernière est composée d'une contraction dédoublée suivie de deux expansions. Le premier minimum de la courbe dérivée de la contraction dédoublée est compris entre 130 et 227°C et il est situé vers 194°C ; le second entre 227 et 301°C avec un minimum de la courbe dérivée situé vers 274°C. La première expansion est légèrement dédoublée mais le premier maximum de la courbe dérivée est difficile à préciser et le second est situé vers 475°C. Le pic de la courbe dérivée de la deuxième expansion est situé vers 857°C.

La première contraction est attribuée à la formation des particules DO₃ et la seconde à l'augmentation du degré d'ordre de ces dernières. La première expansion dédoublée est liée à la diminution du degré d'ordre des particules DO₃ et à la transition DO₃ → B2, et la deuxième expansion est attribuée à la diminution graduelle du degré d'ordre de la phase B2 et à la transition B2 → α.

❖ Etat de vieillissement à 300°C

La courbe enregistrée à partir d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 300°C (Fig. 85b) présente une allure presque similaire à celle de l'état précédant sauf qu'on note la diminution du premier minimum de la courbe dérivée de la contraction et l'apparition d'une autre entre 510 et 700°C. Cette dernière est due à la formation de la phase ordonnée B2 et à l'augmentation de son degré d'ordre.

Les mêmes constatations sont faites après 30 h de vieillissement à 300°C (Fig. 86) et on note que le dédoublement de la première expansion devient plus net.

Le prolongement du temps de vieillissement jusqu'à 100 et 200 h à 300°C (Fig. 87) maintient les effets précédents mais fait disparaître la première contraction, ce qui est lié au degré d'ordre des particules DO₃, presque parfait, atteint après ce long vieillissement.

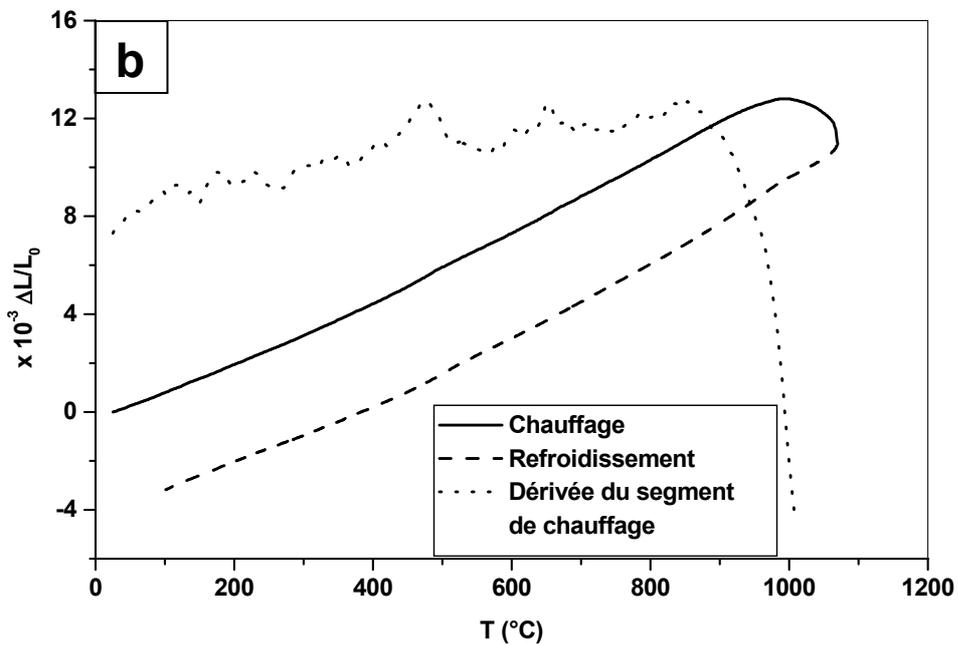
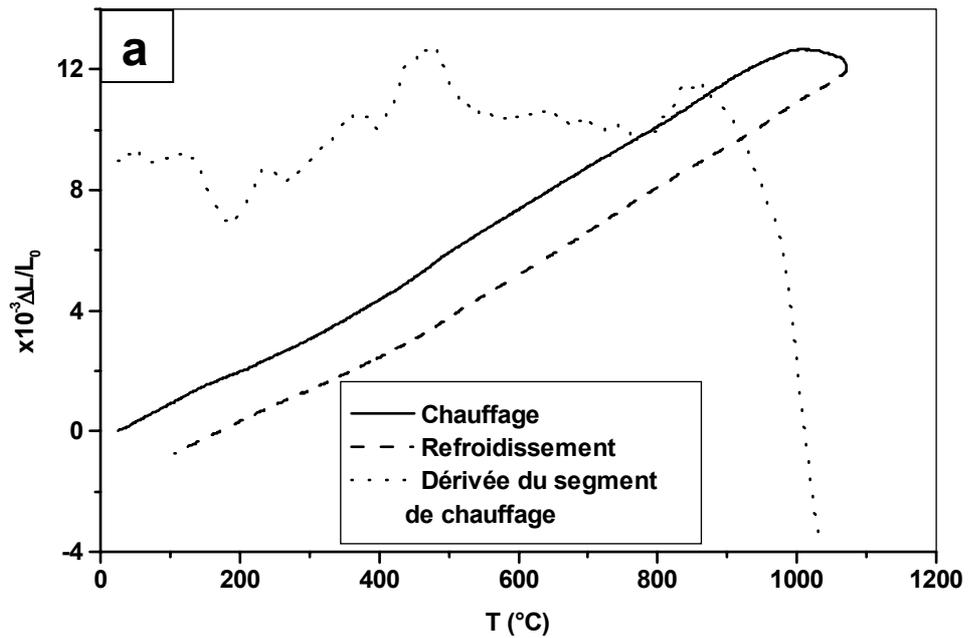


Fig. 85. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli à 300 $^{\circ}C$ pendant 1h (b).

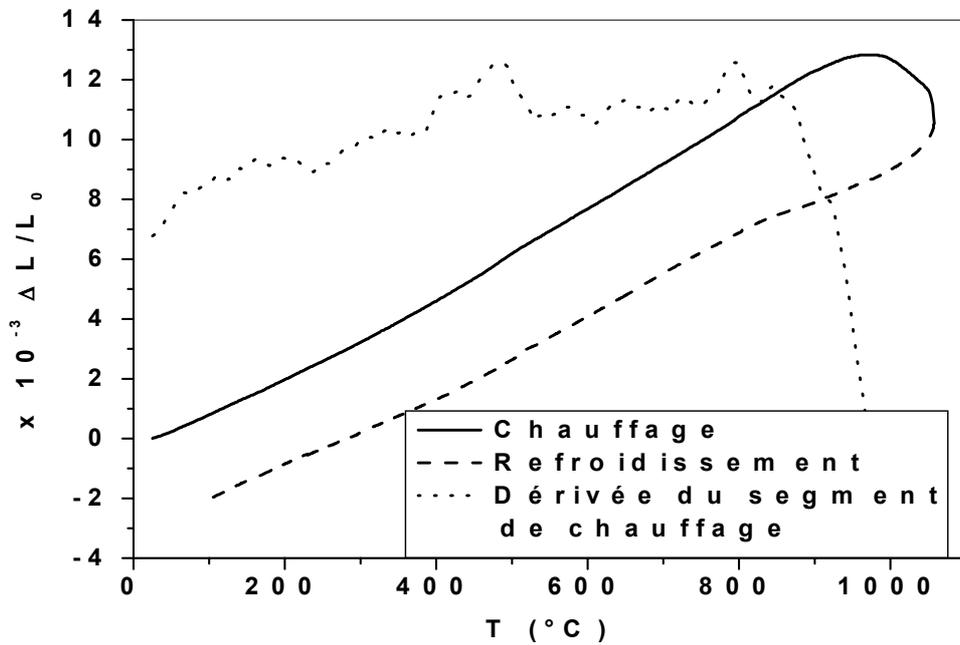


Fig. 86. Courbe dilatométrique du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 300 °C pendant 30 h.

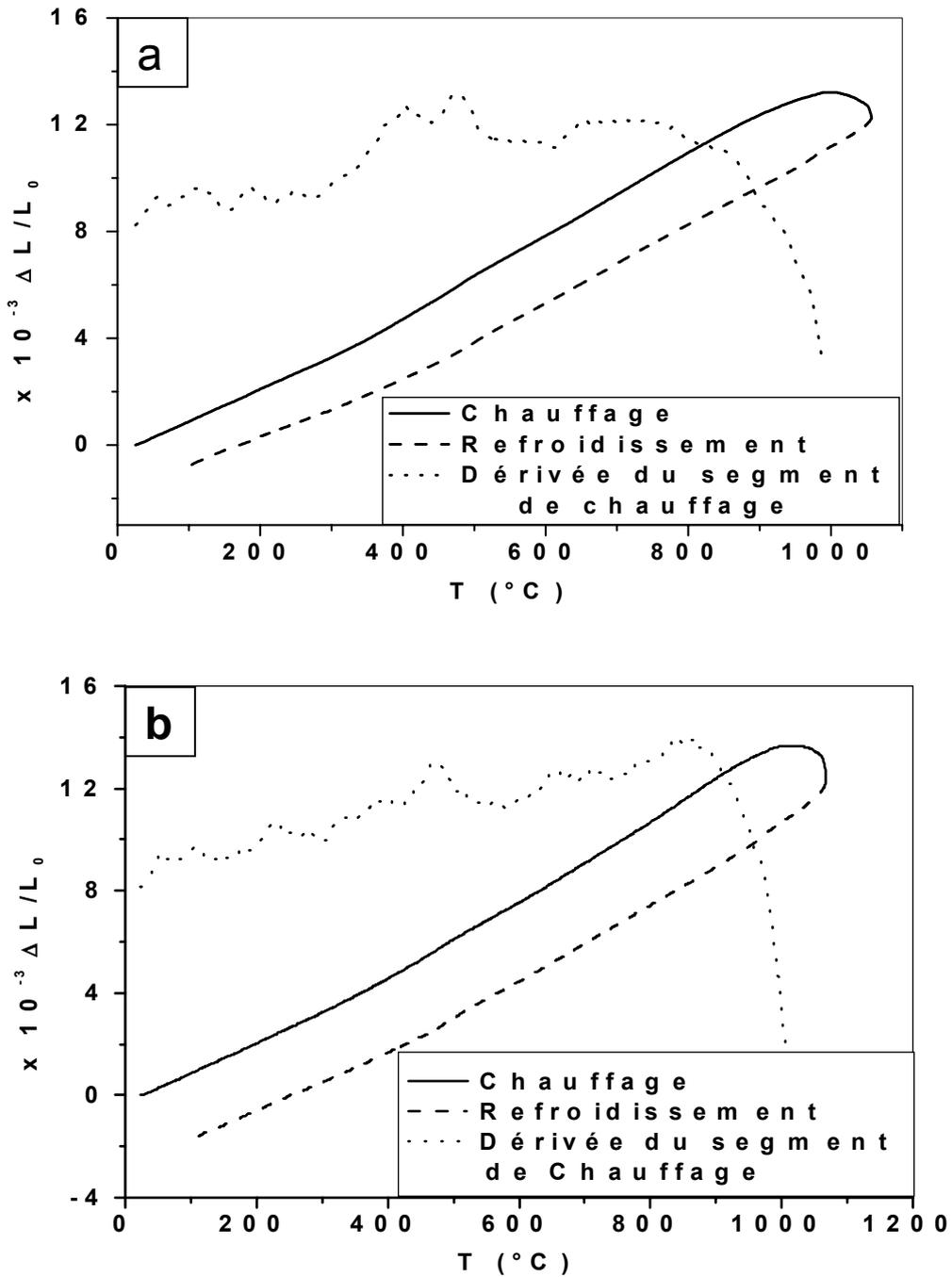


Fig. 87. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 300 °C pendant 100 h (a) et 200 h (b).

❖ **Etat de vieillissement à 475°C**

L'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 475°C (Fig. 88a) donne une importante anomalie qui apparaît sur la courbe de chauffage entre 180 et 933°C, composée d'une première contraction suivie par une première expansion comprise entre 400 et 500°C, d'une deuxième contraction située entre 550 et 700°C et d'une deuxième expansion entre 778 et 933°C.

La première expansion est due à la dissolution des particules DO_3 et à la transition $DO_3 \longrightarrow B2$ et la deuxième à la transition $B2 \longrightarrow \alpha$.

Si le vieillissement à 475°C est prolongé jusqu'à 7 jours (Fig. 88b), la courbe dilatométrique présente une allure presque identique à celle de l'état précédent.

❖ **Etat de vieillissement à 520°C**

La courbe de dilatation de l'échantillon trempé et vieilli pendant 1 h à 520°C (Fig. 89a), enregistrée au cours du chauffage, présente dans l'intervalle de température [200-900°C] les effets suivants :

- une contraction dédoublée dans l'intervalle de température [200-380°C], liée à la formation des particules ordonnées et à l'augmentation de leur degré d'ordre,
- une expansion légèrement dédoublée due à la dissolution des particules DO_3 et à la transition $DO_3 \longrightarrow B2$,
- une contraction dans l'intervalle de température [510-700°C], liée à la formation des particules ordonnées et à l'augmentation de leur degré d'ordre,
- une deuxième expansion dédoublée liée à la diminution du degré d'ordre de la phase B2 et à la transition $B2 \longrightarrow \alpha$.

Après 7 jours de vieillissement à 520°C (Fig. 89b), on retrouve les mêmes anomalies, mais la première contraction dédoublée devient presque négligeable car le prolongement du maintien à cette température favorise la formation de l'ordre B2 avec un degré d'ordre élevé. Ce dernier effet mène aussi à la diminution de la première expansion.

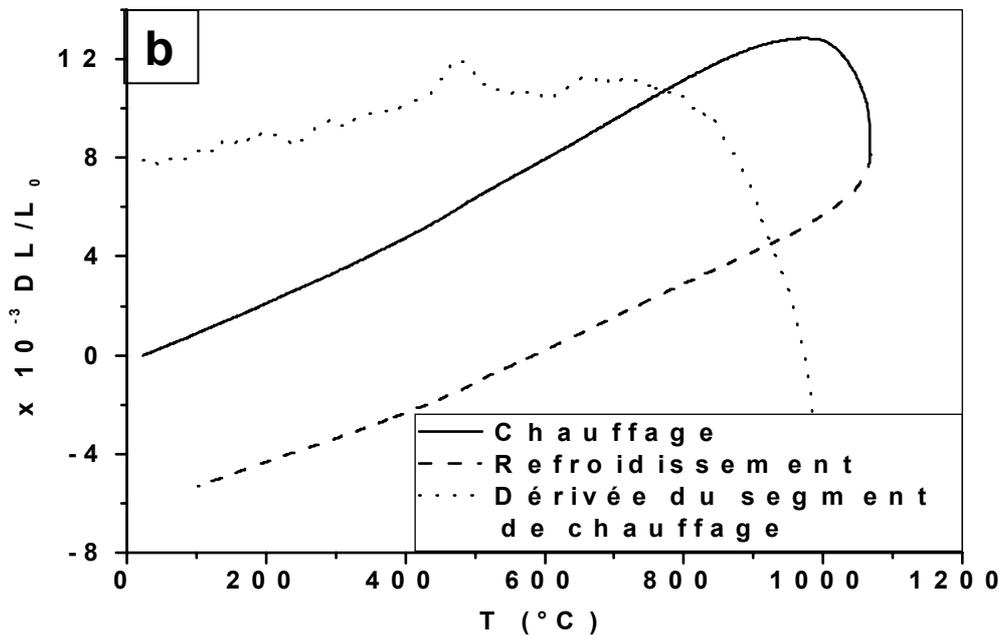
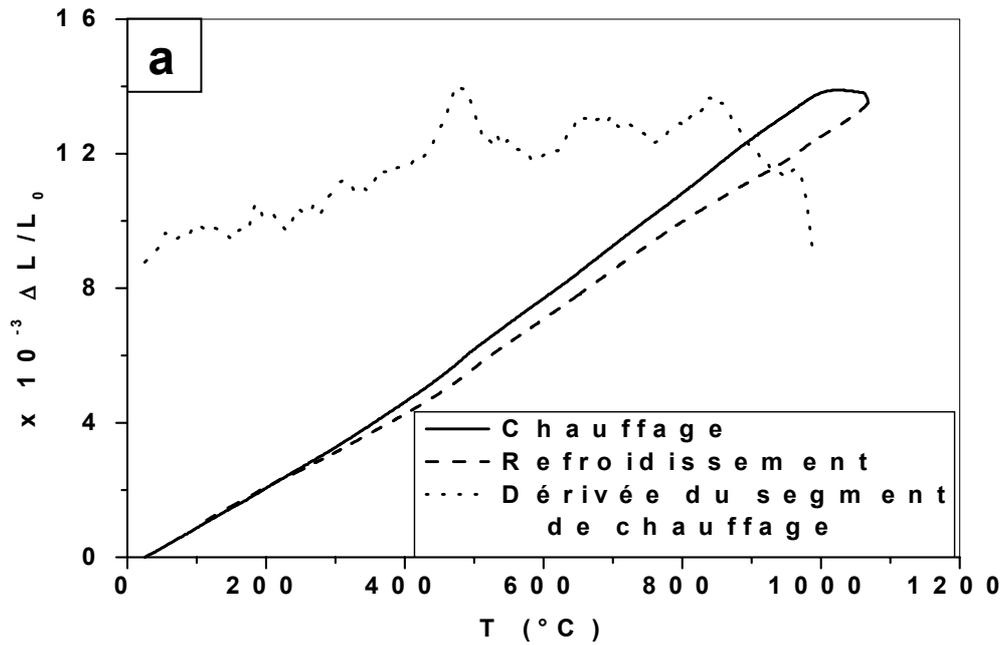


Fig. 88. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 475 °C pendant 1h (a) et 7 jours (b).

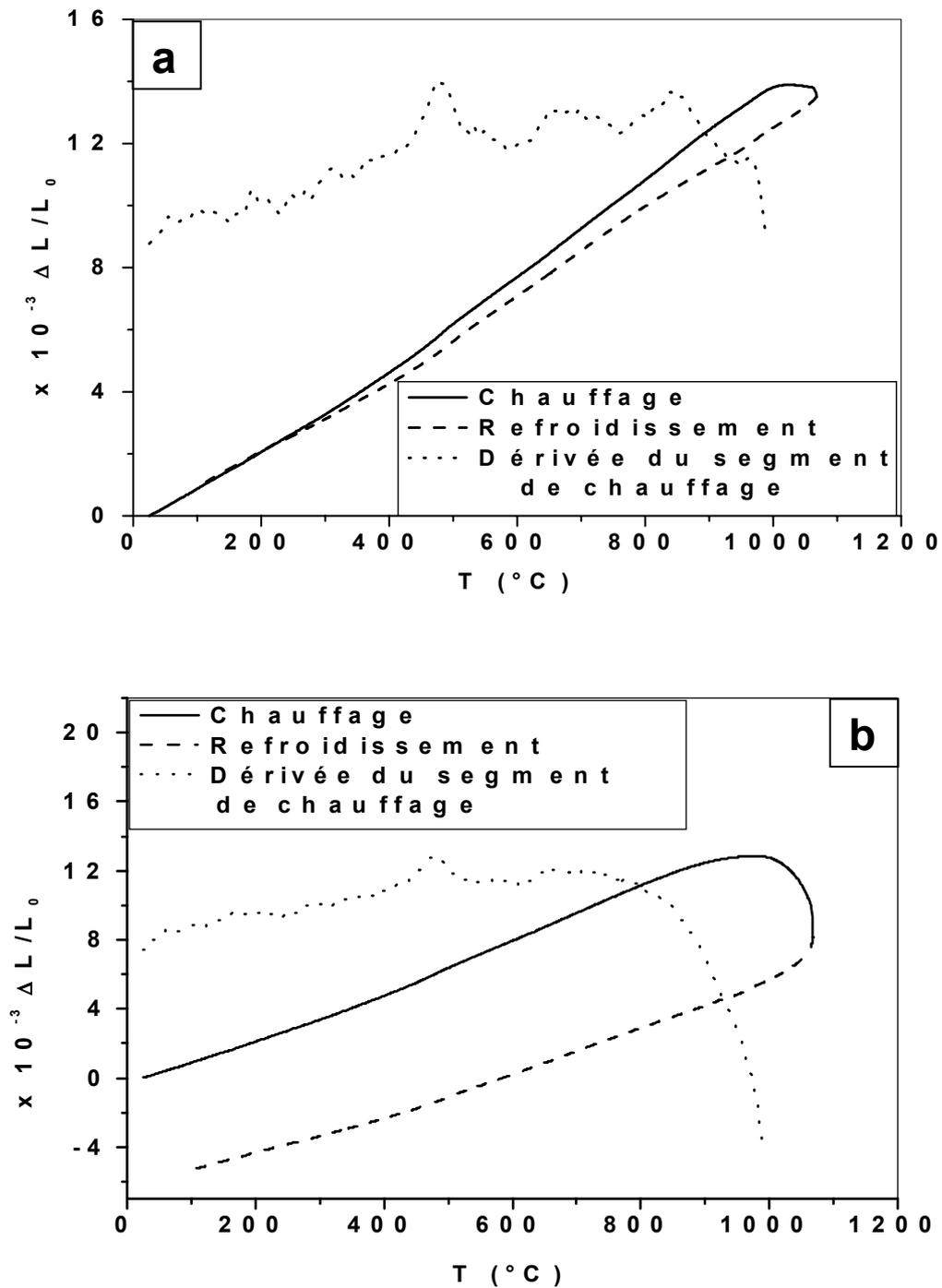


Fig. 89. Courbes dilatométriques du cycle complet et dérivée du segment de chauffage de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 520 °C pendant 1h (a) et 7 jours (b).

V.13. Résultats des analyses calorimétriques (DSC)

V.13. 1. Cas des alliages massifs

❖ Etat de trempe

Le segment de chauffage de la courbe DSC enregistrée pour un échantillon préalablement homogénéisé 2 h à 900°C et trempé (Fig. 90a) présente une importante anomalie étalée sur l'intervalle de température [185-530°C] constituée respectivement de :

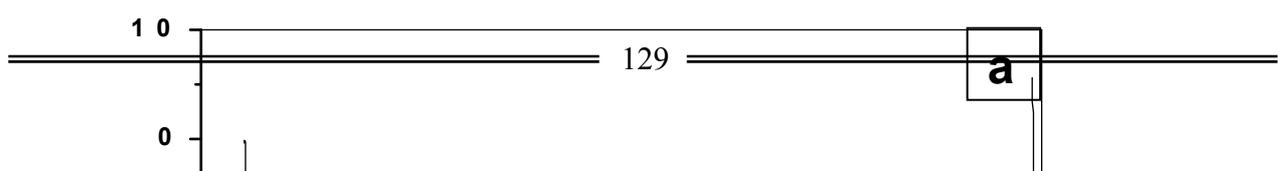
- un important pic exothermique dans l'intervalle de température [185-375°C] avec un maximum à 290°C, lié à la formation de la phase ordonnée DO₃ et à l'augmentation de son degré d'ordre [40],
- un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [440-530°C] constitué d'un premier pic entre 440 et 480°C avec un minimum à 470°C lié à la diminution graduelle de l'ordre de la phase DO₃ et d'un deuxième pic entre 480 et 530°C avec un minimum situé vers 505°C, lié à la transition DO₃ → B2 [40].

❖ Etat de vieillissement à 300°C

La courbe de DSC d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli pendant 1 h à 300°C (Fig. 90b) montre une anomalie dans l'intervalle de température [170-530°C] composée de :

- un petit pic exothermique entre 170 et 298°C avec un maximum à 250°C, lié à la formation de la phase DO₃ et à l'augmentation du degré d'ordre [40],
- un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [298-530°C], lié à la diminution du degré d'ordre de la phase DO₃ (premier pic) et à la formation de la phase B2 (deuxième pic).

Les mêmes observations ont été faites après le vieillissement de 20 h et 30 h à 300°C (Fig. 91). D'autre part, on note une diminution de l'amplitude du premier pic exothermique, ce qui est dû au fait que durant ce vieillissement il se forme les particules ordonnées DO₃ mais avec un ordre imparfait de manière à ce que le chauffage en DSC mène seulement à l'augmentation du degré d'ordre de ces particules [40].



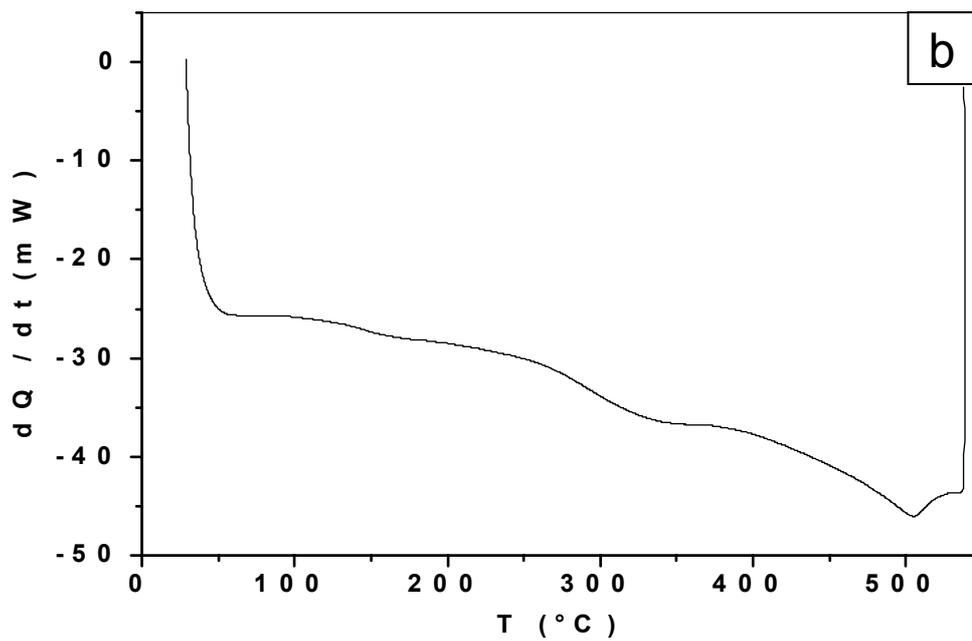
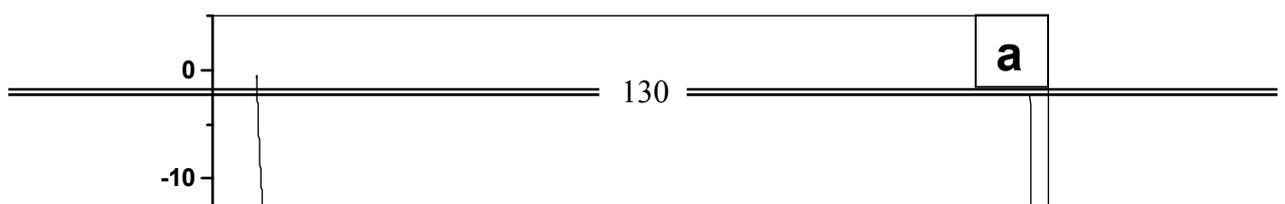


Fig. 90. Courbes DSC de l'échantillon massif Fe-30 % at. Al homogénéisé 2 h à 900°C, trempé (a) et vieilli 1 h à 300°C (b).



Le segment de chauffage de la courbe de DSC après 100 h et 200 h de vieillissement à 300°C (Fig. 92) présente un seul pic endothermique dédoublé et étalé sur l'intervalle de température [305-540°C] avec un premier pic entre 305 et 460°C dont

le minimum est à 415°C lié à la diminution graduelle de l'ordre de la phase DO₃ et un deuxième pic entre 460 et 535°C avec un minimum à 510°C lié à la formation de la phase désordonnée B2. Cependant, on note l'augmentation de l'amplitude du premier pic, ce qui veut dire que le degré d'ordre atteint après ce vieillissement est très élevé et sa diminution exige une importante énergie.

❖ Etat de vieillissement à 475°C

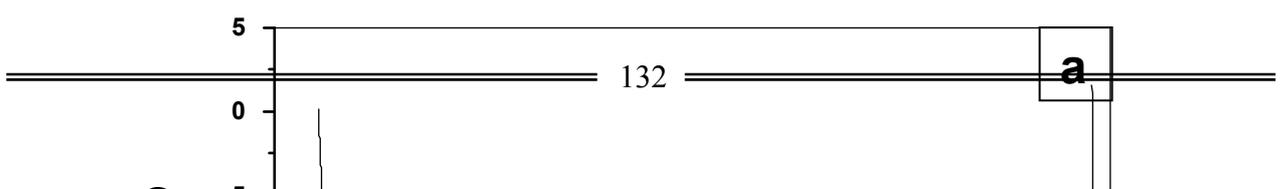
La courbe DSC de l'échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 475°C (Fig. 93a) présente un pic exothermique dû à la formation des particules DO₃ et à l'augmentation de leur degré d'ordre et, à la fin du chauffage, un pic endothermique dédoublé lié à la diminution de l'ordre des particules DO₃ et à la transition DO₃ → B2. Le prolongement du temps de vieillissement à cette température jusqu'à 7 jours (Fig. 93b) mène à la diminution de l'amplitude du pic exothermique (qui devient presque négligeable). Cette diminution doit être liée à l'ordre atteint au cours du vieillissement. On constate aussi que le premier pic endothermique devient plus significatif par rapport à l'état précédant mais il reste négligeable comparé à celui trouvé pour les longues durées à 300°C. Cet effet est dû à la grande valeur du paramètre d'ordre à cette dernière température [40].

❖ Etat de vieillissement à 520°C

Après 1 h de vieillissement à 520°C la courbe du segment de chauffage (Fig. 94a) présente une anomalie étalée sur l'intervalle de température [304-535°C] constituée respectivement de :

- un pic exothermique dans l'intervalle de température [304-354°C] avec un maximum situé à 329°C, lié à l'augmentation du degré d'ordre du domaine ordonné de type DO₃,
- un pic endothermique dédoublé étalé sur l'intervalle de température [354-535°C], lié à la diminution du degré d'ordre de la phase DO₃ (premier pic) et à la formation de la phase B2 (deuxième pic).

Le segment de chauffage de la courbe DSC après 7 jours de vieillissement (Fig. 94b) présente une anomalie presque similaire sauf que le premier pic endothermique est plus important que le second à cause de la diminution importante du paramètre d'ordre avec le maintien d'une semaine à la température du recuit.



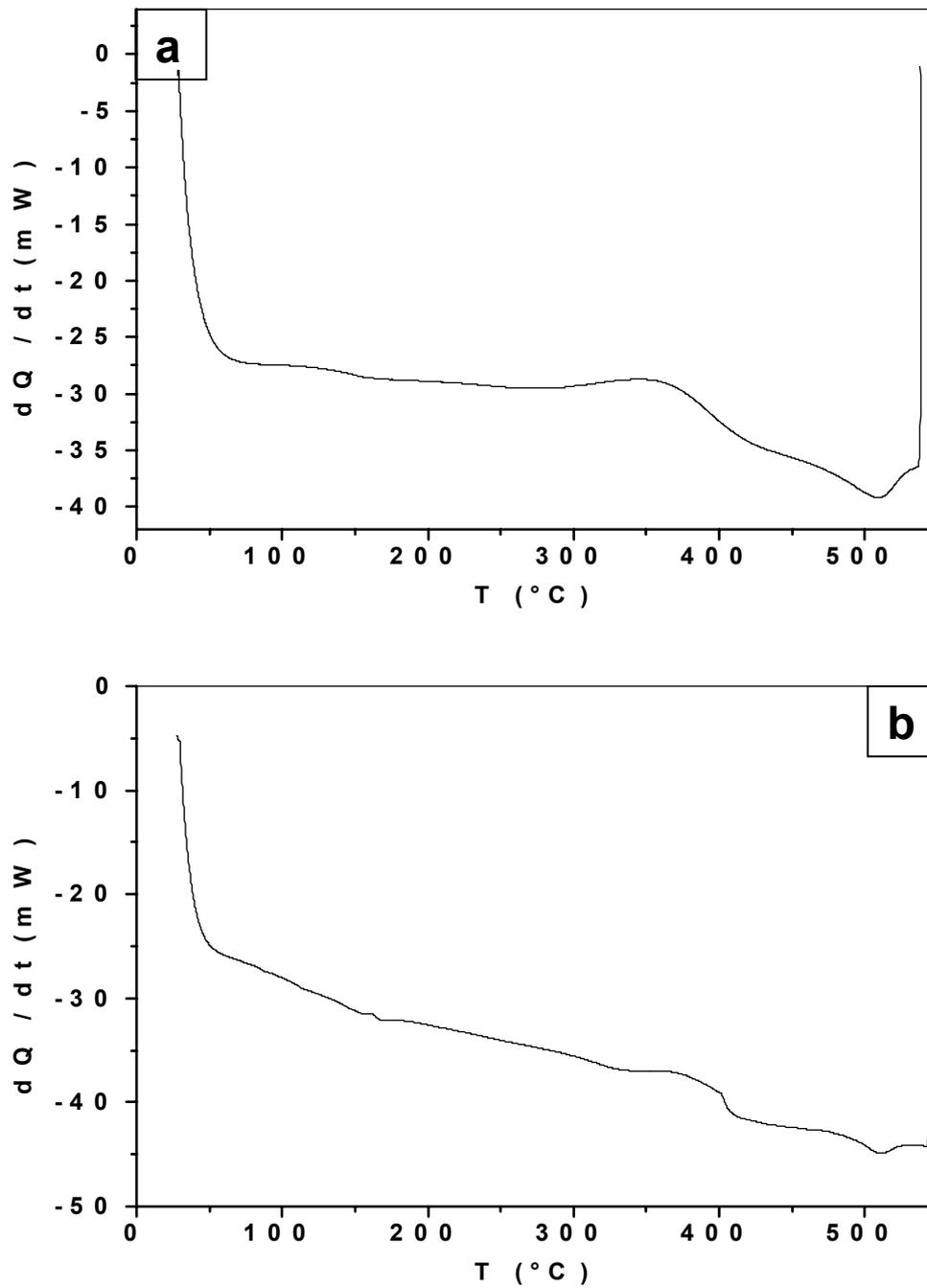


Fig. 93. Courbes DSC de l'échantillon massif Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 475°C pendant 1 h (a) et 7 jours (b).

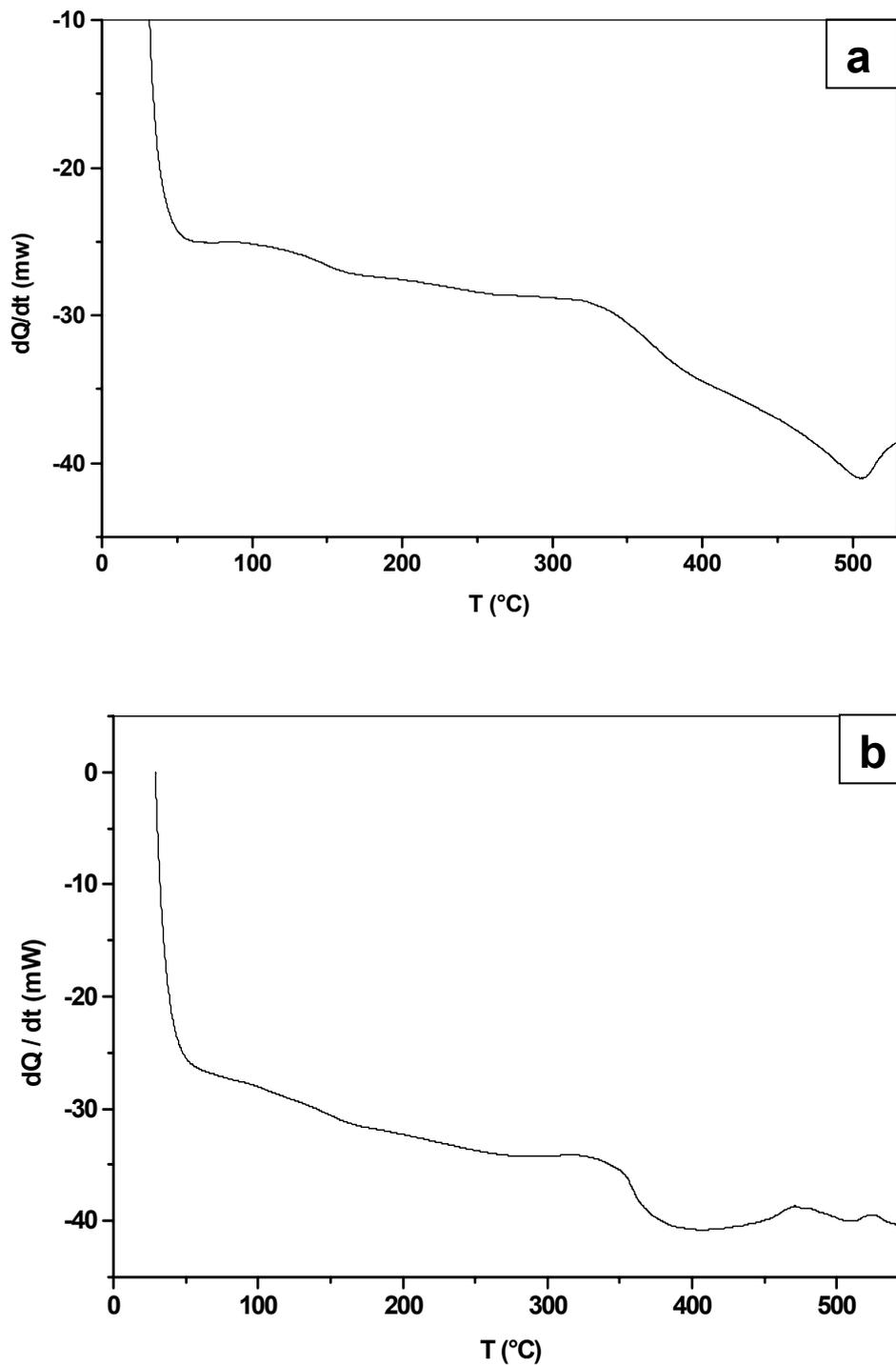


Fig. 94. Courbes DSC de l'échantillon massif Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 520 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 h (a) et 7 jours (b).

V.13.2. Cas des rubans

La même évolution des courbes de DSC est observée pour les rubans mais avec une amplitude un peu réduite du fait de leur masse (~70 mg au lieu de ~150 mg pour les échantillons massifs).

❖ Etat de trempe

La courbe obtenue durant le chauffage en DSC de l'échantillon homogénéisé 2 h à 900°C et trempé (Fig. 95a) présente un pic exothermique dans l'intervalle de température [178-380°C] avec un maximum à 290°C, lié à la formation des particules DO₃ et à l'augmentation de leur degré d'ordre, un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [380-530°C] constitué d'un premier pic entre 380 et 475°C avec un minimum difficile à préciser et qui est dû à la diminution graduelle de l'ordre de la phase DO₃ et un deuxième pic dans l'intervalle de température [475-530°C] avec un minimum situé vers 514°C, lié à la formation de la phase B2.

❖ Etat de vieillissement à 300°C

La courbe DSC d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 300°C (Fig. 95b) révèle au cours du chauffage une anomalie étalée sur l'intervalle de température [160-532°C] et composée de :

- un petit pic exothermique entre 160 et 295°C avec un maximum difficile à préciser, lié à la formation de la phase DO₃ et à l'augmentation de son degré d'ordre,
- un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [295-532°C], lié à la diminution du degré d'ordre de la phase DO₃ (premier pic) et à la formation de la phase B2 (deuxième pic).

Après 20 h et 30 h de vieillissement à 300°C la courbe DSC du segment de chauffage (Fig. 96) présente une anomalie presque similaire à celle du cas précédent. Cependant, on note une diminution de l'amplitude du premier pic exothermique, ce qui est dû au fait que durant ce vieillissement il y a formation des particules ordonnées DO₃ mais avec un ordre imparfait, et le chauffage en DSC mène seulement à l'augmentation du degré d'ordre de ces particules.

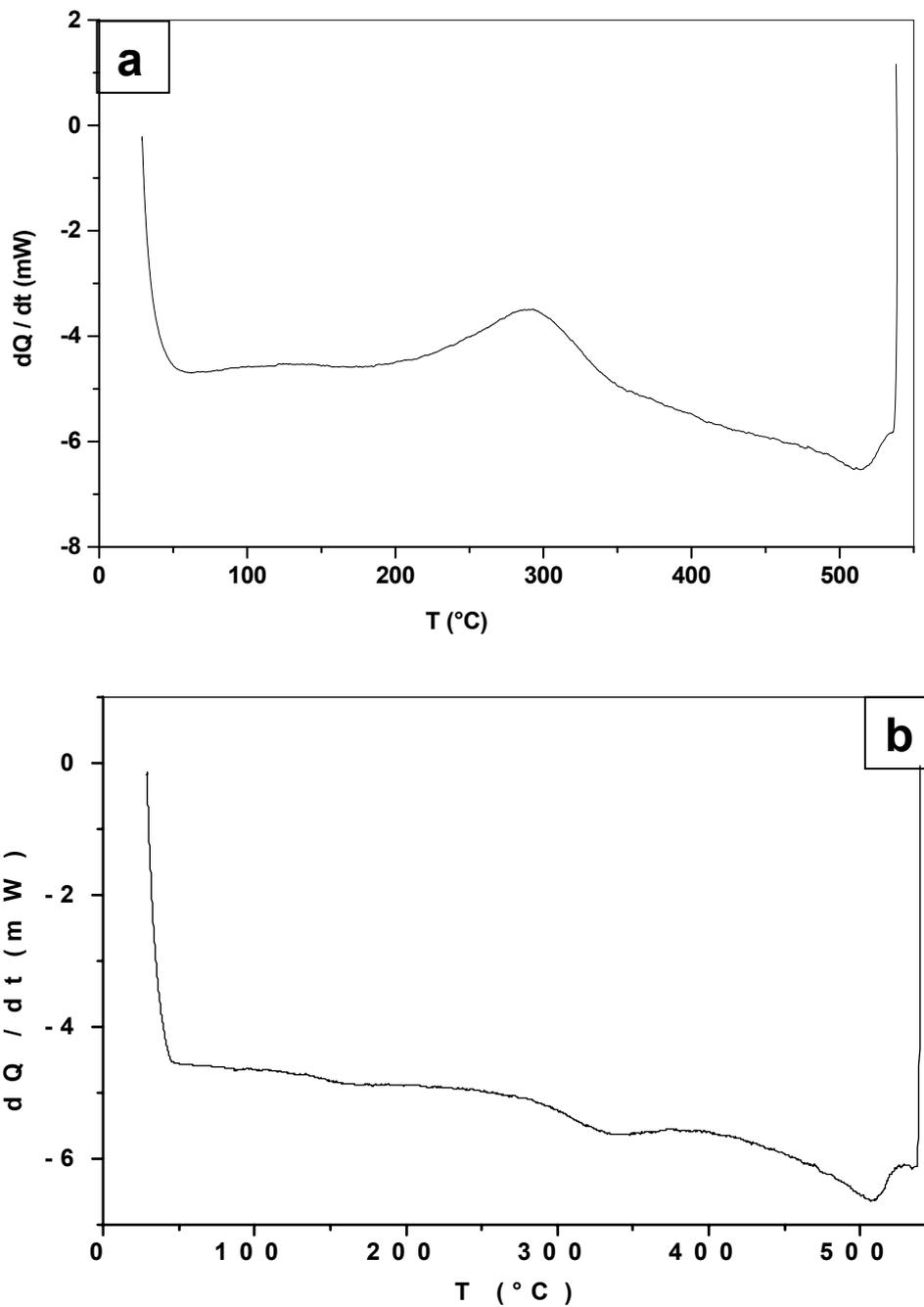


Fig. 95. Courbes DSC de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé (a) et vieilli 1 h à 300°C (b).

Le prolongement du temps de vieillissement à 300°C jusqu'à 100 et 200 h (Fig. 97) mène à un seul effet endothermique dédoublé dans l'intervalle de température

[350-536°C] avec un premier pic entre 350 et 646°C dont le minimum est à 417°C, lié à la diminution graduelle de l'ordre de la phase DO₃ et un deuxième pic dans l'intervalle de température [464-536°C] avec un minimum à 514°C, lié à la formation de la phase B2. Cependant, on note l'augmentation de l'amplitude du premier pic, ce qui veut dire que le degré d'ordre atteint après ce vieillissement est très élevé et sa diminution exige une importante énergie.

❖ **Etat de vieillissement à 475°C**

Le chauffage en DSC d'un échantillon homogénéisé, trempé et vieilli 1 h à 475°C (Fig. 98a) présente un effet étalé sur l'intervalle de température [170-530°C] et composé de :

- un pic exothermique entre 170 et 385°C avec un maximum situé vers 304°C, lié à la formation des particules DO₃ et à l'augmentation de leur degré d'ordre,
- un effet endothermique dédoublé entre 385 et 530°C avec le premier minimum entre 385 et 441°C, situé vers 416°C, dû à la diminution graduelle du degré d'ordre des particules DO₃, et le second pic entre 441 et 530°C avec un minimum à 510°C, lié à la formation de la phase B2.

Si le vieillissement à 475°C est prolongé jusqu'à 7 jours (Fig. 98b), la courbe de DSC présente une allure composée d'un seul pic endothermique dédoublé entre 179 et 533°C avec un premier minimum moins important par rapport à celui de 300°C à cause de la différence de la valeur du paramètre d'ordre à grande distance. Cependant, on note la disparition du pic exothermique, ce qui est certainement lié à la formation de la phase DO₃ durant le long vieillissement.

❖ **Etat de vieillissement à 520°C**

Après un vieillissement de 1 h à 520°C, le segment de chauffage de la courbe de DSC (Fig. 99a) présente une anomalie dans l'intervalle de température [250- 545°C] composée de :

- un pic exothermique entre 250 et 385°C avec un maximum à 320°C, attribué au processus de la formation des particules DO₃ durant le chauffage en DSC,
- un pic endothermique dédoublé dans l'intervalle de température [385-545°C] avec un premier petit pic entre 385 et 450°C dont le minimum est difficile à préciser et le deuxième pic endothermique entre 450 et 545°C avec un minimum vers 510°C, lié à la transition DO₃ → B2.

Si le vieillissement à cette température est prolongé jusqu'à 7 jours (Fig. 99b), la courbe DSC présente un petit pic exothermique et un pic endothermique dédoublé avec un premier pic faible, dû à la diminution du petit degré à cette température.

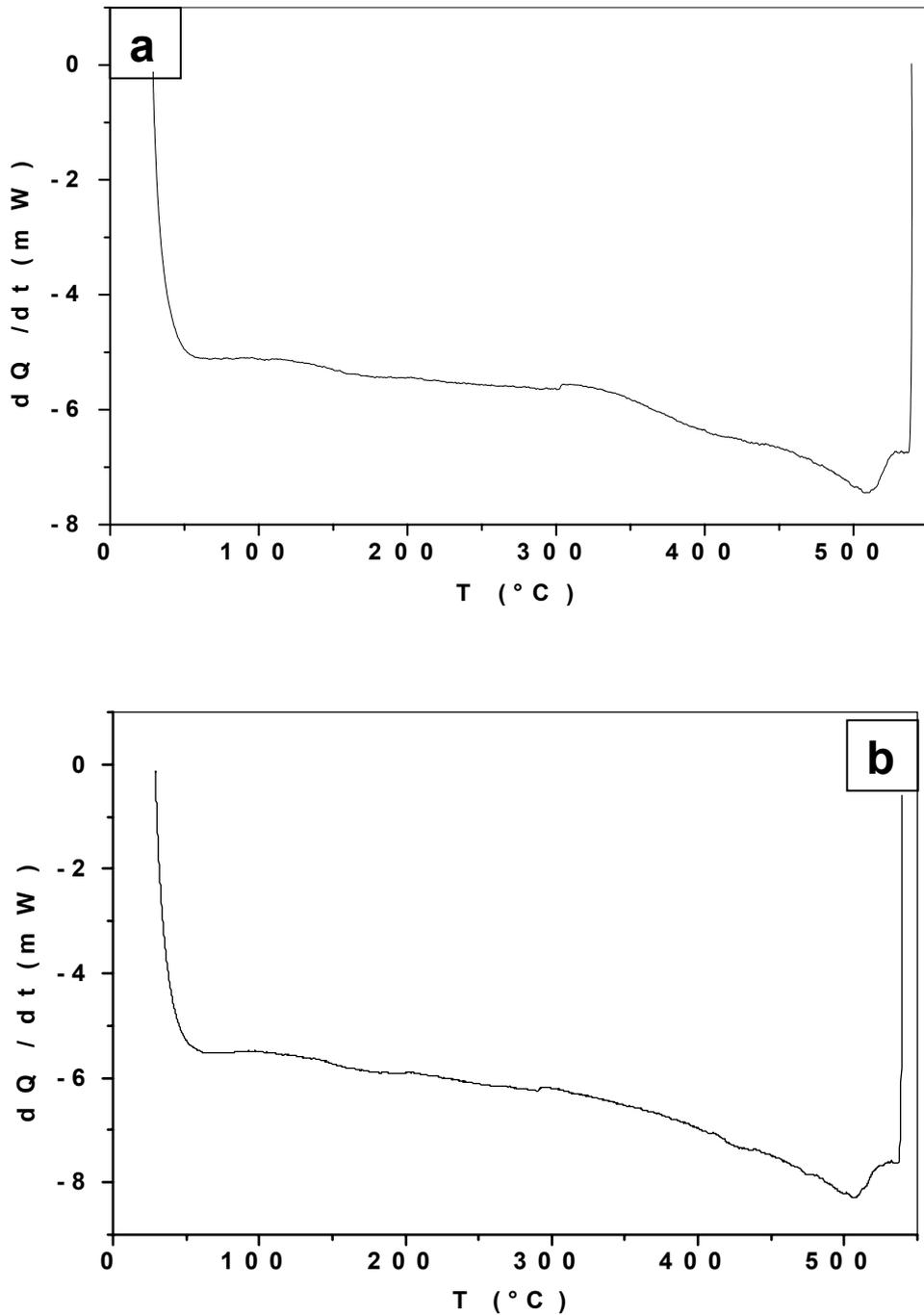


Fig. 98. Courbes DSC de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 475°C pendant 1 h (a) et 7 jours (b).

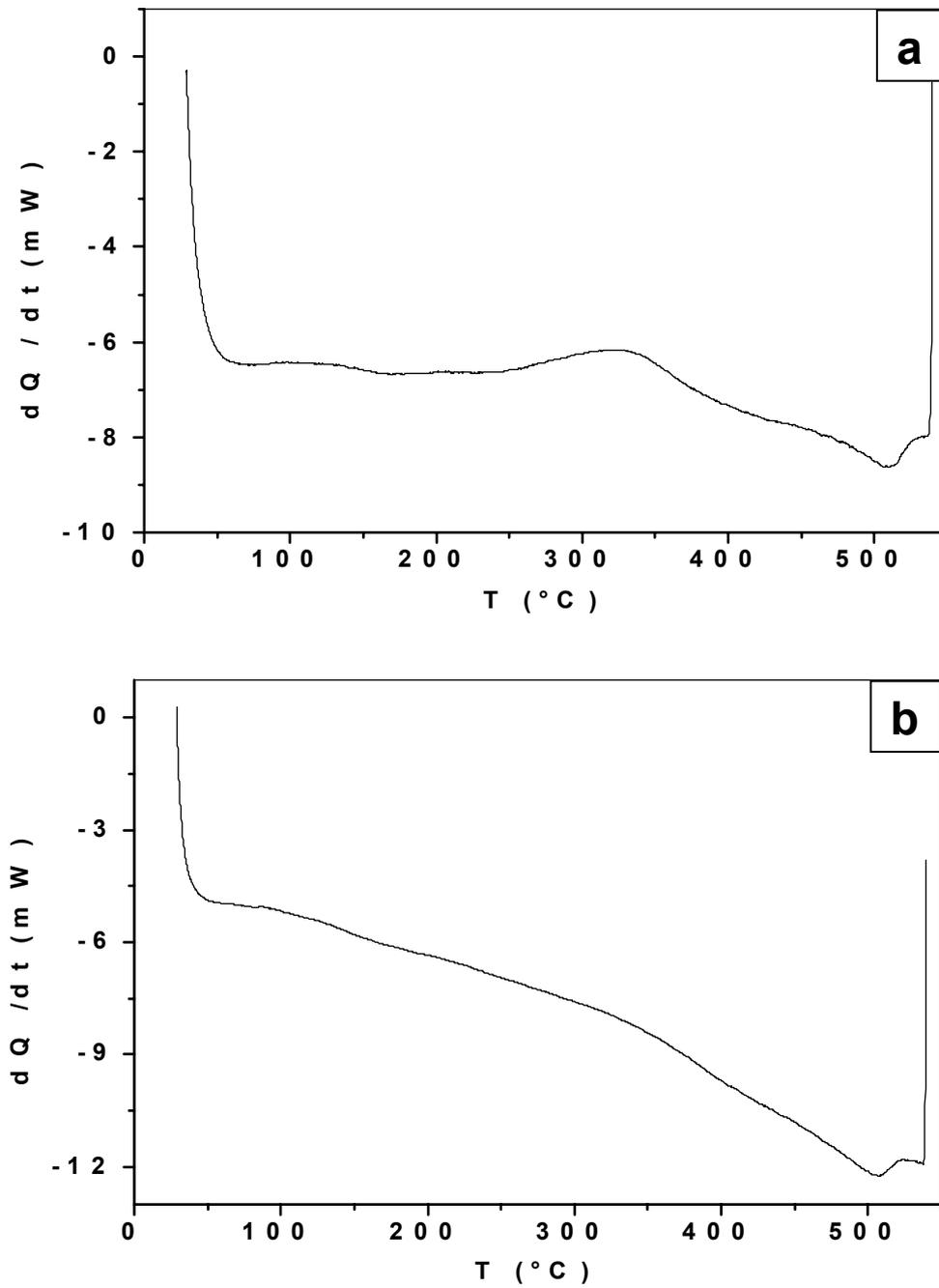


Fig. 99. Courbes DSC de l'échantillon solidifié rapidement Fe-30 % at. Al homogénéisé, trempé et vieilli à 520°C pendant 1 h (a) et 7 jours (b).

V.14. Mesures de microdureté

L'apparition des structures ordonnées dans le matériau s'accompagne par une augmentation remarquable des valeurs de la microdureté.

Après 1 h de vieillissement à 300°C (pour les deux types d'échantillons massifs et rubans), c'est à dire après la formation de la phase DO_3 , on note que la microdureté augmente (Fig. 100). Cependant, le prolongement du temps de vieillissement de 20 à 100 h mène à une diminution de la microdureté ; cet effet est justifié par le fait que l'ordre sera d'autant plus parfait que le temps de vieillissement augmente, ce qui mène à la coalescence des domaines ordonnés, donc à un nombre réduit des PAPHs facilitant ainsi le mouvement des dislocations.

L'augmentation de la microdureté durant les premiers temps de vieillissement est sûrement liée à l'augmentation de l'ordre DO_3 .

Les valeurs de la microdureté des rubans sont plus grandes par rapport à celles des échantillons massifs, certainement à cause de la taille des grains (plus fine) des échantillons solidifiés rapidement.

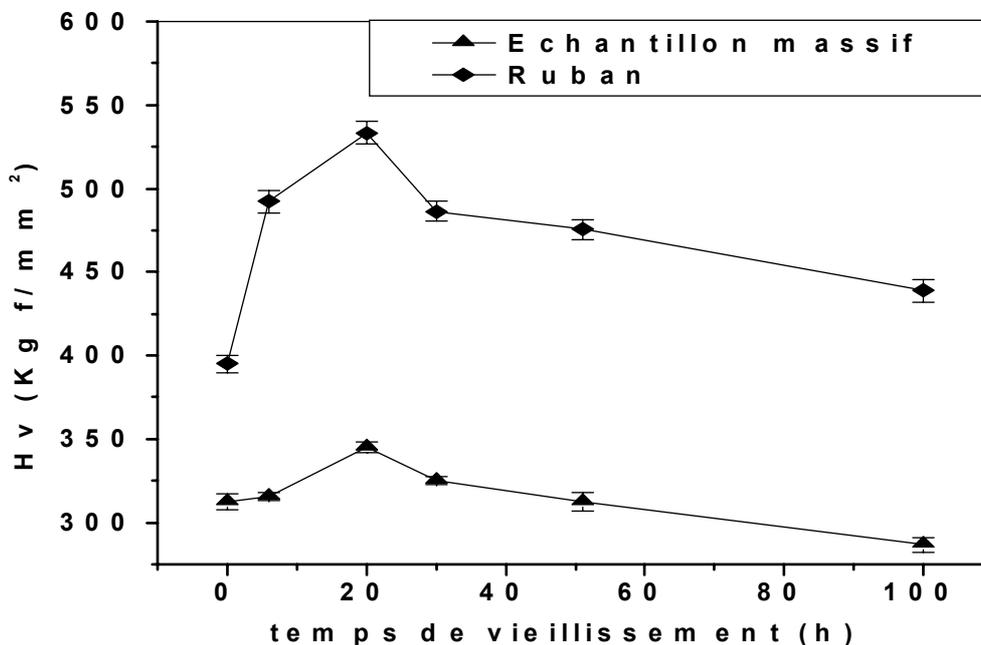


Fig. 100. Variation de la microdureté avec le temps de vieillissement à 300°C.

V.15. Synthèse des résultats obtenus

Une synthèse des résultats obtenus par ces différentes méthodes nous a permis de souligner que :

- le vieillissement prolongé à 300°C des alliages étudiés n'a pas révélé de différence notable concernant l'évolution de la microstructure,
- la taille réduite des grains des rubans mène à un nombre élevé de pics de diffraction des rayons X par rapport à celui observé dans le cas de l'échantillon massif,
- dans les deux types d'alliages étudiés massif (préparé par fusion conventionnelle) et ruban (préparé par hypertrempe), au cours du chauffage anisotherme dans le calorimètre et le dilatomètre, l'apparition de l'ordre influe sur leur comportement, à cause des réarrangements atomiques dans les structures plus ou moins compactes (DO₃ et B2),
- pour tous les temps de vieillissement des alliages étudiés, au cours du chauffage, la formation de l'ordre DO₃ mène à la même anomalie sur la courbe de dilatation (caractérisée par une contraction dédoublée) et à un pic exothermique sur la courbe de DSC,
- dans les deux types d'échantillons de l'alliage Fe-30 % at. Al l'allure des courbes dilatométriques des échantillons trempés et vieillis est la même ; le segment de chauffage des échantillons trempés présente :
 - * une première contraction dédoublée liée à la formation des particules DO₃ et à l'augmentation de leur degré d'ordre et le prolongement du temps de vieillissement à 300°C mène à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO₃, ce qui se traduit par la diminution graduelle de cette contraction jusqu'à sa disparition après 200 h, puisque l'ordre sera parfait,
 - * une première expansion (dédoublée dans le cas des rubans), liée à la diminution de l'ordre des particules DO₃ et à la transformation $DO_3 \longrightarrow B2$,
 - * une deuxième contraction (dédoublée dans le cas des échantillons massifs) attribuée à la formation de la phase ordonnée B2 et à l'augmentation de son degré d'ordre,
 - * une deuxième expansion à haute température, liée à la transformation $B2 \longrightarrow \alpha$ mais décalée vers les basses températures pour les rubans par rapport aux échantillons massifs,

- le prolongement du temps de vieillissement à 475°C pour les échantillons étudiés présente une allure identique à ceux des échantillons vieillis à 300°C mais avec un paramètre d'ordre moins important,
- après 1h de vieillissement à 520°C les particules DO₃ apparaissent avec un faible degré d'ordre mais le prolongement du temps de vieillissement mène à la formation totale de la phase B2,
- le dédoublement du pic endothermique sur les courbes de DSC est lié à la diminution graduelle du degré d'ordre des particules DO₃ et à la transition DO₃ → B2 pour les deux types d'échantillons de l'alliage étudié.
- la microdureté maximale est obtenue après 20 h de vieillissement à 300°C car à partir de cette durée seule la coalescence des particules formées avec une amélioration de leur degré d'ordre se produit,
- la chute de la microdureté observée est expliquée par la coalescence des domaines ordonnés durant le prolongement du temps de vieillissement, ce qui rend le mouvement des dislocations plus facile,
- les résultats de la DSC confirment bien ceux obtenus par dilatométrie

Conclusion

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de cette thèse avait pour objectif essentiel l'étude de la transformation ordre-désordre en particulier dans les alliages du système Fe-Al et l'étude des propriétés de cette dernière dans l'alliage Fe- 30 % at. Al élaboré par deux méthodes différentes, la fusion conventionnelle et la solidification rapide par la technique dite « flot planaire », ainsi que l'explication du pic supplémentaire apparaissant sur les courbes du frottement intérieur pour l'alliage le plus concentré en Al (Fe- 31,5 % at. Al) à la température de vieillissement de 300°C.

Pour cela on a utilisé plusieurs méthodes expérimentales simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux scientifiques, pour suivre les diverses évolutions structurales ; on s'est essentiellement basé sur la diffraction des rayons X, l'analyse calorimétrique différentielle et la dilatométrie, qu'on a complété par des observations au microscope optique, des mesures de microdureté et du frottement intérieur.

L'utilisation de ces différentes méthodes complémentaires dans l'étude de cinq alliages du système Fe-Al (Fe-9,8 ; 18,7 ; 21,5 ; 25 % at. Al) nous a permis de tirer les conclusions essentielles suivantes :

- dans les alliages hypo-stœchiométriques (Fe-18,7%at. Al et Fe-21,5% at. Al), la trempe rapide à l'eau froide, à partir de hautes températures (1100 °C), permet de conserver la phase désordonnée α et un très court recuit à 300 °C (2 minutes) mène à la formation de la phase ordonnée DO_3 , ce qui veut dire que la réaction de mise en ordre dans ces alliages est un processus très rapide,
- le vieillissement prolongé à 300 °C mène à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO_3 du fait de la modération de la composition chimique des domaines ordonnés à cause de la ségrégation des atomes Fe aux parois d'antiphase conduisant à la phase désordonnée,
- durant le vieillissement à 300 °C la réaction de mise en ordre commence par la conversion de tout le matériau en phase DO_3 puis le prolongement du temps de

vieillissement mène à la précipitation de la phase désordonnée tout en séparant le matériau en de petits domaines DO_3 avec un ordre presque parfait,

- dans les deux alliages stœchiométrique et hyper- stœchiométrique (Fe-25% at. Al et Fe-31,5 % at. Al respectivement) la trempe rapide à l'eau froide ne permet pas de supprimer totalement la formation de la phase B2 qui se manifeste sous formes de points dispersés dans la phase désordonnée car dans les matériaux de structure CC les lacunes sont fortement liées à l'interface entre les phases ordonnée et désordonnée de manière à ce que ces points croissent par migration des lacunes autour de ces points. Cependant, ces points sont indétectables par la diffraction des rayons X, et la nature des germes critiques de la transformation $\alpha \longrightarrow DO_3$ peut être du type de la phase B2,
- par mesure du frottement intérieur, diffraction des rayons X et analyse dilatométrique des alliages contenant 25 et 31,5 % at. Al, on a montré pour la première fois que les deux pics de frottement intérieur, apparaissant lors du changement du type d'ordre à longue distance au cours de la précipitation à 300°C de la phase métastable B_2 (FeAl), correspondent à l'apparition de deux phases : la phase d'équilibre Fe_3Al et une nouvelle phase intermédiaire tétragonale θ ,

Dans les deux types d'échantillons massifs (préparés par fusion conventionnelle) et rubans (préparés par hyper trempe) et après homogénéisation on note que :

- le matériau conserve l'état ordonné de type B2,
- le vieillissement à 300°C mène à la formation de la phase ordonnée DO_3 pour les deux types d'échantillons et le degré d'ordre de celle-ci augmente avec le prolongement du temps de vieillissement,
- l'existence des deux phases ordonnée DO_3 et B2 au début du vieillissement à 520°C et le prolongement du temps de vieillissement mène à la disparition de la phase DO_3 ,
- le degré d'ordre des domaines ordonnés formés au cours du vieillissement à 475°C des deux types d'échantillons diminue par rapport à ceux formés à 300°C,
- la dilatométrie a montré que pour les échantillons massifs la transformation $DO_3 \longrightarrow B2$ se fait vers 486°C et la transformation $B2 \longrightarrow \alpha$ se fait vers

- 1004°C, et pour les rubans la deuxième transition est décalée vers les basses températures avec un pic de la courbe dérivée à 857°C,
- après un long maintien à 300°C, les particules DO₃ formées sont bien ordonnées et la courbe de DSC ne contient qu'un pic endothermique dédoublé lié à la dissolution de la phase DO₃ et sa transformation en phase B2,
 - la microscopie optique n'a révélé aucun changement entre l'état de trempe et l'état de vieillissement à 300°C pour les différents temps de maintien même si les échantillons solidifiés rapidement présentent une microstructure très fine,
 - la microdureté maximale est obtenue lorsque les particules DO₃ se forment avec un ordre à grande distance,
 - la chute de la microdureté pendant le vieillissement prolongé à 300 °C est liée à la coalescence des domaines ordonnés, cet effet réduit la surface totale des PAPHs et facilite le mouvement des dislocations,
 - la taille réduite des grains dans les rubans donne une microdureté plus élevée par rapport à celle des échantillons massifs,

Enfin, on a pu montrer l'importance de la dilatométrie, de l'analyse calorimétrique différentielle et du frottement intérieur dans l'étude de la transformation ordre-désordre dans ce type d'alliage. Cependant, il aurait été plus intéressant de compléter le travail par des observations au MET.

Références

- [01] G. Tamman, Z. Anorg. Chem., 107, (1919), cité par [2].
- [02] W. H. Rothery, R. E. Smallmon, C. W. Haworth, the structure of metals and alloys, 5th edition (1969).
- [03] Y. Adda, J.M.Dupony et J Philibert, Y. Quere, Element de Métallurgie Physique tome 3: Alliage et défauts,.INSTN CEN, (1977).
- [04] C. Kittel, A. B, Ph. D., Physique de l'état solide, (1983).
- [05] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, 2^{eme} édition (1984).
- [06] A. K. Jema, M. C. Chaturvedi, Phase Transformation in Materials, (1992).
- [07] P. Haasen, Physical Metallurgy, Combridge University Press (1978).
- [08] E. C. Boin, Trans. Amer. Inst. Min. Eng.68, 625 (1923) cité par [2]
- [09] C. H. Johanson et J. O. Linde, Ann. Physik, 1925, G. Borelius, CH. Johanson, andg. O. Linde, ibid., 1928, 86, 291 cité par [2]
- [10] Y. Adda, J. M. Dupony et J. Philibert, Y. Quere, Element de Métallurgie Physique tome IV: diffusion –transformation INSTN CEN, (1978).
- [11] B. Cuszewski, J. Ponfil, Memoires scientifiques revue Métallurgie. Mars (1977).
- [12] J. A. Jimenez, G. Frommeyer, Mat. Scie. Eng. A220, 93 (1996).
- [13] P. J. Maziasz, C. G. Mckamey et C. R. Hubbard, Mat. Res. Soc Symp. Proc 186 (1991).
- [14] J. H. Song, T. K. Ha et Y. W. Cheng, Scriptamater.42 271 (200)
- [15] H. J. Krause-Habrock, G. Fommeyer, J. E; Wittig et M. Kreuss, Journal de physique C6, supplement au n° 11 ,Tome 49, 365 (1988).
- [16] S. M. Allen, J. W. Cahn Acta. Metal, Vol. 23,1017 (1975).
- [17] G. Frommeyer, E. J. Drewes et B. Engl, La revue de metallurgie cit October (2000).
- [18] W. Kôster, T. Gôdecke, Z. Metallked. 71 325 (1980)
- [19] M. Becker et W. Schweeka, Scriptamater, 35, (11) 1259, (1996).
- [20] M. Eggersmann et H. Meher, Phil. Mag. A. 80 (n°5) 1219, (2000). 20. A.
- [21] A. Komera, Mater. Re. Soc. Symp. Proc 364 219 (1995).

- [22] A. J. Bradley and A. Joy, Proc. Roy. Soc. 1932 [A], 136, 210, Iron steel inst., 125,339(1932)
- [23] A. Taylor et R. M. Jones, Phys. Chemi. Solids, , 6, 16, 1958; A. Lowley and ,R. W. Cahnibid., 20, 204 (1961).
- [24] S. M. Allen, J. W. Cahn Acta. Metal. 24 425 (1976).
- [25] A. Buist, F. D. Tichelaar et F. W. Scherpink, Taylor&Francis Ltd, 861 (1989).
- [26] P. R. Munro, I. Baker Journal of Materials Science 28, 2299 (1993)
- [28] D. G. Morris, M.M. Dadras et M. A. Morris. Acta Metall. Mater. 41 (1), 97 (1993)
- [29] S. M. Allen, Phil. Mag. 36,181 (1977).
- [30] A. J. Bradley and A. H. Joy, Proc. R. Soc London [A] 136, 210 (1932).
- [31] Jong Woo Darc, Scripta. Mater 41 (7) 685 (1999).
- [32] N. S. Stolof et R. G. Davies Acta Metall 24, 473 (1964).
- [33] H. Inouye, in hight-temperature ordred intermetallic alloys, MRS. Sympasion Proceedings, vol. 39, 255, ed. C. C. Kch, C. T. Liu, and N. S. Stolof, MRS Pittsburgh, PA (1985).
- [34] P. Duwez, 21^{eme} Colloque de Métallurgie, 13, (1978).
- [35] J. Diximier, Technique de préparation des matériaux amorphe, 21^{eme} colloque de métallurgie, 31 (1978).
- [36] S. Chekroud, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud (1993).
- [37] J. Morlet, G. Murry, Alliages Métallique Amorphe, Matériaux Métalliques, Technique de l'ingénieurs, MB1, M50, 2000.
- [38] H. de leirts, Métaux et Alliages (III), 76 (1976).
- [39] E. Vogt, G. Frommeyer and J. E. Wittig, Materials Sci. and Enging, 98, 295 (1988).
- [40] D. G. Morris et S. Gunther, Acta Mater., 44, 7, 2847 (1996).
- [41] A. Lawley, R. W. Chan, J. Phys. Chem. Solids, 20, 204 (1961).
- [42] K. Oki, M. Hasaka et T. Egushi, Jpn. J. Appl.Phys. 12, 1522 (1973).
- [43] K. Oki, M. Hasaka et T. Egushi, Trans. JIM. 14, 8 (1973).
- [44] M. Boufenghour, A. Hayoune, D. Hamana, Journal of Materials Science, 39, 1207 (2004)
- [45] M. Boufenghour, A. Hayoune, N. Ya. Rokhmanov, M. Boucheur, D. Hamana, Functional Materials, 11, 2, 397 (2004).
- [46] A. Hayoune, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (2003).
- [47] D. B. Fischbach, Acta. Metall., 10, 319 (1962).

- [48] J. A. Hren. Phys. Stat. Sol, 3, 1603 (1963).
- [49] N. Ya. Rokhmanov, A. F. Sirenko, VITY, Voronej, 1, 111 (1996).
- [50] K. Tanaka, J. Phys. Soc. Jap., 30, 404 (1971).
- [51] B. Damson, Innere Reibung in FeAl mit B₂-Structure. Diss. Universitat Stuttgart, 108 (1998).
- [52] N. Ya. Rokhmanov, Functional Materials, 7, 235 (2000) and Proc. IV Int. Conf. EDS'98, Barnaul (in Russian), 34 (1998).
- [53] O. A. Bannikh, P. B. Poutberg, S. P. Alissova, "Diagrammes d'équilibre des systèmes binaires et multiples à base de fer », Metallourguia, Moscou, 440 (1986).
- [54] E. N. Vlassova, N. B. Diakonova, "Fizika Metall. Mellaloved" (en russe), 61, 569 (1986).
- [55] N. Ya. Rokhmanov, A. F. Sirenko, N. M. Goumin, Functional Materials (in Russian), 2, 518 (1995).
- [56] I. S. Golovin, Jour. Alloys and Compounds, 310, 356 (2000).
- [57] S. S. Gorolik, L. N. Pastorgouiev, Y. A. Skakov, "Analyse par diffraction X et électronique (en russe), 366 (1970).
- [58] H. Warlimont, Z. Metallkunde., 60, 195 (1960).
- [59] L. Rimlinger, A. Pianelli, R. Faivre, C. R. Acad. Sc. Paris, 260, 148 (1965).
- [60] L. I. Mirkin, "Guide de l'analyse par diffraction X des polycristaux", Ed. Fiziha Materialov, Moscou (en russe), 863 (1961).
- [61] N. Ya. Rokhmanov, S. A. Golovin, Visnyk KHNU named V. N. Karazin, 558 Serie Physic, Issue, 6, 158 (2002).
- [62] N. Ya. Rokhmanov, Proc. 37th Int. Conf. « Actual problems of hardening », Kiev (Ukraine) (2001).
- [63] N. Ya. Rokhmanov, D. Hamana, Visnik Kharkov, Série Physique University (in Russian), 516, 104 (2001).

- [64] M. Boufenghour, D. Hamana, N. Ya. Rokhmanov, V. M. Andronov, La Revu de Métallurgie-CIT/Science des Matériaux, 663 (2004).
- [65] A. Azizi, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine (2003).

Study of the transformations and the properties of Fe-Al alloys

Abstract

The aim of the work that we have carried out in this thesis is the study of the order-disorder transformations in some alloys of the Fe-Al system and the study of the properties of this latter in the Fe-30 at. % Al alloy prepared by two different methods, the conventional fusion and the rapid solidification. In the same way, we try to explain the existence of an additional peak in the relaxation spectra of an alloy with higher Al content (Fe-31.5 at. % Al) at the ageing temperature (300 °C).

For this we have used several experimental methods simples, but rigorous and adapted for this type of scientific works (optical microscopy, dilatometry, differential scanning calorimetry and we have completed our study, using microhardness and internal friction measurements and the X-rays diffraction), in order to follow the different structural evolutions.

The synthesis and the analysis of numerous and interesting results obtained by those methods have allowed us to assert that the ordering reaction is a very fast processing and that the long ageing at 300 °C leads to rising the order degree of the DO₃ phase. The transition B₂ → α is shifted towards low temperatures (857 °C) for the ribbons (prepared by rapid solidification) which present a finer microstructure and a higher microhardness. Otherwise the structural state is identical for the two samples after ageing at different temperatures. Moreover the comparison between the alloys containing 25 and 31,5 at. % Al proves that the two peaks of internal friction appearing at the time of the order type change at long distance, during the precipitation at 300 °C of the metastable phase B₂ (FeAl), correspond to the apparition of two phases that are the equilibrium phase Fe₃Al and the intermediate quadratic phase θ that the composition must be including between those of the two phases Fe₃Al and FeAl. Finally, the differential calorimetric analysis and the dilatometry, seldom used in this kind of study, constitute very significant and complementary methods for this type of transformations.

Key words: order-disorder transformation, order degree, rapid solidification, dilatometry, differential scanning calorimetry, internal friction.

Fe-Al

Fe- 30 % at. Al

Fe-Al

°300

Fe-31,5 % at.Al

°300
B₂ → α

DO₃

(875°C)

B₂ 31,5 % at. Al 25
°300
θ Fe₃Al FeAl

(FeAl)

tétragonale

Résumé

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de cette thèse avait pour objectif essentiel l'étude de la transformation ordre-désordre en particulier dans les alliages du système Fe-Al et l'étude des propriétés de l'alliage Fe- 30 % at. Al élaboré par deux méthodes différentes, la fusion conventionnelle et l'hypertrempe, ainsi que l'explication du pic supplémentaire apparaissant sur les courbes du frottement intérieur pour l'alliage le plus concentré en Al (Fe- 31,5 % at. Al) à la température de vieillissement (300 °C).

Plusieurs méthodes expérimentales simples mais rigoureuses et adaptées à ce genre de travaux scientifiques ont été utilisées pour suivre les diverses évolutions structurales résultant des traitements thermiques appliqués telles que la microscopie optique, l'analyse calorimétrique différentielle, l'analyse dilatométrique, les mesures de microdureté et du frottement intérieur et la diffraction des rayons X.

La synthèse et l'analyse des résultats obtenus par ces différentes techniques a permis d'affirmer que la réaction de mise en ordre est un processus très rapide et que le vieillissement à 300 °C mène à l'augmentation du degré d'ordre de la phase DO_3 pour les différents types d'alliages. La transition $B_2 \rightarrow \alpha$ est décalée vers les basses températures (857 °C) pour les rubans (préparés par hyper trempe) qui présentent une microstructure beaucoup plus fine et une microdureté plus élevée. Par ailleurs l'état structural est identique pour les deux échantillons après vieillissement à différentes températures. De plus, la comparaison des alliages contenant 25 et 31,5 % at. Al montre que les deux pics de frottement intérieur apparaissant lors du changement du type d'ordre à longue distance, au cours de la précipitation à 300 °C de la phase métastable B_2 (FeAl), correspondent à l'apparition de deux phases qui sont la phase d'équilibre Fe_3Al et la phase intermédiaire tétragonale θ dont la composition doit être comprise entre celles des deux phases Fe_3Al et FeAl. Enfin, l'analyse calorimétrique différentielle et la dilatométrie, rarement utilisées dans ce genre d'étude, s'avèrent des méthodes complémentaires très sensibles à ce type de transformations de phases.

Mots clés : transformation ordre-désordre, degré d'ordre, solidification rapide, dilatométrie, analyse calorimétrique, frottement intérieur.