

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCE EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :
Série :

THESE

Présenté pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences

En Physique

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Option : **Métallurgie**

THEME

**Etude des transformations ordre-désordre dans
les alliages à base de fer par différentes techniques
expérimentales.**

BELAMRI Zehira

Soutenue le 20 /03 /2013

Devant le jury :

Président :	S. CHEKROUD	Prof.	Université Constantine 1
Rapporteur :	D. HAMANA	Prof.	Université Constantine 1
Examineurs	B. BOUZABATA	Prof.	Université -Annaba
	C. BELAMRI	Prof.	Université -Batna
	S. BELHAS	Prof.	Université -Batna
	M. BOUCHEAR	Prof.	Université Constantine 1

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A Vous, mes parents, qui m'avez soutenue pendant quelques décennies, qui m'ont toujours laissée libre de mes choix, fait confiance et encouragée. C'est grâce à vous que j'ai le plaisir de rédiger cette page aujourd'hui, et c'est vers vous que je me tourne tout d'abord pour vous dire simplement "merci de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui".

*A ma famille spécialement ma chère sœur **Ghania** et mon frère **Hocine** pour son aide, disponibilité et précieux conseils.*

*A ma belle-famille, **Khoudja Eulama**, spécialement mon mari **Walid** pour ses encouragements sans cesse renouvelés, ainsi qu'à tous ceux qui me sont chères.*

Remerciements

Tout d'abord remerçons Dieu tout puissant qui nous a éclairés vers le bon chemin.

Voici venu le moment où je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé et assisté tout au long de ce travail. Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de transformation de phases à l'université Constantine 1.

*Je suis très reconnaissante envers Mr. Le professeur **Djamel HAMANA**, directeur du laboratoire de transformations de phases et mon encadreur de thèse, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire, et m'a fait bénéficier à la fois de ses immenses compétences scientifiques et de sa grande disponibilité. J'ai beaucoup appris grâce à lui.*

*Je souhaite également remercier Mr. **Said CHEKROUD** qui a accepté de présider mon jury de thèse et de m'avoir transmis ses commentaires très détaillés de la thèse.*

*Mes remerciements vont également à Mr. **Merzoug BOUCHEAR**, qui a accepté d'être l'examineur de ce travail. Je le remercie également pour sa gentillesse, sa disponibilité, ses conseils et sa patience très appréciées, à travers des discussions que j'ai eues avec lui.*

*Je remercie du fond du cœur Messieurs **Bouguerra Bouzabata**, **Cherif BELAMRI** et madame **Saida BELHAS** d'avoir accepté de faire partie de mon jury, malgré leur éloignement et leur manque de temps.*

L'étude par frottement intérieur et par microscope électronique à transmission n'ont été possible que grâce à l'excellent travail de monsieur le professeur I. S. Golovin à qui j'adresse mes remerciements et ma gratitude.

Je remercie également tous ceux auprès desquels j'ai obtenu aide, conseils et soutien moral, pour l'élaboration de ce travail ; je cite ma famille, les membres du Laboratoire de Transformations de Phases (LTPH) spécialement L. AMIOUR, L. BOUMAZA, M. HACHOUF, A. AZIZI, A. HAYOUNE, M. BENGADOUAR, L. CHETIBI, A. MOUATSI et tous mes amis (es).

Sommaire

Sommaire

Introduction générale et objectifs du travail	1
---	---

Chapitre I

Synthèse bibliographique sur la transformation ordre-désordre

I-1. Introduction	4
I-2. La transformation de phase en phase solide.....	4
I-2-1. Transformations par diffusion.....	4
I-2-2. Transformations sans diffusion (displassives).....	5
I-3. Transformation ordre-désordre.....	5
I-3-1. Définition et concepts de base.....	5
I-3-2. Les caractéristiques de la transformation ordre-désordre.....	8
I-3-3. Diverses étapes de la transformation ordre-désordre.....	8
I-3-4. Description des principales structures ordonnées	9
I-3-5. Mise en ordre - Parois d'antiphase (APB)	12
I-3-6. Influence de l'ordre sur les propriétés physiques des alliages.....	15

Chapitre II

Caractéristiques des alliages intermétalliques du système Fe-Al

II-1. Introduction.....	18
II-2. Généralités sur les alliages intermétalliques fer-aluminium.....	18
II-3. Diagramme de phases et structure cristalline du système Fe-Al	20
II-3-1. Diagramme de phases Fe-Al.....	20
II-3-2. Les différentes structures cristallines du système Fe-Al.....	22
II-4. Les Défauts microstructuraux.....	24
II-4-1. Défauts ponctuels.....	24
II-4-2. Dislocations.....	25
II-4-3. Domaines et parois d'antiphases.....	27
II-5. Les propriétés magnétiques des alliages binaires Fe-Al.....	30

II-6. Effet des éléments d'addition dans les alliages Fe-Al.....	32
II-6-1. L'addition dans les alliages à base du composé Fe ₃ Al.....	32
II-6-2. Sites préférentiels d'occupation des éléments d'addition dans le composé Fe ₃ Al	33
II-6-3. L'effet des atomes de soluté sur la mise en ordre de la phase D0 ₃	34
II-6-4. L'addition dans les alliages à base du composé FeAl.....	35
II-7. La structure électronique et le caractère de liaison dans les alliages Fe-Al	36
II-8. Les différents types de relaxation anélastique dans les alliages de système Fe-Al contenant le composé intermétallique Fe ₃ Al.....	37
II-8-1. La relaxation de type-Snoek dans les alliages Fe-Al.....	37
II-8-2. La relaxation X	39
II-8-3. La relaxation de Zener.....	40
II-8-4. Frottement intérieur lié aux dislocations (la relaxation à basse température, : l'effet de la déformation).....	43
II-8-5. La relaxation à haute température –joint de grains / dislocation-.....	44

Chapitre III

Description métallurgique des alliages de systèmes Fe-Ga et Fe-Ge

III-1. Introduction.....	46
III-2. Qu'est-ce qu'une magnétostriction?	46
III-2-1. Définition	46
III-2-2. Phénomène de magnétostriction.....	47
III-2-3. L'effet magnétostrictif inverse.....	47
III-2-4. Applications	47
III-3. Diagramme de phases et structures cristallines dans le système Fe-Ga	48
III-3-1. Diagramme de phases de système Fe-Ga.....	48
III-3-2. Comparaison du digramme de phases métastable du système Fe-Ga avec celui du système Fe-Al.....	54
III-4. Diagramme de phase du système Fe-Ge.....	55
III-5. Relation entre les transitions de phases et la magnétostriction dans les alliages Fe-Ga	57

Chapitre IV

Matériaux et techniques expérimentales de caractérisation

IV-1. Alliages étudiés et traitements thermiques appliqués.....	59
IV-2. Techniques de caractérisation.....	60
IV-2-1. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	60
IV-2-2. L'analyse dilatométrique.....	61
IV-2-3. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	62
IV-2-4. L'analyse thermique différentielle (ATD).....	65
IV-2-5. Les mesures de microdureté.....	65
IV-2-6. L'observation par microscope optique.....	67
IV-2-7. L'équipement de spectroscopie mécanique.....	69
IV-2-8. L'observation par microscope électronique en transmission.....	71

Chapitre V

Résultats expérimentaux et interprétation

Partie -I-

Etude de l'effet d'addition du Cr sur les propriétés des alliages Fe-Al

V-1. Introduction.....	72
V-2. Etude par DSC.....	73
V-3. Etude dilatométrique.....	76
V-4. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	79
V-6. Analyse microstructurale	84
V-7. Détermination de l'énergie d'activation.....	89
V-8. La dépendance en température de frottement intérieur.....	92
V-9. Influence de l'addition du Cr sur la microdureté des alliages étudiés.....	94
V-10. Synthèse et discussion des résultats obtenus.....	97

Partie -II-

Changements d'état et propriétés anélastiques des alliages Fe-Ga et Fe-Ge

V-11. Introduction	98
V-12. Étude de deux types d'alliages Fe- 13 % at. Ga et Fe- 8 % at. Al- 3 % at. Ga	99
V-12-1. Etude par frottement intérieur.....	99
V-12-2. Etude dilatométrique et calorimétrique.....	104
V-12-3. Calcul de l'énergie d'activation de processus de mise en ordre de la phase D _O ₃ dans les deux alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga.....	109
V-12-4. Mesures de la microdureté	111
V-12-5. Analyse par diffraction des rayons X.....	111
V-12-6. Analyse microstructurale.....	113
V-13. Étude des alliages Fe- (8-23) % at. Ge.....	116
V-13-1. Etude dilatométrique et par ATD	116
V-13-2. Mesures de la microdureté et étude par DRX.....	126
V-13-3. Anélasticité (ou la spectroscopie mécanique) de l'alliage Fe-12 % at. Ge	127
V-14. Synthèse des résultats obtenus.....	133
Conclusion générale	135
Annexe.....	139
Références bibliographiques.....	152

Introduction générale et objectifs du travail.

Les matériaux en général et les métaux en particulier constituent un rôle important pour tout développement industriel ou progrès technologique. Une grande partie de l'activité économique des pays industrialisés est rattachée aux matériaux. Vu les exigences de l'industrie moderne, de nombreux programmes de recherche sont en cours pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères etc...., mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux travaux de recherche.

Les propriétés d'emploi des métaux et alliages sont déterminées en grande partie par la morphologie et le degré de dispersion des phases qui les constituent, c'est-à-dire par la microstructure. Aujourd'hui maîtriser les microstructures en vue d'optimiser telle ou telle propriété est réalisable par des traitements thermiques ou thermomécaniques appropriés, qui sont fondés sur les possibilités de transformations structurales. A cet égard les métallurgistes se sont posés deux questions importantes:

- Pourquoi une transformation se produit-elle?
- Comment se produit une telle transformation?

La compréhension des divers aspects des transformations de phases devient donc nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux métalliques.

Les progrès attendus dans les nouveaux matériaux concernent essentiellement la densité qui devrait être plus faible comparée à celle d'un alliage de titane, mais aussi des propriétés mécaniques et une résistance à l'oxydation à haute température comparable à celles des superalliages à base de nickel. Les intermétalliques à base de fer offrent un des meilleurs candidats ayant ces deux propriétés. Ils présentent l'intérêt supplémentaire d'être composés d'éléments non stratégiques et appartiennent aux intermétalliques qui subissent les transformations ordre-désordre.

Les alliages de systèmes Fe-Al, Fe-Ga et Fe-Ge présentent une grande valeur d'amortissement, qui est plus élevée dans les alliages de deux systèmes Fe-Ga et Fe-Ge à cause de la grande valeur de la magnétostriction. Cette dernière dépend de l'état de l'échantillon après traitement thermique, d'après des travaux récents. Ils sont classés dans la catégorie des matériaux intelligents qui sont capables de modifier spontanément leurs propriétés physiques en réponse à la variation de champ magnétique. Des travaux récents montrent que la magnétostriction des alliages Fe-Ga dépend de la concentration en Ga et de la vitesse de refroidissement après recuit.

L'existence de l'ordre à courte distance dans la phase désordonnée est observée dans les alliages de composition entre 13-18 % at. Ga, mais leur effet sur la magnétostriction reste encore en discussion. La décomposition structurale ($A2 \rightarrow A2 + D0_3$) dans les alliages Fe-x % at. Ga pour $13 \leq x \leq 25$ doit être encore étudiée et fait partie des buts du présent travail sur l'alliage Fe-13 % at. Ga. La similitude entre plusieurs propriétés des deux types d'alliage Fe-Ga et Fe-Ge nous a aussi conduits à étudier les transitions dans l'alliage Fe-12 % at. Ge.

Les aluminures de fer possèdent, comme la plupart des composés intermétalliques, une résistance mécanique élevée, une température de fusion élevée et une bonne résistance à l'oxydation. Cependant, leur fragilité à température ambiante limite leur application au niveau industriel et nécessite l'ajout d'un troisième élément d'alliage. Cet élément d'alliage peut changer la structure, la température de curie (T_c) et la température de transition ordre-désordre ($T_0^{D0_3 \rightarrow B2}$), et peut augmenter la dureté Hv. D'après des travaux récents, le chrome est l'élément d'addition qui améliore le plus efficacement la ductilité des alliages de système Fe-Al, ce qui nous a donné l'idée de suivre dans ce présent travail les diverses transformations de phases existants dans des alliages de système Fe-Al avec des différentes additions du Cr pour montrer l'effet de cet élément sur les différentes transitions, par différentes méthodes expérimentales complémentaires.

En plus d'une introduction générale cette thèse regroupe cinq parties rédigées sous forme de chapitres :

Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur la transformation ordre-désordre.

Dans *le deuxième chapitre* on montre les caractéristiques des alliages Fe-Al. On s'intéresse aussi dans ce chapitre au type de transformation de phase que subit ce type d'alliage.

Le troisième chapitre traite les caractéristiques et les structures cristallographiques de différentes phases existantes dans les deux systèmes Fe-Ga et Fe-Ge.

Le quatrième chapitre est l'occasion d'exposer les données de base concernant les matériaux et les techniques expérimentales utilisées dans ce présent travail.

Avant de conclure cette étude, nous proposons une discussion des résultats en deux parties. Nous nous intéressons tout d'abord à l'effet de l'addition de Cr sur le processus de mise

en ordre dans les alliages Fe-Al avec différentes compositions, ensuite à la question des changements d'état et les propriétés anélastiques dans quelques alliages des systèmes Fe-Ga et Fe-Ge dans la deuxième partie.

Nous terminons le manuscrit par une conclusion générale où on résume les résultats les plus intéressants.

Chapitre

I

**Synthèse bibliographique sur la
transformation ordre-désordre.**

I-1. Introduction

Les propriétés d'emploi des métaux et alliages sont déterminées en grande partie par la morphologie et le degré de dispersion des phases qui les constituent, c'est-à-dire par la microstructure. Aujourd'hui maîtriser les microstructures en vue d'optimiser telle ou telle propriété est réalisable par des traitements thermiques ou thermomécaniques appropriés, qui sont fondés sur les possibilités de transformations structurales. A cet égard les métallurgistes se sont posé deux questions importantes:

- Pourquoi une transformation se produit-elle?
- Comment se produit une telle transformation?

La compréhension des divers aspects des transformations de phases devient donc nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux métalliques. Parmi les transformations de phases à l'état solide les plus intéressantes et qui ont longtemps attiré un bon nombre de chercheurs nous citons la transformation *ordre-désordre*.

I-2. La transformation de phase à l'état solide

La transformation de phase est un changement des propriétés du système étudié, provoquée par la variation d'un paramètre extérieur particulier (température, pression) ou par l'application d'une contrainte. La transformation de phase d'un état solide à un autre état solide est soumise aux mêmes règles que la transformation de l'état liquide à l'état solide. La "solidification" nécessite une surfusion pour former des germes stables, et la croissance de la phase est, à une exception importante près, dépendante de la diffusion. La présence des surfaces internes et imperfections facilite beaucoup la germination. La transformation de phase à l'état solide peut se diviser en deux groupes:

I-2-1. Transformations par diffusion

Ce sont des transformations qui permettent à une nouvelle phase de se former par la rupture des liaisons atomiques de la phase mère et de la redistribution désordonnée à l'intérieur du solide des atomes qui se déplacent aléatoirement sur des longues distances.

I-2-2. Transformations sans diffusion (displacives)

On les appelle aussi, transformations athermiques ; elles ne nécessitent pas une diffusion d'atomes sur une longue distance mais des déplacements d'un grand nombre de ces dernières, à faible amplitude (distance interatomique). Dans ces transformations il n'y a pas de modification de composition chimique et elles se propagent généralement de façon indépendante du temps. Par ailleurs la quantité de phase formée ne dépend que du niveau de la température. On note que, les transformations displacives peuvent exister à toute température lors de chauffage ou de refroidissement très rapides.

I-3. Transformation ordre-désordre

I-3-1. Définition et concepts de base

Dans un métal pur A, on peut ajouter des atomes étrangers B sans modifier la structure cristalline du métal de base A, on obtient alors la solution solide A-B. Dans les alliages considérés ici, les atomes de l'élément B en solution dans le métal A se placent en substitution des atomes A sur les nœuds du réseau. Considérons à présent un alliage ordonné constitué des éléments A et B ayant un encombrement stérique différent. L'arrangement régulier des atomes A et B sur le réseau se fera de façon à obtenir une structure aussi compacte que possible. D'une façon générale, il y a possibilité d'ordre, si du point de vue énergétique, les liaisons interatomiques A-B sont favorisées par rapport aux liaisons A-A et B-B : c'est l'effet d'alliage.

La figure I. 1 montre un exemple d'un alliage binaire AB (50% A-50% B) formant un système ordonné à basse température : tous les atomes de A occupent un site donné (α par exemple) et les atomes de B un autre site (β). A haute température le système est désordonné, chaque site est occupé indifféremment par un atome ou un autre.

Supposons que l'on ait un nombre égal d'atomes différents A et B d'une part, avec deux types de sites α et β d'autre part. Chaque site α est entouré uniquement par des sites β et inversement (Fig. I. 1). Les sites identiques (α ou β) sont les plus proches voisins suivants. Si l'énergie d'interaction entre deux atomes voisins différents V_{AB} est plus basse que l'énergie moyenne d'interaction entre atomes de la même espèce $(V_{AA} + V_{BB})/2$ on doit s'attendre à trouver le système complètement ordonné à très basse température ; tous les atomes A occupent les sites α et les atomes B occupent les sites β car cette disposition correspond à l'énergie la plus basse pour le système. A température élevée le système devient de plus en plus désordonné [1].

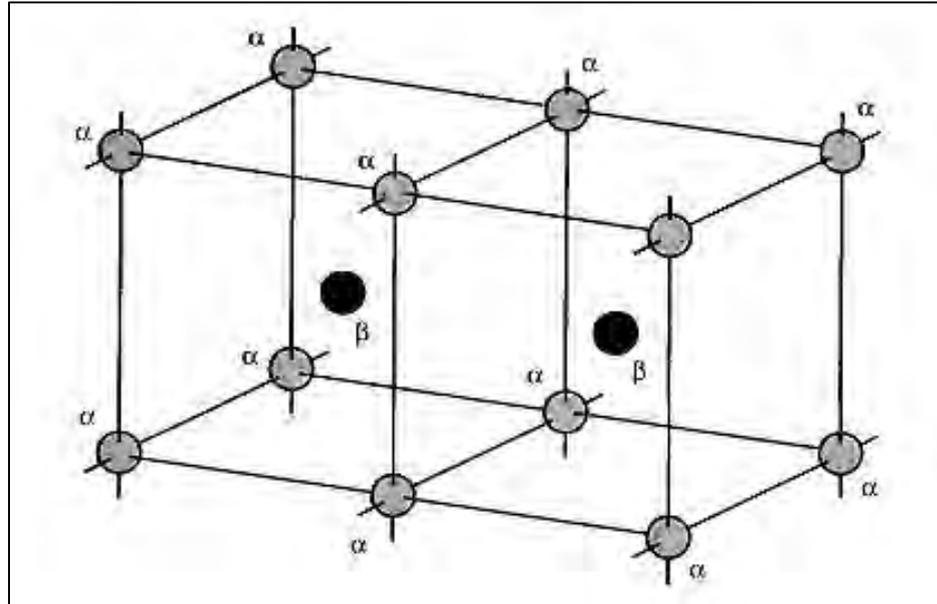


Fig. I. 1 : Structure ordonnée d'un alliage binaire [1].

Certains alliages chimiquement ordonnés présentent une transition chimique ordre-désordre. Pour ces alliages, l'ordre chimique va être détruit à haute température par l'agitation thermique qui provoque un échange permanent d'atomes entre les sites. Ainsi, la structure ordonnée disparaît au-dessus d'une température, appelée température critique T_c . On peut donc observer des structures ordonnées à basse température qui, si on élève la température, vont être progressivement détruites. Il est alors nécessaire de mesurer un paramètre évaluant l'état d'ordre par rapport à l'état parfaitement ordonné il est noté η .

Le comportement de ce paramètre au cours de la transition ordre-désordre fixe l'ordre de la transition. Si le paramètre d'ordre est discontinu au point de transition, la transition est dite du premier ordre; si au contraire le paramètre d'ordre est continu, la transition est dite du second ordre (Fig. I. 2) [2].

De façon générale les transitions ordre-désordre peuvent être de premier ordre ou de deuxième ordre au sens thermodynamique. Lors des transformations de premier ordre, le volume et l'enthalpie du système changent de manière discontinue, la variation brusque de l'enthalpie correspondant à la chaleur latente de transformation. La transition a lieu par germination et croissance d'une nouvelle phase qui coexiste avec la phase mère. Les grandeurs telles que la composition et le paramètre d'ordre changent localement dans les sites de germination, et la

transformation se poursuit par la croissance de ces germes. En revanche, pendant les transformations de deuxième ordre, il n'y a pas de changement discontinu de l'enthalpie et donc il n'y a aucune chaleur latente impliquée dans ce type de transition et l'état d'ordre change de manière continue dans l'alliage. Tout le matériau se trouve dans un état intermédiaire entre l'ancienne et la nouvelle phase et il n'y a pas coexistence de phases.

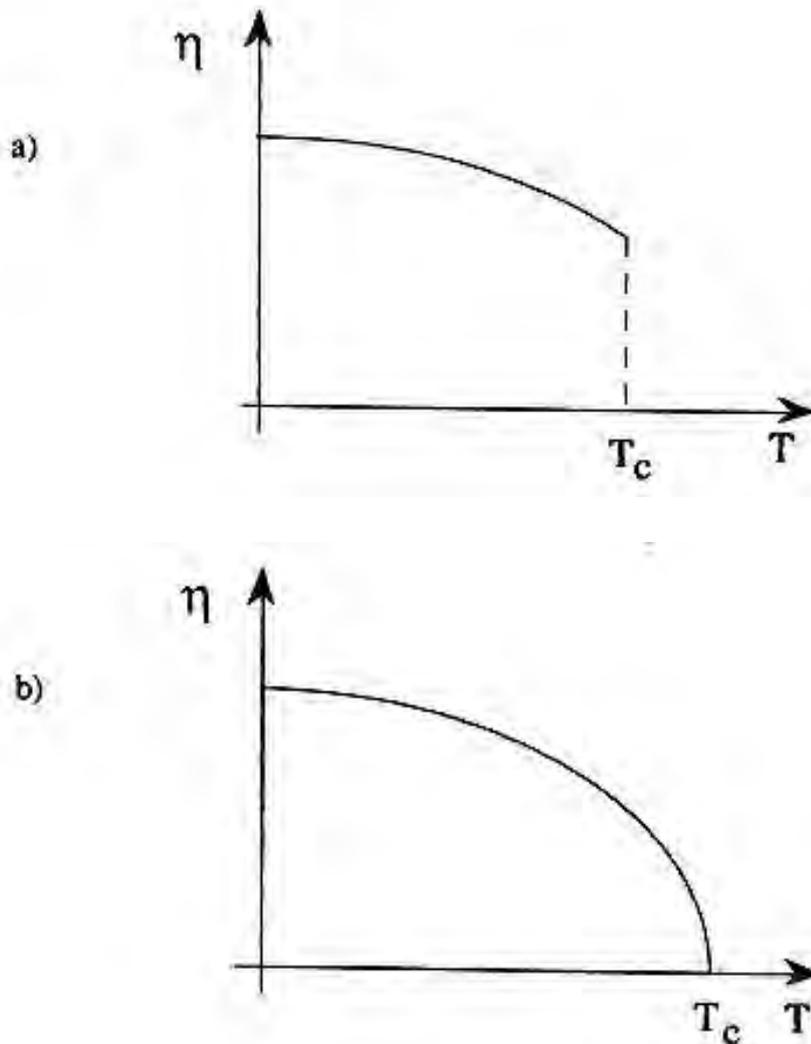


Fig. I. 2: Evolution du paramètre d'ordre [2]:

- a) transition du premier ordre
- b) transition du second ordre

I-3-2. Les caractéristiques de la transformation ordre-désordre

Selon les explications précédentes nous pouvons résumer les caractéristiques de la transformation ordre-désordre comme suit [3] :

- ❖ L'ordre implique une périodicité ou une symétrie des arrangements atomiques ;
- ❖ L'ordre peut être quantifié en termes de paramètre d'ordre à longue distance ;
- ❖ Les structures ordonnées sont stables à basses températures et deviennent désordonnées à hautes températures.

Les deux premières caractéristiques impliquent la possibilité expérimentale pour mesurer l'ordre directement au moyen d'une méthode in situ de diffraction et pour identifier la transition ordre-désordre.

La dernière caractéristique peut être simplement comprise de la thermodynamique. La stabilité de l'ordre à basses températures signifie que l'énergie interne de l'état ordonné est inférieure à l'énergie interne de l'état désordonné. Aux températures élevées, l'ordre est détruit (formation du désordre) dont l'énergie libre est maintenant minimale au-dessus d'une température critique.

I-3-3. Diverses étapes de la transformation ordre-désordre

La transformation ordre-désordre la plus simple s'effectue en quatre étapes. En partant de l'alliage parfaitement désordonné à haute température et en baissant progressivement la température, on observe successivement [4]:

- ❖ La formation de l'ordre à courte distance au-dessus de T_C ,
- ❖ La germination et la croissance de la phase ordonnée au-dessous de T_C ,
- ❖ L'augmentation du degré d'ordre à grande distance de la phase ordonnée,
- ❖ La coalescence des domaines d'antiphases (DAPhs).

a- La germination et la croissance de la phase ordonnée

Un alliage désordonné trempé à une température au-dessous de T_c est dans un état où l'ordre est généralement à courte distance, ce qui implique que la mise en ordre peut s'étendre jusqu'à quelques proches voisins. Par conséquent, une structure avec un ordre à courte distance peut être envisagée comme une structure ordonnée avec des petits domaines ordonnés [4]. De

tels domaines ordonnés de taille supercritique jouent le rôle des germes de la phase ordonnée. Ainsi, la transformation peut être considérée comme débutant par un nombre constant N_0 de domaines ordonnés et se prolongeant par la croissance de ces domaines ordonnés dans toutes les directions.

b- L'augmentation du degré d'ordre

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 ces 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 [4].

c- La coalescence des domaines d'antiphases

Les domaines d'antiphases croissent dans un matériau désordonné. Ce processus se termine quand le paramètre d'ordre atteint la valeur 1 où on obtient un matériau complètement formé par des domaines ordonnés. Le processus suivant est la coalescence de ces domaines ordonnés. Le premier processus est similaire à la recristallisation primaire, c'est à dire l'absorption d'une microstructure déformée par un cristal libre de contrainte. Le deuxième processus 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 [5].

I-3-4. Description des principales structures ordonnées

Certains alliages qui forment aux températures élevées des solutions de substitution (à succession désordonnée des atomes des composants), après un refroidissement lent ou le maintien prolongé à une température déterminée moins élevée, sont le siège d'un phénomène de redistribution des atomes. Il en résulte une distribution bien définie des atomes du soluté dans le réseau cristallin du solvant.

A l'état complètement ordonné, les atomes d'un composant occupent tous les nœuds d'un sous réseau, et les atomes de l'autre composant, tous les nœuds de l'autre sous réseau. Les solutions solides stables aux températures relativement basses ont reçu le nom de surstructures

ou solutions solides ordonnées. Leur formation entraîne la modification des propriétés des alliages.

I-3-4-1. Type L1₀ ou AuCu

La composition est équiatomique. La solution solide désordonnée initiale est cubique à faces centrées. La figure I. 3 donne un schéma de cette structure ordonnée. L'alternance des plans de deux types d'atomes mène à la perte de certains de ses élément de symétrie, la structure ordonnée devient donc quadratique. Chaque atome a quatre premiers voisins de même espèce, huit premiers voisins de l'autre espèce [6].

Coordonnées des sous réseaux :

$$2 \text{ atomes de A aux positions } \begin{cases} (0 & 0 & 0) \\ (1/2 & 1/2 & 0) \end{cases}$$

$$2 \text{ atomes de B aux positions } \begin{cases} (1/2 & 0 & 1/2) \\ (0 & 1/2 & 1/2) \end{cases}$$

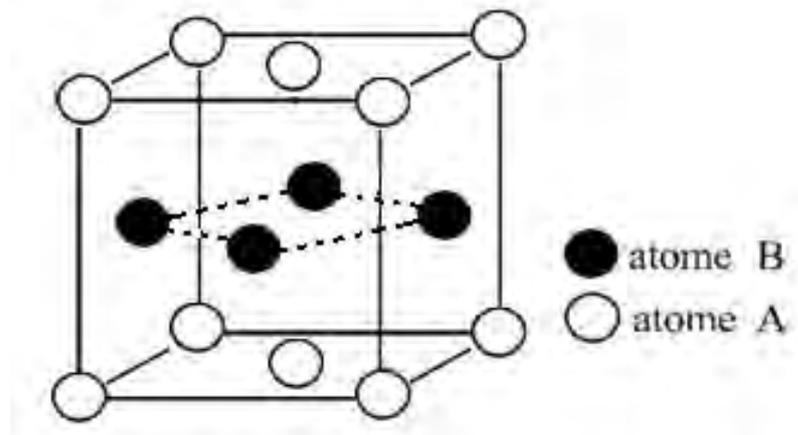


Fig. I. 3 : Structure L1₀ [6].

I-3-4-2. Type L1₂ ou AuCu₃

Dans la phase ordonnée L1₂, les atomes majoritaires A occupent le centre de chaque face du cube et les atomes minoritaires B occupent chaque sommet. La maille élémentaire est cubique simple avec un motif de 4 atomes :

1 atome de B à la position $(0 \ 0 \ 0)$.

3 atomes de A aux positions $\begin{cases} (1/2 \ 1/2 \ 0) \\ (1/2 \ 0 \ 1/2) \\ (0 \ 1/2 \ 1/2) \end{cases}$.

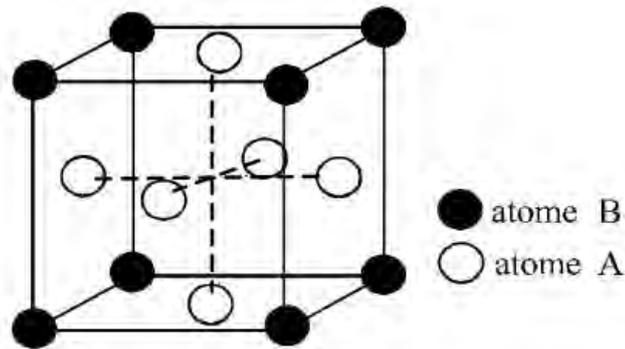


Fig. I. 4: Structure L₁₂ [6].

I-3-4-3. Type L2 ou CuZn β

La composition est équiatomique, la structure de la solution désordonnée est cubique centré. Dans la solution ordonnée, une espèce d'atome occupe les sommets de cube, l'autre espèce occupe le centre (Fig. I. 5).

1 atome de A à la position $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.

1 atome de B à la position $(0 \ 0 \ 0)$.

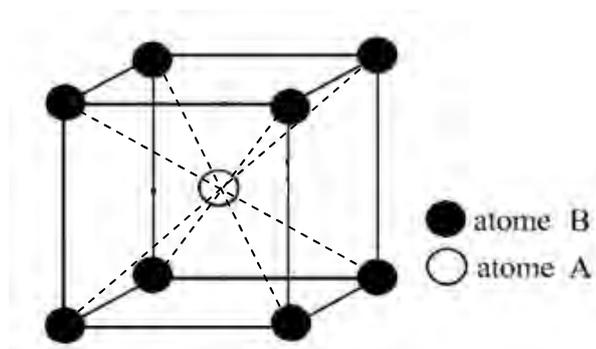


Fig. I. 5: Structure L₂ [6]

I-3-4-4. Type Fe₃Al

La composition stœchiométrique est la même que pour AuCu₃, mais à partir d'une structure désordonnée à réseau cubique centré. Dans la maille de côté a, les sommets sont alternativement occupés par les atomes A et B, le centre est occupé par un atome B (Fig. I. 6). Les atomes majoritaires A ont 4 voisins de même espèce et 4 voisins de l'autre espèce. Les atomes minoritaires B ont comme voisins 8 atomes de l'autre espèce. Coordonnées des sous réseaux :

Les atomes de A aux positions :

$$\left\{ \begin{array}{l} (1/2 \ 1/2 \ 0) \ (0 \ 1/2 \ 1/2) \ (1/2 \ 0 \ 1/2) \ (1/2 \ 1/2 \ 0) \\ (1/2 \ 1/2 \ 1/2) \ (0 \ 1/2 \ 0) \ (0 \ 0 \ 1/2) \ (1/2 \ 1/2 \ 1/2) \\ (1/4 \ 1/4 \ 1/4) \ (1/4 \ 3/4 \ 3/4) \ (3/4 \ 1/4 \ 3/4) \ (3/4 \ 3/4 \ 1/4). \end{array} \right.$$

Les atomes de B aux positions :

$$(1/4 \ 1/4 \ 3/4) \ (1/4 \ 3/4 \ 1/4) \ (3/4 \ 1/4 \ 1/4) \ (3/4 \ 3/4 \ 3/4).$$

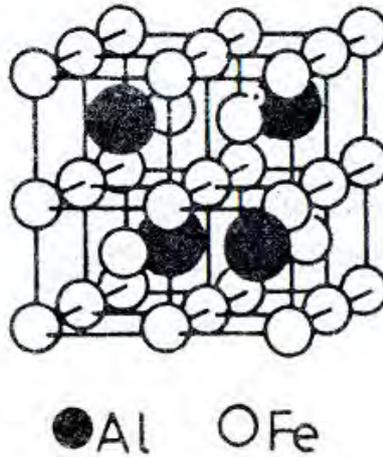


Fig. I. 6: Structure D0₃ [7]

I-3-5. Mise en ordre - parois d'antiphase (APB)

A partir de l'état désordonné, si la température est abaissée en dessous de T_c, la germination de domaines ordonnés débute en plusieurs points du cristal (phase de nucléation). Ces petites régions ordonnées se développent en consommant la matière désordonnée (phase de croissance).

Elles croissent jusqu'à se rencontrer et ainsi former des domaines séparés par des parois dites parois d'antiphase (APB : *antiphase boundary*).

Dans un domaine où l'alliage est ordonné, considérons un plan du volume, par exemple pur A, au niveau d'une paroi d'antiphase, il peut devenir un plan A-B : il y a un décalage de la structure. Le cristal est ainsi formé de domaines ordonnés, limités par des parois d'antiphase, où la séquence ordonnée est décalée par rapport à celle du domaine voisin.

La paroi d'antiphase étant un défaut d'ordre indépendant de la géométrie du réseau de base, elle n'est pas limitée à des plans cristallographiques particuliers. Une paroi d'antiphase peut se caractériser par les changements dans les liaisons, avec ses premiers voisins, d'un atome de la frontière par rapport à son environnement dans la maille élémentaire. L'énergie de la paroi dépend ainsi, dans une première approximation, du type et du nombre de ces changements. On montre alors que, lorsque le vecteur de translation entre les deux domaines est parallèle au plan contenant la paroi d'antiphase, il n'y a pas de violation du nombre de liaisons A-A et A-B entre premiers voisins.

Les interactions entre seconds voisins étant généralement dix fois plus faibles que celles entre premiers voisins, ces parois d'antiphase ont donc une faible énergie (nulle dans l'approximation aux premiers voisins). L'énergie d'une paroi d'antiphase dépend de son orientation. Le système cherchant à minimiser son énergie, on peut trouver à priori des directions privilégiées pour les parois d'antiphase.

La figure I. 7 montre un diagramme schématique de la nucléation et la croissance des domaines ordonnés. Le réseau désordonné est représenté par des lignes croisées, à l'intérieur de ce réseau, deux sous réseaux sont indiqués par des lignes grosses et fines. Ces domaines ordonnés croissent jusqu'à ce qu'elles se rassemblent et se séparent par des parois d'antiphases [7].

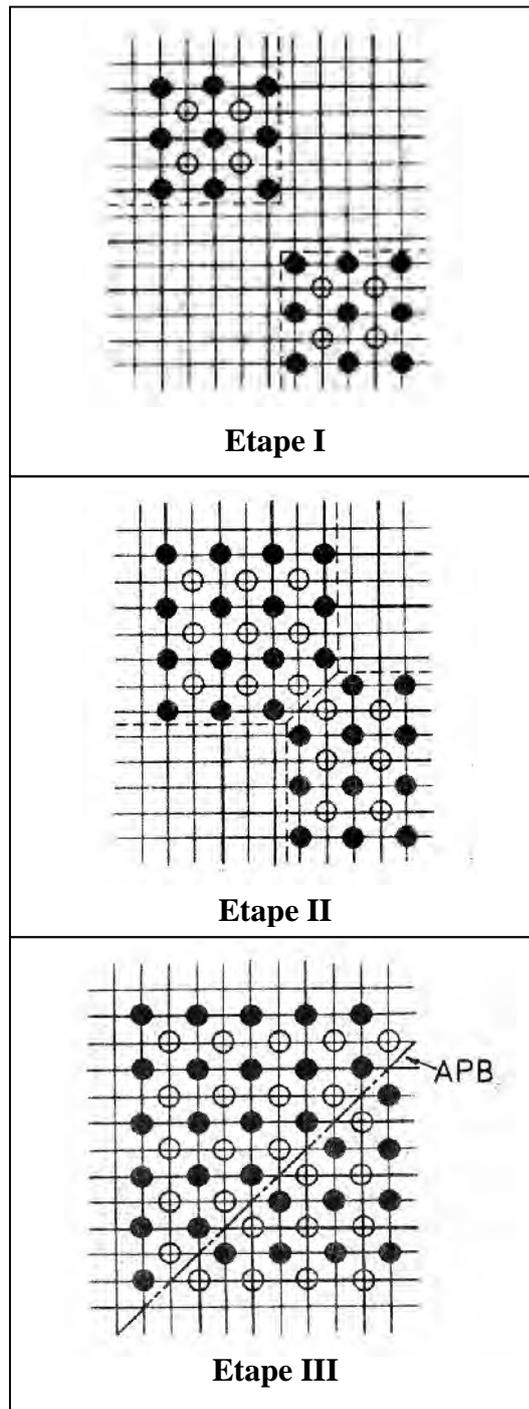


Fig. I. 7 : La formation des parois d'antiphase (APB) [7].

I-3-6. Influence de l'ordre sur les propriétés physiques des alliages

L'existence d'une surstructure se traduit aussi par une modification de la plupart des propriétés physiques des alliages ; [6] citons ci-dessous quelques propriétés.

I-3-6-1. Propriétés mécaniques

La surstructure se manifeste par une plus grande résistance à la déformation plastique, le passage d'une dislocation détruisant l'ordre (Fig. I. 8 (a)) [8]. 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. I. 8 (b)). Les propriétés mécaniques sont modifiées (particulièrement à cause de la difficulté de glissements déviés).

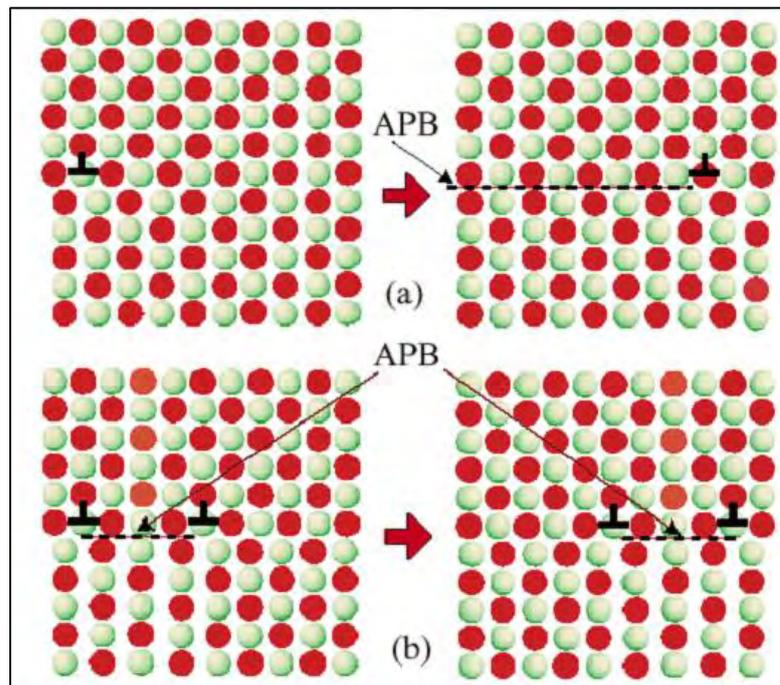


Fig. I. 8 : Solution ordonnée, paroi d'antiphase limitée par des dislocations [8]:
(a) le passage d'une dislocation crée des parois d'antiphase qui sont coûteuse énergétiquement.
(b) les dislocations doivent circuler par paires pour annuler cet effet ce qui est coûteux au niveau du champ de contrainte élastiques.

I-3-6-2. Propriétés magnétiques

Certains alliages sont ferromagnétiques à l'état ordonné (ex. Fe₃Al) [6].

I-3-6-3. Résistivité électrique

La résistivité électrique a pour origine la diffusion des ondes électroniques par les défauts du réseau, 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 pas une chute de résistivité électrique c'est bien ce qui est observé expérimentalement (Fig. I. 9 (a)) [6]. La figure I. 9 (b) montre la résistivité d'un alliage désordonné qui présente une variation parabolique en fonction de la concentration en soluté, passant par un maximum pour une composition proche de la concentration équiatomique.

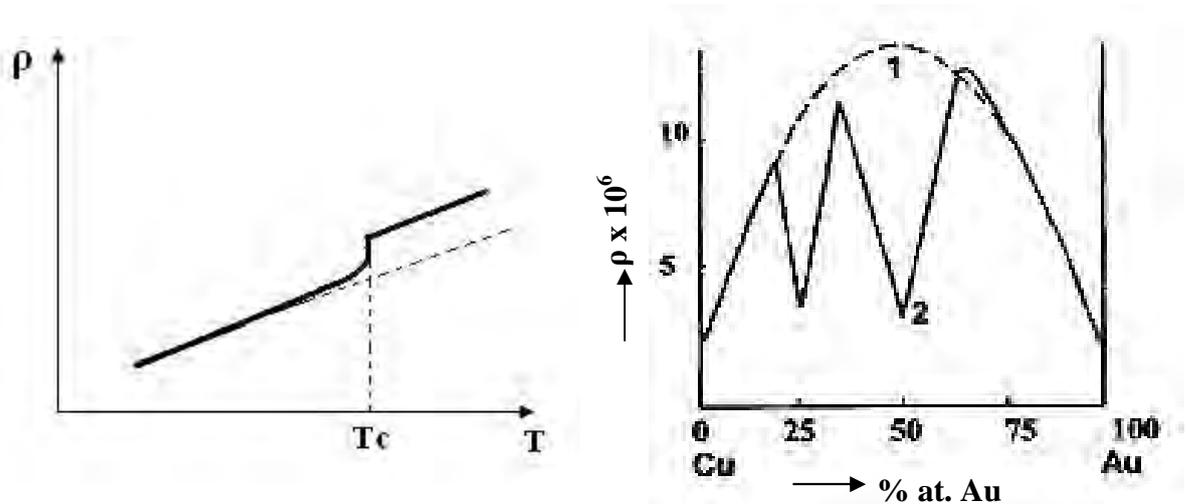


Fig. I. 9 : (a) variation de la résistivité avec la température au cours d'une transformation ordre-désordre [6].

(b) résistivité électrique des alliages AuCu : 1-après trempe depuis 650°C (état désordonné), 2- après recuit à 200°C (état ordonné) [6].

Dans ce chapitre, les concepts de base de la transition ordre-désordre dans les alliages binaires ainsi que les structures associées ont été présentées. Les notions de domaines et de parois d'antiphase ont été introduites. *Les composés intermétalliques* qui possèdent une structure ordonnée subissent des transformations ordre-désordre et ordre-ordre en fonction de la température. Les deux chapitres suivants donnent un aperçu de la structure des défauts et des domaines d'antiphases caractéristiques des composés intermétalliques à base de fer des systèmes Fe-Al, Fe-Ga et Fe-Ge.

Chapitre

II

**Caractéristiques des alliages
intermétalliques de systèmes**

Fe-Al

II-1. Introduction

Les matériaux intermétalliques qui subissent les transformations ordre-désordre sont d'un grand intérêt pour leurs applications. Les aluminures de fer et les alliages à base de composé Fe_3Al appartiennent aux intermétalliques pour des applications structurales et fonctionnelles [références 1-7 cités par [9 et 10]] ; ils possèdent des propriétés intéressantes, notamment une haute rigidité, une excellente résistance à la corrosion à des températures élevées sous atmosphères oxydantes, une grande résistivité électrique et une faible conductivité thermique [11]. En outre, Fe et Al sont des matières premières des phases de système Fe-Al qui sont peu coûteux.

En plus les composés intermétalliques Fe-Al sont plus légers que les aciers ou les alliages à base de Ni. Donc les alliages ordonnées seront utilisées au lieu des aciers inoxydables ou des superalliages à base de Ni. Toutefois, le principal inconvénient concerne leurs applications technologiques et leur faible ductilité sous forme de coulée à la température ambiante.

Au cours de la dernière décennie, des efforts ont été axés sur l'amélioration de la ductilité à température ambiante, la résistance à hautes températures, et la résistance au fluage à haute température pour les alliages des aluminures de fer. Des éléments tels que Nb, Cu, Ta, Zr, B, C, Cr, Ti, Mn, Si, Mo, V et Ni ont été ajoutés pour renforcer une solution solide.

Ce chapitre est une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des alliages intermétalliques fer-aluminium, la structure des défauts et des domaines d'antiphases. Il est important également de déterminer l'effet de l'ajout d'élément ternaire dans ces composés.

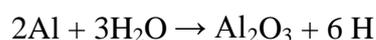
II-2. Généralités sur les alliages intermétalliques fer-aluminium

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des surstructures. Les composés A_3B , AB, AB_3 sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. De façon très restrictive, on parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. D'ailleurs, cet état ordonné peut se maintenir ou non jusqu'à la température de fusion du composé, définissant ainsi une distinction supplémentaire. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué.

Leur stabilité dépend de différents facteurs: facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). Pour préciser les termes, nous parlerons de «composé intermétallique» quand la composition stœchiométrique est atteinte, et de « phase ou alliage intermétallique » s'il agit d'une solution solide sur la base du composé. Il existe donc une diversité énorme de composés intermétalliques tant par leur nombre que par leur variété (type de phases, cristallographie...) et leur champ d'application est, par conséquent, très vaste. Possédant des caractéristiques réfractaires intéressantes, ces composés ont souvent une très grande dureté, alliée à une fragilité très marquée. Les composés intermétalliques ont donc d'abord été principalement utilisés sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) afin de modifier de façon notable les propriétés de cette matrice. Parmi les nombreux matériaux intermétalliques existants, ceux correspondants au système fer-aluminium (les aluminures de fer) font l'objet de cette étude.

Les alliages intermétalliques riches en fer du système fer-aluminium, Fe₃Al et FeAl, ont des caractéristiques très intéressantes pour des applications mécaniques à haute température. La présence d'aluminium confère aux aluminures des propriétés communes intéressantes, à commencer par une bonne tenue à l'oxydation ainsi qu'une excellente résistance à la corrosion et ce même dans des milieux très agressifs [12-14]. En effet, une couche de passivation adhérente d'alumine (Al₂O₃) se forme à leur surface et leur procure ainsi une protection efficace.

La principale raison qui limite leur application est leur fragilité à température ambiante. Le comportement fragile à température ambiante de ces composés est attribué à de nombreux phénomènes. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer la fragilité intergranulaire. Succinctement il s'agirait soit de la faible cohésion des joints de grains soit de la difficile transmission du glissement, due à la structure ordonnée du matériau, au travers des joints de grains. Ainsi la fragilisation environnementale est une cause importante de la faible ductilité dans beaucoup d'intermétalliques ordonnée aux températures ambiantes. Liu et al [15] montrent que le composé FeAl qui contient moins de 40 % Al est intrinsèquement ductile et que la faible ductilité généralement observée dans des essais à l'air est due à la fragilisation induite par l'hydrogène provoquée par l'humidité. La faible ductilité des aluminures de fer, Fe₃Al et FeAl est due à l'interaction de l'aluminium avec le vapeur d'eau dans l'atmosphère comme le montre ci-dessous [15] :



L'atome d'hydrogène produit dans la réaction précédente mène à la fragilisation environnementale en présence de vapeur d'eau. L'hydrogène atomique ainsi produit diffuse ensuite en tête de fissure et réduit la contrainte nécessaire au clivage.

II-3. Diagramme de phases et structure cristalline du système Fe-Al

II-3-1. Diagramme de phases Fe-Al

La figure II-1 présente le diagramme de phase du système Fe-Al à l'état stable [référence 7 cité par [16]].

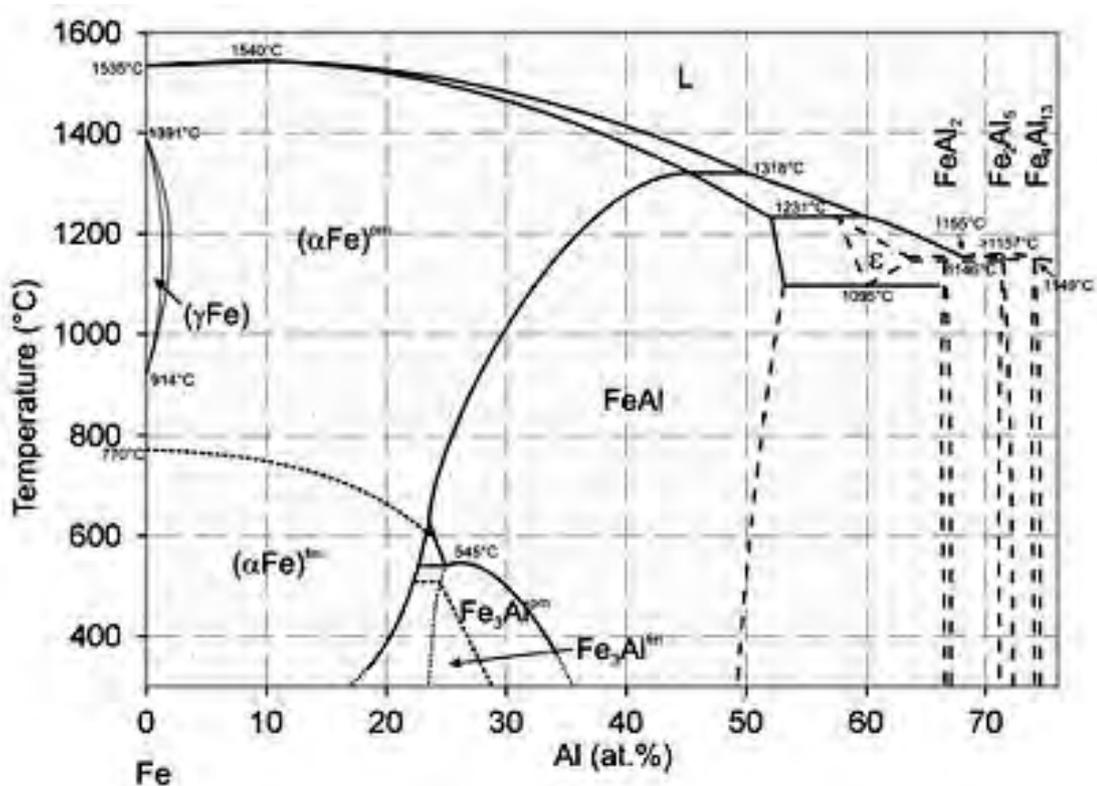


Fig. II-1 : Diagramme d'équilibre du système Fe-Al [réf.7 cité par [16]].

La région du diagramme de phases Fe-Al d'intérêt dans cette étude c'est le côté riche en fer où les phases α Fe, Fe₃Al et FeAl sont stables (figure II-2).

Dans l'intervalle de composition de 0 à environ 54 % at. Al quatre phases existent. La solubilité de l'Al dans γ -Fe de structure c.f.c. est limitée à 1,3 % at. Al. Dans cet intervalle, deux composés ordonnés existent. Le composé ordonné Fe₃Al (D0₃) est stable à environ 27 % at. Al au-dessous de 552°C, et le composé ordonné FeAl (B2 ou α_2) apparaît entre 23 et 54 % at. Al.

Il dépend aussi de la température. En outre, la ligne pointillée montre la température de Curie (T_c) ; les différentes modifications de la phase α_2 (FeAl) et l'aire qui est appelé « K-state » sont observés. Les deux derniers phénomènes sont appropriés pour des changements de propriétés mécaniques de ces alliages mais ne sont pas encore entièrement compris.

A 300°C Ikeda et al. [référence 24 cité par [17]] ont trouvé que le joint d'interphases A2/A2+D0₃ est à environ 17 % at. Al et d'après leurs données ce joint de phase pourrait s'étendre vers le bas à environ 10 % at. Al à température ambiante.

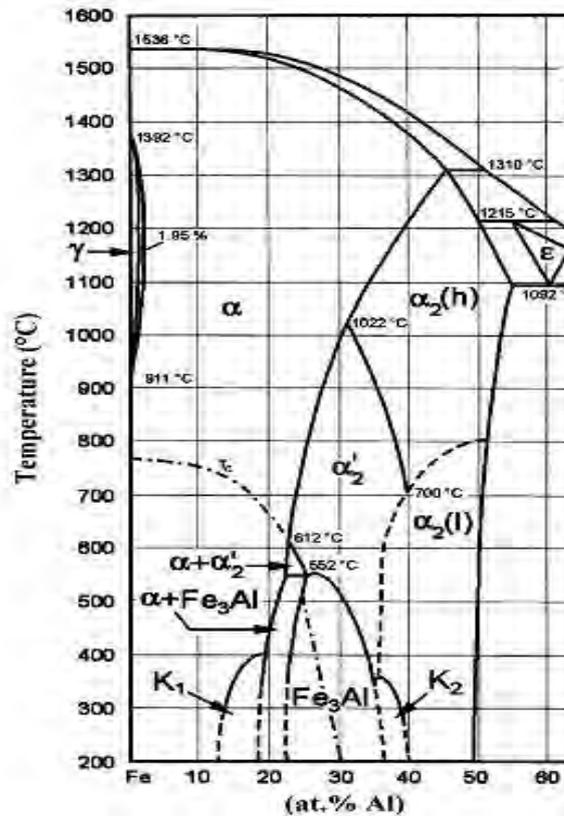


Fig. II-2: Le côté riche en fer de système Fe-Al d'après Kubaschewski [réf. 16 cité par [17]]

Les transitions ordre-désordre du côté riche en fer du système Fe-Al peuvent être de premier ordre ou de deuxième ordre au sens thermodynamique, et se développent par un processus continu ou un processus de germination et croissance d'une nouvelle phase [référence 5 cité par [18]]. De manière générale lors des transformations du premier ordre, le volume et l'enthalpie du système changent de manière discontinue et la variation brusque de l'enthalpie correspond à la chaleur latente de transformation. La transition a lieu par germination et croissance d'une nouvelle phase qui coexiste avec la phase mère. Les grandeurs telles que la

composition et le paramètre d'ordre changent localement dans les sites de germination, et la transformation se poursuit par la croissance de ces germes. En revanche, pendant les transformations de deuxième ordre, il n'y a pas de changement discontinu de l'enthalpie et donc il n'y a aucune chaleur latente impliquée dans ce type de transition et l'état d'ordre change de manière continue dans l'alliage.

Le diagramme de phase obtenu près de la composition Fe_3Al est présenté dans la figure II-3 [référence 6 cité par [18]]. Ce diagramme montre un point triple à deux lignes des transitions du deuxième ordre. La ligne continue représente l'équilibre stable incohérent et la ligne en pointillée représente l'équilibre de phase métastable cohérent [19].

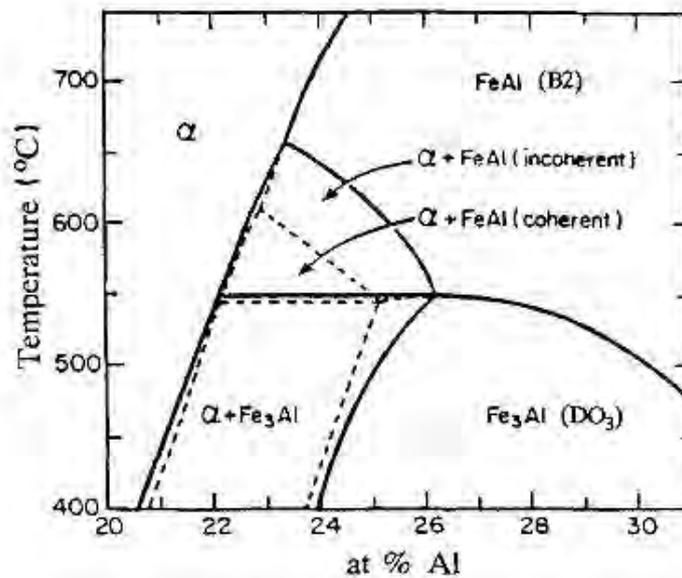


Fig. II-3 : Diagramme d'équilibre du système Fe-Al près du composé Fe_3Al [réf. 6 cité par [18] et réf. 27 cité par [19]].

A basse teneur en aluminium (<27 % at. Al), deux réactions du premier ordre: selon la composition la phase désordonnée α Fe peut se transformer en un mélange de α Fe+B2 qui se transforme ensuite en α Fe+ $D0_3$, ou bien la phase α Fe se transforme directement en α Fe+ $D0_3$; cela dépend de la composition et de la température. Pour des teneurs variant de 27 % à 36 % at. Al les transformations sont du deuxième ordre α Fe \rightarrow B2 et avec la diminution de la température B2 \rightarrow $D0_3$ [20].

II-3-2. Les différentes structures cristallines de système Fe-Al

Il y a trois phases dans la partie riche en fer de diagramme de phase Fe-Al [16] : la phase désordonnée A2 et les deux phases ordonnées $D0_3$ et B2.

La structure désordonnée A2 est une structure cubique centrée et possède un paramètre de maille a , les atomes de Fe et d'Al sont distribués de manière aléatoire dans le réseau [21] comme on le voit schématiquement sur la figure II-4.

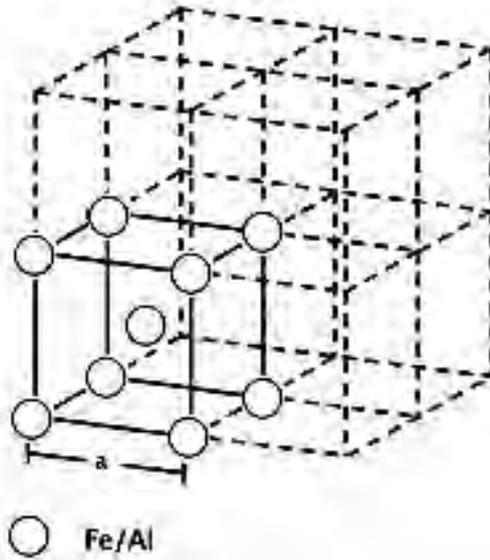


Fig. II-4 : La structure cristalline A2 : les atomes de Fe et d'Al sont distribués de manière aléatoire dans les différents sites [21].

La structure ordonnée B2 est aussi cubique avec un paramètre identique à celui de la structure désordonnée A2, les atomes de fer étant situés sur les sommets et les atomes d'aluminium au centre de la maille [21] (Fig. II-5).

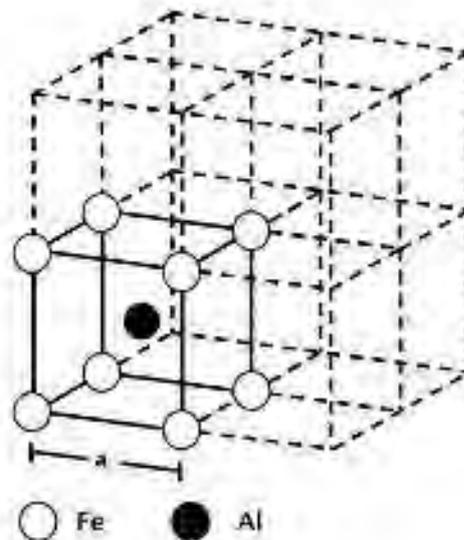


Fig. II-5 : La structure cristalline de B2: les atomes de Fe situés sur les *sommets* (les cercles blancs) et les atomes d'Al au centre de la maille (les cercles noirs) [21].

Dans la structure ordonnée $D0_3$ il y a trois sites de sous-réseaux d'après la notation de Wyckoff ; 4a, 4b et 8c (Fig. II-6). Dans le composé Fe_3Al la position 4a est occupée par les atomes d'Al, les positions 4b et 8c sont occupés par les atomes de Fe. Chacun des trois sites du sous-réseau peuvent être occupé par des atomes étrangers [21]. La structure cristalline $D0_3$ possède un paramètre de maille $a_0 = 2a$.

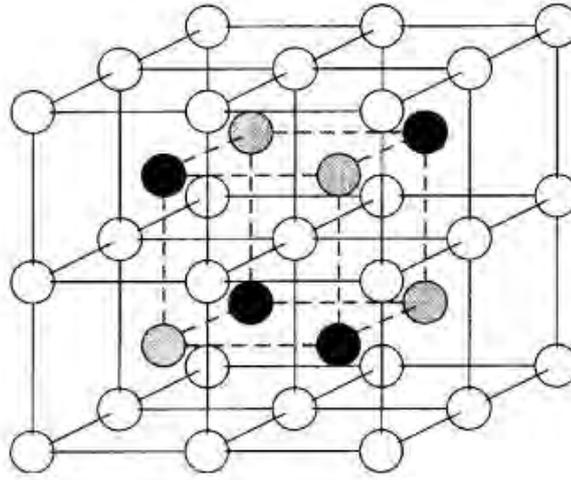


Fig. II-6 : La structure cristalline de Fe_3Al : la position 4a (Al) : les cercles noirs, 4b (Fe) : les cercles gris et 8c (Fe) : les cercles blancs [21].

II-4. Les Défauts microstructuraux

II-4-1. Défauts ponctuels

Dans les alliages ordonnés, comme dans les solutions solides, il existe des défauts ponctuels comme les lacunes, les éléments interstitiels, les impuretés et des associations de ces défauts. La présence d'un ordre à grande distance dans les alliages ordonnés implique aussi l'existence d'atomes en position d'antisite. Ceux-ci correspondent dans un alliage AB à des atomes de A situés erronément dans des sites B ou vice versa, notés A_B et B_A respectivement. De plus, il y a aussi des lacunes V_A et V_B , dites lacunes constitutionnelles, quand l'alliage présente un écart à la stœchiométrie.

Les alliages FeAl, comme d'autres alliages, forment des lacunes thermiques pendant un traitement thermique. Cependant, à la différence d'autres métaux et alliages intermétalliques, les composés FeAl peuvent contenir de grandes concentrations de lacunes (quelques %), et ce même après un refroidissement lent. Ceci est lié, d'une part, à une faible enthalpie de formation de lacunes (ΔH_f) [22] et, d'autre part, à une enthalpie de migration ΔH_m plus élevée que ΔH_f qui

gène l'annihilation des lacunes. Des mesures indiquent que la concentration en lacunes augmente avec la température et dans un certain domaine avec la teneur en aluminium. Cette dernière dépendance pourrait être associée à une augmentation de l'enthalpie de migration avec la teneur en aluminium.

Les lacunes en excès peuvent former, pendant le traitement de recuit, des amas qui sont à l'origine de différents types de défauts: boucles de dislocation du type $\langle 100 \rangle$, superdislocations du type $\langle 111 \rangle$, APB dans le plan $\{111\}$ et défauts d'empilement dans les plans $\{100\}$ [référence Yos96 cité par [23]].

II-4-2. Dislocations

Les alliages du système Fe-Al de structure B2 présentent différents systèmes de glissement qui dépendent de la température. Ainsi, aux températures basses et moyennes, les dislocations présentent un vecteur de Burgers du type $\langle 111 \rangle$ tandis qu'aux températures élevées le vecteur est de type $\langle 100 \rangle$. La température à laquelle a lieu la transition du vecteur de glissement est fonction de la teneur en aluminium. Les plans de glissement changent aussi avec la température: les plans de glissement sont de type $\{112\}$ à basse température, $\{110\}$ aux températures moyennes et, pour les plus hautes températures le glissement sur les plans $\{100\}$ est aussi observé [23].

Le mouvement d'une dislocation parfaite $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ dans un alliage désordonné A2 ne laisse pas de défaut dans le réseau après glissement. Les mêmes dislocations sont dissociées dans l'alliage ordonné. Le système, ou superdislocation, est donc composé de deux superpartielles et d'une surface appelée paroi d'antiphase (APB). Le mouvement d'une des superpartielles crée un défaut plan ou APB (Fig. II-7) qui est éliminé ou réparé lors du passage de la deuxième superpartielle.

Dans la partie inférieure de la figure II-7, une seule dislocation coin est connectée à une APB (montrée par des pointillés), si une paire de telles dislocations coins peut se rassembler, la longueur de l'APB peut être minimisée, comme il est représenté dans la partie supérieure de la figure II-7 [24].

A cause du fait que le nombre total de fausses liaisons des atomes associés avec l'APB est à son tour aussi minimisé ; la configuration de dislocation montrée dans la partie supérieure de la figure I-8 représente un arrangement à faible énergie et a été appelé une dislocation de

surstructure. Les deux types de dislocations montrés dans la figure I-8 sont observés dans les alliages ordonnés. La microstructure de la figure II-8 montre les paires de dislocation dans la phase ordonnée MnNi₃ de structure cristallographique L1₂ [24].

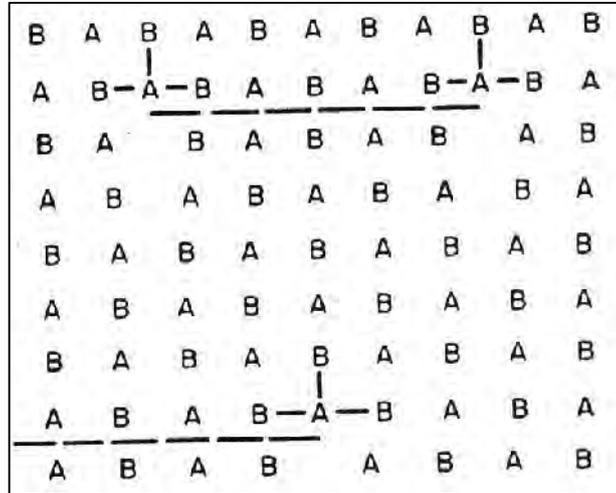


Fig. II-7 : Représentation schématique de deux types de parois d'antiphase (APB) génèrent par des dislocations coins dans un alliage ordonné AB [24].



Fig. II-8 : Un groupe de paire de dislocation coin dans l'alliage ordonné MnNi₃ [24].

II-4-3. Domaines et parois d'antiphases

A partir de l'état désordonné, si la température est abaissée en dessous de T_c , la germination des domaines ordonnés débute en plusieurs points du cristal (phase de nucléation). Ces petites régions ordonnées, se développent en consommant la matière désordonnée (phase de croissance). Elles croissent jusqu'à se rencontrer et ainsi former des domaines séparés par des parois dites parois d'antiphase (APB : *antiphase boundary*), qui se déplacent avec un vecteur p . Donc un domaine d'antiphase (APD) est une région entourée par des APB.

Dans un domaine où l'alliage est ordonné, considérons un plan du volume, par exemple r A pur, au niveau d'une paroi d'antiphase, il peut devenir un plan A-B : il y a un décalage de la structure. Le cristal est ainsi formé de domaines ordonnés, limités par des parois d'antiphase, où la séquence ordonnée est décalée par rapport à celle du domaine voisin.

La paroi d'antiphase étant un défaut d'ordre indépendant de la géométrie du réseau de base, elle n'est pas limitée à des plans cristallographiques particuliers. Une paroi d'antiphase peut être caractérisée par les changements dans les liaisons, avec ses premiers voisins, d'un atome de la frontière par rapport à son environnement dans la maille élémentaire. L'énergie de la paroi dépend ainsi, dans une première approximation, du type et du nombre de ces changements. On montre alors que, lorsque le vecteur de translation entre les deux domaines est parallèle au plan contenant la paroi d'antiphase, il n'y a pas de violation du nombre de liaisons A-A et A-B entre premiers voisins.

Les interactions entre seconds voisins étant généralement dix fois plus faibles que celles entre premiers voisins, ces parois d'antiphase ont donc une faible énergie (nulle dans l'approximation aux premiers voisins). L'énergie d'une paroi d'antiphase dépend de son orientation. Le système cherchant à minimiser son énergie, on peut trouver à priori des directions privilégiées pour les parois d'antiphase.

Les alliages FeAl de structure B2 présentent un seul type d'APB (APB-B2) qui est caractérisé par un vecteur de déplacement $R_0 = a/2 \langle 111 \rangle$, où a représente le paramètre de maille. En revanche, les alliages de structure $D0_3$ présentent deux types d'APB:

- 1- les APB du type B2 (APB-B2), le vecteur de déplacement vaut alors $a_0/4 \langle 111 \rangle$, où a_0 représente le paramètre de maille de la structure $D0_3$ (celui-ci est équivalent au vecteur $a/2 \langle 111 \rangle$ de la structure B2).

- 2- les APB de type $D0_3$ (APB- $D0_3$), pour lesquels le vecteur de déplacement est $a_0/2 \langle 100 \rangle$. La figure II-9 représente la formation de ces parois d'antiphase lors du refroidissement depuis une région désordonnée.

Les deux figures II-10 et II-11 présentent la configuration des APB rassemblés avec des images MET des domaines d'antiphases caractéristiques des alliages fer-aluminium

La configuration des APB dans la figure II-10 (a) ressemble à la microstructure de la figure II-10 (b). La ligne en pointillée dans la figure II-10 (a), qui est associée avec un défaut au niveau des paires d'atomes les plus proche voisins d'Al, correspond au APB formé au cours de processus de mise en ordre de la phase B2 et ressemble à des APB montrés dans la figure II-11 (a). La ligne en pointillée (petits points) dans la figure II-10 (a) qui est associée avec un défaut de deuxième plus proche voisins des paires d'atomes d'Al, correspond au APB formé au cours de la transformation de la phase ordonnée B2 à la phase la plus ordonnée de structure $D0_3$ [24].

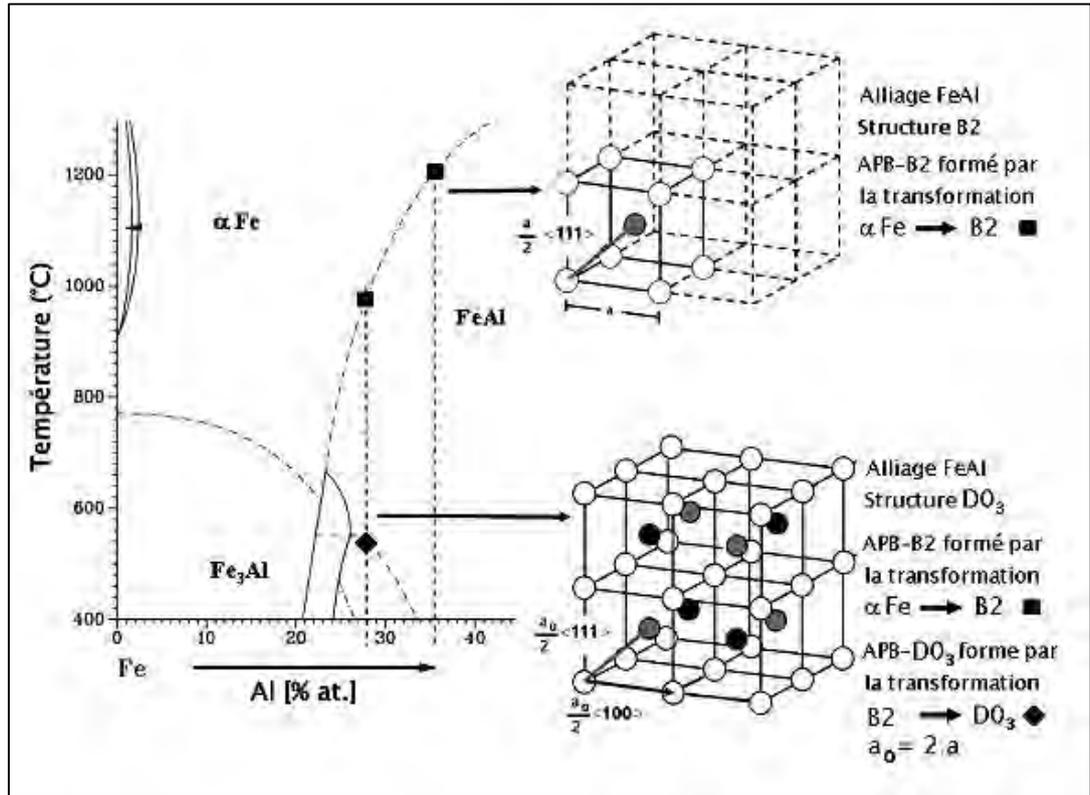


Fig. II-9 : Vecteurs de déplacement des APB dans la structure B2 et DO₃ [23].

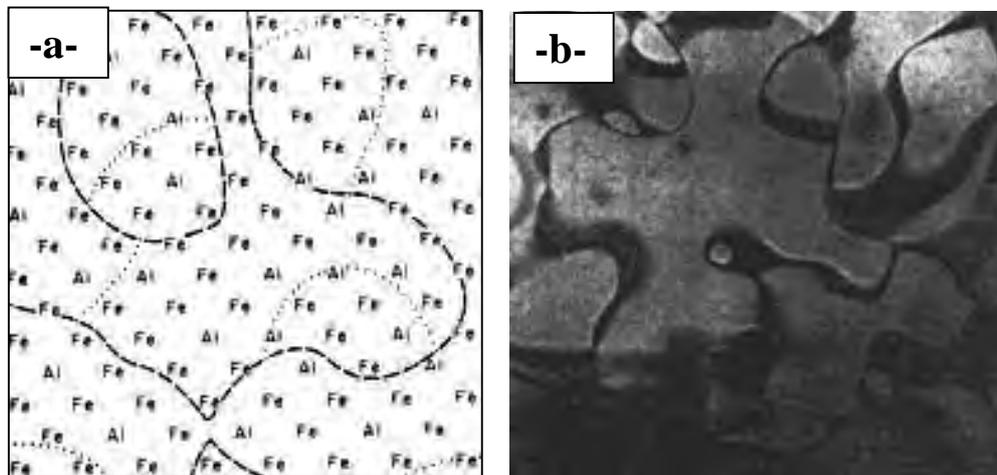


Fig. II-10 : La configuration des atomes qui forment la structure des domaines d'antiphases des alliages ordonnés Fe₃Al (a) : les lignes en pointillées représentent les APB formés au cours de la mise en ordre de la phase ordonnée B2, les lignes en pointillés avec des petits points représentent les APB formés au cours de la mise en ordre de la phase ordonnée finale DO₃. (b) La microstructure des APB du même alliage [24].

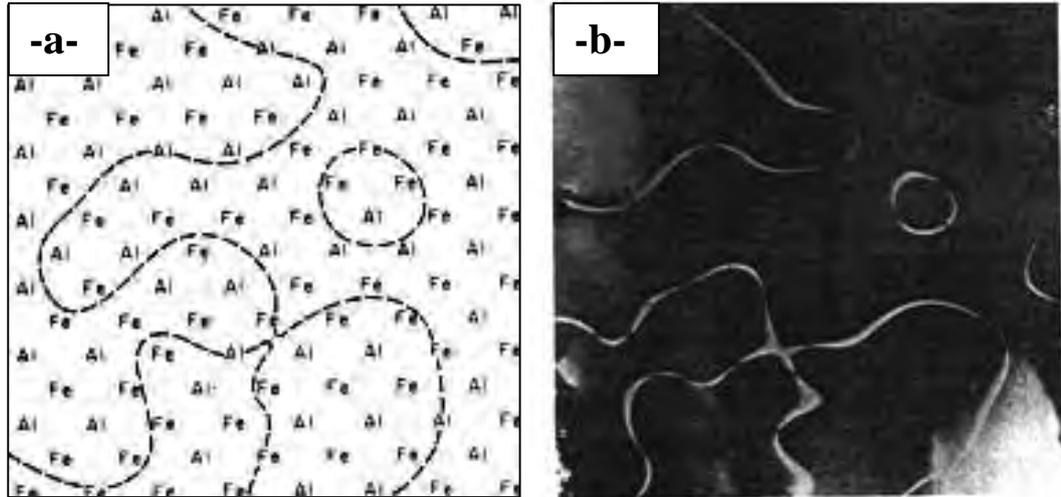


Fig. II-11 : La configuration des atomes formant la structure des domaines d'antiphases dans l'alliage ordonné FeAl (a) avec la microstructure des APB du même alliage (b) [24].

La forme et la taille des domaines d'antiphase (APD-B2 et APD-D0₃) sont affectées par le traitement thermique, la température de transformation et les éléments d'addition. Prakash et coll. [référence Pra91a-c cité par [23]] ont mis en évidence le fait que Mo augmente les températures de transition A2 → B2 et B2 → D0₃, et diminue la taille des domaines de type B2. Lou et coll. [références Lou99a, Lou99b cités par [23]] ont étudié l'effet de Mn sur la microstructure, la structure cristalline et la ductilité des alliages Fe-28Al. Leurs résultats révèlent que la taille des grains et celle des APD-D0₃ diminue avec l'addition de Mn. La structure cristalline est la même mais le degré d'ordre de l'alliage diminue, ceci étant lié à une densité des joints de grains et des parois plus élevée. L'influence d'autres éléments d'alliage comme le chrome a été étudiée par Cairney et coll. [référence Cai99 cité par [23]].

II-5. Les propriétés magnétiques des alliages binaires Fe-Al

Les propriétés magnétiques des alliages de la région de diagramme de phase riche en fer de système Fe-Al ont été étudiés en détail [références 2, 28, 32-42, 19 cités par [19]]. On a montré qu'ils dépendent très fortement de l'état de la phase (simple ou double), et de l'arrangement des atomes dans les structures ordonnées [références 28, 40 cités par [19]]. Nous discutons maintenant brièvement les caractéristiques essentielles.

❖ *Dans l'intervalle de concentration 0 C_{Al} 0,20 (solution solide)*

Les alliages sont tous dans un état ferromagnétique dans cet intervalle et la magnétisation diminue avec l'augmentation de l'Al [19].

❖ *Dans l'intervalle de concentration 0,20 C_{Al} 0,50 (échantillons ordonnés)*

La variation de la magnétisation en fonction de la concentration d'Al des échantillons recuits ne suit plus une loi de dilution dans cette gamme de concentration (Fig. I-12).

L'influence de l'arrangement atomique sur les propriétés magnétiques a été montrée en particulier par Oki et al. [référence 28 cité par [19]]. D'ailleurs il est montré que le phénomène du point double de Curie provient de la coexistence des phases $\alpha + B2$ et $\alpha + D0_3$ [référence 28 cité par [19]].

Au dessus de $C_{Al} = 0,27$ les propriétés magnétiques anormales ont été indiquées depuis 1959 par Arrott et Sato [référence 32 cité par [19]] et reconsidérées dernièrement par Shull et al. [référence 40 cité par [19]]. Dans cet intervalle de concentration les alliages peuvent être de structure α , B2 ou $D0_3$ et cela dépend de la gamme de température considérée, $D0_3$ correspondant à la phase de basse température. Shull et al. [référence 40 cité par [19]] ont étudié des alliages trempés à partir de 1200°C et ensuite recuits à des températures appropriées pour obtenir des structures ordonnées B2 ou $D0_3$.

Les alliages avec de grandes concentrations en Al, de $C_{Al} = 0,304$ à $C_{Al} = 0,45$, ne peuvent pas devenir ferromagnétique d'après Shull et al. [référence 40 cité par [19]]. D'autres auteurs ont conclu que le ferromagnétisme s'étend jusqu'à $C_{Al} = 0,35$ [références 36, 4 cités par [19]].

❖ *Dans l'intervalle de concentration 0,20 C_{Al} 0,50 (échantillons désordonnés)*

D'après les résultats expérimentaux, le comportement magnétique des alliages désordonnés diffère de celui des alliages ordonnés (Fig. II-12). Dans l'intervalle de concentration jusqu'à 30% at. Al, la magnétisation des échantillons désordonnés diminue avec l'augmentation de la concentration de Al d'après la loi de dilution [références 2, 36, 38 cités par [19]]. Ce comportement est le prolongement de celui décrit précédemment pour des

concentrations $0 \leq C_{Al} \leq 0,20$. Au dessus de 30 % at. Al, la magnétisation diminue fortement suivant la loi de dilution et se termine à une concentration supérieure à 50 % at. Al.

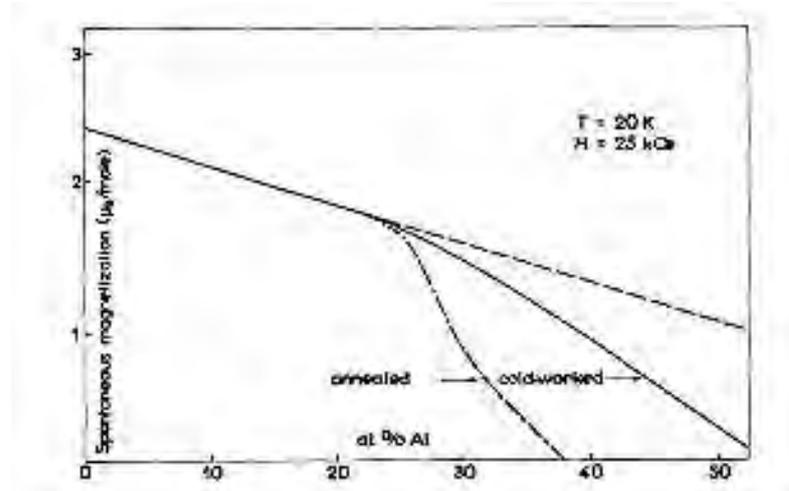


Fig. II-12 : La dépendance en concentration de la magnétisation spontanée des alliages Fe-Al ordonnés (ligne en pointillés) et désordonnés (ligne continue) [réf. 36 cité par [19]].

II-6. Effet des éléments d'addition dans les alliages Fe-Al

A la température ambiante et intermédiaire, Fe_3Al présente une résistance plus grande que celle des autres alliages de fer monophasés et les aciers en raison de sa structure ordonnée $D0_3$ [références 3 et 4 cités par [25]]. Cependant, à environ $550^\circ C$, la mise en désordre de la structure $D0_3$ apparaît dans le composé stœchiométrique Fe_3Al , entraînant des effets nuisibles à cette matière en ce qui concerne les applications structurales. L'ajout d'un élément ternaire pour augmenter la température de transition $D0_3 \rightarrow B2$ a été étudié en détail [références 5 et 6 cités par [25]]. Anthony et Fultz [référence 5 cité par [25]] ont constaté une augmentation linéaire de la température T_0 de la transition $D0_3 \rightarrow B2$ avec l'augmentation du soluté pour différents métaux de transition (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta et W) avec une concentration jusqu'à 4 % at.

II-6-1. L'addition dans les alliages à base du composé Fe_3Al

Les aluminures de fer à base de composé Fe_3Al sont considérés comme des matériaux de construction à haute température en raison de la haute résistance combinée à une excellente résistance à l'oxydation et à la corrosion [référence 3 cité par [25]]. Des efforts visant à

améliorer les propriétés mécaniques à haute température ont souvent inclus des additions ternaires au composé Fe_3Al afin d'étendre la gamme de stabilité de la phase D0_3 par rapport à la phase B2 [référence 4 cité par [25]]. En effet, les ajouts des éléments de transition tels que Ti, V, et Mo sont plus efficaces pour améliorer la température de transition $\text{D0}_3 \rightarrow \text{B2}$ [références 4, 5, 6 cités par [25]]. Nishino et al. [26] ont déterminé la température de transformation $\text{D0}_3 \rightarrow \text{B2}$ dans les alliages $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{Al}$ avec $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$ et Mo. En particulier, la température T_0 pour $\text{M} = \text{Ti}$ et V augmente rapidement avec l'augmentation de x , atteignant 1300 K pour $x = 0,15$ (environ de 11 % at. Ti) et $x = 0,25$ (environ de 19 % at. V). En revanche, l'addition de Cr n'a pas d'effet significatif sur la température T_0 [référence 9 cité par [25]].

Il est intéressant de mentionner ici qu'une augmentation de la température de transition $\text{D0}_3 \rightarrow \text{B2}$ mène à une amélioration de la résistance à haute température des alliages à base de Fe_3Al [références 3, 4 cités par [25]].

Jusqu'à présent, il n'y a pas de compréhension claire des raisons pour lesquelles ces solutés ont tels effets caractéristiques sur la température T_0 de transition $\text{D0}_3 \rightarrow \text{B2}$. L'effet de soluté sur la température T_0 devrait être lié à son site cristallographique préférentiel dans la structure D0_3 .

On pense que le site préférentiel joue un rôle important dans la stabilisation de la phase D0_3 dans les alliages à base de Fe_3Al , par conséquent, il est intéressant de déterminer ces sites.

II-6-2. Sites préférentiels d'occupation des éléments d'addition dans le composé Fe_3Al

Le composé Fe_3Al cristallise dans une structure de type D0_3 comme on a indiqué précédemment. Il y a deux sites non-équivalents de Fe avec deux configurations spécifiques des atomes proches voisins Fe (4b) et Fe (8c). Le premier à huit plus proches voisins dans une configuration octaédrique et le deuxième à quatre atomes de Fe et quatre plus proches voisins des atomes d'Al dans une configuration tétraédrique.

Il est connu dans le composé Fe_3Si , qui est similaire au composé Fe_3Al , que les impuretés de métaux de transition occupent le site 4b ou 8c [référence 12 cité par [25]] : les éléments à gauche de Fe dans le tableau périodiques, c'est-à-dire Ti, V, Cr et Mn, substituent le site 4b, alors que celles à droite substituent le site 8c. Une telle substitution de sites a également été trouvée pour les alliages à base de Fe_3Ga [références 13, 14 cités par [25]], où la phase D0_3 est toujours

formée avant la phase $L1_2$. Récemment, Redemacher et al. [27] ont montré par la méthode d'ATP (Atom Probe Tomography) que le Cr occupe le site 4b dans le composé Fe_3Al .

II-6-3. L'effet des atomes de soluté sur la mise en ordre de la phase $D0_3$

Bien que les calculs faits précédemment [référence 21 cité par [25]] ont supposé certains des effets de soluté sur la température T_0 de transition $D0_3 \rightarrow B2$, d'autres questions devraient traiter les raisons pour lesquelles certains éléments de transition augmentent cette température. Fortnum et Mikkola [référence 10 cité par [25]] ont suggéré que la différence entre l'effet des atomes de soluté sur l'augmentation de la température T_0 est très probablement causé par la différence entre leurs structures électroniques et/ou la taille des atomes. Anthony and Fultz [référence 9 cité par [25]] ont montré que l'effet de soluté sur T_0 est lié à la différence des rayons de l'atome de soluté et l'atome d'Al ; l'augmentation de rayon de l'élément ternaire par rapport à celui de Al est effective pour l'augmentation de T_0 . Un soutien qualitatif pour cet argument de taille atomique est prouvé par leurs résultats de calcul de paramètre de maille: l'ajout de Mo, W et Ta est efficace à la fois pour augmenter T_0 et le paramètre de maille. Toutefois, l'effet de taille atomique des atomes de soluté supposés occuper le site 4b, indépendamment de la règle de site préférence, est également en opposition avec la contraction de réseau pour $M = V$, comme le montre la figure II-13. À cet égard, la différence de taille atomique ne peut pas être un facteur majeur contrôlant la stabilité de phase. La forte augmentation de T_0 est plutôt liée à l'augmentation de l'énergie de mise en ordre de sous-réseau de $D0_3$ causée par le site préférentiel [référence 10 cité par [25]], comme il a été démontré par un grossissement des domaines d'antiphase de $D0_3$ [référence 22 cité par [25]].

Des calculs faites par Fu et Zou [28] ont montré que l'effet de taille atomique seul ne peut pas expliquer le comportement de l'occupation du site de l'élément d'addition ternaire. Comme e Cr et Fe ont une taille très proche, les atomes de Cr occupent le sous-réseau de Fe basé sur l'égalité du rayon atomique. Cependant, le calcul montre que les atomes de Cr préfèrent le sous-réseau d'Al. Clairement, la structure électronique forme un rôle majeur dans la préférence de site de l'élément d'addition ternaire.

Selon le calcul de la densité partielle de l'état de Fe_3Al [référence 15 cité par [25]], la charge de neutralité dans chaque cellule atomique de Fe: 4b est électropositive et 8c est électro-négative. Ceci suggère que l'énergie de Coulomb dans le système $(Fe_{1-x}M_x)_3Al$ diminue lorsque les sites 4b ou 8c de Fe sont remplacés par un élément de transition M électropositifs ou

électronégatif, respectivement. Cette réduction de l'énergie libre est une cause possible de site préférentiel et explique également une cohésion accrue de la surstructure $D0_3$.

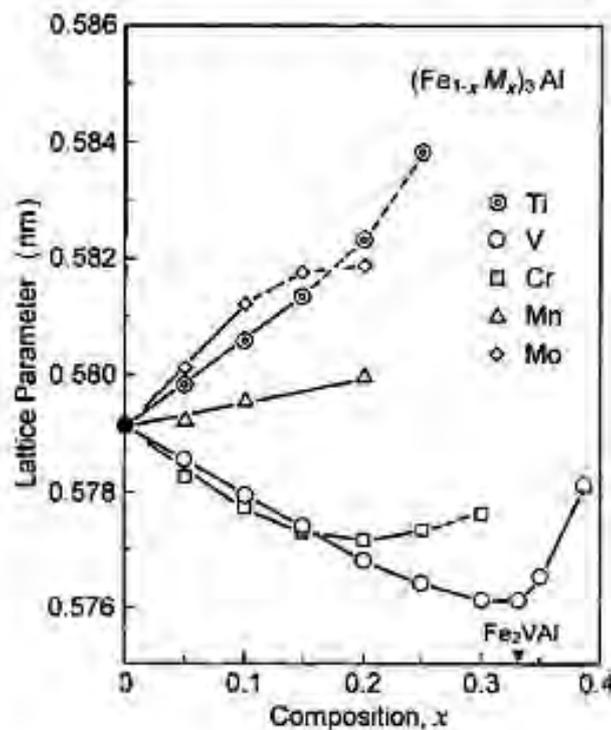


Fig. II-13 : Paramètres de réseaux de la phase ordonnées $D0_3$ dans les alliages $(Fe_{1-x}M_x)_3Al$ en fonction de la composition pour $M = Ti, V, Cr, Mn$ et Mo [26].

II-6-4. L'addition dans les alliages à base du composé FeAl

L'ajout des éléments de transition ternaire dans les composés intermétalliques à base FeAl est susceptible d'influer sur leurs propriétés mécaniques d'une manière significative. La connaissance de l'occupation des sites de différentes espèces dans ces composés ternaires est importante car elle influe sur les caractéristiques de liaison et par conséquent sur les propriétés mécaniques.

Les sites préférentiels des éléments d'alliage dans les composés ordonnés ont été modélisés à l'aide d'une variété de techniques. La technique qui a joué un rôle dominant est « Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis (ALCHEMI) » ; il a été signalé pour la mesure du site préférentiel des ajouts ternaires dans les aluminures de fer B2 [référence 23 cité par

[25]]. Les résultats suggèrent qu'avec l'augmentation du nombre atomique, la tendance des éléments de transition quand ils sont ajoutés au FeAl est d'occuper préférentiellement les sites du sous-réseau Fe plutôt que les sites du sous-réseau d'Al.

Dans une autre étude basée sur le calcul, Mekhrabov et Akdeniz [29] ont analysé quantitativement la distribution préférentielle des éléments d'alliage ternaire dans les alliages à base de FeAl. Les auteurs ont examiné les ajouts dilués (~1% at.) d'une grande variété d'éléments à des alliages binaires FeAl avec une composition moyenne de l'alliage ternaire $Fe_{50}Al_{50}X_x$. Sur la base des résultats de ces calculs, les auteurs ont divisé les éléments en deux groupes, Ni, Co, Mn ou Cr qui occupent les sites d'Al, et Ti, Si, Zr, Hf, Nb, Ta, Re, Mo et W qui occupent préférentiellement les sites de Fe. L'effet de diverses quantités d'additions ternaires sur la température de transition ordre-désordre dans les alliages ternaires à base de FeAl a également été signalé. Ces résultats suggèrent que les éléments qui ont tendance à occuper les sites de Fe augmentent la température de transformation ordre-désordre par rapport à ceux des éléments qui préfèrent les sites d'Al [référence 24 cité par [25]] qui ont l'effet inverse.

II-7. La structure électronique et le caractère de liaison dans les alliages Fe-Al

L'utilisation des composés intermétalliques est limitée par leur fragilité à la température ambiante. Cette fragilité peut être due à un certain nombre de facteurs, dont l'un peut être à la liaison covalente qui influe sur la mobilité des dislocations. Afin de comprendre et d'améliorer les propriétés mécaniques des composés intermétalliques, il est donc important de caractériser la nature de la liaison. Les données contenues dans la référence [30], avec la considération des liaisons les plus proches et les deuxièmes plus proches voisins dans DO_3 - Fe_3Al , démontrent qu'il y a plus d'électrons covalents 8c-Al que dans 4b-8c pour les liaisons des plus proches voisins ; et plus d'électrons covalents dans 4b-Al que dans 8c-8c pour les deuxièmes plus proches voisins des liaisons. Ce qui implique que les liaisons Fe-Al sont beaucoup plus fortes que les liaisons Fe-Fe, en raison de l'hybridation des électrons Al-p et Fe-d. Des recherches réalisées sur les aluminures de fer B2 ont montré qu'il y a une forte hybridation entre les atomes Al et Fe donnant lieu à une composante covalente de la liaison entre Al et les atomes de métal de transition [référence 26 cité par [25]].

L'analyse des paramètres de liaison dans ces alliages a conduit à la conclusion que l'addition ternaire pourrait être en mesure d'améliorer les propriétés mécaniques en affaiblissant la forte hybridation des liaisons Al-p, Fe-d [30].

II-8. Les différents types de relaxation anélastique dans les alliages de système Fe-Al contenant le composé intermétallique Fe₃Al

Les aluminures de fer proches de la composition stœchiométrique Fe₃Al présentent une dépendance en température de la limite élastique à des températures intermédiaires. Plusieurs travaux ont été réalisés pour comprendre les mécanismes de cette anomalie. Comme la contribution à ce phénomène provient des dislocations, les lacunes et les atomes interstitiels, la méthode de frottement intérieur peut être considérée comme une moyenne dominante pour obtenir des informations particulières sur ces alliages. D'une façon générale, si deux défauts voisins présentent une interaction, des distorsions localisées se produisent et seront des sources possibles, d'une part, de mise en ordre induite par la contrainte et, d'autre part, de frottement interne. Des concepts de base sur cette méthode sont présentés dans l'annexe B.

II-8-1. La relaxation de type-Snoek dans les alliages Fe-Al

La relaxation de type-Snoek dans les alliages Fe-Al a été découverte pour la première fois par Fishbach en 1962 [référence 49 cité par [31]] et reportée ensuite dans plusieurs documents [références 50-60 cités par [31]]. Ce pic est dû aux sauts des atomes interstitiels sous contrainte dans la matrice de fer.

II-8-1-1. L'influence de la concentration d'Al

Les premières études faites sur l'influence de concentration d'Al sur la relaxation type-Snoek (noté S) l'ont été par Janicke et al. [Référence 51 cité par [31]] et Tanaka [référence 52 cité par [31]]. L'influence de l'interaction C-Al sur le pic de Snoek se traduit par leur décalage vers les hautes températures ; avec l'augmentation de concentration d'Al, l'énergie d'activation et la largeur du pic augmentent : les sauts diffusionnels « sous contrainte » des atomes de C nécessitent une énergie d'activation pour obtenir une répartition nouvelle. La hauteur de pic diminue conformément à l'augmentation de sa largeur : la surface du pic est proportionnelle à la concentration de carbone. Deux composantes de ce pic ont été distinguées : la première correspond à la position Fe-C-Fe qui diminue avec l'augmentation de la concentration d'Al, tandis que la deuxième composante qui correspond à la position Fe-C-Al augmente.

II-8-1-2. L'influence de l'ordre des atomes d'Al

Pour les alliages Fe-Al avec des concentrations en Al plus que 12%, la composante du pic S correspondant à la position Fe-C-Fe n'est pas observée dans le spectre TDIF [références 36 et 56 citées [31]]. D'autre part, l'ordre des atomes d'Al est possible si la concentration d'Al dans le fer > 10-12%. Le désordre conduit à l'élargissement du pic dû à l'augmentation de différentes positions des atomes de C dans la solution C.C. Fe(Al). Si l'ordre a lieu, le nombre des positions des atomes de C dans la solution ordonnée Fe(Al) diminue, ce qui mène à la diminution de la largeur du pic [31].

II-8-1-3. L'influence de la concentration de C

L'effet de C sur la hauteur de pic a été reporté par plusieurs auteurs en 1997-1980. L'augmentation de la hauteur de pic avec l'augmentation de la concentration de C dans les alliages Fe-25/31Al a déjà été montrée [référence 61 cité par [31]]. La dépendance de la surface du pic en fonction de la concentration du carbone est pratiquement linéaire.

II-8-1-4. L'influence des autres atomes Me

L'addition des éléments ternaires aux alliages Fe-(20-25) Al agit différemment sur le spectre d'amortissement. Les éléments qui ne forment pas de carbures (Si, Ge, Co, Mn) produisent un petit effet sur la hauteur, la forme et la température de pic S. Les éléments formant des carbures (Nb, Ta, Ti, Zr) éliminent complètement ce pic, ce qui confirme leur origine. Cr est un élément non carburigène qui diminue la hauteur des pics, modifie leur forme et les décale vers les haute températures [31].

II-8-1-5. Contribution des lacunes (interaction lacune-carbone)

La diffusivité des lacunes thermiques dans l'alliage Fe-39Al (la phase B2 du diagramme de phases Fe-Al) étudiée par la spectroscopie de durée de vie des positrons [références 63 et 64 citées par [31]], est caractérisée par l'enthalpie effective $H_F=0,98$ eV (formation des lacunes) et $H_M=1,7$ eV (migration des lacunes). Ces valeurs sont proches de l'énergie d'activation du pic de type-Snoek et la relaxation X. Dans le cas de la trempe à partir des hautes températures ces deux pics de relaxation (dus au carbone et aux lacunes) peuvent apparaître dans le même intervalle de température dans les alliages Fe-Al [références 59 et 65 citées par [31]] : L'augmentation du pourcentage d'Al et la température de recuit avant trempe (environ de 1000°C), augmente la

contribution des lacunes. La présence des éléments formant des carbures diminue la hauteur du pic, ce qui prouve le rôle dominant de carbone.

En conclusion, l'origine de la relaxation du type-Snoek dans les alliages Fe-Al est la même pour d'autres alliages à base de fer : les sauts des atomes en interstitiel (dans notre cas les atomes de C) sous contrainte dans les alliages de structure C.C., et les paramètres de ces sauts, c'est-à-dire le paramètre de relaxation, sont influencés par l'interaction des atomes interstitiels (C)-substitutionnels (Al) dans la solution solide. Les atomes étrangers (additionnels) et les lacunes peuvent aussi modifier ces paramètres.

II-8-2. La relaxation X

Cet effet de relaxation avec une énergie d'activation d'environ 1,7 eV a été observé dans les alliages Fe-Al depuis 1996 par différents auteurs [références 63-67 citées par [31]]. Le terme « X » est introduit dans les littératures [références 56-60 citées par [31]].

Une interprétation du pic X (ex. dans l'alliage Fe-37,5% Al les paramètres de ce pic sont : énergie d'activation $H=1,7$ eV, $\tau_0 = 10^{-3}$ s, et $Q^{-1}=0,012$), a été proposée dans le terme de réorientation des lacunes « pures », ou du complexe lacune de site de Fe (v_{Fe}) – et – atome $_{Fe}$ [référence 63 cité par [31]]. Un argument fort qui favorise cette approche est que l'énergie de migration des lacunes est similaire à l'énergie d'activation de pic X.

Plusieurs hypothèses ont été introduites pour expliquer ce pic : Damson et al. [Référence 23 citée par [21]] ont été expliqués le pic X (noté « pic 2 » (X_L) et « pic 3 » (X_H)) par la réorientation de la paire « lacune $_{Fe}$ -atome $_{Fe}$ » ou « lacune $_{Fe}$ -lacune $_{Fe}$ », Bonetti [Référence 19 citée par [21]] a observé un pic de frottement intérieur avec une énergie d'activation de 1,8 eV dans l'alliage nanocristallin et l'a classé comme un pic de joint de grains.

Un pic similaire dans l'alliage Fe-30% Al [Référence 22 citée par [32]] (≈ 800 K, ≈ 20 Hz, $H \approx 1,55$ eV) a été expliqué par la transformation $D0_3 \rightarrow B2$. Z. C. Zhou [32] montre la dépendance des pics nommés P2 (≈ 613 K, $H \approx 1,64$ eV) apparus entre le pic P1 et le pic Z corrélés par la concentration des atomes Fe en antisite sur le superréseau d'Al et la lacune de Fe.

Récemment, une explication similaire a été faite pour l'alliage Fe-29 % Al avec des paramètres : $H \approx 1,64$ eV, $\tau_0=1,2 \cdot 10^{-15}$ s et $Q_m^{-1} \approx 0,001$ [Référence 68 citée par [31]], mais dans le terme de mouvement des atomes d'Al au moyen des lacunes thermiques. Contrairement à

l'explication précédente (lacune-atome de métal), il est noté qu'un pic similaire ($H \approx 1,64$ eV, $\tau_0 = 1,7 \cdot 10^{-14}$ s) dans l'alliage Fe-32 % Al dépend du contenu de C et le pic a été expliqué comme un « deuxième » pic de type-Snoek (c'est-à-dire les sauts des atomes de C) dans la présence d'une phase additionnelle à la phase $D0_3$ [Références 66, 67, 69 cités par [31]].

Plusieurs tests ont été réalisés pour étudier le mécanisme de ce pic de relaxation dans les alliages de système Fe-Al. Le résumé de ces études montre que :

- Le pic augmente avec l'augmentation de la concentration d'Al entre 25 et 40% ; l'augmentation de la température de recuit avant trempe (c'est-à-dire l'augmentation des lacunes thermiques) augmente la hauteur de pic. La différence de l'énergie d'activation entre le pic Snoek et le pic X est environ de 0,5 eV [référence 74 cité par [31]].
- La hauteur du pic est très sensible à la vitesse de chauffage au cours des mesures TDIF.
- Dans les alliages ternaires Fe-Al-Me (Me : Cr, Ge, Mn, Si, Nb, Ta, Ti, Zr), le pic X a disparu avec la présence des éléments formant des carbures Nb, Ta, Ti et Zr ; les paramètres du pic sont modifiés avec l'adition de Cr dans Fe-Al : le pic est décalé vers les hautes températures, c'est-à-dire une haute énergie d'activation et la hauteur de pic diminue. Donc le pic X est un effet complexe où les atomes interstitiel et les lacunes sont entraînés [Références 72, 73 cités par [31]].

L'étude par simulation [33] montre que les sauts d'atomes de carbone proches des lacunes dans le composé intermétallique Fe_3Al mènent à une relaxation anélastique avec une énergie d'activation supérieure à celle de la relaxation de type-Snoek. Dans le terme de frottement intérieur ce type d'anélasticité mène à l'apparition du pic X.

II-8-3. La relaxation de Zener

Dans le cas d'une solution solide de substitution, la dissymétrie dans le réseau cristallin sera apportée par une paire d'atomes de substitution. Ces paires, dont la direction est distribuée de manière aléatoire en l'absence de contrainte, tendront à s'orienter sous l'action de celui-ci. Ce type de relaxation est appelé effet Zener. Il a été observé pour la première fois sur un échantillon monocristallin de laiton α à 30 % de zinc [référence 6 cité par [34]].

La théorie de Zener propose la variation de l'intensité de relaxation ($\delta J \sim \Delta_Z$) par [31] :

$$\delta J = \{f(\chi_0, C_{Al}) \times (C_{Al}^2 (1-C_{Al})^2) / K_B T\} \times \beta a^2 (dU_p / da_p) \quad \text{où :}$$

C_{Al} : la concentration atomique d'Al dans le fer

$f(\chi_0, C_{Al})$: est une fonction qui refléchet l'effet d'ordre d'atome d'Al sur δJ où

$f(\chi_0, C_{Al})=1$ pour l'état désordonné

$f(\chi_0, C_{Al})=0$ pour l'état ordonné

χ_0 : un paramètre d'ordre à courte distance en l'absence de contrainte externe.

β : un paramètre géométrique

a : la distance interatomique

a_p : la distance interatomique dans la direction p

U_p : l'énergie de mise en ordre dans la direction p

P : la direction de l'application de contrainte.

L'intensité de relaxation doit alors être proportionnelle au carré de la concentration des atomes en substitution [31]. Des études récentes [Référence 7 citée par [34]] ont montrés que cette dépendance était bien vérifiée lors de mesures à basses températures, mais qu'à plus haute température l'influence d'un nombre de plus en plus important d'atomes substitutionnels voisins conduisait à un élargissement des pics et une intensité de relaxation plus importante.

La relaxation de Zener dans les alliages Fe-Al a été reporté premièrement en 1960 par Shyne et Sinnot [référence 77 citée par [31]]. L'origine de ce phénomène est une contrainte provoquée par l'ordre (la réorientation) des paires d'atomes d'Al dans le fer par diffusion des sauts à courte distance. L'énergie d'activation de la relaxation Zener est proche de l'énergie d'activation de diffusion des atomes d'Al dans le fer [références 78 et 79 cités par [31]].

II-8-3-1. Effet de la concentration d'Al et la mise en ordre

a. La dépendance en température de frottement intérieur (TDIF)

La température du pic de Zener dans les alliages Fe-Al est proche de 790 à 805 K avec une fréquence ~ 1 Hz, et il est décalée vers les hautes températures si la fréquence de mesure est plus grand [références 49,50 et 80 cités par [31]]. Ces températures correspondent à l'intervalle désordonné A2 du diagramme de phase Fe-Al pour les alliages de concentration en Al < 20 -22%, ce qui signifie que la relaxation de Zener dépend de la concentration d'Al seulement dans cette intervalle (Fig. II-15). L'augmentation de concentration d'Al jusqu'à 20 % et plus mène à la mise en ordre et le pic diminue pour des concentrations > 20 %.

La température de la transition $D0_3 \rightarrow B2$ dans les alliages binaires Fe-Al avec des concentrations d'Al proche de 25% est environ de 870 K, c'est-à-dire proche de la position du pic Zener mesuré à une fréquence ~ 10 Hz [31].

L'augmentation de la concentration d'Al jusqu'à 32-35%, c'est-à-dire au joint entre $D0_3$ et B2 mène à l'augmentation de la hauteur du pic qui diminue après, avec l'augmentation de la concentration d'Al dans l'intervalle de B2.

Le test TDIF a démontré que le pic de Zener est plus large dans les alliages Fe-Al-Me (Me : Cr, Si), ce qui témoigne de la contribution des atomes Me [références 81, 82 cités par [31]]. La relaxation de Zener dans les alliages ternaires Fe-Al-Si, étudiée par TDIF, montre un pic double causé par la réorientation des paires d'atomes Al-Al et Si-Si sous contrainte dans les alliages Fe-Al-Si [référence 82 citée par [31]] ; la même observation est faite dans les alliages Fe-Al-Cr [référence 86 cité par [31]].

b. La dépendance en fréquence de frottement intérieur (FDIF)

La spectroscopie isotherme FDIF permet une mesure du pic à température fixe [référence 83 citée par [31]], c'est-à-dire pratiquement à des conditions d'équilibre dans différents intervalles du diagramme de phase. Un tel test démontre une différence dans les paramètres du pic Zener dans différents phases, c'est-à-dire la différence dans l'intensité de relaxation et l'énergie d'activation u pic Zener dans les états ordonnés $D0_3$ ou B2 et l'état désordonné A2 des alliages Fe-Al [références 84 et 85 cités par [31]].

Le mécanisme de relaxation Zener dans les alliages ternaires Fe-Al-Me devrait être étudié encore pour découvrir la contribution des paires : Al-Al, Me-Me et Al-Me.

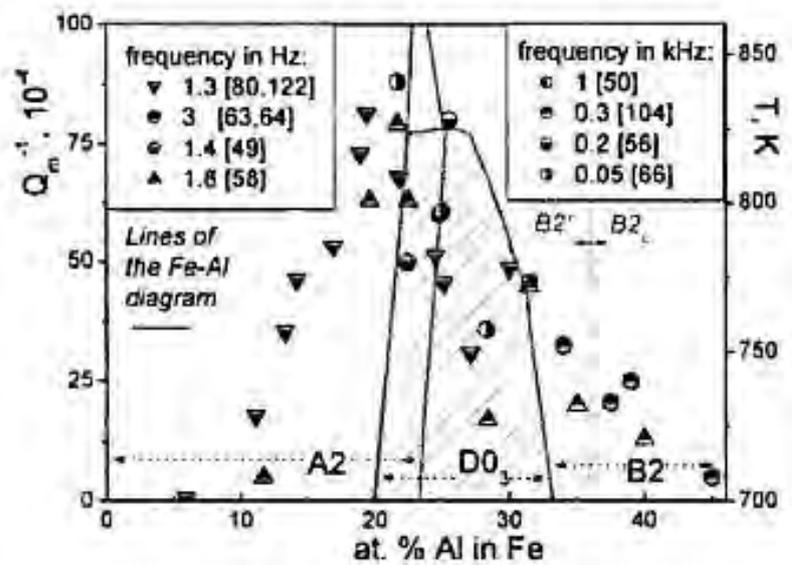


Fig. II-15: La hauteur du pic Zener (Q^{-1}) en fonction de concentration d'Al [21, 31].

II-8-4. Frottement interne lié aux dislocations (la relaxation à basse température : l'effet de la déformation)

Les mesures d'amortissement sur les métaux, en particulier les métaux purs, sont très sensibles aux traitements thermomécaniques (écrouissage et recuits), ce qui indique que les dislocations contribuent au frottement interne.

A basse température le pic de relaxation lié aux dislocations (nommé D_{LT}) avec une énergie d'activation environ de $0,5 \pm 0,1$ eV a été étudié dans les alliages Fe-(6-40%) Al [21]. Ce pic est observé dans les alliages Fe-Al ; il est large par rapport aux autres alliages à base de fer, exemple : Fe-Cr, Fe-(Cr-Al). Il est possible que le pic D_{LT} dans les alliages Fe-Al peut être décomposé en des pics particuliers [21]. L'augmentation de la température de trempe diminue la hauteur du ce pic et l'effet de module correspondant. L'augmentation de la concentration d'Al ainsi que C dans les alliages Fe-(25-28%) Al à Fe-(31-40%) Al diminue la hauteur du pic D_{LT} ; la déformation et le recuit ont aussi le même effet. Le recuit à 500°C de l'alliage Fe-26,6 % Al déformé par flexion jusqu'à 1% augmente la hauteur du pic ; cependant une déformation supplémentaire le diminue [21].

Contrairement au fer pur α -Fe et autres alliages C.C. à base de fer, la structure et la mobilité des dislocations dans les alliages Fe-Al sont différentes à cause de [21] :

- 1- La quantité significative des atomes d'Al dissous avec un rayon atomique plus grand que les atomes de Fe.
- 2- La mise en ordre des atomes d'Al et la structure spéciale des dislocations dans les alliages ordonnées.
- 3- Les atomes de C en interstitiel et la grande concentration des lacunes structurales.

La largeur du pic D_{LT} dans les alliages Fe-Al peut être due aux différentes configurations des obstacles et peut être composée de deux pics γ et Hasiguti (β_2) [Référence 75 citée par [21]].

Le pic D_{LT} dans l'alliage Fe-25%Al dépend de l'orientation de l'échantillon. Le pic est observé dans le premier intervalle de l'anomalie de limite d'élasticité de la phase ordonnée $D0_3$ [Références 82-85 cités par [21]] ; il est situé dans l'intervalle où les superdislocations apparaissent, donc la formation de paires de dislocation fournit un tel pic de F.I., et l'effet du module inverse peut être le résultat du changement de la structure des dislocations dans cet intervalle de température.

En addition au pic γ , le pic type- β_2 (Hasiguti) peut apparaître à basse température dans les alliages Fe-Al. Ce pic est dû à l'interaction des défauts intrinsèques et les dislocations en mouvement (dans Fe-Al probablement par les lacunes). Le pic β_2 dépend de la déformation des échantillons.

Golovin et al. [35] ont montrés que le pic de relaxation lié aux dislocations (noté D) est mieux prononcé dans les alliages ternaires Fe-Al-Cr que dans les alliages binaires Fe-Al à cause de la facilité de mouvement des dislocations. Les mêmes auteurs affirment que la distribution du pic D est due à l'amélioration de la mobilité des dislocations à cause de la réduction de l'énergie d'APB et associé avec la recombinaison de superpartielle des dislocations.

II-8-5. La relaxation à haute température –joint de grains / dislocation-

Les dernières études montrent que la relaxation des joints de grains (G. B) dans les alliages est complexe, et devrait être associée avec les dislocations plutôt qu'avec la mobilité des joints de grains [Référence 88 citée par [31]]. Le pic relié aux G. B dans les alliages Fe-Al est mentionné dans plusieurs documents. D'après Hren [Référence 50 citée par [31]] ce pic est

observé dans l'alliage Fe-24,8 % Al (à ~ 970 K, 950 Hz), et enregistré à 50 K à plus haute température que le pic de Zener pour le même alliage.

Wert [Référence 89 citée par [31]] a observé le pic de G. B. à plus haute température 1023 K (~1Hz) pour l'alliage Fe-28,3 % Al. Dans les deux cas l'augmentation de la taille des grains mène à la diminution de la hauteur de pic de frottement intérieur ; à partir de cela on peut déduire l'origine de ce pic. Pavlova et al. [Référence 82 citée par [31]] expliquent la diminution du pic de F. I. dans l'alliage Fe-Al-Si dans l'intervalle de température 870 K à 980 K avec l'augmentation de la température de recuit des échantillons et le grossissement des tailles des grains par la relaxation de G. B.

Lambri et al [Référence 91 citée par [31]] ont répétés les mêmes mesures des alliages Fe-Al-Si et ils ont trouvé que le pic observé à ~1000°C dépend peu de la température de transition de la phase ordonnée D0₃ à B2.

Chapitre

III

**Description métallurgique des
alliages de système Fe-Ga
et Fe-Ge**

III-1. Introduction

Les alliages Galfanol (Gal: gallium, fe: fer, nol: naval ordinance laboratory), Fe-x %at. Ga et les alliages de système Fe-Ge, sont des matériaux d'énorme intérêt scientifique et technologique : utilisation dans les dispositifs comme actionneur (effectuer des signaux), transducteurs (émettre des ondes acoustiques) [36] et comme capteurs (recevoir des ondes acoustiques) à base de nanofils de Fe-Ga basés sur l'effet magnétostrictif [37] en raison de leurs grandes magnétostrictions. Ce type de matériau est classé dans la catégorie des matériaux intelligents qui sont capables de modifier spontanément leurs propriétés physiques en réponse à la variation de champ magnétique.

Très récemment Clark et al. [références 2, 3 cités par [38]] et [39] ont démontré qu'une magnétostriction géante des alliages de concentrations en Ga entre 15 % et 25 % at. (causée par la substitution des atomes du Fe par les atomes de Ga) est obtenue à température ambiante dans un champ magnétique relativement faible. Hall [référence 4 citée par [38]] a trouvé une augmentation similaire de la magnétostriction du fer avec l'ajout d'Al.

Un travail réalisé sur des alliages Fe-Ga-Al [référence 2 citée par [40]] a montré une diminution de la magnétostriction avec l'augmentation de la concentration d'Al. Cependant, Clark et al. [référence 7 citée par [40]] ont rapporté que le remplacement d'une petite fraction des atomes de Fe par l'élément non-magnétique Al, augmente la magnétostriction de ces alliages. Les deux éléments non-magnétique Ga et Al avec une configuration électronique similaire Ga ($4s^2 4p^1$) et Al ($3s^2 3p^1$), peuvent augmenter la magnétostriction du Fe de structure C.C. Y. Zhou et all [40] ont montré que la magnétostriction des alliages Fe-Ga-Al augmente avec l'augmentation de la concentration d'Al entre 3 et 9 % at. Al ; cependant, l'augmentation de la concentration d'Al entre 9 % et 13.5 % mène à la diminution de la magnétostriction.

III-2. Qu'est ce qu'une magnétostriction ?

III-2-1. Définition

La magnétostriction, aussi appelée piézo-magnétisme, désigne la propriété que possèdent les matériaux ferromagnétiques (fer, nickel, alliages Fe-Al, Fe-Ga....) de se déformer sous l'effet d'un champ magnétique. Le phénomène fut découvert pour la première fois par James Prescott Joule en 1847, qui démontra son existence en mesurant l'allongement d'un échantillon de fer soumis à un champ magnétique. Les matériaux ferromagnétiques plongés dans un champ

magnétique, subissent des distorsions microscopiques de la structure moléculaire qui causent une variation de leur dimension. Sous l'effet d'un champ magnétique, un barreau de fer s'allonge tandis qu'il subit une striction dans le sens transversal. Inversement, l'effet Villari correspond à l'aimantation du barreau sous l'effet d'un allongement. Selon la géométrie considérée, il est aussi possible d'exploiter des déformations en flexion ou en torsion.

III-2-2. Phénomène de magnétostriction

Lorsque le matériau est magnétisé jusqu'à saturation, la déformation maximale produite par magnétostriction est généralement de l'ordre du micromètre par centimètre de matériau. Ainsi, le fer présente une faible déformation relative d'au plus 0,2 $\mu\text{m}/\text{cm}$ alors que des alliages de fer et de terres rares comme le terbium ou le dysprosium peuvent atteindre des déformations relatives de plus de 15 $\mu\text{m}/\text{cm}$ sous un champ magnétique de 1 MA/m.

III-2-3. L'effet magnétostrictif inverse

Les matériaux ferromagnétiques exhibent aussi un effet magnétostrictif inverse, appelé effet magnétomécanique, qui se caractérise par la modification de la susceptibilité magnétique en présence de contraintes mécaniques dans le matériau.

III-2-4. Applications

Suivant le type d'effet considéré, effet magnétostrictif direct ou inverse, la magnétostriction peut être exploitée pour construire des actionneurs ou des capteurs électromécaniques convertissant l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Les principaux usages de la magnétostriction concernent :

- l'émission de sons à basse fréquence en milieu sous-marin (sonar)
- la génération d'ultrasons (applications médicales ou industrielles)
- la réalisation de moteurs linéaires (utilisé par exemple sur machine-outil)
- la mesure de force ou de couple
- le contrôle actif du bruit et des vibrations, en utilisant simultanément l'effet inverse pour la mesure des vibrations, et l'effet direct pour effectuer l'action correctrice

Comme la magnétostriction des alliages Fe-Ga dépend de la concentration en Ga et de la vitesse de refroidissement après recuit [référence 2 citée par [39]], l'étude de diagramme de

phase du système Fe-Ga y compris des phases métastables parmi les phases stables désordonnées et ordonnées de structure C.C. est très importante.

III-3. Diagramme de phases et structures cristallines dans le système Fe-Ga

Selon Basumatary et al. [41], le paramètre de maille de la phase A2 augmente avec l'augmentation de concentration de Ga, ce qui indique que Ga forme une solution solide de substitution de la phase α -Fe. Afin d'étudier la formation du composé Fe_3Ga de structure ordonnée dans une matrice désordonnée A2, nous avons précisé le diagramme de phase du système Fe-Ga pour des faibles teneurs en Ga (< 20% at. Ga).

III-3-1. Diagramme de phases de système Fe-Ga

Récemment, un diagramme de phases métastable (Fig. III-2-b-) des alliages Fe-Ga a été rapporté [38, 39] à partir d'un diagramme d'équilibre par Okamoto [42] comme le montre les deux figures III-1 et figure III-2-a-. La figure II-3 montre les différentes structures cristallines pour les différentes phases existantes dans ce diagramme, incluant le Fe pur (C.C.), A2, B2, D0_3 (Fe_3Ga cubique centrée), L1_2 (Fe_3Ga cubique à face centrée) [36, 39] et D019 (hexagonale ordonnée [43]).

A 300°C, une structure désordonnée C.C. (α -Fe ou A2) s'étend à 15 %at. Ga, alors qu'un ordre à longue distance (LRO) d'une structure D0_3 est dominant pour des concentrations supérieures à 23 %at. Ga [39] (Fig. III-2-b-). Pour des concentrations en Ga entre 15 % et 23 % at., il existe une région à deux phases (A2 et D0_3). Dans cet intervalle de composition, la trempe préserve la structure A2 de haute température et un refroidissement lent mène au développement d'un ordre à longue distance de structure D0_3 [38].

Récemment, des études faites par DRX à haute résolution [référence 8 citée par [38]] ont montré que l'alliage Fe-19 %at. Ga est entièrement de structure A2 lorsque il est trempé à partir de 700°C, mais s'avère un mélange à deux phases A2 et D0_3 lorsque il est refroidi lentement (10°C/min). A l'état d'équilibre, la phase désordonnée A2 coexiste avec la phase de structure L1_2 dans l'intervalle de concentration [15 - 27] % at. Ga, la phase D0_3 s'étend au-dessus de la région à deux phases A2 + L1_2 . Cependant, à l'état métastable, la formation de la phase stable L1_2 est aussi lente que celle de la phase métastable D0_3 et peut se développer ; c'est le cas où le matériau vieilli dans la région à deux phases A2 + D0_3 où la phase métastable D0_3 est en concurrence avec la phase stable L1_2 [44]. Lorsque la phase ordonnée métastable D0_3 formée

facilement dans la solution solide A2 plutôt que dans la phase L1₂, tel que rapporté par Udoh et al. [référence 9 citée par [39]], il semble que le changement de structure à deux phase A2 + D0₃ est formé dans l'étape préalable à la structure à deux phase A2 + L1₂.

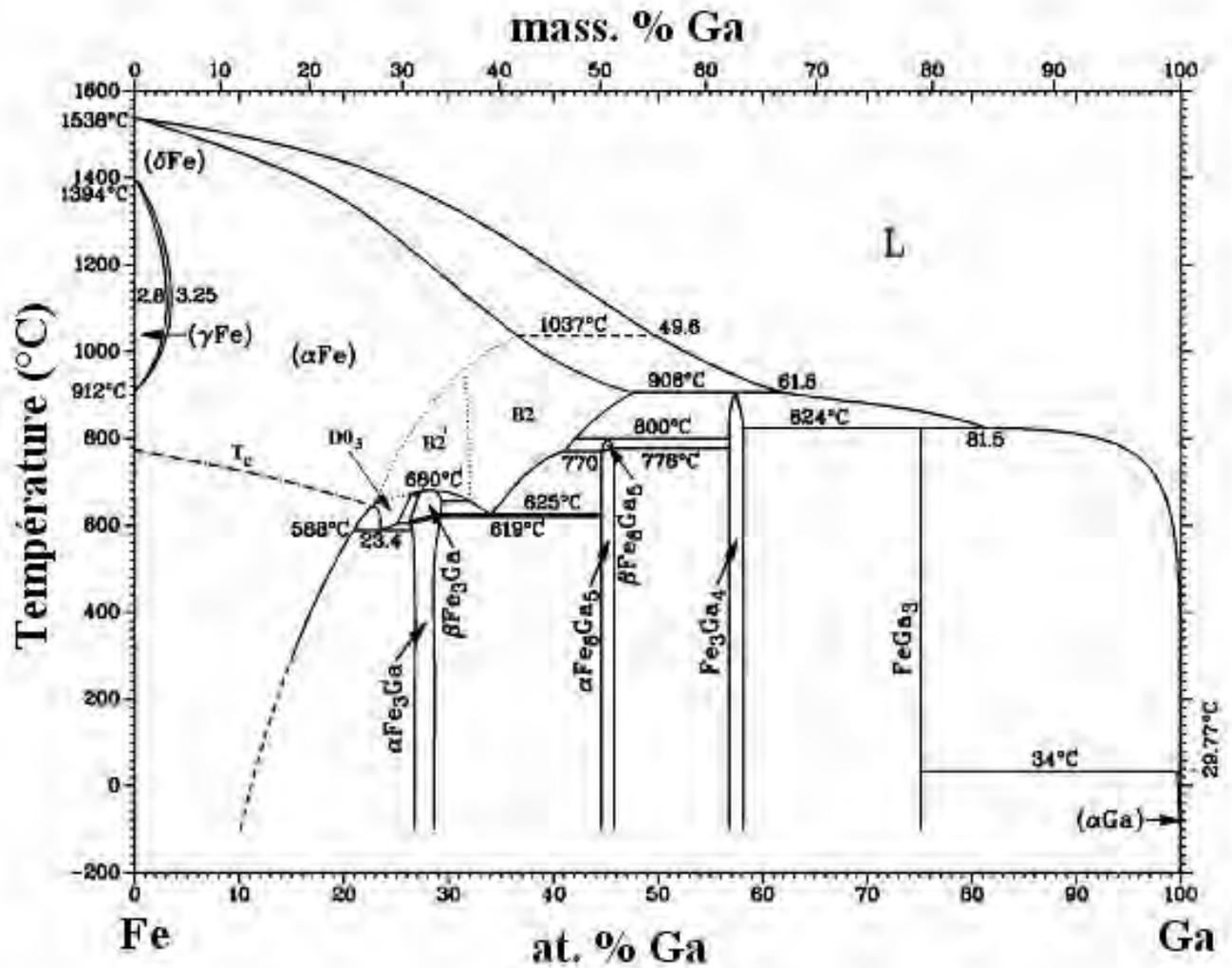


Fig. III-1 : Diagramme d'équilibre de système Fe-Ga [42]

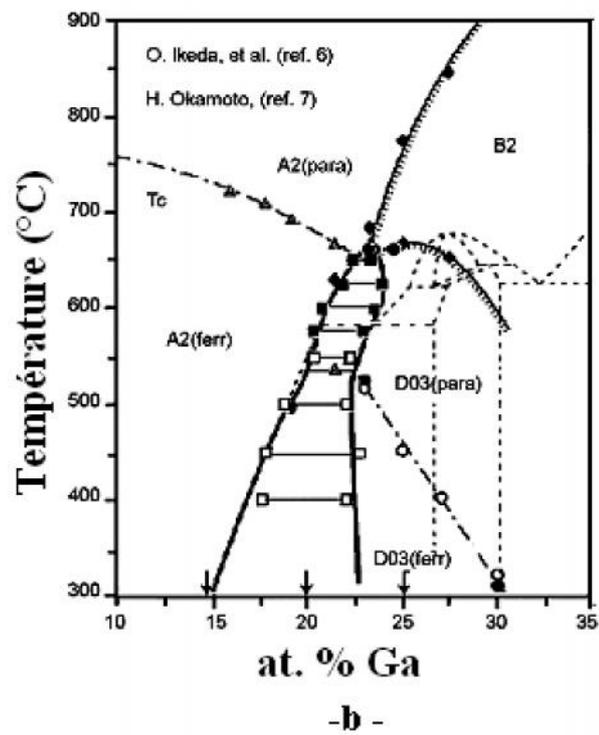
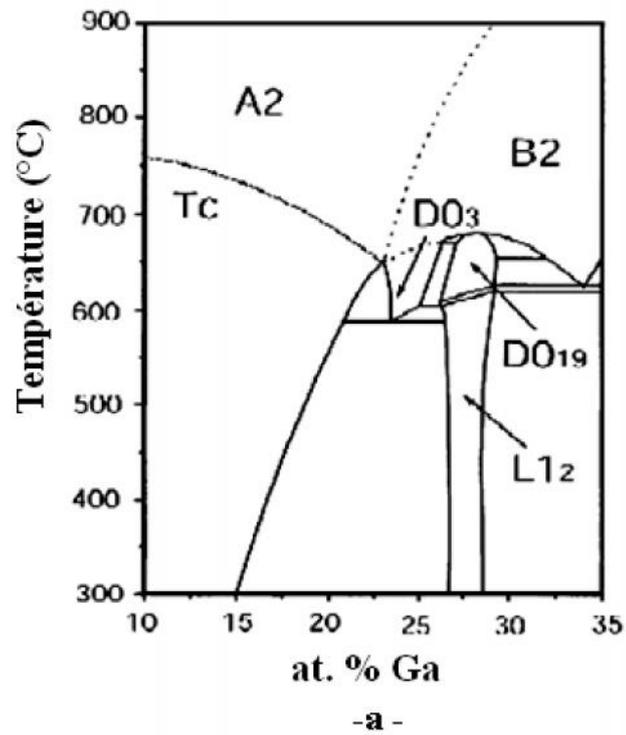


Fig. III-2 : Parties riches en fer du diagramme de phases du système Fe-Ga

(a)-La partie riche en Fe du diagramme de phases stables [39].

(b)- La partie riche en Fe du diagramme de phases métastables [38, 39]

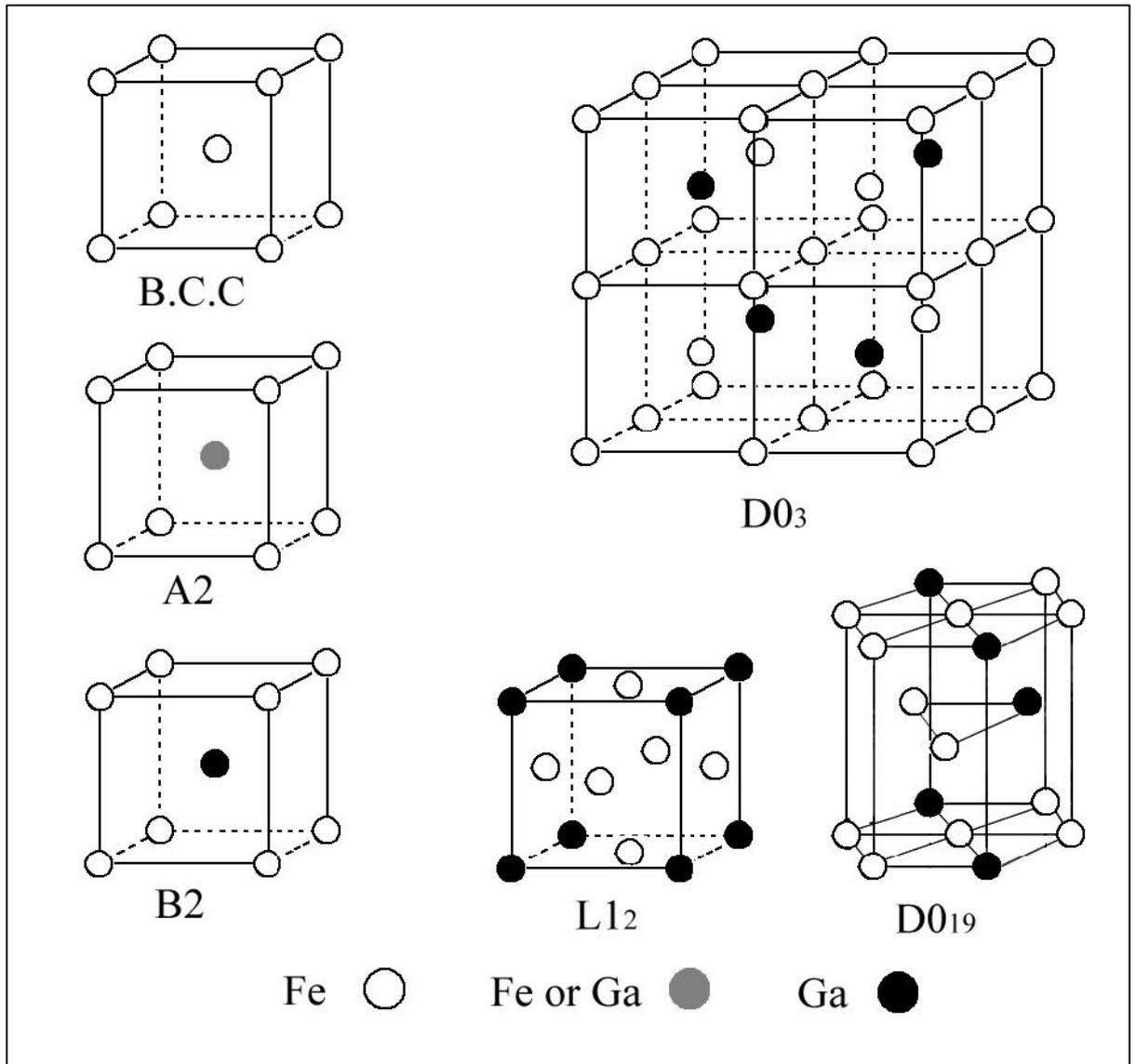


Fig. III-3 : Structures cristallines désordonnée A2 et ordonnées : B2, D0₃, L1₂ et D0₁₉ [38,39].

Les études faites sur des alliages Fe-Ga [référence 7 citée par [41]] ont montré qu'un simple traitement thermique suivi d'un refroidissement dans le four n'est pas efficace pour éviter la formation des phases intermédiaires telles que L_{12} et $D0_3$, en particulier pour les alliages contenant une grande concentration en Ga ($x > 25$ % at.), comme témoignent les études Mössbauer [41]. Tant que la formation des phases ordonnées L_{12} et $D0_3$ se fait par diffusion, la cinétique de transformation devrait suivre un comportement de refroidissement continu (Continuous Cooling Transformation) de type C [41]. La formation des phases ordonnées est supprimée lorsque la vitesse de trempe contourne le nez de la courbe C (Fig. III-4). Cependant, avec l'augmentation de concentration de Ga, la courbe est décalée vers la gauche, et par conséquent, à une concentration en Ga ≥ 25 % at. ; la phase $D0_3$ ou L_{12} commence à se former avec les mêmes vitesses de trempe [41].

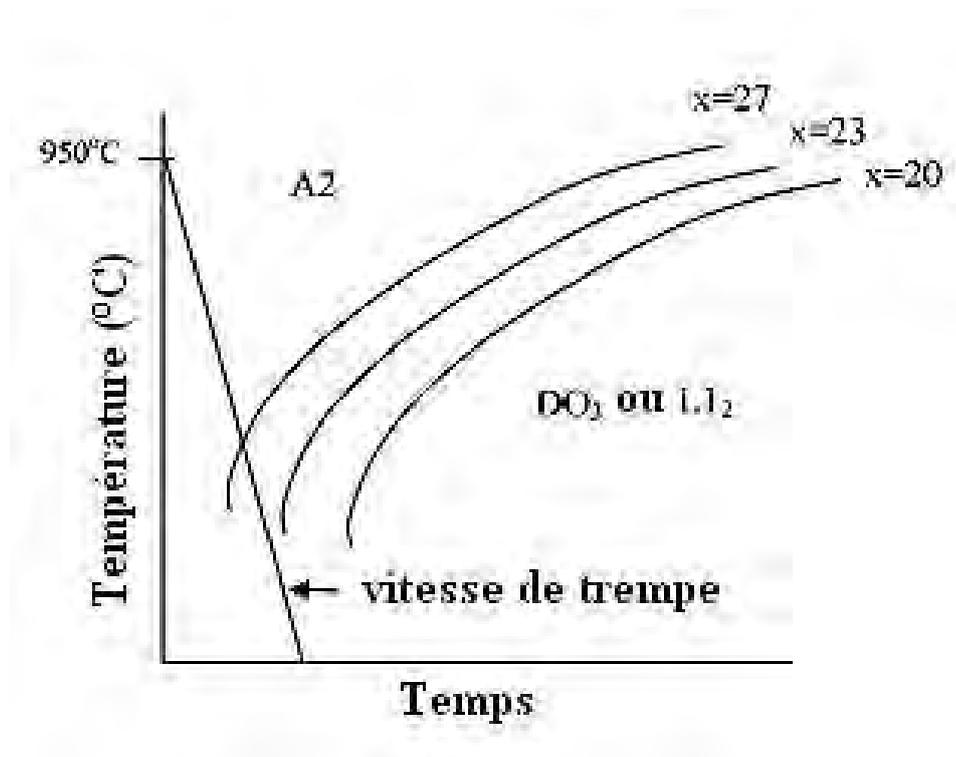


Fig. III-4 : Courbe schématique de transformation à refroidissement continu pour les alliages Fe-Ga trempés au gaz [41].

Des expériences réalisées par Hu Cao et al. [38] sur des alliages Fe-x % at. Ga, où $14 < x < 25$, montrent que les deux alliages Fe-14 % at. Ga et Fe-20 % at. Ga ont une structure désordonnée A2 après trempe, mais dans les deux cas, la phase ordonnée D0₃ est formée au dépend de la matrice A2 avec un refroidissement lent (2°C/min). Cependant, l'analyse par DRX des mêmes alliages après refroidissement lent dans le four, montre l'absence de réflexion de surstructure (100), alors qu'une faible réflexion peut être observée pour x=25 % at. Ga.

Selon le diagramme d'équilibre [39] présenté dans la figure III-1, l'alliage Fe - 20 % at. Ga est situé dans la région à deux phases (A2 + D0₃). En supposant que ce diagramme de phase est correct, Hu Cao [38] peuvent concilier l'absence de la réflexion (100) et/ou (111) de surstructure en estimant que la taille des amas de D0₃ est assez faible, ainsi que la faible intensité des réflexions de surstructure [référence 8 citée par [41]]. En fait, ces amas à l'échelle nanométrique (~100 nm) ont déjà été signalés par O. Ikeda et al. [38] en utilisant la microscopie électronique pour l'alliage Fe- 20 % at. Ga. Hu Cao et al. [38] affirment que l'augmentation de la teneur en Ga, implique le grossissement de ces nanocristaux, atteignant des tailles de ~1µm pour l'alliage Fe- 22,5 % at. Ga, ce qui a été confirmé par l'observation de la réflexion (100) pour l'alliage Fe - 25 % at. Ga après refroidissement dans le four.

Les spectres de DRX montrés par Hu Cao et al. [38], autour de la réflexion (220) pour les trois alliages Fe-x % at. Ga (x=14, 20, 25), démontrent clairement qu'un refroidissement lent produit un mélange de deux phases A2 et D0₃ qui se décompose en solution solide A2 à haute température. Hu Cao et al. [38] ont estimé que l'alliage à 14 % at. Ga a un rapport de taux de fraction volumique de (25/75) (D0₃/A2) à température ambiante après refroidissement lent. Dans ce cas l'extrapolation de diagramme d'équilibre du système Fe-Ga, de la région à deux phases devrait s'étendre à de plus faibles teneurs en Ga à température ambiante. Ils ont montré que l'augmentation de la largeur de raie du pic de diffraction de neutrons au cours du refroidissement dans la région à deux phases, consiste en la formation des amas de D0₃ dans la matrice A2 similaire à celle dans les alliages Fe-Al.

III-3-2. Comparaison du diagramme de phases métastable du système Fe-Ga avec celui du système Fe-Al

Il est intéressant de comparer les données obtenues par O. Ikeda et al. [39] pour le diagramme de phases métastable du système Fe-Ga, avec celles du système Fe-Al. Le gallium apparaît dans le même groupe que l'aluminium, ce qui implique que les caractéristiques des phases B2 et D0₃ peuvent être semblables à ceux du système Fe-Al. Pour le système Fe-Ga, il est bien connu que les deux phases ordonnées de structure cubique centrée B2 (FeGa) et D0₃ (Fe₃Ga) sont formées dans la partie riche en fer en analogie avec le système Fe-Al [références 6, 7 cités par [39]], tandis que la phase ordonnée de structure c.f.c. L1₂ (Fe₃Ga) est stable à basses températures au dessous de 580°C, dans la région de composition plus élevée d'environ de 25 % at. Ga, comme le montre la figure III-1.

La figure III-5 montre les phases d'équilibres de structure C.C. dans la partie riche en fer pour les deux systèmes Fe-Ga et Fe-Al. On peut constater que les constitutions de phases dans le diagramme sont très semblables les uns des autres. Les caractéristiques concernant les phases d'équilibres A2 et D0₃ à basse température sont comme suit :

1. la concentration du soluté (Ga ou Al) entre la phase A2 et A2+D0₃ (A2 / A2 + D0₃) diminue, et la région d'existence des deux phases A2+D0₃ s'élargit avec la diminution de la température ;
2. le joint entre les deux phases A2+D0₃/D0₃ est affecté par la transition magnétique au-dessous de 550°C qui se déplace dans le sens riche en Ga.

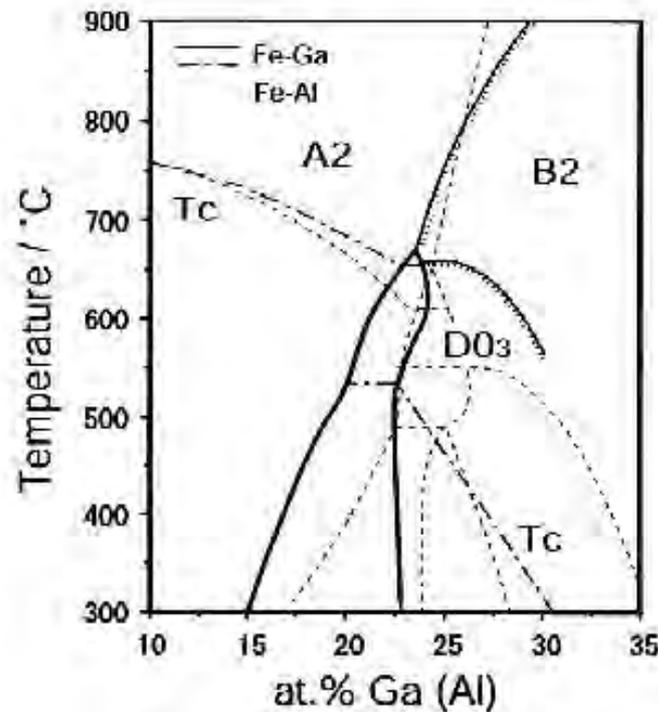


Fig. III-5 : Les phases d'équilibres de structure C.C. dans la partie riche en fer pour les deux systèmes Fe-Ga et Fe-Al [42].

III-4. Diagramme de phase du système Fe-Ge

Au cours des dernières décennies, des travaux importants ont été effectués pour l'étude des transitions de phases dans les alliages Fe-Ge. Le diagramme de phases binaire du système Fe-Ge contient plusieurs points critiques des transitions ordre-désordre. La sélection des phases et la formation des microstructures n'est pas complètement comprise dans ce système et la littérature sur ces études est limitée [refs. 3 et 4 cités par [45]].

Les alliages Fe-Ge ont quelques similitudes dans leur structure avec les alliages Fe-Al, Fe-Si et Fe-Ga, et le diagramme de phases Fe-Ge est très similaire à ceux de $Fe_{100-x}Ga_x$ et $Fe_{100-x}Si_x$ dans la région riche en fer [réf. 1 citée par [46]]. En comparant les diagrammes de phases binaires des systèmes Fe-Ga, Fe-Si et Fe-Ge, on peut noter que tous ces alliages binaires ont une structure désordonnée (A2) jusqu'à une certaine concentration de soluté qui est à peu près 11-12% Al, 10% Si, 9-12% à 10-18 Ge et % Ga (avec quelques différences dans la littérature) [46, 47]. L'intervalle A2 est suivi par D0₃ et/ou B2 avec l'augmentation des atomes en substitution (avec quelques intermédiaires d'ordre à courte distance "l'état K1" dans le cas des alliages Fe-

Al) [47]. Contrairement aux diagrammes de phase Fe-Al et Fe-Si, qui sont connus par leur tendance à l'ordre des atomes en substitution, le diagramme de phase de système Fe-Ge est encore sous étude, et spécialement à basse température [47].

Le diagramme de phase du système Fe-Ge [48] (Fig. III-6) indique que les deux compositions $Fe_{82}Ge_{18}$ et $Fe_{75}Ge_{25}$, sont dans l'intervalle de formation de la phase intermétallique et présentent des phases ordonnées jusqu'à des températures de l'état liquide. L'alliage de composition proche de $Fe_{82}Ge_{18}$ présente deux étapes du processus de mise en ordre (α désordonnée) $\rightarrow \alpha_2(B2) \rightarrow \alpha_1(D0_3)$ [45]. La solidification d'équilibre de la composition $Fe_{75}Ge_{25}$ commence par la nucléation de la phase ordonnée α_2 (B2). La phase hexagonale ordonnée ϵ ($D0_{19}$) se forme ensuite par l'intermédiaire d'une réaction péritectique entre α_2 et le liquide restant à $1122^\circ C$. La transformation ϵ ($D0_{19}$) $\rightarrow \epsilon'$ ($L1_2$) se produit à $700^\circ C$ et elle est lente [refs. 5-7 cités par [45]]. La réaction péritectique est contrôlée par la diffusion à travers la phase produit et généralement conduit à un mélange de phases dans la microstructure finale [réf. 8 Citée par [49]]. Ainsi, le processus non-équilibré, par exemple la trempe, offre la possibilité de conserver les phases intermétalliques dans la structure partiellement désordonnée dans ce système.

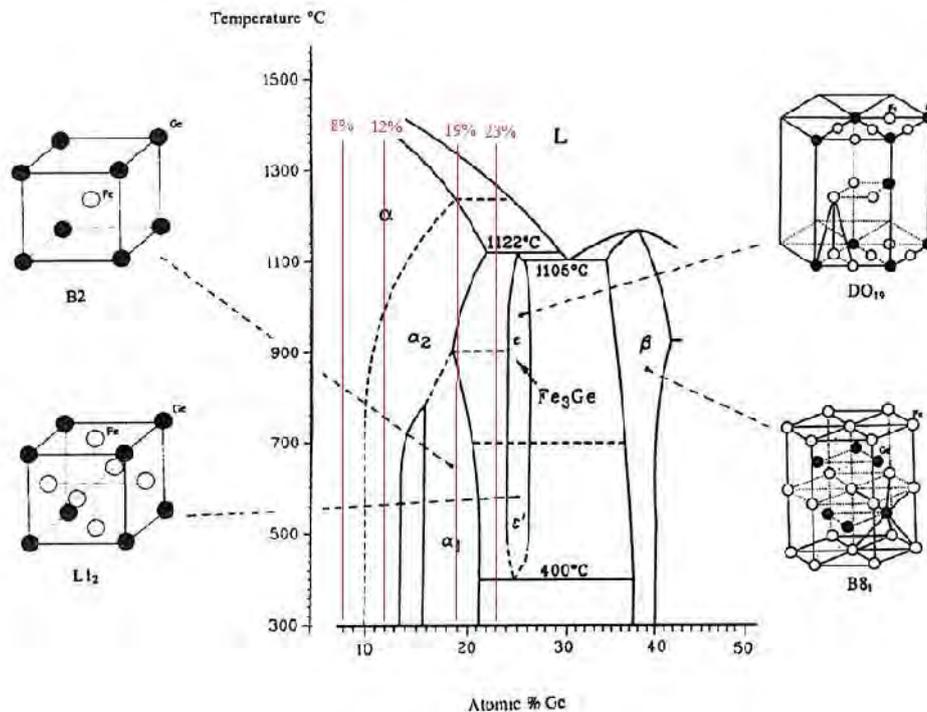


Fig. III-6 : Diagramme de phase de système Fe-Ge [48].

III-5. Relation entre les transitions de phases et la magnétostriction dans les alliages Fe-Ga

Selon Clark et al. [référence 2 citée par [49]] la magnétostriction des alliages de la composition Fe-19 et 21 % at. Ga dépendra de la vitesse de refroidissement après recuit à 800°C ; les alliages trempés à l'eau montrent une magnétostriction environ de 20-40 plus élevée que celle des alliages refroidis au four. Il a été montré récemment pour les alliages ayant une concentration en Ga < 17 % at., qu'un refroidissement lent mène au développement d'une faible fraction de la phase ordonnée D0₃, et cette quantité n'a pas d'effet sur la magnétostriction [50]. Les données du spectre de diffraction des rayons X à haute résolution, correspondant aux échantillons de concentration en Ga supérieure à 17 % at., indiquent que l'histoire thermique des échantillons a un effet significatif sur la magnétostriction [référence 3 citée par [51]]. En effet, l'augmentation de concentration de Ga au-delà de 17 % at. Ga, résulte en une diminution de la magnétostriction si l'alliage subit un refroidissement dans le four ; mais après trempe rapide dans l'eau à partir des températures $\geq 800^\circ\text{C}$, la magnétostriction continue à augmenter paraboliquement et atteint un maximum pour l'alliage à ~ 20 %at. Ga [51, 52, 53]. Lorsque l'alliage est trempé à partir des hautes températures, l'ordre à grande distance est supprimé [54]. Kumagai et al. [55] affirment que la magnétostriction dans les alliages Fe_{1-x}-Ga_x avec $x > 0,19$ est diminuée à cause du changement dans la structure cristalline de la phase désordonnée A2 avec la formation de la phase ordonnée D0₃.

L'amélioration de la magnétostriction de ce type d'alliage est obtenue avec la suppression des phases secondaires ordonnées formées au dépend de la phase mère désordonnée A2 par trempe rapide ; toutefois, cela est limité pour des concentrations en Ga ≤ 23 % at. [41]. Les variations de la magnétostriction qu'on a indiquée précédemment sont en bon accord avec les régions du diagramme de phases métastable (Fig. III-2-b-).

Si l'ordre à courte distance est un facteur important dans l'amélioration de la magnétostriction des alliages monophasés A2, comme il a été émis comme hypothèse [référence 7 cité par [56]], cette propriété sera sensible au changement du degré d'ordre. Une augmentation de l'ordre à courte distance de D0₃ dans la phase A2 devrait diminuer la magnétostriction [référence 2 citée par [56]].

L'existence de l'ordre à courte distance dans la phase A2 est montrée pour les alliages de composition entre 13-18 % at. Ga [52], mais leur effet sur la magnétostriction reste encore en discussion ; ainsi que la décomposition structurale (A2 \rightarrow A2+D0₃) dans les alliages Fe-x % at.

Ga pour $13 \leq x \leq 25$ qui reste encore à étudier. Dans le chapitre des résultats on va étudier les transitions structurales associées avec différentes vitesses de refroidissement, à partir de l'état désordonné et l'effet de substitution de Ga, Ge et d'Al sur le processus de mise en ordre dans différents types d'alliages à base de fer.

Chapitre

IV

**Matériaux et techniques de
caractérisation.**

IV-1. Alliages étudiés et traitements thermiques appliqués

Dans ce chapitre nous décrivons les différents alliages utilisés ainsi que les traitements thermiques effectués pour suivre les différentes transitions ordre-désordre existants dans des systèmes à base de fer:

- Fe-Al-Cr : pour montrer l'effet de l'addition de Cr sur les transformations de phases et sur les propriétés anélastiques du composé Fe₃Al. Les alliages choisis sont: Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr, Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr, Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr,
- Fe-Ga, Fe-Al-Ga et Fe-Ge : pour comprendre les causes des effets anélastiques dans ces alliages, nous essayons de suivre les transformations structurales dans ces alliages.

Les échantillons utilisés de composition nominal Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al- 3 % at. Ga ont été découpés d'un lingot élaboré par fusion des matières premières de haute pureté (Fe: 99,99%, Ga: 99,999%, Al: 99,999%, C: 99,9999%). Une petite quantité de carbone (~0,01% poids) a été ajouté aux alliages afin de vérifier l'apparition du pic de Snoek dans l'étude par frottement interne. La concentration actuelle de Ga a été déterminée par microanalyse X en anglais 'electron-probe microanalysis «EPMA»' est de 13,6 % at. Les échantillons sont homogénéisés 24 h à 1000°C et trempé à l'air. L'élaboration des alliages de système Fe-Al-Cr were produced by melting 99.98% Fe, 99.999% Al and additions of the third elements under argon atmosphere using a vacuum induction furnace.

Les échantillons de système Fe-Ge ont des compositions Fe-8 % at. Ge, Fe-12 % at. Ge, Fe-19 % at. Ge et 23 % at. Ge selon l'analyse chimique. Tous les alliages à l'exception de Fe-8 % at. Ge ont été produits par fusion par induction de 99,98% Fe et 99,99% Ge sous atmosphère d'argon. Une petite quantité de carbone (~ 0,01 au 0,04 % at.) sous forme de poudre ajouté dans le fer afin de vérifier la relaxation de Snoek. Pour la production de l'alliage Fe-8 % at. Ge un four à plasma et des matières premières de haute pureté (Fe: 99,99%, Ge: 99,999%, C: 99,9999%) ont été utilisés sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation à l'institut de métallurgie de physique de matière condensé (université de Braunschweig, MOSCOU).

Pour l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermique différentielle (ATD), les échantillons sont sous forme cylindrique de 3 mm de hauteur, 5 mm de

diamètre et pour les essais dilatométriques, les échantillons sont sous forme cylindrique (25 mm de longueur et 5 mm de diamètre).

IV-2. Techniques de caractérisation

IV-2-1. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'étude en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'étudier les transitions physiques et chimiques mettant en jeu des effets thermiques dans un matériau.

On assure une montée linéaire de la température de l'échantillon et de la référence, puis on ajuste la puissance de chauffe de l'échantillon à chaque instant, de sorte que la température de l'échantillon soit la même que celle de la référence, en compensant les effets exothermiques ou endothermiques. La compensation de la puissance calorifique est mesurée en fonction de la température $dQ/dT = f(T)$.

La DSC est une méthode d'analyse en balayage de température, au chauffage comme au refroidissement. Elle peut être utilisée pour effectuer des mesures d'isothermes pour étudier les cinétiques des transitions. Pendant une réaction enregistrée par DSC on distingue deux genres de pics :

- Un pic exothermique (formation d'une phase) au-dessus de la ligne de base,
- Un pic endothermique (dissolution d'une phase) en-dessous de la ligne de base.

Des échantillons cylindriques de 5 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur ont été utilisés pour cette analyse. Les mesures de DSC ont été effectuées sous atmosphère d'argon avec un DSC Setaram 131 (Fig. IV-1). Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de l'ambiante à 690°C avec différentes vitesses : 10, 15, 20, 25 et 30°C.min⁻¹ suivi d'un maintien de 30 min et d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec les mêmes vitesses.



Fig. IV-1: L'analyseur de type SETARAM DSC 131 connecté à un microordinateur.

IV-2-2. L'analyse dilatométrique

La technique d'analyse dilatométrique est réservée aux transformations structurales s'accompagne d'un changement de volume. A l'aide d'un dilatomètre de trempe de type DT1000 il est possible de mesurer les variations dimensionnelles d'une éprouvette soumise à des cycles de chauffage ou de refroidissement à des vitesses différentes.

Dans ce présent travail, l'analyse dilatométrique a été réalisée utilisant un dilatomètre Adamel Lhomargy type DT1000 connecté à un microordinateur (Fig. IV-2). L'exploitation des courbes dilatométrique 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. Des échantillons cylindriques de 2 mm de diamètre et 15 mm de long ont été utilisés. Le cycle thermique appliqué consiste en un chauffage de la température ambiante à 1000°C.



Fig. IV-2 : Le dilatomètre utilisé ADAMEL LHOMERGY de type DT1000 connecté à un microordinateur.

IV-2-3. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont utilisés pour déterminer la structure des cristaux, pour analyser les différentes phases en présence dans un matériau. Le rayonnement X, tout comme la lumière visible ou le rayonnement γ , est un rayonnement électromagnétique. Il est caractérisé par un champ électromagnétique sinusoïdal qui se propage à la vitesse de la lumière.

Les rayons X sont produits par l'interaction d'électrons avec une cible métallique. Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel et dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre).

Dans le cas d'une rencontre avec un atome, ce sont tous les électrons entourant cet atome qui entrent en oscillation. Chaque atome d'un cristal est donc le centre d'une onde sphérique dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'électrons. Ces ondes sphériques interfèrent les unes avec les autres, c'est-à-dire que leur intensité se renforce suivant certaines directions de l'espace et s'annule dans d'autres directions. Ce sont ces interférences constructives et destructives entre ces ondes sphériques qui sont à l'origine du phénomène de diffraction des rayons X par le cristal.

En effet, pour que les ondes réfléchies soient en phase au moment où elles atteignent le détecteur (Fig. IV-3), il faut que les divers trajets parcourus par radiation soient égaux à un nombre entier n de longueur d'onde λ . Considérons les trajets parcourus par les rayons frappant les atomes O et B. la différence de parcours (A B C) entre les rayons frappant les deux atomes est égale à $2d \sin \theta$. L'intensité lumineuse sera donc maximum pour un angle d'incidence θ satisfaisant à l'équation suivante (loi de Bragg) :

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

Dans cette équation n est un entier positif ($n=1, 2, 3, \dots$) et θ représente l'angle formé entre la radiation incidente et la famille des plans diffractant. L'angle de diffraction θ dépend de distance d_{hkl} entre les plans, et l'indice de Miler (hkl) peut ainsi être déterminé.

C'est par diffraction des rayons-X que l'existence d'une surstructure peut être directement mise en évidence. L'ordre se manifeste dans le spectre de diffraction X par la présence de raies supplémentaires, dites raies de surstructures. L'évolution de mise en ordre des phases ordonnées peut être suivie par l'estimation du paramètre d'ordre à grande distance, à partir de rapport des deux intensités du pic de la surstructure et celui fondamental de la phase désordonnée (le plus intense).

Les spectres de diffraction sont enregistrés avec une anticathode de cuivre avec: $I= 40$ mA et $V= 40$ KV et le balayage a été fait pas par pas, entre 10 et 148 ($^{\circ}2\theta$). La raie $K_{\alpha 1}$ de cuivre ($\lambda= 1,54056 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium.

Il y'a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le porte échantillon ($\theta-2\theta$) ou pour le tube à rayons X ($\theta-\theta$). Ce dispositif s'appelle un goniomètre (Fig. IV-4), puisqu'il sert à régler les angles d'incidence et de diffraction. Le diffractomètre utilisé dans ce travail est de type Siemens D8 Advance connecté à un microordinateur.

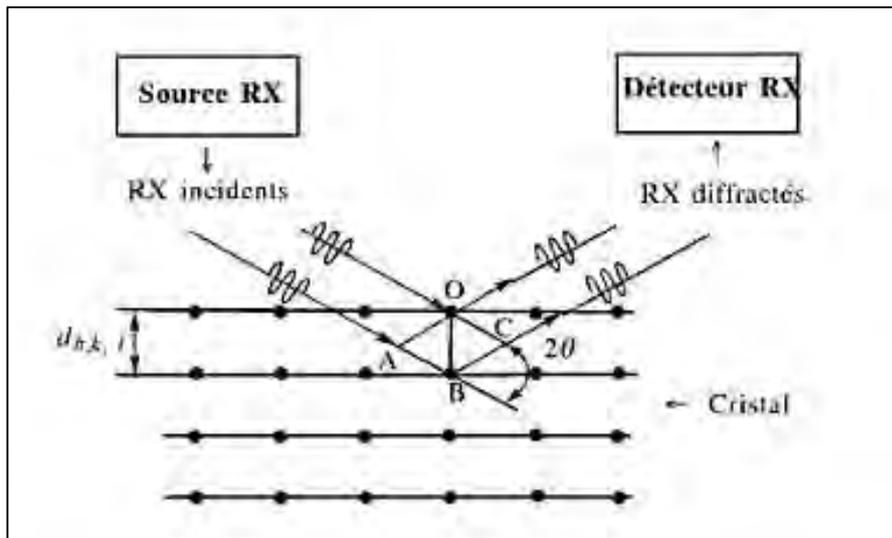


Fig. IV-3 : Condition de diffraction des rayons X sur les plans cristallins [57].



Fig. IV-4 : Le diffractomètre utilisé de type Siemens D8 Advance connecté à un microordinateur.

IV-2-4. L'analyse thermique différentielle (ATD)

Le matériel utilisé est un analyseur thermique Setsys Setaram équipé d'une thermobalance de sensibilité très élevée. Différents types de détecteurs sont disponibles en fonction de la gamme de température. La thermobalance est utilisée avec les options suivantes: une canne de type ATD Tricouple type P permet des analyses jusqu'à 1000°C avec un creuset en alumine de 20 µl, un thermocouple de type S permet de régler jusqu'à 1600°C. La figure IV-5 montre l'appareillage utilisé.

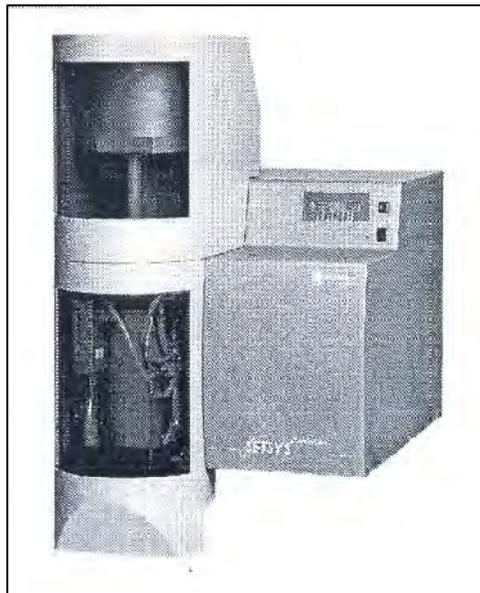


Fig. IV-5: L'analyseur de type Setsys Setaram

IV-2-5. Les mesures de microdureté

La microdureté Vickers (H_V) est l'une des caractéristiques mécaniques des alliages. En général la dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la déformation, sa mesure est basée sur la détermination des dimensions d'empreintes produites dans le matériau par enfoncement d'un pénétrateur (Fig. IV-5 (a) et (b)), sous l'action d'une charge appliquée. Le rapport de la force appliquée F à la surface en cours S de l'empreinte donne la dureté : $H=F/S$.

La dureté Vickers H_V est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (F) par la relation :

$$H_v = 1,854 \frac{F}{d^2}$$

Où :

F : charge appliquée (Kgf).

d : longueur moyenne des diagonales de l'empreinte (mm).

Nous avons utilisé un microduromètre semi-automatique du type Zwick à pénétration Vickers équipé d'un microscope optique pour permettre de positionner l'empreinte sur la phase désirée (Fig. IV-6); il est connecté à un ordinateur permettant l'acquisition automatique des valeurs de microduretés H_v par la mesure des diagonales de l'empreinte (d). On tire donc les valeurs de la dureté à partir des deux longueurs d_1 et d_2 des deux diagonales et on fait la moyenne; cela est répété pour dix empreintes dont on prend la valeur moyenne qui sera prise comme la valeur de H_v pour le matériau (ou l'état) étudié.

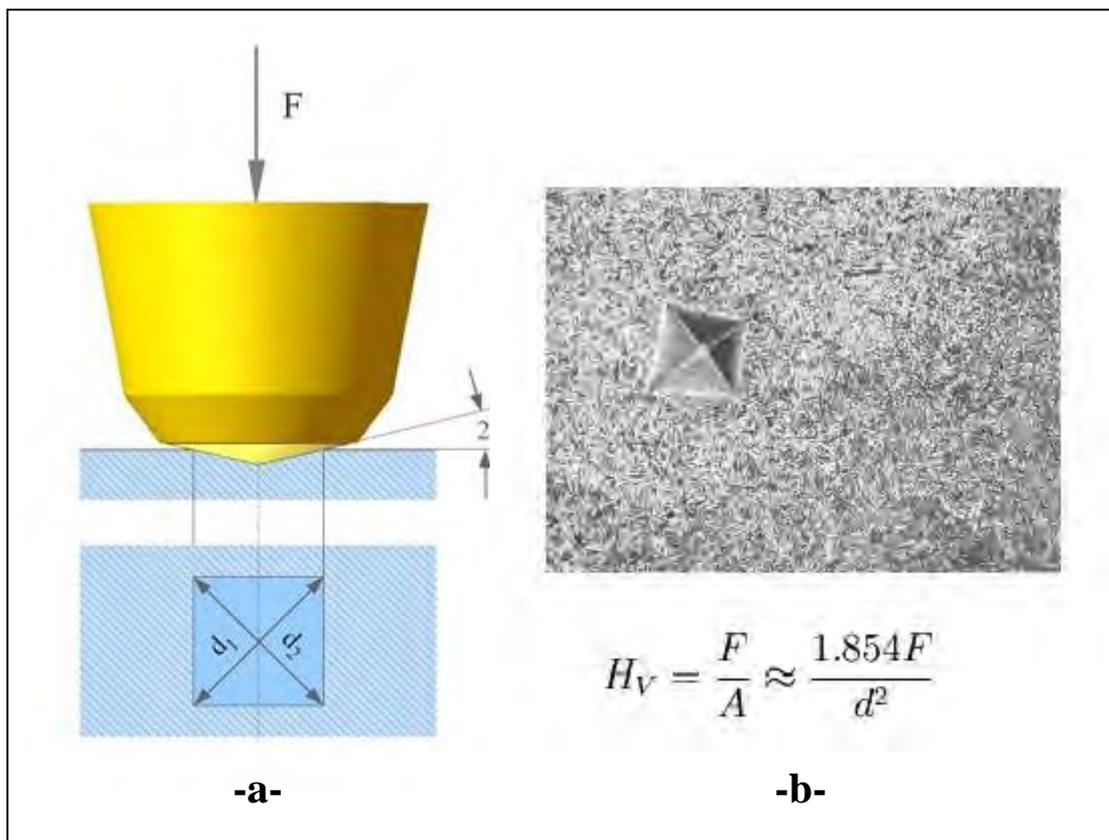


Fig. IV-5 : Essai de dureté Vickers.



Fig. IV-6 : Le microduromètre utilisé de Type ZWICK relié à un microordinateur.

IV-2-6. L'observation par microscope optique

L'étude au microscope permet d'évaluer l'évolution de la microstructure. Eclairant l'objet à travers l'objectif lui-même, l'échantillon doit pouvoir réfléchir la lumière. Pour le rendre "miroir", après enrobage dans de la résine, les échantillons subissent un polissage mécanique sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante, puis un polissage de finition par la patte de diamant. Afin de révéler la microstructure ou encore le gradient de composition, le polissage est suivi d'une attaque chimique par une solution dont la composition est la suivante :

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

Les observations microstructurales ont été faites à l'aide de deux types de microscope métallographique ; le premier à grand champ OLYMPUS de type BX 51 relié à un microordinateur (Fig. IV-7) et le second à grand champ LEITZ de type MM6 (Fig. IV-8). C'est

un appareil optique muni de lentilles qui permettent le grossissement de l'image et donc voir de petits détails ; cet appareil permet d'utiliser des grossissements pouvant aller jusqu'à 1000 fois.

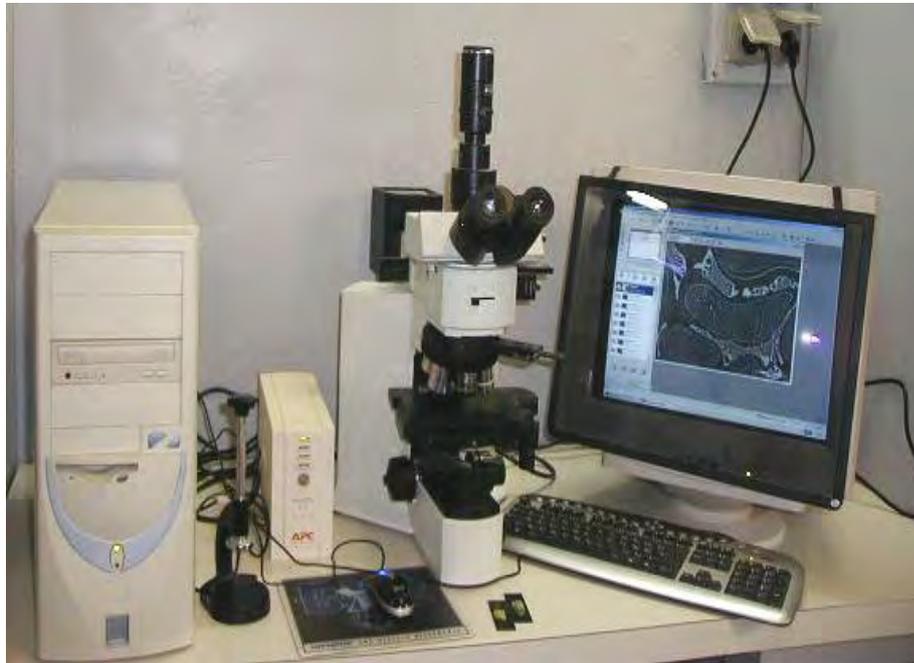


Fig. IV-7 : Le microscope optique de type OLYMPUS BX51M relié à un microordinateur



Fig. IV-8 : Le microscope optique de type LEITZ MM6.

IV-2-7. L'équipement de spectroscopie mécanique

Les principes de base de cette méthode sont cités dans l'annexe.

❖ *Pour les alliages Fe-Ga* : Le frottement intérieur (IF), c'est-à-dire l'amortissement Q^{-1} ($Q^{-1} \equiv \tan\phi$, où ϕ est le déphasage entre la contrainte cyclique appliquée et la déformation résultante) a été mesurée en fonction de la température à l'aide d'un appareil DMA Q800 TA (Dynamical Mechanical Analyser) entre -130 et 570°C en utilisant des vibrations de flexion forcées dans la gamme de fréquence entre 0,05 et 50 Hz avec une amplitude $\epsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$ (c'est la déformation maximal pour éviter la contribution de l'effet magnétoélastique à l'amortissement [58]) et vitesse de chauffage de 1k/min.

La mesure du frottement intérieur a été mise au point au laboratoire à l'institut de métallurgie de MOSCOU. La figure IV-9 montre un schéma représentatif de cette technique.

❖ *Pour les alliages Fe-Ge* : Trois types de matériel ont été utilisés pour mesurer les propriétés anélastiques de l'alliage Fe-12 % at. Ge:

- 1) des tests de faible fréquence avec des vibrations forcées: DMA Q800 de TA a été utilisé pour étudier l'amortissement dans la plage de températures de -140 à 580°C dans la gamme de fréquence (f) allant de 0,5 à 10 Hz, et une déformation d'amplitude $\epsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$. La déformation appliquée est représenté comme $\epsilon = \epsilon_0 \cos(\omega t + \phi)$, où $\omega = 2\pi f$ et ϕ est l'angle de perte). Le frottement interne (Q^{-1}) pour les vibrations forcées est donné par $\tan\phi$. Les échantillons pour les tests d'amortissement ont été coupés à la taille de $1 \times 3 \times 60 \text{ mm}^3$. Les mesures de la dépendance en température de frottement interne (TDIF) ont été effectuées avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 2 K / min.
- 2) les tests de forte fréquence utilisant des vibrations de décroissance libre (*free decay vibrations*): l'amortissement Q^{-1} et le module (module de cisaillement G ou module d'Young E , les deux sont $\sim f^2$, où f est la fréquence de résonance de vibrations de torsion ou de flexion, respectivement) ont été mesurées dans une lame vibrant dans l'intervalle (200 à 250 Hz) à l'Université Technique de Braunschweig avec une détection optique des vibrations. Les mesures de TDIF ont été réalisées avec une vitesse de chauffage de 1

K/min jusqu'à une température de refroidissement choisie et avec à peu près la même vitesse. La même méthode a été utilisée pour étudier *les alliages Fe-Al-Cr*

- 3) Un pendule de torsion inversé avec des vibrations de décroissance libre (RKM-TPI, Tula State University): Les échantillons, qui étaient rectangulaires de taille $70 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$, ont été étudiés avec une fréquence près de 1 Hz dans le vide de $\approx 1 \text{ Pa}$ sous une déformation de surface maximale de $\gamma_0 \approx 3 \times 10^{-5}$. Un champ magnétique allant jusqu'à $2 \times 10^4 \text{ A/m}$ est appliqué en outre pour étudier la contribution à l'amortissement magnéto-mécanique.

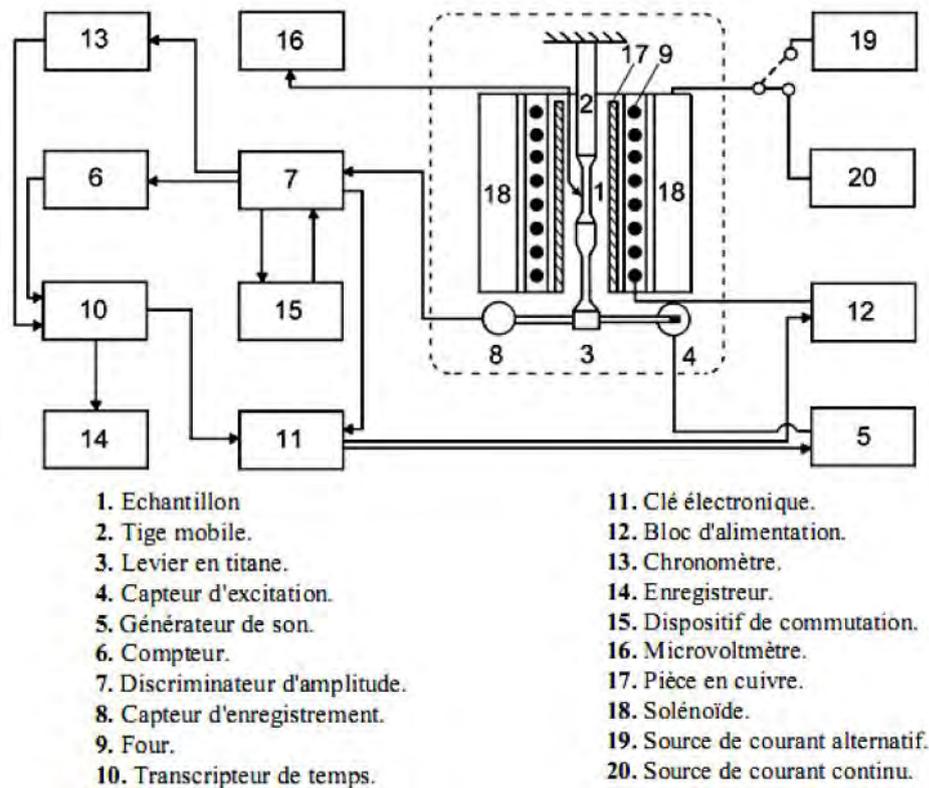


Fig. IV-9 : Schéma de montage réalisé pour la mesure du frottement intérieur (F.I.).

IV-2-8. L'observation par microscope électronique en transmission

La microscopie électronique à transmission permet à la fois d'observer à une échelle nanométrique les échantillons, et d'obtenir des informations cristallographiques. C'est également la seule technique classique permettant d'observer les dislocations.

Pour réaliser des observations par microscopie électronique à transmission, il est nécessaire de disposer d'échantillons de faible épaisseur. On est donc amené à amincir considérablement les échantillons : nous avons découpé des tranches d'environ de 1 mm d'épaisseur à la tronçonneuse, puis nous les avons embouties pour réaliser des disques de 3 mm de diamètre et de quelques centaines de microns d'épaisseur. Ces lames sont ensuite polies mécaniquement jusqu'à 70 μm au papier abrasif en carbure de silicium de grade 1200. Pour atteindre une épaisseur inférieure à 70 μm , on réalise une attaque électrochimique jusqu'à perforation de la lame de manière à obtenir le profil présenté sur la figure IV. 10.



Fig. IV. 10 : Le profil d'une lame mince

Cette dissolution électrolytique est réalisée à l'aide d'un montage à électrolyse. L'échantillon constitue l'anode du dispositif et l'électrolyte est refroidi à une température comprise entre 5°C et 15°C par un système de circulation d'alcool. Les alliages étudiés dans ce travail ont été observés à l'aide de MET Philips CM12.

Chapitre

V

**Résultats expérimentaux et
interprétations.**

Partie

-I-

**Etude de l'effet d'addition de Cr
sur les propriétés des alliages
Fe-Al**

V-1. Introduction

Les propriétés des alliages Fe-Al, comme: la faible densité, la haute température de fusion, la forte solidité et la bonne résistance à l'oxydation couplées avec une bonne résistance aux fissures, créent de larges perspectives pour leurs applications industrielles, comme composants des machines utilisés à haute température et dans l'environnement corrosif [références 6-9 cités par [59-61] ou des alliages de capacité d'amortissement élevé [62-64]. Cependant, ces matériaux peuvent avoir une faible ductilité à température ambiante et à haute température [65], qui peut être améliorée par l'addition d'un troisième élément, comme le "Cr". Le champ d'application des alliages ternaires Fe-Al-Cr est très vaste, essentiellement comme substrat pour catalyseurs appliqué dans les convertisseurs catalytiques et filtre dans l'automobile [66].

La caractéristique la plus importante de ce système est la forte solubilité de Al et Cr dans le fer C.C. Les atomes de Cr occupent probablement les sites 4b ou 8c dans la structure $D0_3$, préférentiellement les deuxièmes plus proches voisins wdfxd'Al [67]. Comme l'énergie de dissociation $W_{(Cr-Al)} = 0,6960$ eV est inférieure à $W_{(Fe-Al)} = 0,7457$ eV, il en est résulte une amélioration de la ductilité intrinsèque de Fe_3Al à cause de la diminution de l'énergie des parois d'antiphase qui augmente la mobilité et le glissement des dislocations [référence 28 citée par [68] et [69]].

Des travaux récents montrent l'utilité de l'addition de Cr dans les alliages à base de fer. Les alliages Fe-(25-28) % at. Al sont souvent alliés avec 3-5 % Cr pour augmenter leur ductilité et leur usinabilité [référence 1 citée par [68]]. Sikka et *al.* [70] ont remarqué que la ductilité à la température ambiante dans l'alliage Fe-28 %at. Al est augmentée par l'addition de 5% Cr. Mckamy et *al.* [71] ont montré que l'ajout de 6% at. Cr mène à l'augmentation de la ductilité à basse température de 4% à 8%-10% approximativement. La présence du Cr dans l'alliage Fe-28%Al-3%Cr améliore la résistance à la corrosion par l'augmentation du potentiel de corrosion [72].

Hamana et *al.* [73] ont montré que l'élément ternaire (addition de 2% at. Cr et 5% at. Cr dans l'alliage Fe-28 % at. Al) stabilise la phase ordonnée B2 et rend la transition $B2 \rightarrow D0_3$ lente.

Le but de cette partie de notre travail, est l'étude de la transition ordre-désordre dans les alliages Fe-Al-Cr, en utilisant la DSC, le dilatomètre ainsi que l'étude des effets anélastiques par la spectroscopie mécanique.

V-2. Etude par DSC

Les courbes DSC obtenues avec une vitesse de chauffage de 10°C/min (Fig. V-1 (a)-(d)) des alliages : Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr, Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr, Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr homogénéisés 1 h à 1000°C et trempés à l'eau respectivement, sont interprétés à la lumière de la littérature et présentent les effets suivants :

- Un pic exothermique lié à la formation de la phase ordonnée $D0_3$ à partir de l'état partiellement désordonné α . On peut détecter l'ordre par DRX après une trempe rapide de ces alliages (Figs. V-6 (a)-(d)). L'observation par MET de l'alliage Fe-26 % at. Al [35] montre des parois d'antiphases séparant des domaines larges de la phase B2 avec des domaines fins de la phase ordonnée $D0_3$. D'après Allen [référence 9 citée par [74]], cette transition subit la séquence suivant : $\alpha \rightarrow B2 \rightarrow D0_3$ dans les alliages hyperstoichiométriques. La phase B2 peut se trouver dans l'alliage Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr trempé de 1000°C (Fig. V-2 (a)). Donc, on ne peut pas éviter la formation des particules ordonnées B2 avec une trempe rapide de ces alliages après un traitement à haute température. Les domaines $D0_3$ ont été observés par MET dans l'alliage Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, et B2 et $D0_3$ ont été observés dans l'alliage Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr après un recuit à 475°C et une trempe rapide. Les figures V-2 (b) et V-2 (c), montrent des domaines fins de $D0_3$ pour l'alliage Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr puisque la température de traitement est proche de la température de transition $D0_3 \rightarrow B2$; alors que pour l'alliage Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr on observe de gros domaines de la phase $D0_3$.
- Un pic endothermique dû à la diminution de l'ordre de la phase ordonnée $D0_3$ et la formation de la phase ordonnée B2.

Au cours du refroidissement, on observe sur toutes les courbes DSC un pic exothermique correspondant à la transition $B2 \rightarrow D0_3$; cependant, sur la courbe DSC de l'alliage Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr ce pic est large ce qui ne permet pas de spécifier la température de transition à cause de la forte quantité de Cr qui fait ralentir la transition.

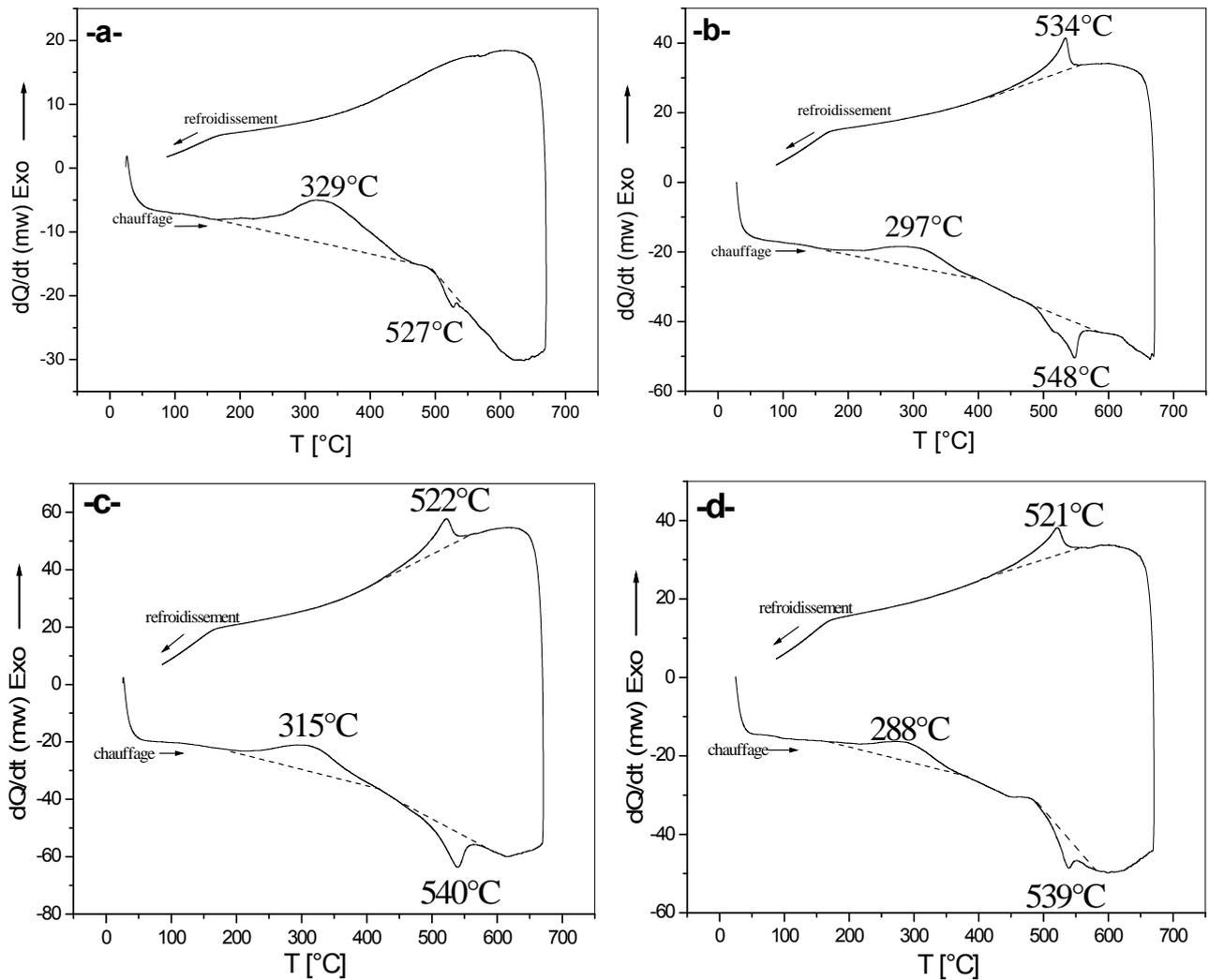


Fig. V-1 : Courbes de DSC des alliages homogénéisés 1h à 1000°C et trempés à l'eau (vitesse de chauffage 10°C/min) : (a) Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr. (b) Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, (c) Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr et (d) Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr.

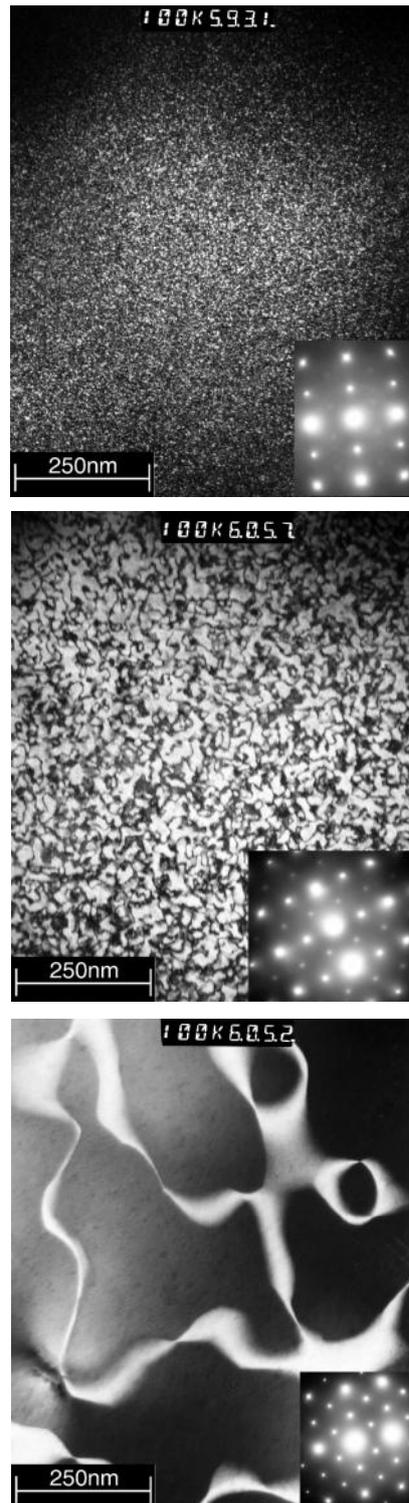


Fig. V-2 : Observation par microscopie électronique à transmission (MET) des alliages : Fe-25 % at Al-25 % at. Cr homogénéisés à 1000°C et trempés à l'eau (a), Fe-25% at. Al-25% at. Cr trempés de 1000°C puis chauffés 48 h à 475°C (b) et Fe-25% at. Al- 9% at. Cr trempés de 1000°C puis chauffés 48 h à 475°C (c).

V-3. Etude dilatométrique

Les courbes dilatométriques des alliages Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr, Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr et Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr homogénéisés 1 h à 1000°C et trempés à l'eau, obtenues avec une vitesse de chauffage de 10°C/min (Fig. V-4 (a) à V-4 (d)) respectivement, montrent une anomalie importante et la dérivé du segment de chauffage est constituée de deux effets:

- une contraction attribuée à la formation de la phase ordonnée DO_3 à partir de la phase désordonnée α ,
- une expansion due à la diminution de paramètre d'ordre de la phase ordonnée DO_3 et la formation de la phase ordonnée B2.

Les mêmes anomalies ont été détectées sur les courbes dilatométriques des mêmes échantillons avec une vitesse de chauffage de 30 °C/min (Fig. V-5 (a) au V-5 (d)), mais on note un décalage des maximum des pics vers les hautes températures car les atomes de la matrice n'ont pas suffisamment de temps pour diffuser rapidement au cours du chauffage et l'augmentation de la vitesse de chauffage conduit à l'augmentation des temps d'incubation ; le processus de diffusion sera donc difficile.

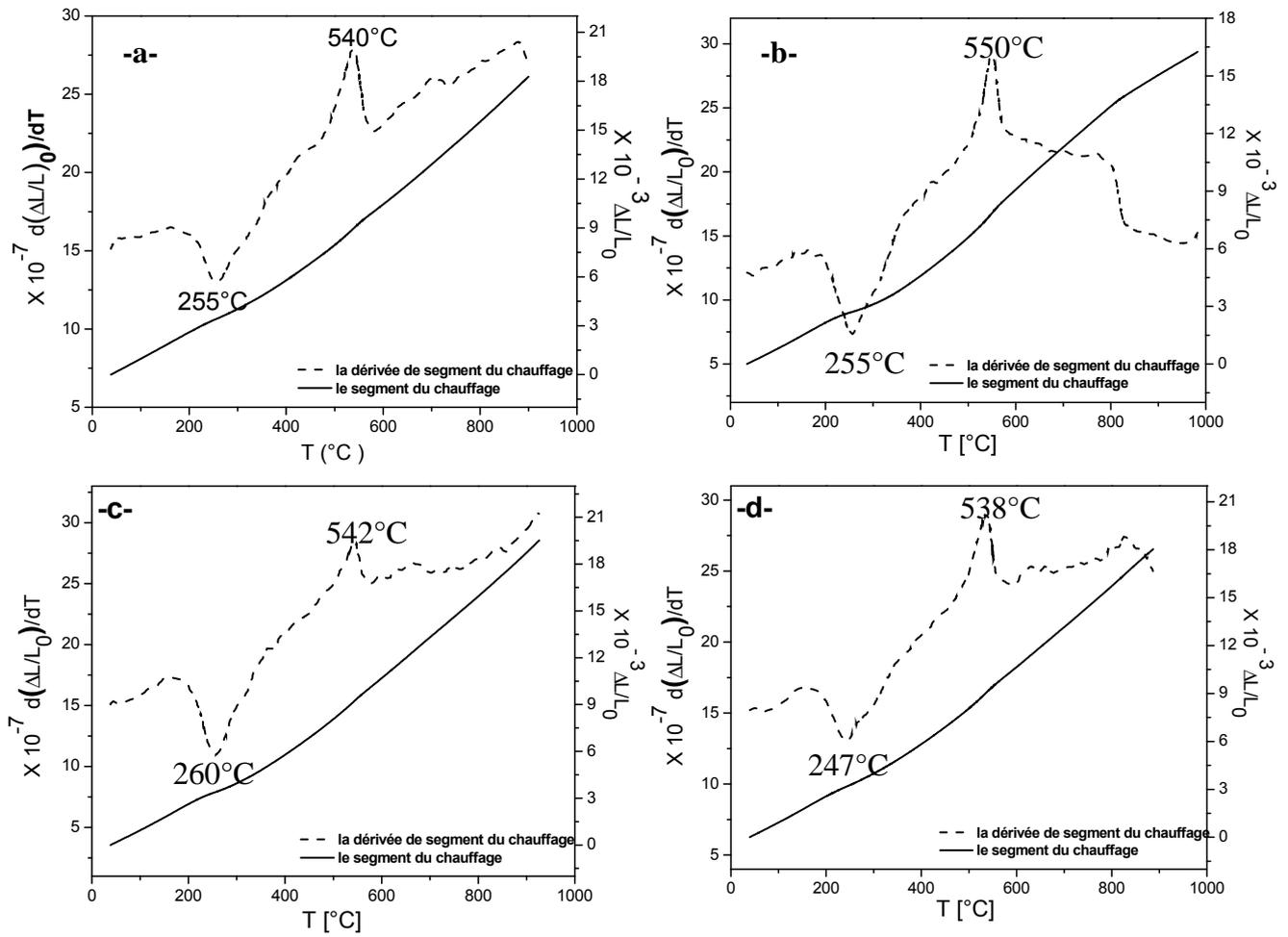


Fig.V-4 : Le segment du chauffage de la courbe dilatométrique des échantillons homogénéisés 1h à 1000°C et trempés ($V_c = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) : (a) Fe-25% at.Al-25% at.Cr, (b) Fe-25% at.Al-9% at.Cr, (c) Fe-28% at.Al-4% at.Cr et (d) Fe-27% at.Al-2% at.Cr.

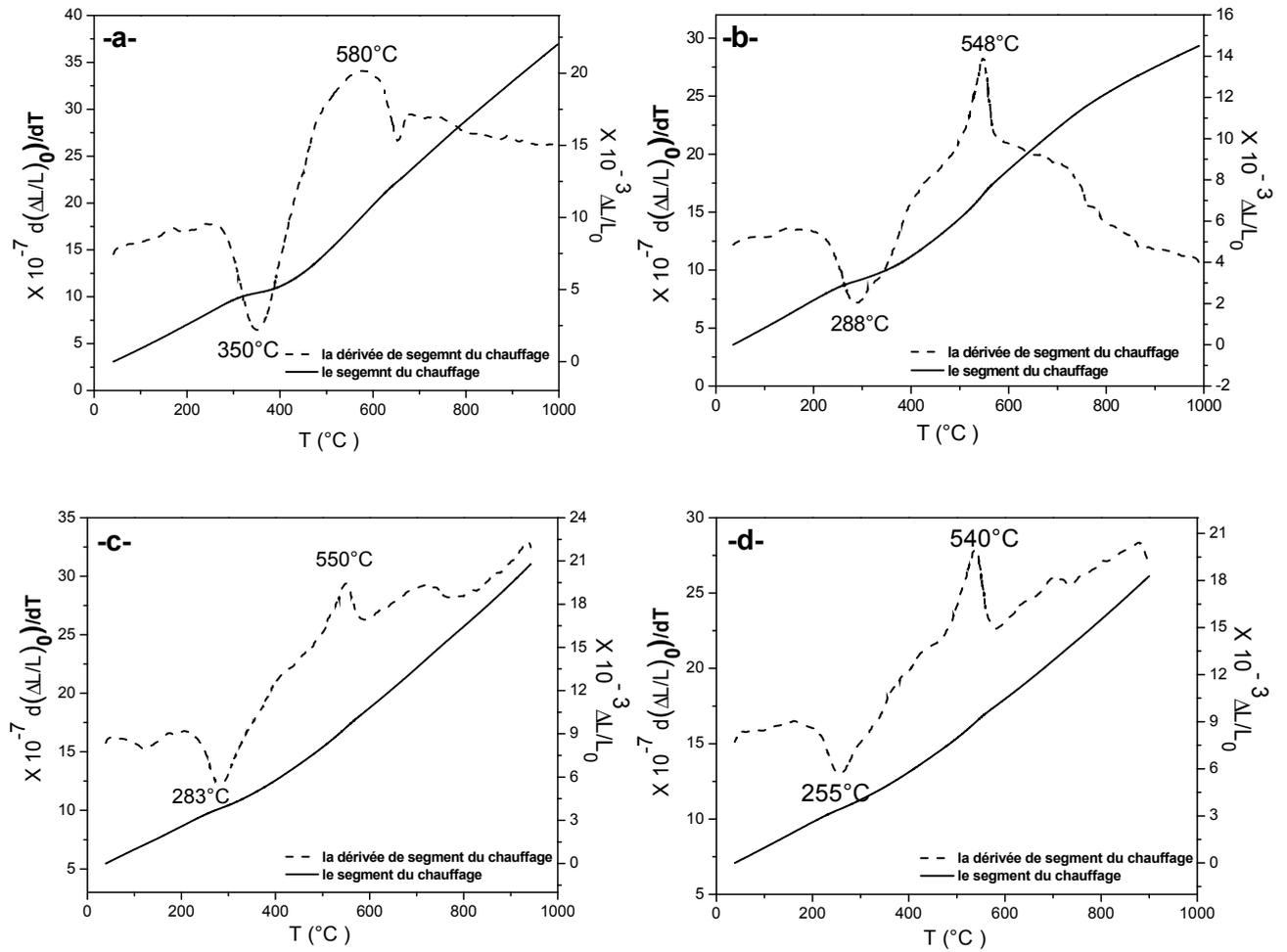


Fig.V-5 : Le segment du chauffage de la courbe dilatométrique des échantillons homogénéisés 1h à 1000°C et trempés ($V_c = 30^\circ\text{C}/\text{min}$) : (a) Fe-25% at. - 25% at. Cr, (b) Fe-25% at. Al-9% at. Cr, (c) Fe-28% at. Al-4% at. Cr et (d) Fe-27% at. Al-2% at. Cr.

V-4. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Pour confirmer la nature des phases correspondant aux effets qui apparaissent sur les courbes DSC et dilatométriques au cours de chauffage, des échantillons homogénéisés 1 h à 1000°C , trempés rapidement puis chauffés jusqu'à la température du maximum du pic de DSC et trempés une seconde fois, ont été analysés par DRX. Les spectres de DRX montrent les pics de la phase désordonnée α avec des pics correspondant à la phase ordonnée B2 (Figs. V-6 à V-9).

Le tableau-2- résume les résultats obtenus par cette technique.

Table 2: Les différentes phases obtenues par, des alliages étudiés après traitements thermiques.

L'alliage	Trempé après chauffage jusqu'à	La phases obtenues
Fe-25Al-25Cr	329°C	A2+D0 ₃
	527°C	D0 ₃ +B2
Fe-25Al-9Cr	297°C	A2+D0 ₃
	548°C	D0 ₃ +B2
Fe-28Al-4Cr	315°C	A2+D0 ₃
	540°C	D0 ₃ +B2
Fe-27Al-2Cr	288°C	A2+D0 ₃
	539°C	D0 ₃ +B2

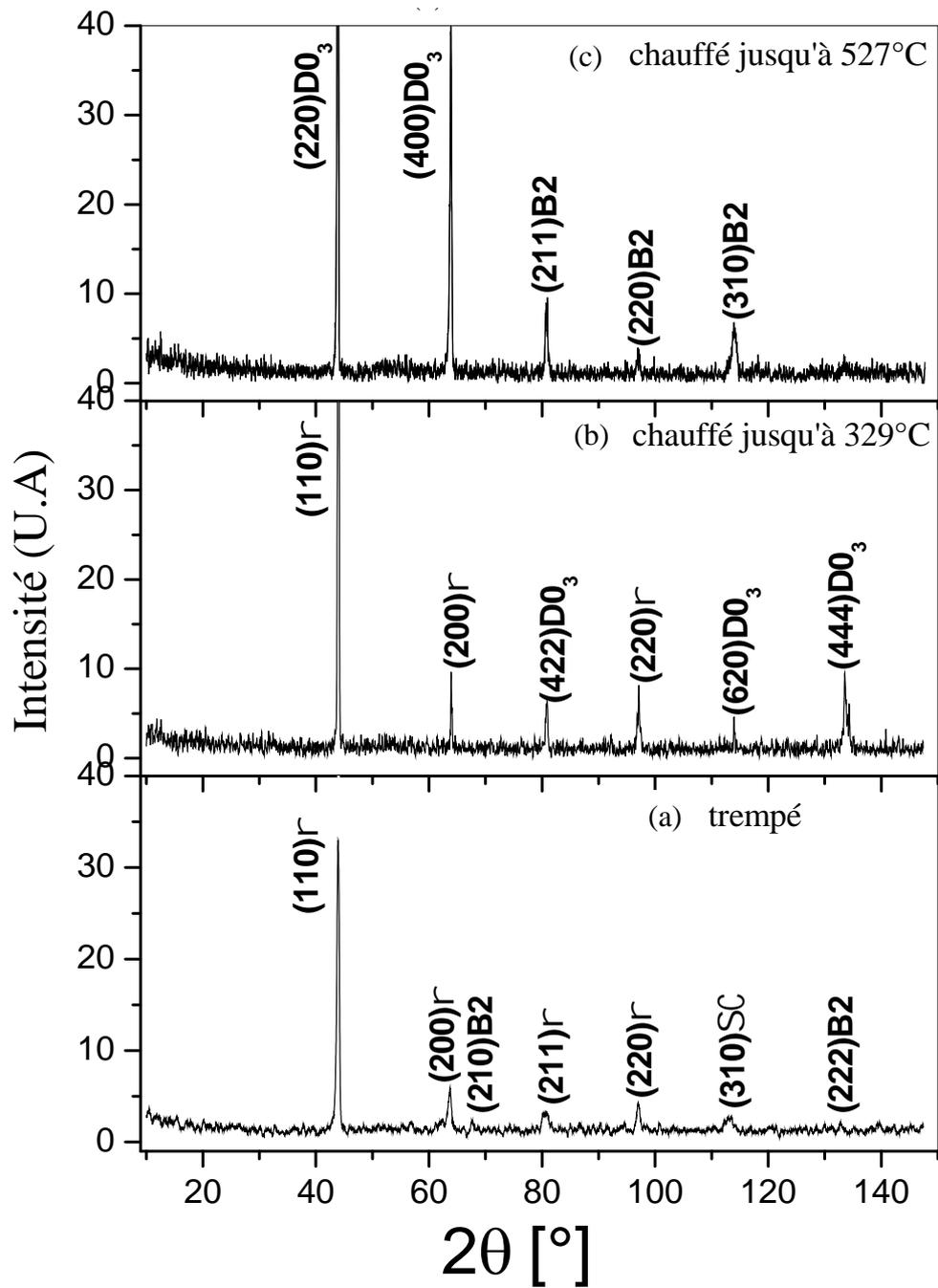


Fig. V-6 : Spectres de DRX de l'alliage Fe-25% at. Al-25% Cr homogénéisé et trempé (a) puis chauffé à 329°C (b) et à 527°C (c).

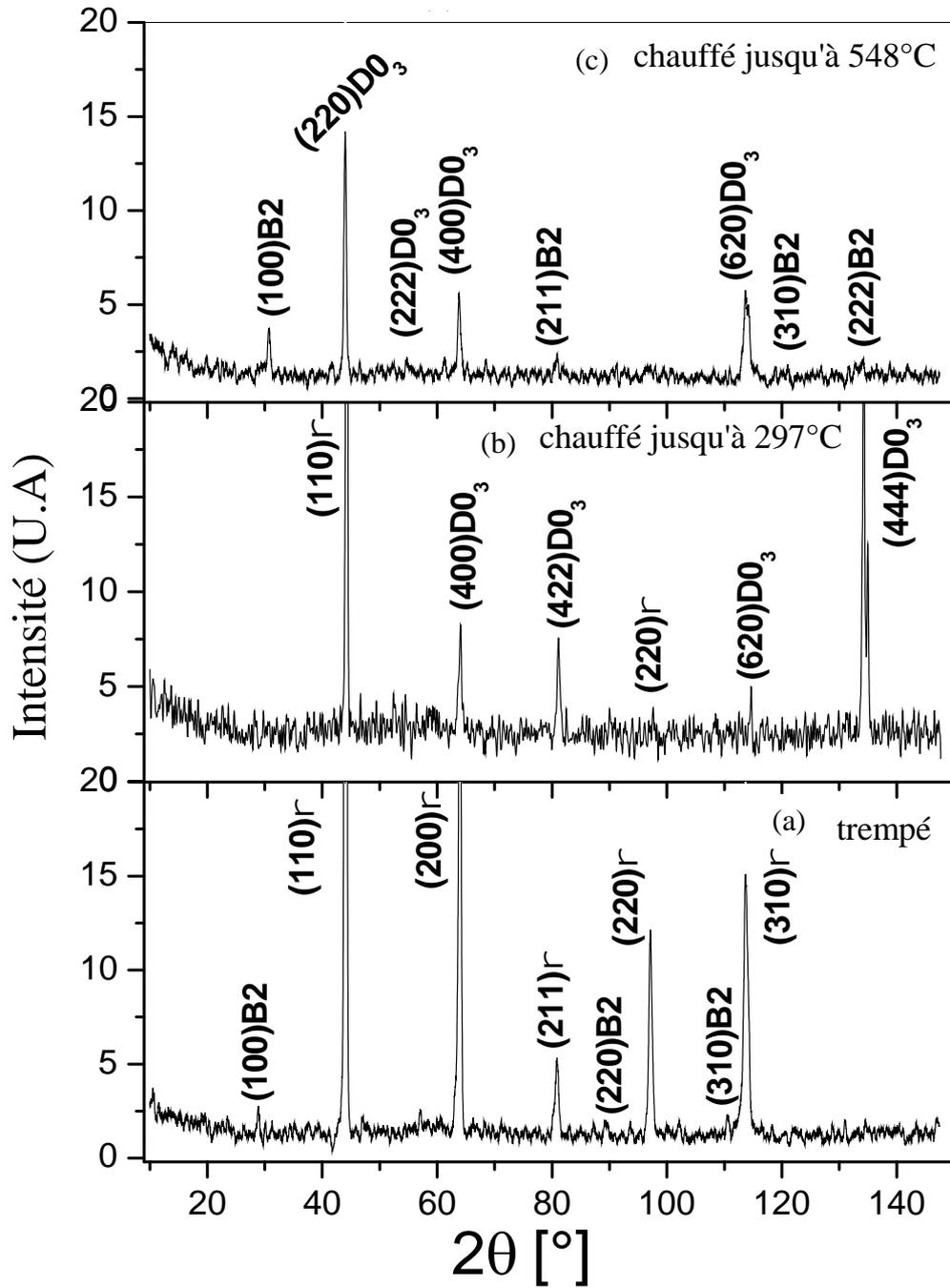


Fig. V-7 : Spectres de DRX de l'alliage Fe-25% at. Al-9% Cr homogénéisé et trempé (a) puis chauffé à 297°C (b) et à 548°C (c).

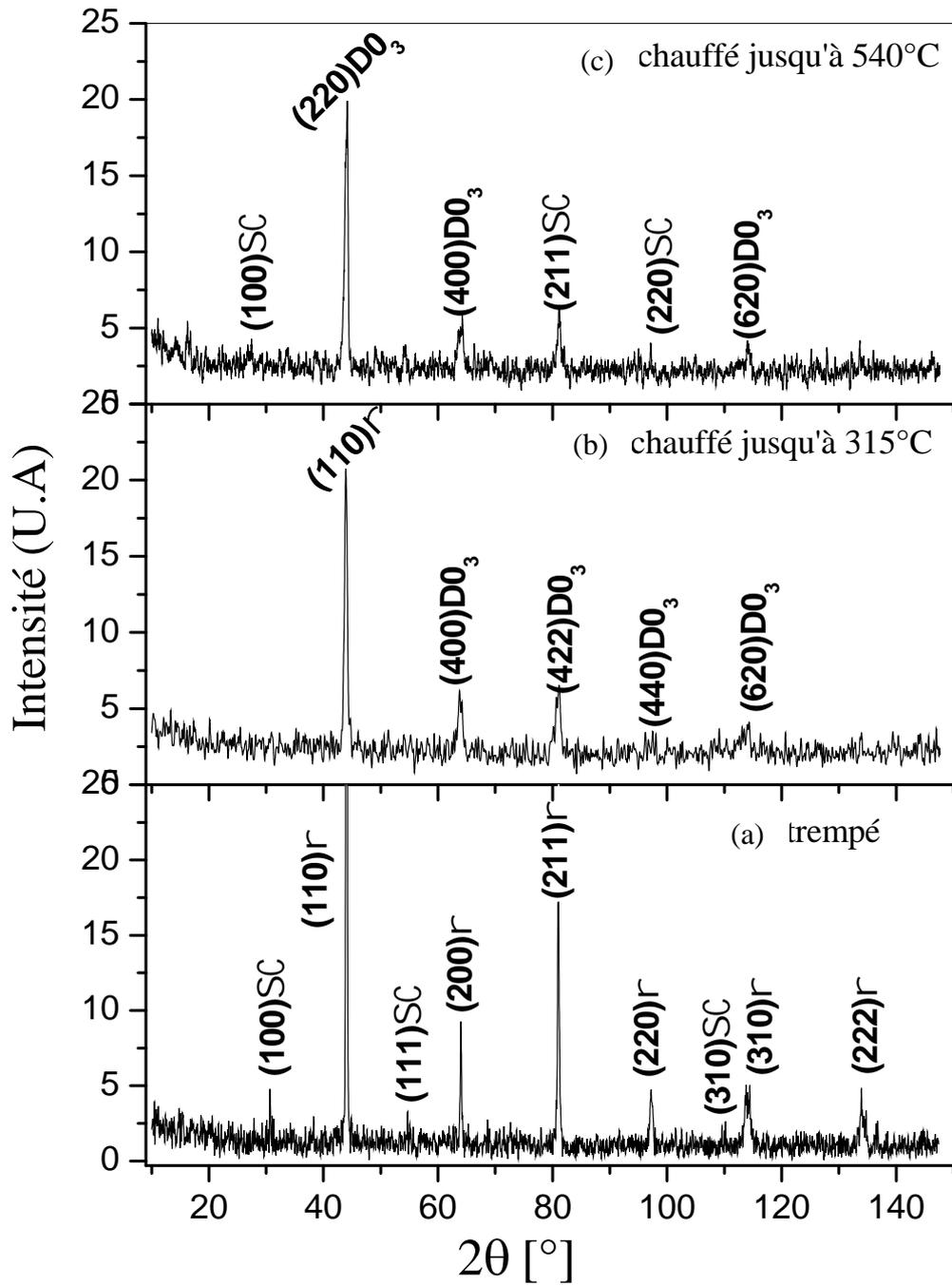


Fig. V-8 : Spectres de DRX de l'alliage Fe-28% at. Al-4% Cr homogénéisé et trempé (a) puis chauffé à 315°C (b) et à 540°C (c).

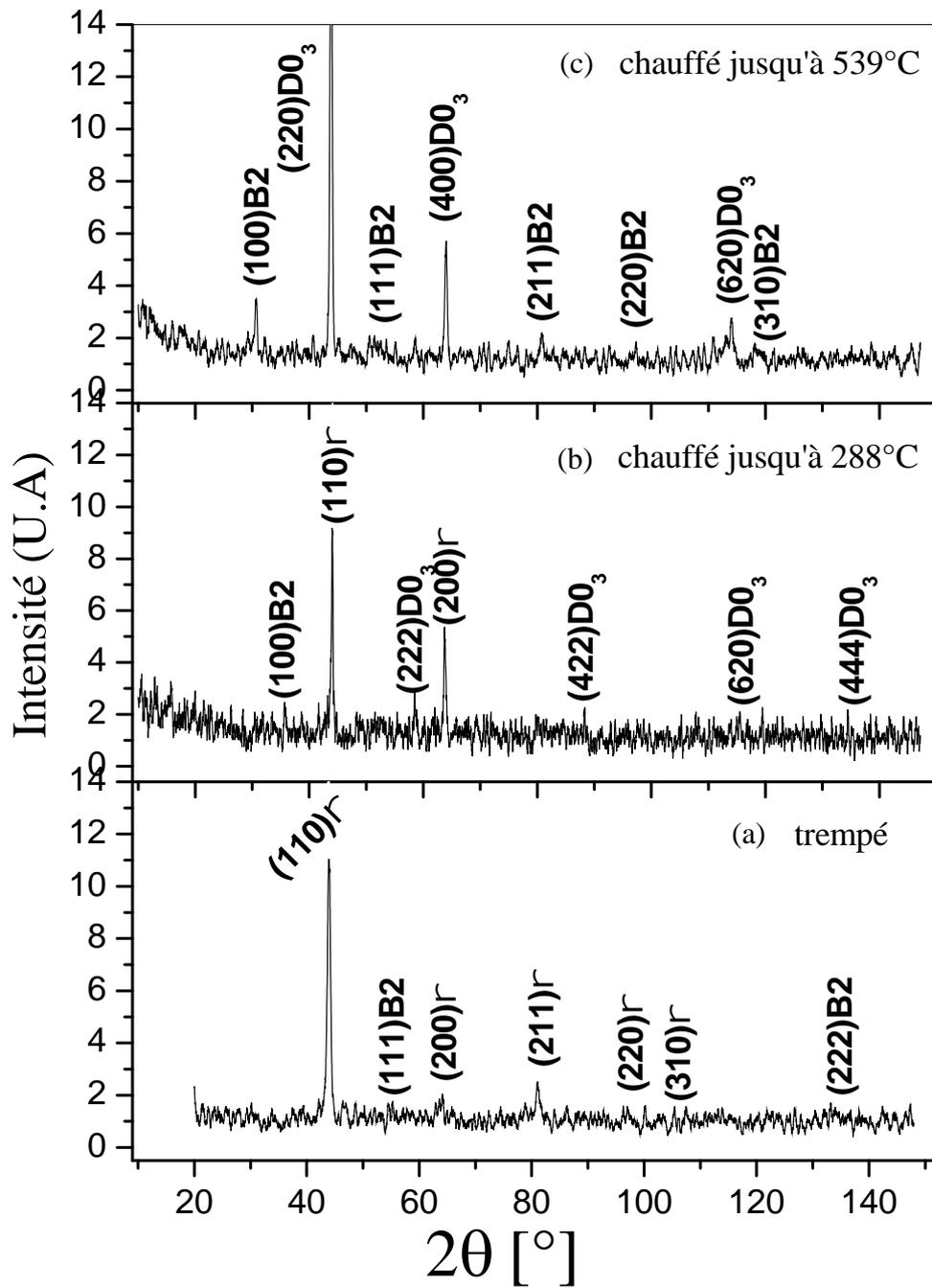


Fig. V-9 : Spectres de DRX de l'alliage Fe-27% at. Al-2% Cr homogénéisé et trempé (a) puis chauffé à 288°C (b) et à 539°C (c).

V-6. Analyse microstructurale

Pour observer les phases formées lors du chauffage, les échantillons des différents alliages étudiés Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr, Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr et Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr ont été d'abord homogénéisés 1 h à 1000°C et trempés, et ont ensuite subi le même traitement thermique que ceux des essais DSC (chauffage jusqu'à les températures des maximum pics) suivi chaque fois d'une nouvelle trempe. Une fois le traitement thermique entièrement réalisé sur les différents échantillons étudiés, la microstructure a été observée par microscopie optique après attaque chimique. Les microstructures observées sont présentées dans les figures V-10 (a)-(b) à V-13 (a)-(b) ; elles sont pratiquement identiques avec de gros grains de diverses formes, ce qui indique que le microscope optique ne révèle pas de différences dans l'évolution de la microstructure entre la phase désordonnée et les phases ordonnées.

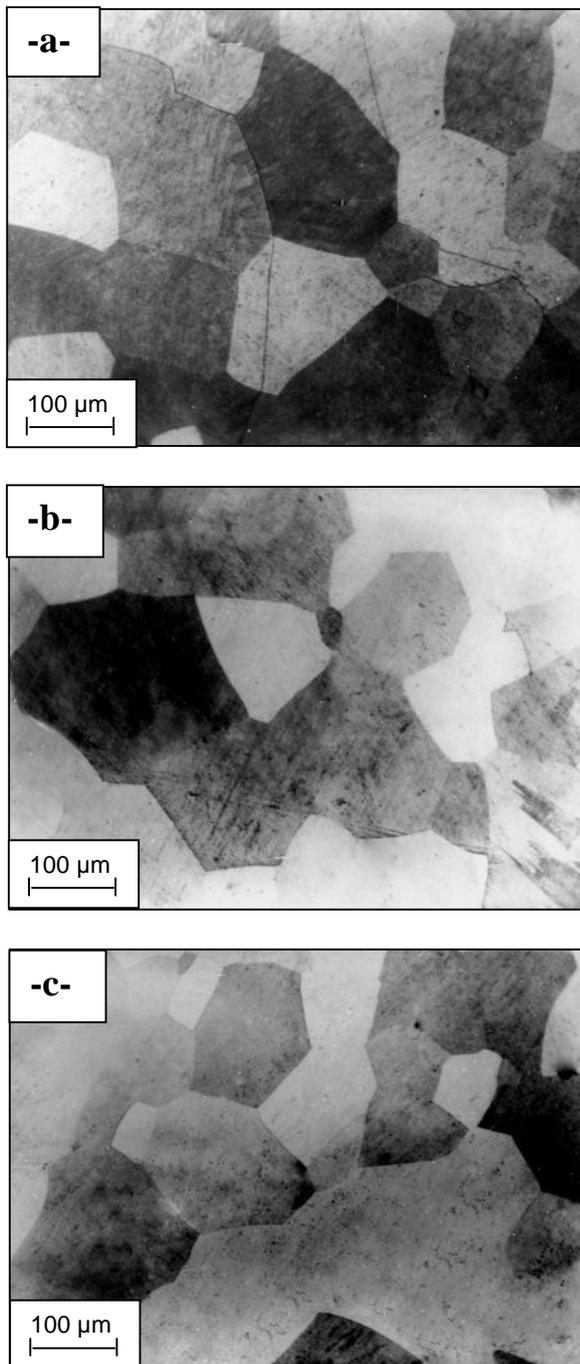


Fig. V-10: Microstructure de l'alliage Fe-25% at. Al-25% at. Cr homogénéisé 1 h à 1000°C, trempé (a), puis chauffé jusqu' à 329°C (b) et 527°C (c).

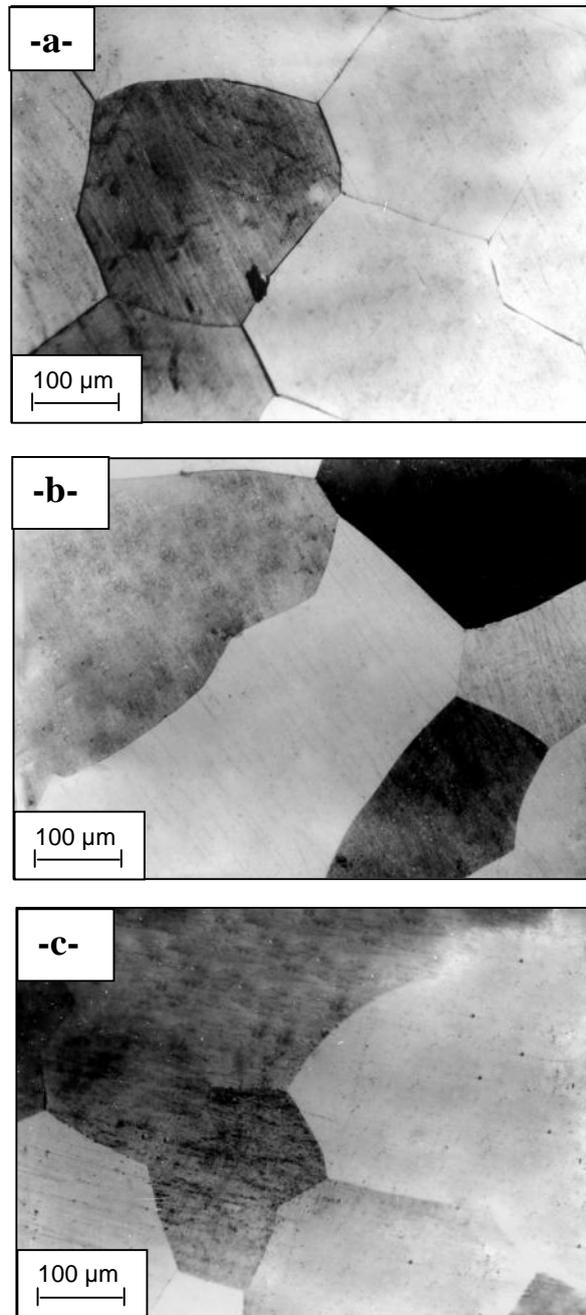


Fig. V-11: Microstructure de l'alliage Fe-25% at.Al-9% at.Cr homogénéisé 1 h à 1000 °C, trempé (a) puis chauffé jusqu' à 297°C (b) et à 548°C (c).

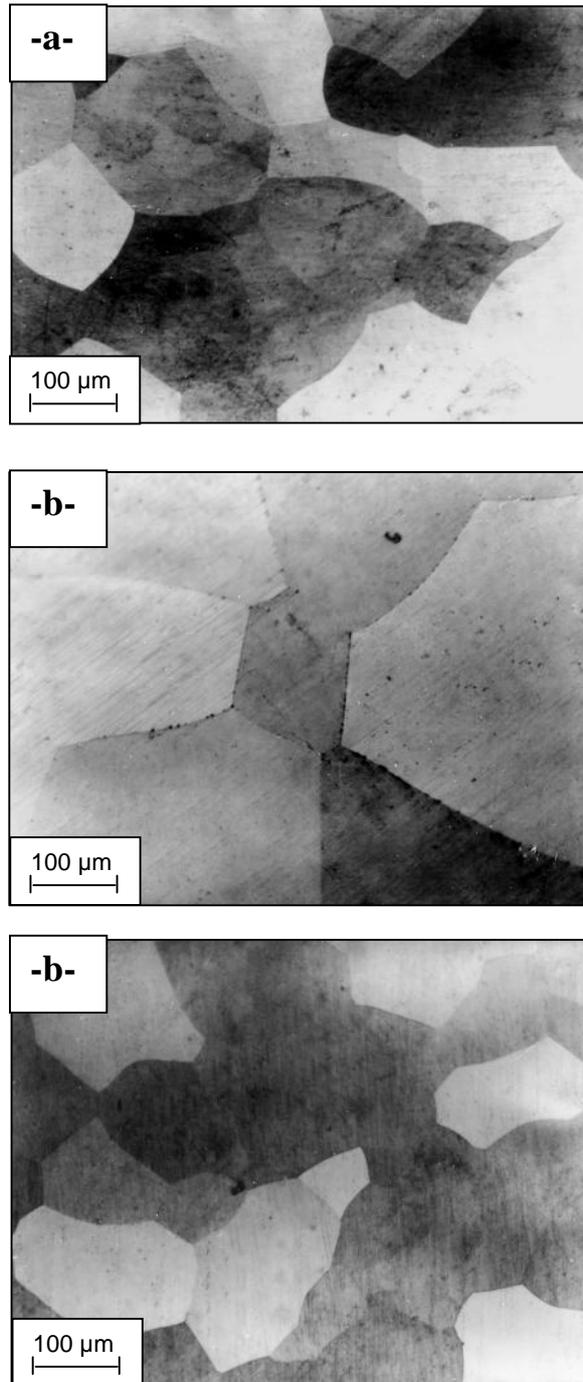


Fig.V-12: Microstructure de l'alliage Fe-28% at.Al-4% at.Cr homogénéisé 1 h à 1000 °C et trempé (a) puis chauffé jusqu' à 315°C (b) et à 540°C (c).

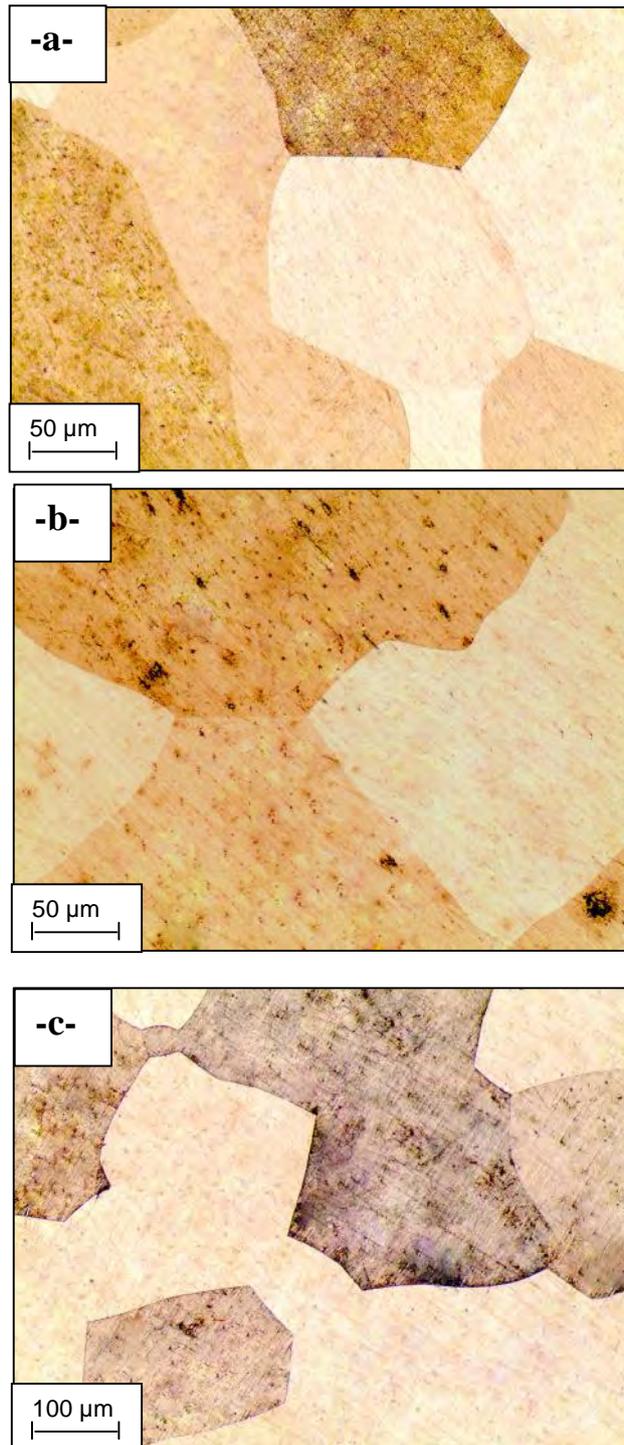


Fig. V-13: Microstructure de l'alliage Fe-27% at.Al-2%at.Cr homogénéisé 1 h à 1000 °C et trempé (a) puis chauffé jusqu' à 288°C (b) et à 539°C (c).

V-7. Détermination de l'énergie d'activation

Les trois méthodes Starink (eq.(1), [75]), Kissinger (eq.(2), [76]) et Ozawa (eq.(3), [77]) ont utilisées pour déterminer l'énergie d'activation de processus de mise on ordre de la phase ordonnée $D0_3$ formée dans les alliages étudiés au cours de chauffage. Les tests DSC ont été réalisés avec quatre vitesses de chauffage: 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min et 25°C/min. Les relations suivantes donnent l'évolution de la température du maximum des pics exothermiques (T_m) en fonction de la vitesse de chauffage :

$$-\ln \frac{S}{T_m^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_{act}}{RT_m} + C_1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln \frac{S}{T_m^2} = -\frac{E_{act}}{RT_m} + C_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\ln S = -1.0516 \frac{E_{act}}{RT_m} + C_3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

Les figures V-14 (a)-(d) montrent la superposition des parties des courbes de DSC où apparait le pic exothermique lié à la formation de la phase ordonnée $D0_3$ dans les alliages Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr, Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr et Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr; elles révèlent que l'augmentation de la vitesse du chauffage mène au décalage des maximum des pics exothermiques (T_m) vers les hautes valeurs à cause de l'effet de la vitesse de chauffage.

L'énergie d'activation E_{act} de la phase ordonnée $D0_3$ formée (tableau V-A-3-) dans les différents alliages : Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr, Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr et Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr, déduite de la pente de la droite Y en fonction de ($1000 / T_m$), est représenté dans les figures V-15 (a)-(d) où C_1 , C_2 et C_3 sont toujours des constantes. On note que les trois méthodes donnent presque les mêmes valeurs pour chaque alliage, donc on peut choisir une seule méthode (l'équation de Starink, par exemple) pour estimer l'énergie d'activation.

La valeur de l'énergie augmente avec l'augmentation de concentration de Cr dans le composé Fe_3Al , ce qui veut dire que le processus de mise on ordre de la phase $D0_3$ dans les alliages contenant une quantité plus élevée de Cr nécessite plus d'énergie.

D'après l'équation (4) [78], le coefficient de diffusion est régi par la loi exponentielle :

$$D = D_0 e^{\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)} \dots\dots\dots (4)$$

Plus la valeur de cette énergie est grande, plus la diffusion est faible : donc l'addition de Cr fait ralentir le processus de mise en ordre de la phase ordonnée $D0_3$, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par l'analyse dilatométrique et calorimétrique différentielle.

Tableau V-3: Les valeurs de l'énergie d'activation de processus de mise en ordre de la phase ordonnée $D0_3$ formée aux cours du chauffage des alliages homogénéisés 1h à 1000°C et trempés à l'eau, estimées par les trois méthodes.

L'alliage	L'énergie d'activation E_{act} eV		
	Les methodes		
	Starink	Kissinger	Ozawa
Fe-25Al-25Cr	1.31 ± 0.19	1.31 ± 0.19	1.34 ± 0.18
Fe-25Al-9Cr	1.25 ± 0.23	1.25 ± 0.23	1.28 ± 0.22
Fe-28Al-4Cr	1.10 ± 0.11	1.09 ± 0.11	1.14 ± 0.11
Fe-27Al-2Cr	1.04 ± 0.17	1.04 ± 0.17	1.08 ± 0.16

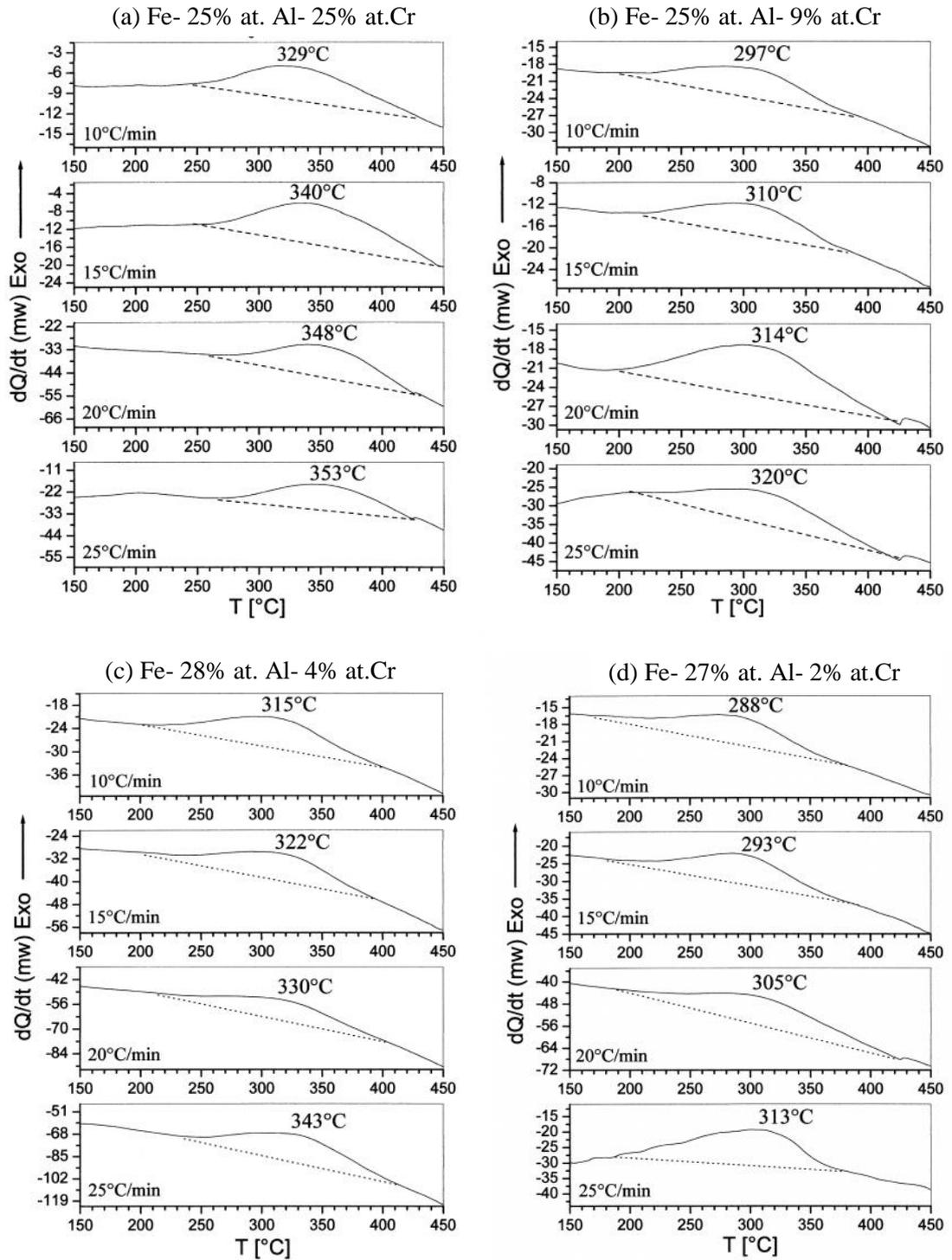


Fig. V-14: Superposition des pics exothermiques liés à la formation de la phase ordonnée $D0_3$ dans les alliages homogénéisés 1 h à 1000 $^{\circ}C$, trempés puis chauffés avec différentes vitesses.

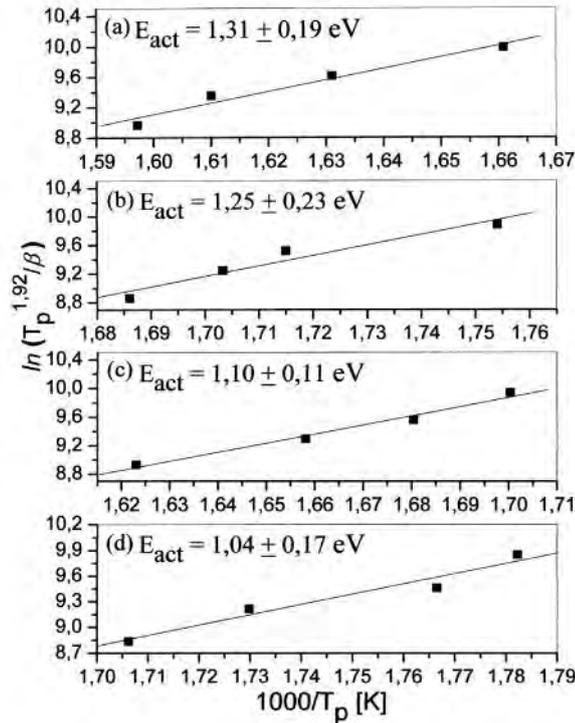


Fig. V-15: Droites selon l'équation de Starink des alliages : (a) Fe- 25% at. Al-25 % at. Cr, (b) Fe-25% at.Al-9% at. Cr (c) Fe-28% at. Al-4 % at.Cr, (d) Fe-27 % at. Al-2% at. Cr.

V-8. La dépendance en température du frottement intérieur

Le spectre du frottement intérieur des alliages binaires Fe-Al a été étudié dans plusieurs travaux [79] : trois pic activés thermiquement enregistrés à haute températures : les relaxations Snoek (S) et Zener (Z), et le pic X qui est lié à la présence des lacunes structurales et les atomes de carbone dans l'alliage. Le Cr est un élément qui forme des carbures dans le fer et dans les alliages à base de Fe-Al. Les calculs [80] ont démontré que l'interaction interatomique C-Cr dans le fer est plus élastique, cependant, quelques atomes de carbone distribués dans la solution solide après trempe rapide [81] sont responsables de l'apparition du pic de type-Snoek [82] indiqué par S dans la figure V-16.

Si la concentration d'Al dépasse la concentration de Cr, le pic de type-Snoek est décalé vers les hautes températures à cause de l'interaction C-Cr [83], et la hauteur du pic S diminue à cause de la diminution de la concentration de C dans la solution solide. Le pic X enregistré sur figure V-13 a été interprété précédemment [84, 33] comme un pic de relaxation causé par la réorientation de C-lacune sous contrainte. Dans le cas d'une concentration d'Al (~25% at.) et d'une substitution de Fe par Cr, toutes les tendances mentionnées précédemment peuvent être

observées mais un petit changement détecté (Fig. V-16). La diminution de la hauteur des pics S et X est probablement due au piégeage des atomes de C (carbure de chrome) ; le décalage du pic S vers les hautes températures est le résultat de l'interaction C-Cr dans la solution solide. Le pic de type Snoek et le pic X peuvent être observés dans le cas d'une faible addition de Cr dans Fe-Al. Il est possible de retenir la contribution de ces pics dans les alliages Fe-Al-Cr avec de fortes concentrations de Cr (ex. dans 25% at. Cr).

Le pic de relaxation de Zener (réorientation des paires d'atome en substitution sous l'application d'une contrainte périodique) est légèrement large et décalé vers les hautes températures, en comparaison avec les alliages binaires Fe-Al. L'interaction Cr-Cr implique la largeur du pic Zener à haute température en comparaison avec l'alliage binaire Fe-26% at. Al (Fig. V-13). L'apparition de ce pic n'est pas claire dans l'alliage Fe-25% at Al-25 % at. Cr à la position correspondant au pic de Zener dans l'alliage binaire Fe-25 % at. Al ; peut être que ce pic apparaît à environ 600°C, mais le pic S disparaît dans cet alliage à cause de la forte concentration de Cr.

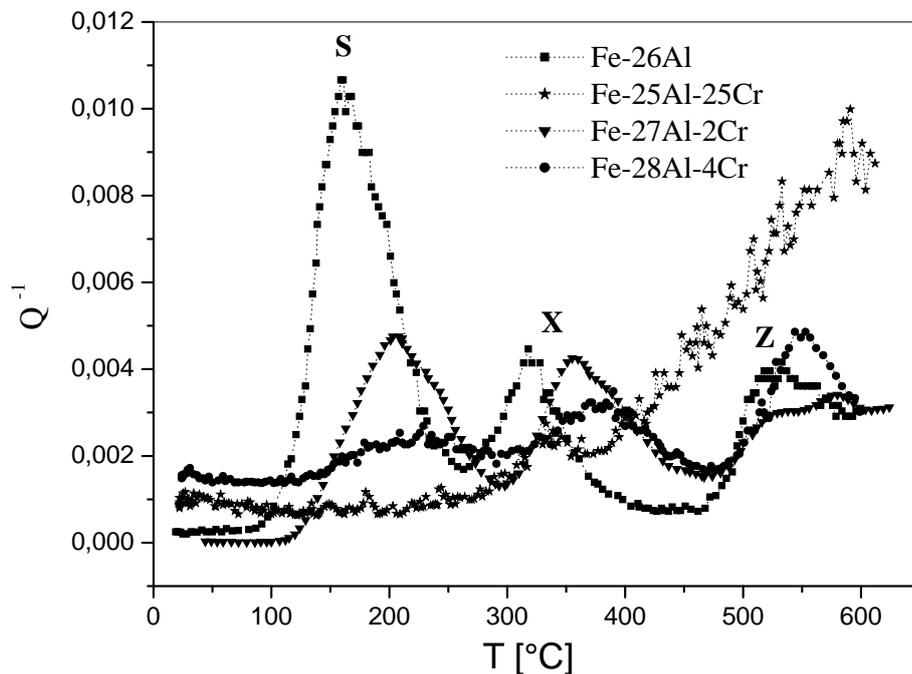


Fig. V-16 : $Q^{-1}(T)$ dans l'alliage Fe-26 % at. Al et Fe- % at. Al-25 % at. Cr homogénéisé et trempé pour des fréquences 1-2 Hz.

V-9. Influence de l'addition du Cr sur la microdureté des alliages étudiés

Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont démontré que les propriétés mécaniques des alliages Fe-Al peuvent être améliorées par l'addition d'autres éléments, et le Cr est l'un de ces éléments. D'après les résultats des mesures de microdureté obtenues pour les alliages Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr, Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr et Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr, homogénéisés 1 h à 1000°C, trempés et recuits à 300°C (la température de formation de la phase ordonnée $D0_3$) pour différents temps de maintien, on note que la formation de la phase ordonnée $D0_3$ mène à l'augmentation de la microdureté (Fig. V-17(a)-(d)).

Cette augmentation de la microdureté se fait avec l'augmentation du temps de recuit jusqu'à un certain temps : 60 min pour l'alliage Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr, 20 min pour l'alliage Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr, 15 min pour l'alliage Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr et 10 min pour l'alliage Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr, et est ensuite suivie de sa diminution. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la fraction des domaines d'antiphases $D0_3$ jusqu'à la transformation complète de la phase désordonnée α à la phase ordonnée $D0_3$. Cet effet se traduit sur les courbes DSC (Figs. V-18 (a)-(b)) par la disparition du premier pic exothermique, ce qui indique que la phase ordonnée $D0_3$ est formée complètement dans chaque alliage après un certain temps de maintien. D'autre part, on observe sur la courbe DSC de l'alliage Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr recuit 10 min à 300°C, un deux pics endothermiques dédoublé dans l'intervalle de température [350-600°C], lié à la diminution du degré d'ordre de la phase $D0_3$ (premier pic) et à la formation de la phase B2 (deuxième pic).

Beauchamp et al. [Référence 2 citée par [85]] montrent que le recuit à des températures proches de la température critique (formation de la phase ordonnée $D0_3$) réduit l'énergie des parois d'antiphase avec leurs séparation à environ deux, trois ou cinq plans atomiques. La diminution de l'énergie de ces parois implique une augmentation de la mobilité des dislocations avec une meilleure ductilité [Références 1-5 cités par [35]]. La diminution de la microdureté est due à la coalescence de quelques parois d'antiphases (PAPhs) [74]. La comparaison entre les valeurs de la microdureté des alliages étudiés, montre que la valeur maximale est atteinte plus rapidement dans l'alliage à faible addition de Cr ; on peut expliquer ce décalage par l'effet de l'ajout du Cr qui fait ralentir le processus de coalescence des parois d'antiphases [74].

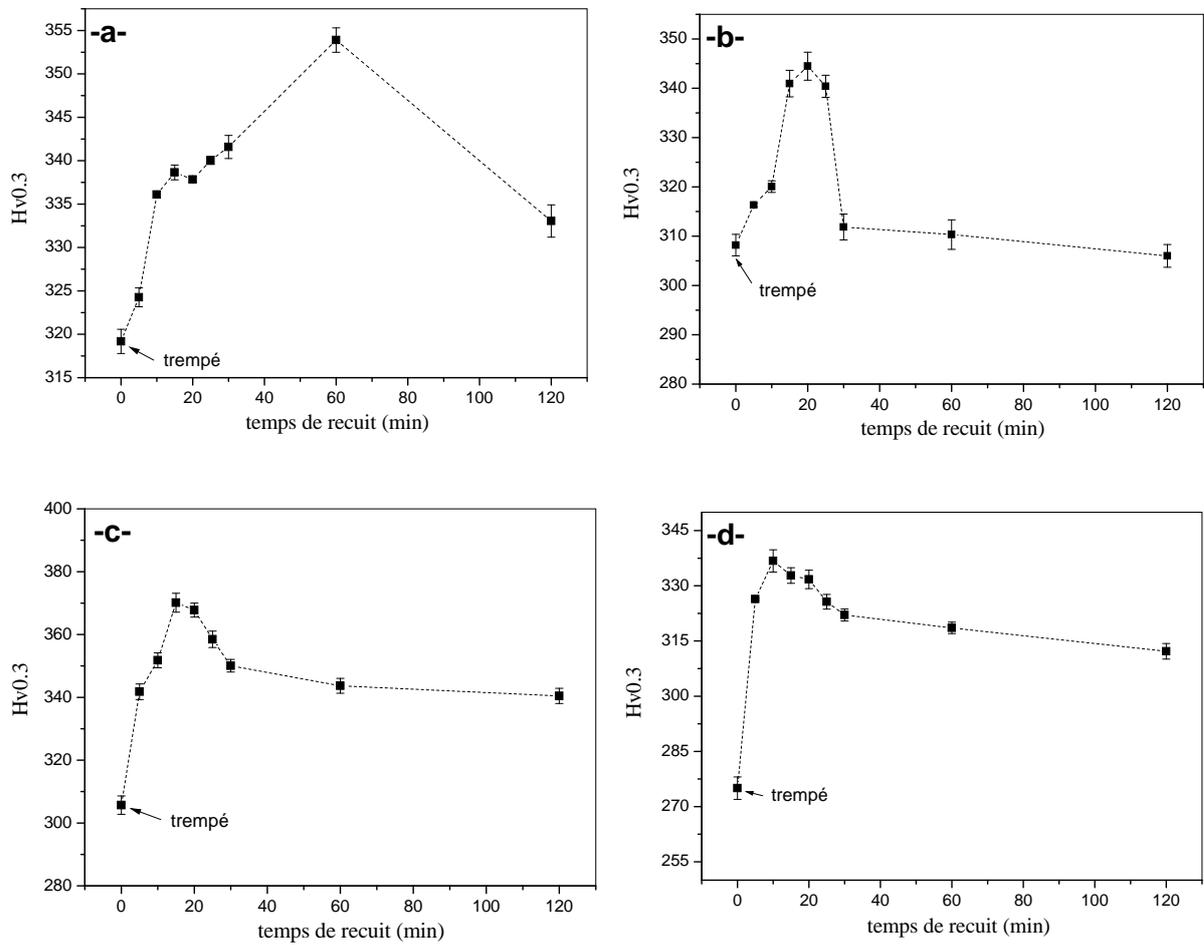


Fig. V-17 : La variation de la microdureté en fonction du temps de recuit à 300°C pour les alliages: (a) Fe- 25% at. Al- 25% at.Cr, (b) Fe- 25% at. Al- 9% at. Cr, (c) Fe- 28% at. Al- 4% at. Cr et (d) Fe- 27% at. Al- 2% at.Cr.

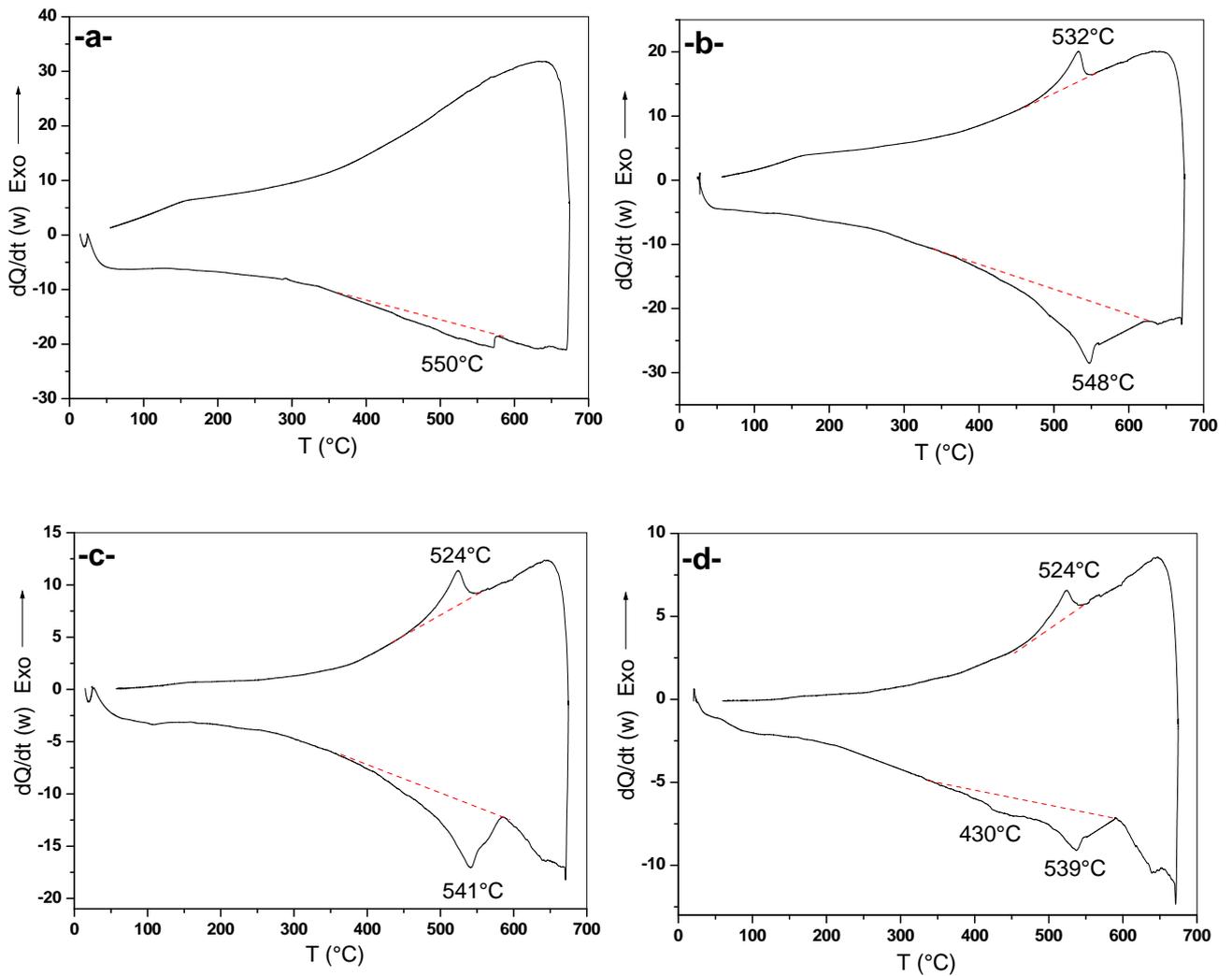


Fig. V-18 : Courbes DSC des alliages recuits à 300°C pour différent temps

de maintien et trempé à l'eau ($V_c=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) :

- (a) Fe-25 % at. Al-25 % at. Cr (60 min à 300°C),
- (b) Fe-25 % at. Al-9 % at. Cr (20 min à 300°C),
- (c) Fe-28 % at. Al-4 % at. Cr (15 min à 300°C),
- (d) Fe-27 % at. Al-2 % at. Cr (10 min à 300°C).

V-10. Synthèse et discussion des résultats obtenus

Les bonnes propriétés des alliages Fe-Al créent de larges perspectives pour leurs applications industrielles. Cependant, ces matériaux peuvent avoir une faible ductilité à température ambiante, qui peut être améliorée par l'addition d'un troisième élément ; le Cr est l'élément favorable qui peut améliorer cette propriété. Dans cette partie de travail on a suivi l'effet de cet élément sur les différentes transitions ordre-désordre existants dans différents alliages ternaire Fe-Al-Cr.

L'étude par dilatométrie et DSC montre les différentes transitions existants dans différents alliages du système Fe-Al-Cr étudiés, et montre que l'addition de Cr dans le composé Fe_3Al fait ralentir le processus de mise on ordre de la phase $D0_3$ formée dans les alliages étudiés. Cela peut être confirmé par les calculs de l'énergie d'activation de ce processus.

La méthode de Starink permet d'estimer cette valeur et montre que le processus de mise on ordre de la phase $D0_3$ nécessite plus d'énergie dans les alliages Fe_3Al -Cr avec une grande addition de Cr. L'analyse par DRX et par MET montre que la trempe rapide n'est pas suffisante pour éviter la formation des particules ordonnées B2 dans les alliages hyper-stoichiométriques à base de Fe_3Al . Néanmoins, l'observation par microscope optique ne révèle pas de différences dans l'évolution de la microstructure entre la phase désordonnée et les phases ordonnées.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, le prolongement du temps de maintien à la température de formation de la phase ordonnée $D0_3$ mène à l'augmentation de la microdureté par l'augmentation de la fraction des domaines d'antiphases $D0_3$ jusqu'à la transformation complète de la phase désordonnée α en phase ordonnée $D0_3$. Le maximum de cette microdureté est atteint plus rapidement dans l'alliage à faible addition de Cr ; on peut dire que le Cr fait ralentir le processus de coalescence des parois d'antiphases.

Le chrome a aussi un effet sur les relaxations anélastiques dans les alliages Fe-Al-Cr ; cet élément mène à la diminution de la hauteur des deux pics de type-Snoek et X, qui est expliquée par l'interaction complexe des atomes de carbone et les lacunes. Les deux pics de type-Snoek (S) et Zener sont décalés vers les hautes températures avec l'augmentation de la concentration de Cr. L'augmentation de la largeur du pic Zener peut être expliquée par la contribution des paires d'atomes Cr-Cr en addition à la contribution des paires Al-Al au pic de Zener.

Partie

-II-

**Changements d'état et propriétés
anélastiques des alliages Fe-Ga
et Fe-Ge**

V-11. Introduction

Les alliages Fe-Ga ont une faible ductilité [86] causée par l'arrangement ordonné des atomes de Ga dans le fer de structure C.C. (B2, D0₃, D0₁₉ et L1₂), où le type d'ordre dépend de la température et la concentration des atomes de Ga dans le fer [87, 88]. Les alliages Fe-Ga avec des concentrations en Ga < 20% at. sont aussi connus également par leur capacité d'amortissement élevée [63], en raison de fortes valeurs de la magnétostriction [89], qui sont typiques aux matériaux magnétiques doux [90]. Contrairement à d'autres alliages de structure C.C. avec tendance à s'ordonner, très peu d'informations peuvent être trouvées dans la littérature sur l'indépendance en amplitude du frottement intérieur dans les alliages Fe-Ga [63, 79, 91].

Plusieurs effets du frottements interieur causés par des phénomènes thermiquement activés ont été découverts précédemment [58]: la relaxation de type-Snoek, composée de deux pics P1 et P2 dûs aux sauts des atomes de carbone dans les systèmes Fe-C-Fe et Fe-C-Ga (le pic total est désigné par le pic P_{1/2}), la relaxation de Zener due à la réorientation de paires d'atomes Ga-Ga notée par le pic P4, et la relaxation des joints de grains notée par le pic P5. Les mêmes auteurs [58] ont montré deux effets anélastiques notés par les pics P3 et P4 dans l'intervalle de température de 150 à 300°C dont l'origine n'a pas été bien expliquée. Ces deux effets anélastiques ne sont pas bien clairs parce que leurs amplitudes et leurs températures dépendent du traitement thermique des échantillons et des conditions d'essai. Il a été suggéré que ces effets pourraient être causés par une transformation structurale dans l'alliage Fe-13 % at. Ga.

Les alliages Fe-Al, Fe-Ge et Fe-Ga disposent d'une grande valeur d'amortissement, qui est plus élevée dans les deux alliages Fe-Ga et Fe-Ge à cause de la grande valeur de la magnétostriction [63]. Malheureusement, contrairement aux alliages Fe-Al, les alliages Fe-Ga sont coûteux et fragiles. Ainsi l'idée de développer un alliage ternaire de haute valeur d'amortissement Fe-Al-Ga est très attirante. Notre intérêt pour ces alliages ternaires n'est pas limité par l'étude de la dépendance en amplitude d'amortissement, mais nous voulons aussi étudier la dépendance en température d'amortissement dans un alliage ternaire Fe-Al-Ga ; la composition chimique est basée sur l'idée de la substitution des atomes d'Al par des atomes de Ga connaissant l'amortissement élevé de l'alliage Fe-11 % at. Al [62].

Dans cette partie du travail on va étudier les transitions structurales associées avec différentes vitesses de refroidissement à partir de l'état désordonné et l'effet de la substitution de Ga et d'Al sur le processus de mise on ordre dans deux types d'alliages à base de fer. Ce travail

est consacré aussi à l'étude des mécanismes structurales qui conduisent à la dépendance en température des effets du frottement intérieur dans les trois types d'alliages Fe-Ga, Fe-Al-Ga et Fe-Ge. Il contribuera également à une meilleure compréhension des effets similaires dans les alliages : Fe-Al [82], Fe-Ge [74] et des systèmes plus complexes comme les alliages Fe-Si-Al [92] ou Fe-Al-Cr [93].

V-12. Étude de deux types d'alliages Fe- 13 % at. Ga et Fe- 8 % at. Al- 3 % at. Ga

V-12-1. Etude par frottement intérieur

Les alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga ont un important fond continu de frottement intérieur à basse et à haute température (Fig. V-19 (a) et (b)). La source principale d'amortissement est l'amortissement magnétomécanique. Ceci peut être facilement prouvé par l'application de champ magnétique axial. Un exemple de la courbe de la dépendance en amplitude du frottement intérieur est inséré dans la figure V-19 (a). Le maximum de cette courbe correspond au maximum de l'amortissement magnétomécanique à température ambiante. La dépendance du module dans l'alliage Fe-13 % at. Ga a un effet inverse dans la gamme de température de 250 à 350°C pour l'échantillon trempé à l'air et de 200 à 270°C pour l'échantillon trempé à l'eau (Fig. V-20). Les résultats obtenus pour l'alliage Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga (Fig. V-19 (b)) sont similaires à ceux de l'alliage Fe-13 % at. Ga: les mêmes pics peuvent être distingués. La différence entre les deux alliages est un petit effet de comportement inverse du module et de plus faible fond à haute température, ce qui entraîne une meilleure résolution du pic du frottement intérieur à haute température dans l'alliage ternaire à faible teneur en éléments d'alliage.

La figure V-19 montre les courbes de la dépendance en température du frottement intérieur (TDIF), pour les deux types d'alliages, mesurée à l'aide des vibrations de flexion forcées; les échantillons sont refroidis à l'air à partir de la température d'homogénéisation 1000°C à l'intérieure d'un tube de quartz. La position du pic P_{LT} à basse température, qui est observée dans les alliages Fe-Ge et Fe-Al [58, 82, 94], dépend de la fréquence. Nous supposons que ce pic correspond à la relaxation Hasiguti [79] des dislocations avec les défauts les plus proches voisins de réseau. La relaxation complexe de type-Snoek (pic $P_{1/2}$) dans l'alliage ternaire (par exemple, Fe-C-Me, où Me est en métal) contient plusieurs processus de relaxation élémentaires. Le pic $P_{1/2}$, a également été observé dans les alliages Fe-Al, Fe-Co, Fe-Ge et Fe-Si [91]; il est dû aux sauts des atomes de carbone en solution solide C.C. au voisinage des atomes

de Fe (le pic P1 correspond aux sauts de carbone dans les positions Fe-C-Fe) et des atomes Ga (le pic P2 correspond aux sauts de carbone dans des positions Fe-C-Ga ou Fe-C-Al). Les positions des pics P1 et P2 sont relativement proches les unes des autres et ils produisent un pic non-symétrique noté le pic $P_{1/2}$. L'apparition du pic P2, parfois appelé le pic i-s (interstitiel-substitution), est typique pour plusieurs alliages Fe-C-Me où les atomes en substitution ne forment pas des carbures pour les alliages Nb-Ti-O [95]. Les rayons atomiques de Fe, Ga et Al sont respectivement 140, 130 et 125 pm, en conséquence, la distorsion relative de réseau cristallin autour d'atome en substitution ($\Delta r/r_{Fe}$) est Ga / Fe = 5,5 % et Al / Fe = 11,2 %. Cette déformation élastique autour d'atome de soluté due à son inégalité de taille, joue un rôle décisif dans la variation d'énergie d'activation de saut d'atome de carbone et à la formation de pic P2.

Les pics P3 et P4 sont discutés ci-dessous. Au cours du refroidissement à partir de 570°C, les deux pics P3 et P4 ont pratiquement disparu (même chose pour le pic P2 composant du pic complexe $P_{1/2}$ type-Snoek), tandis que la composante P1 est présente dans les courbes TDIF.

Le pic P4 apparaît dans les spectres TDIF au chauffage seulement dans le cas où l'échantillon de l'alliage Fe-13 % at. Ga est trempé à l'eau (Fig. V-20) (les courbes sont données pour 1 Hz seulement). Au cours du refroidissement le pic P4 disparaît. La courbe insérée dans la figure V-20 montre clairement la dépendance en température de la position des pics P4 et P5 avec la variation de la fréquence de mesure. Nous supposons que le pic P4 est dû à la relaxation Zener et causé par la réorientation des paires des atomes en substitution (Ga-Ga) dans la solution solide désordonnée ; le pic P5 est le pic de relaxation des joints de grains. Le pic P4 est supprimé si la structure est ordonnée, c'est à dire après recuit, mais il est bien observé à l'état de trempé [58]. Le pic P3 observé dans les deux alliages est indépendant de la fréquence. A l'état de trempé à l'eau le pic est observé à des températures plus basses par rapport à l'état de trempé à l'air.

Contrairement au pic P3, les positions des pics P_{LT} , $P_{1/2}$, P4 et P5 dépend de la fréquence de mesure. Ainsi, ils sont des pics thermiquement activés, et leur température augmente avec la fréquence de mesure d'après la condition $\omega \times \tau = 1$ pour la dépendance en fréquence du pic de Debye du frottement intérieur représenté par:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\dot{S}\ddagger}{1+(\dot{S}\ddagger)^2} \dots\dots\dots (1)$$

où τ est le temps de relaxation et Δ est l'intensité de relaxation. Le temps de relaxation est contrôlé par les sauts atomiques thermiquement activés, de sorte que sa dépendance en température est décrite par une équation d'Arrhenius:

$$\dagger^{-1} = \dagger_0^{-1} \times \exp\left(\frac{-H}{K_B T}\right) \dots\dots\dots (2)$$

où H est l'énergie d'activation, K_B est le coefficient de Boltzmann, τ_0 un facteur pré-exponentiel. Les valeurs de H et τ_0 pour les pics $P_{1/2}$, P_4 et P_5 au cours de chauffage et le pic P_1 au cours du refroidissement, sont calculés d'après la relation d'Arrhenius et rassemblés dans le tableau V-4.

Les paramètres d'activation des pics inclus dans le tableau sont assez similaires pour les deux alliages. Contrairement à ces pics, la température du pic P_3 ne dépend pas de la fréquence utilisée dans les expériences (Figs. V-19 et V-20), et il est accompagné par un comportement inverse du module. Son énergie d'activation incluse dans le tableau est évaluée à partir d'essais DSC discutés ci-dessous. La température de ce comportement inverse du module diminue si nous utilisons l'échantillon trempé au lieu de celui recuit [58]. Un tel comportement du module peut avoir lieu dans le cas de la recristallisation (appelé effet de Köster [96]), diminution de la concentration des lacunes ou de la mise en ordre, et à la transition ferro-paramagnétique [79]. Un effet similaire de l'inverse du module à environ 300°C dans l'alliage Fe-17 % at. Ga a été expliqué par la transition ferro-paramagnétique [63]. Dans l'alliage Fe-13 % at. Ga dont le point de Curie est environ 728°C, cette transition de deuxième ordre ne peut pas être la cause de l'effet inverse du module. Le pic P_3 a lieu au début de cette augmentation du module: les pics P_3 et $P_{1/2}$ sont mieux séparés si on utilise de basses fréquences (Fig. V-20, les courbes de 0,1 et 0,05 Hz) et sont superposés à des fréquences plus élevées.

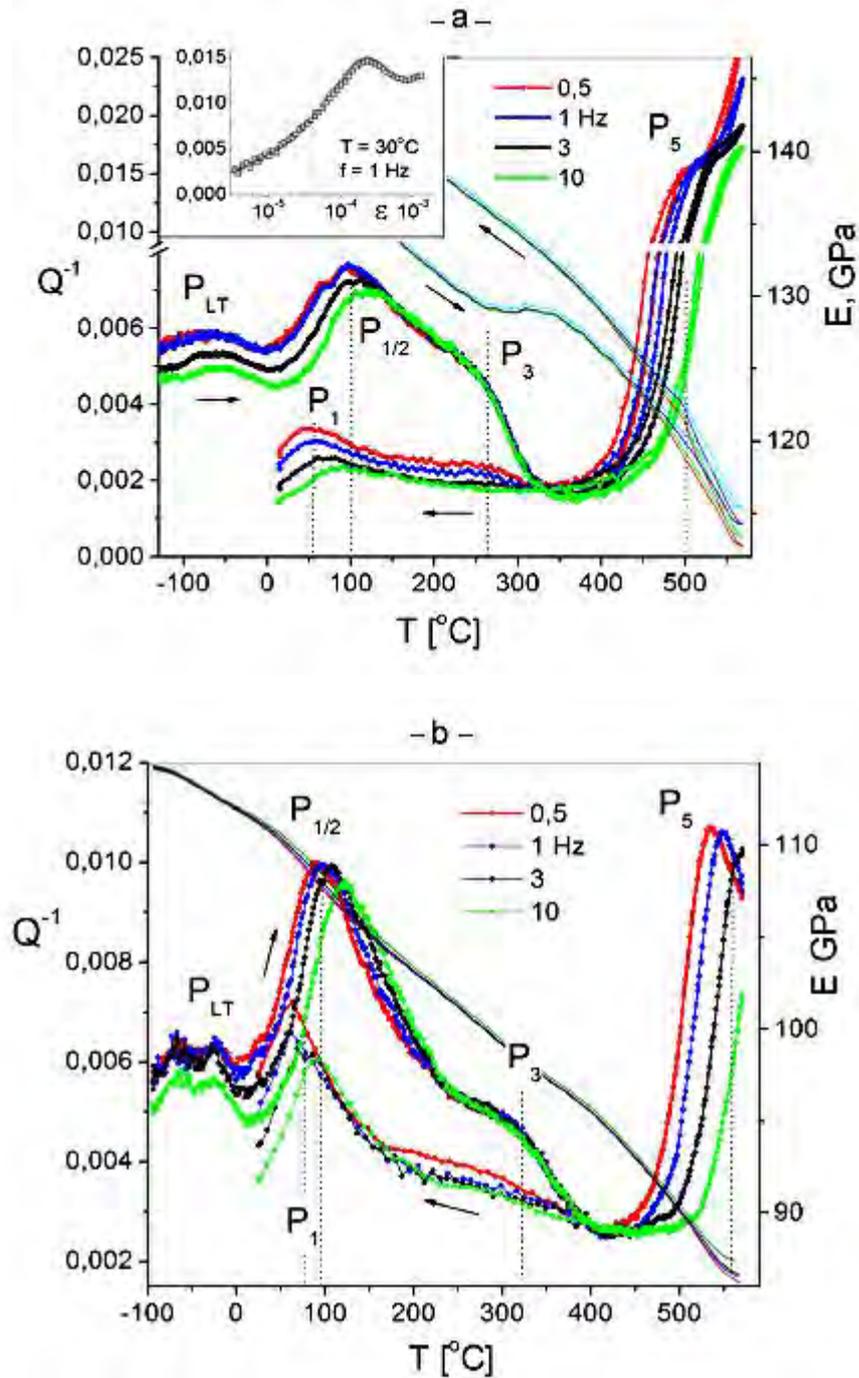


Fig. V-19 : La dépendance en température du frottement intérieur, Q^{-1} , et le module élastique, E , dans les alliages Fe-13 % at. Ga (a), et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga (b), trempés à l'air. Vitesse de chauffage 1K/min, vitesse de refroidissement 3K/min, fréquence utilisée : 0,5, 1, 3, 10 Hz, amplitude de déformation maximale $\epsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$. La figure insérée dans la fig. (a) montre la dépendance en amplitude du frottement intérieur à 1 Hz et 30°C .

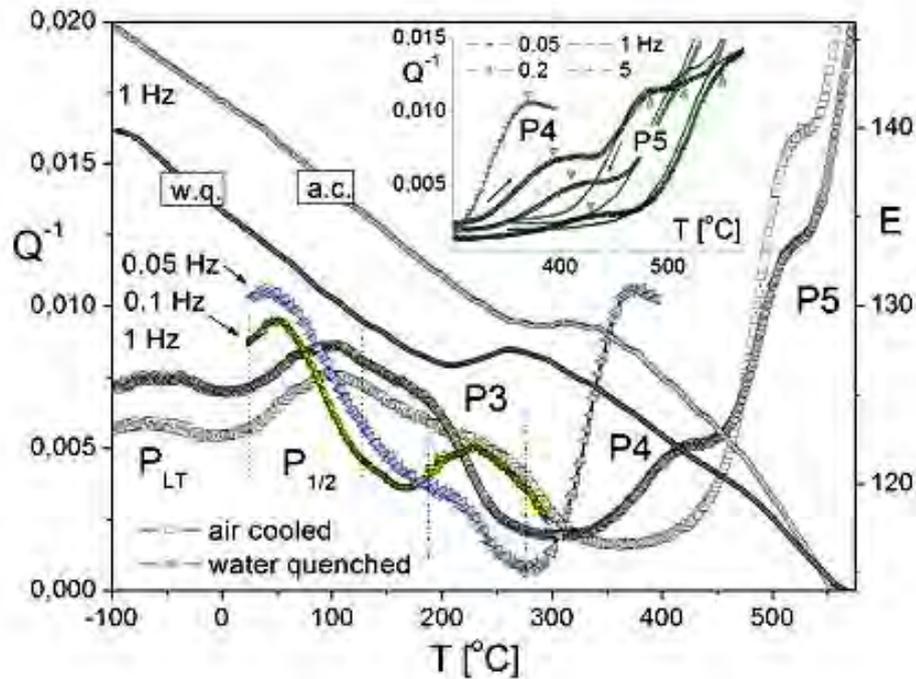


Fig. V-20 : La dépendance en température du frottement intérieur, Q^{-1} , et le module élastique, E , dans l'alliage Fe-13 % at. Ga trempé dans l'eau et refroidi à l'air à partir de 800°C ; la fréquence de mesure est 1 Hz, la vitesse de chauffage $1\text{K}/\text{min}$, l'amplitude de déformation maximale est $\varepsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$. Les courbes additionnelles pour l'échantillon trempé à l'air mesurées à 0,1 Hz et pour l'échantillon trempé à l'eau mesurées à 0,05 Hz sont ajoutées dans l'intervalle de température de 20 à 300°C et de 20 à 400°C respectivement. La figure insérée est la courbe TDIF au voisinage des pics P4 et P5 mesurée à différentes fréquences au cours du chauffage et du refroidissement.

Tableau V-4: Les paramètres d'activation des pics étudiés.

P _{1/2}		P1		P4		P5		P3
Le pic complexe de Snoek		Le pic de Snoek		Le pic de Zener		Le pic GB		Résultats DSC
H, eV	τ ₀ , s	H, eV	τ ₀ , s	H, eV	τ ₀ , s	H, eV	τ ₀ , s	H, eV
Chauffage		Refroidissement		Chauffage				
Fe-13 % at. Ga-C								
1.1	2×10 ⁻¹⁶	0.88	8×10 ⁻¹⁵	2.2	10 ⁻¹⁷	2.7	10 ⁻¹⁸	0.93
Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga-C								
1.07	4×10 ⁻¹⁶	0.8	5×10 ⁻¹⁴	Non étudié		2.8	10 ⁻¹⁸	0.97

Selon les diagrammes de phase existants, l'intervalle de température du comportement inverse de module correspond à la transition désordre-ordre (formation de la phase ordonnée D0₃). La phase ordonnée D0₃ a été trouvée dans l'alliage Fe-14 % at. Ga: la trempe supprime la phase D0₃, tandis qu'un refroidissement lent favorise sa formation [38, 97]. Ainsi, le refroidissement lent ou le chauffage peut stabiliser la phase mixte A2+D0₃ pour des concentrations en Ga ≤ 14 %. La formation des amas de D0₃ au dépend de la matrice A2 est bien connu dans les alliages Fe-Al, similaire à celle de l'état K [88], et elle est supposée se produisant dans les alliages Fe-Ga [98]. L'ordre mène à la diminution de l'amortissement magnétomécanique. Dans le cas de traitement thermique à basse température (recuit à 400°C) on note la disparition du pic P3 [58].

V-12-2. Etude dilatométrique et calorimétrique

Les essais dilatométriques et DSC ont été réalisés pour vérifier l'existence de l'ordre dans les alliages étudiés. La courbe dilatométrique obtenue avec une vitesse de chauffage de 10°C/min de l'alliage Fe-13% at. Ga homogénéisé 2 heures à 800°C et trempé à l'eau, est présentée dans la figure V-21 (a). La dérivée du segment de chauffage de cette courbe montre

une contraction vers 280°C (pour la vitesse de chauffage 10°C/min) ou 260°C (pour la vitesse de chauffage 1°C/min) (Fig. V-22 (a)). Cette température est proche de la température du pic du frottement intérieur P3 à l'état de trempe. Aucune anomalie n'a été détectée sur la courbe dérivée de segment de chauffage de la courbe dilatométrique du même échantillon homogénéisé 2 heures à 800°C et trempé à l'air (Fig. V-21 (c)).

Pour l'alliage Fe-8 % at. Al- 3 % at. Ga homogénéisé 2 heures à 800°C et trempé à l'eau, la contraction est observée à 300°C et à 230°C au cours du chauffage de l'échantillon avec les deux vitesses 10°C/min et 1°C/min, respectivement (Fig. V-21 (b)) ; cet effet est expliqué par la formation de la phase ordonnée D0₃. On observe une contraction vers 750°C sur les courbes dilatométriques de l'échantillon Fe-8 % at. Al- 3 % at. Ga après une trempe rapide (Fig. V-21 (b)) ou après un refroidissement lent (Fig. V-21 (d)) ; c'est la température de la transition magnétique (point de Curie). Ce point est observé aussi sur la courbe dilatométrique de l'alliage Fe-13 % at. Ga vers 728°C (Fig. V-23). Sur la même figure on observe un effet vers 612°C dû à la dissolution de la phase ordonnée D0₃.

Les courbes de DSC obtenus avec une vitesse de chauffage 10°C/min pour les échantillons homogénéisés 2 h à 800°C et trempé à l'eau (Fig. V-24 (a) et (b)) montrent un effet exothermique vers 288°C (pour l'alliage Fe-13 % at. Ga) et 304°C (pour l'alliage Fe-8 % at. Al- 3 % at. Ga) qui est causé par le même effet –la formation des domaines ordonnées D0₃. Le même effet est observé avec des vitesses de chauffage 15, 20 et 30°C/min avec un décalage du maximum des pics vers les hautes températures.

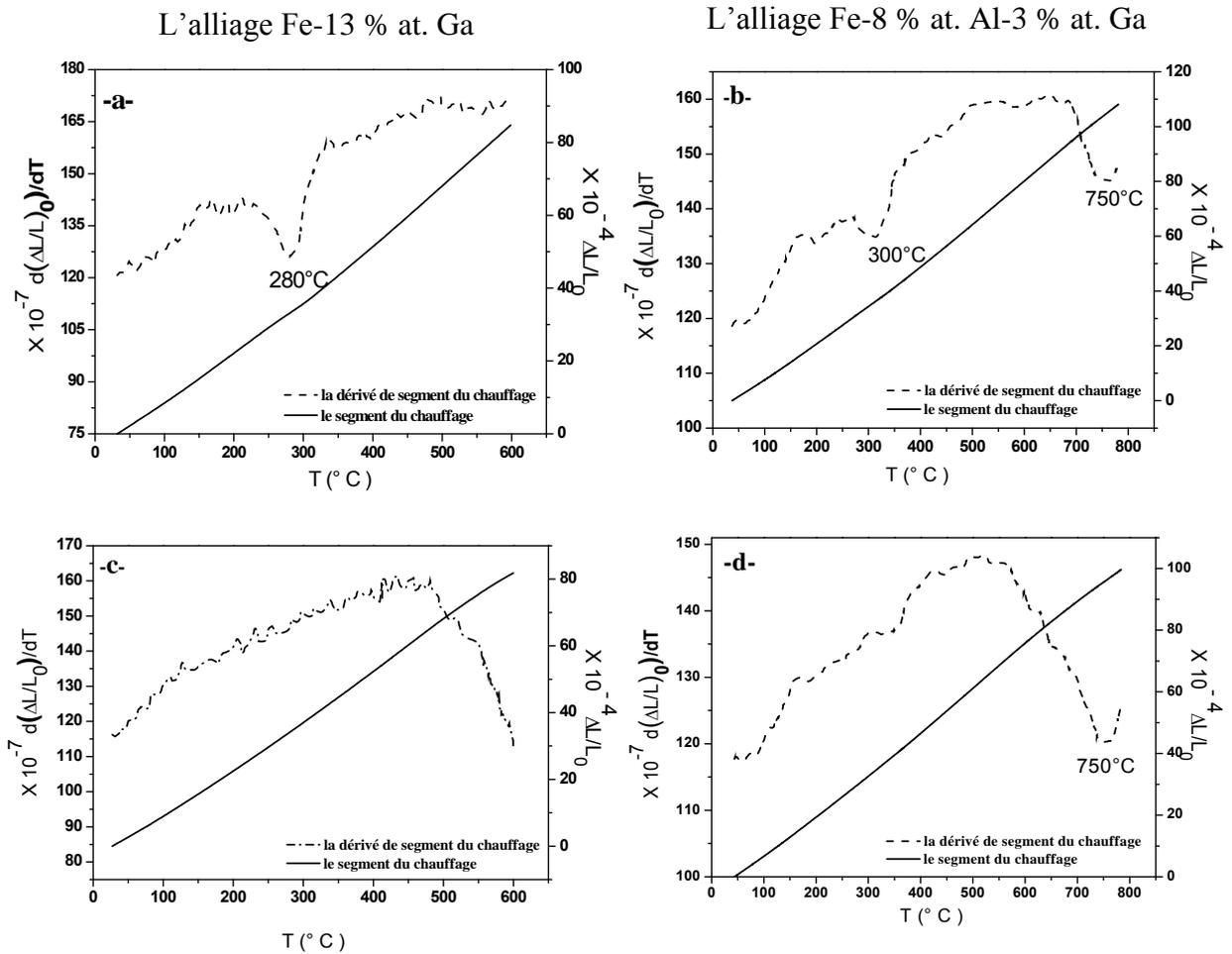


Fig. V-21 : les courbes dilatométriques et les dérivés des segments de chauffage des deux alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga homogénéisés 2 h à 800°C et trempé à l'eau (a et b), homogénéisés et refroidis à l'air (c et d) respectivement.

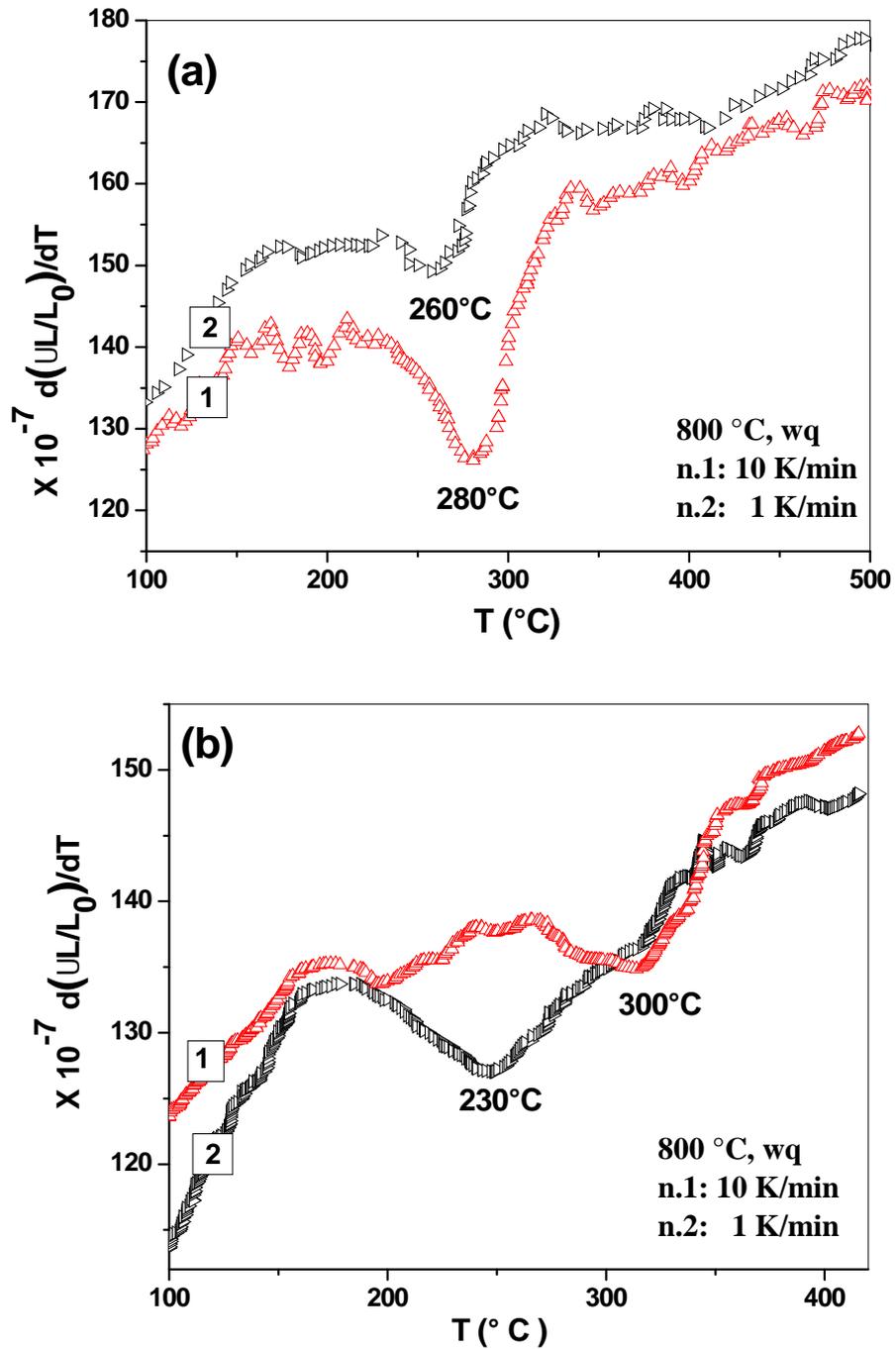


Fig. V-22 : La dérivée du segment du chauffage de la courbe dilatométrique pour les échantillons homogénéisés 2 h à 800°C et trempés à l'eau :

(a) Fe-13 % at. Ga : (1) vitesse de chauffage 10°C/min et (2) 1°C/min.

(b) Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga : (1) vitesse de chauffage 10°C/min et (2) 1°C/min.

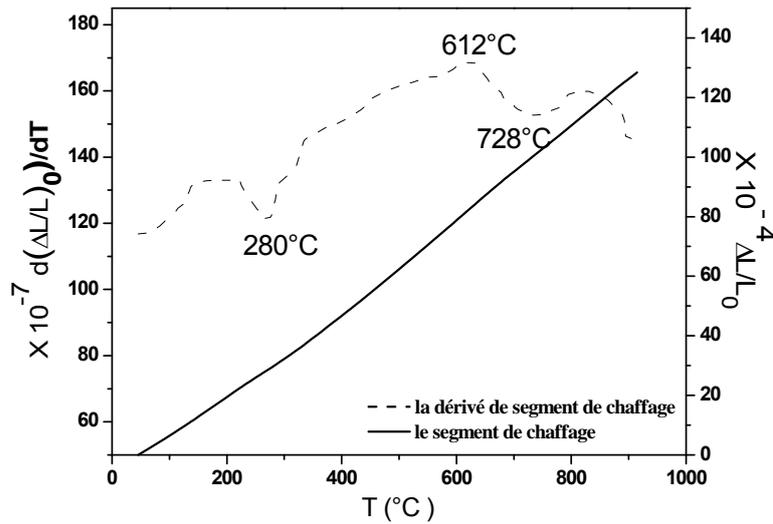


Fig. V-23 : Le segment du chauffage de la courbe dilatométrique de l'alliage Fe-13 % at. Ga homogénéisé 2 h à 800°C, trempé à l'eau puis chauffé jusqu'à 1000°C ($V_c=10^\circ\text{C}/\text{min}$).

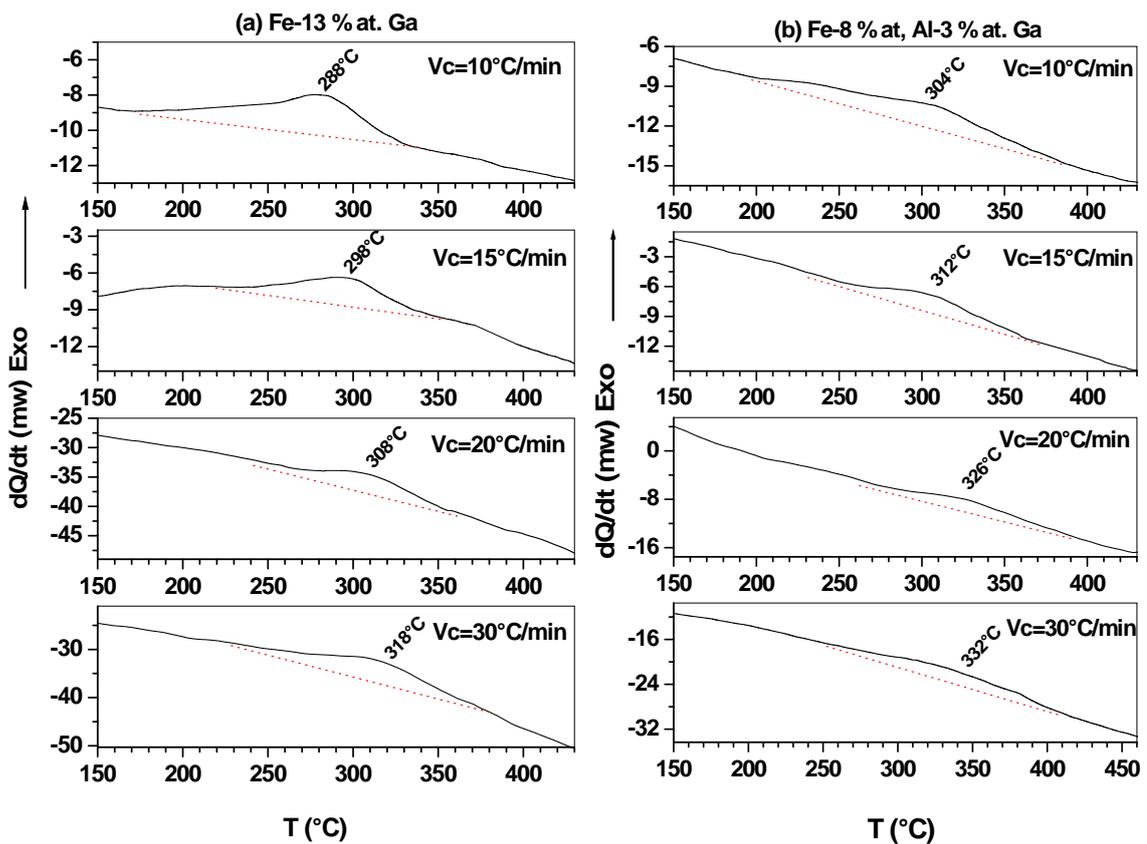


Fig. V-24 : Les courbes DSC obtenues dans l'intervalle de formation de la phase ordonnée $D0_3$ dans deux alliages : Fe- 13 % at. Ga (a) et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga, homogénéisés 2 h à 800°C et trempé à l'eau puis chauffés avec différentes vitesses de chauffage.

V-12-3. Calcul de l'énergie d'activation du processus de mise en ordre de la phase D0₃ dans les deux alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga

Pour déterminer l'énergie d'activation du processus de mise en ordre de la phase ordonnée D0₃ formée dans les deux alliages à partir des courbes DSC obtenus avec quatre vitesses de chauffage: 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min et 30°C/min, on utilise la méthode de Starink [75]. Les relations suivantes donnent l'évolution de la température du maximum des pics exothermiques (T_m) en fonction de la vitesse de chauffage :

$$\ln \frac{S}{T_m^{1.92}} = -1.0008 \frac{E_{act}}{RT_m} + C_1$$

Où , T_m et R représentent la vitesse de chauffage, la température maximale du pic et la constante des gaz respectivement. L'énergie d'activation E_{act} déduite de la pente de la droite $\ln (T_m^{1.92}/\beta)$ en fonction de $(1000 / T_m)$ est représentée dans les deux figures V-25 (a) et (b).

Les valeurs obtenues sont 0,93 eV pour l'alliage Fe-13 % at. Ga et 0,97 eV pour l'alliage Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga ; ainsi l'énergie d'activation du processus de mise en ordre dans l'alliage binaire est inférieure à celle obtenue pour l'alliage ternaire, ce qui indique que le processus de mise en ordre dans le deuxième alliage nécessite plus d'énergie. On suppose que le processus de mise en ordre qui contrôle le pic P3 du frottement intérieur et les valeurs de l'énergie d'activation déduites des essais DSC correspond aussi au pic P3 (tableau V-4).

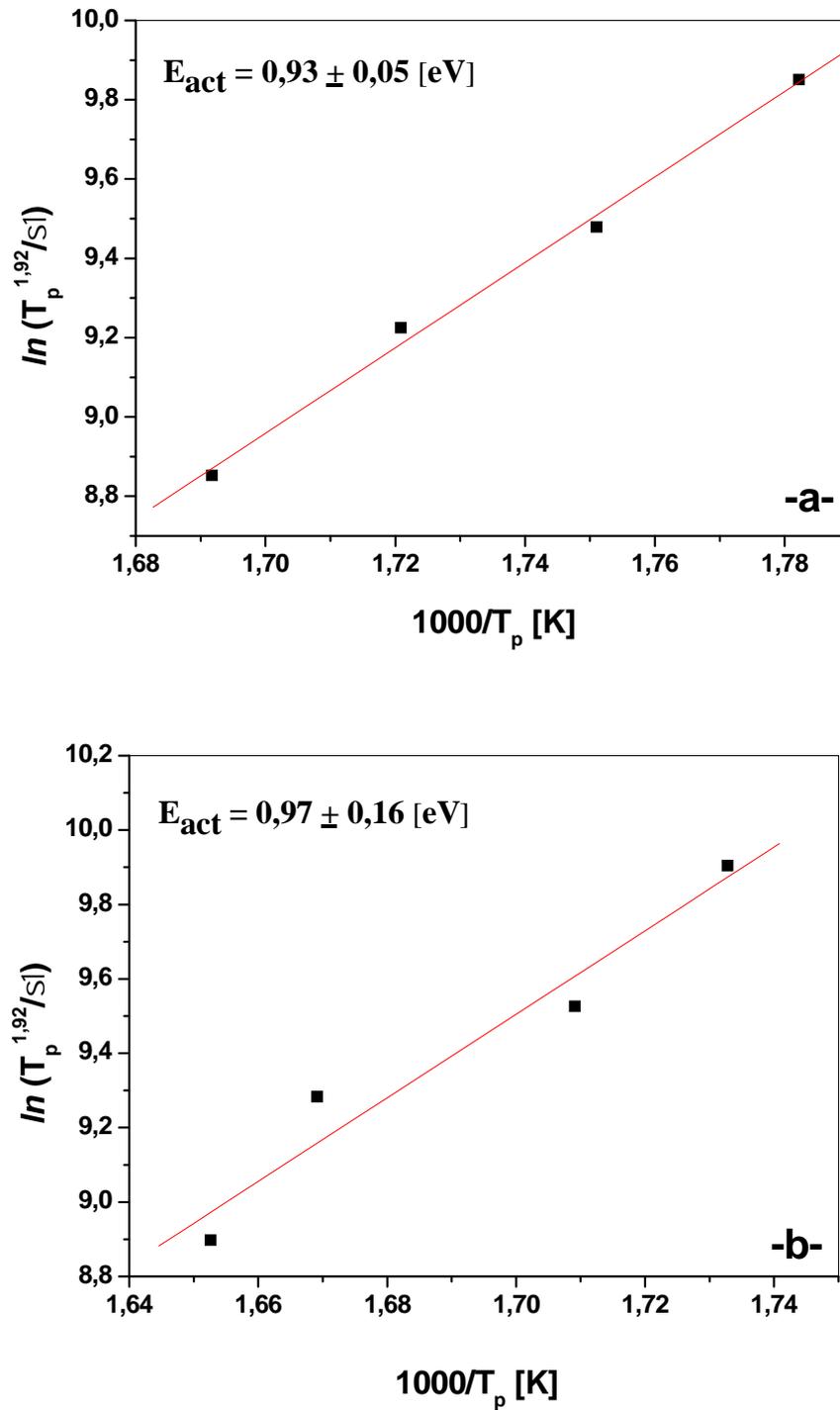


Fig. V-25: Droites selon l'équation de Starink des alliages homogénéisés 2 h à 800°C et trempés à l'eau ; Fe- 13 % at. Ga (a) et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga.

V-12-4. Les mesures de la microdureté

Le tableau V-5 montre les différentes valeurs de la microdureté obtenues pour les deux types d'alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga. On note que la mise en ordre de la phase ordonnée D0₃ mène à l'augmentation de la microdureté des deux alliages étudiés.

La comparaison des deux alliages montre que la dureté de l'alliage Fe-13 % at. Ga à l'état de trempe est supérieure à celui de l'alliage Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga trempé, à cause de la faible quantité des atomes en solution dans la matrice de fer dans le dernier alliage.

Tableau V-5 : Valeurs obtenues des mesures de la microdureté.

L'alliage étudié	L'état de l'échantillon	Valeur de la microdureté (N.mm⁻²)
Fe-13 % at. Ga	Homogénéisé et trempé dans l'eau	197,77± 0,57
	Homogénéisé et trempé puis chauffé jusqu'à 280°C.	204,54 ± 0,547
Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga	Homogénéisé et trempé dans l'eau	166,43 ± 0,73
	Homogénéisé et trempé puis chauffé jusqu'à 300°C.	174,78 ± 1,12

V-12-5. L'analyse par diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe-13% at. Ga homogénéisé 2 h à 800°C et trempé dans l'eau (Fig. V-26(a)) montre la présence de la phase désordonnée α-Fe.

La présence ou l'absence d'autres phases ordonnées comme la phase D0₃ et L1₂ n'a pas pu être confirmée à partir de la DRX (Fig. V-26 (b)), sachant bien que l'intensité diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure $F_{(hkl)}$ où $F_{(hkl)} = \sum_j f_j e^{2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)}$ (f : le facteur de diffusion atomique αZ : numéro atomique de l'atome de la maille) [6], la similarité de facteur de diffusion atomique des atomes de Fe et de Ga mène à une faible intensité des réflexions de surstructure qui ne permet pas de séparer les phases A2 et D0₃, pour dire si la phase est monophasée ou un mélange de deux phases.

La détection de la phase mixte A2 + D0₃ dans les alliages Fe-Ga est possible si on utilise la diffraction des rayons X à haute résolution [51, 41]. Du et al. [50] ont montré qu'aucun ordre à courte distance n'a été trouvé dans les alliages de concentration en Ga de moins de 4 % at. Ga, en utilisant "X-ray scattering" ou la diffusion des rayons X. Entre 13 et 20 % at. Ga, des amas avec un ordre à courte distance de type D0₃ sont observés et leur taille augmente avec l'augmentation de la concentration de Ga.

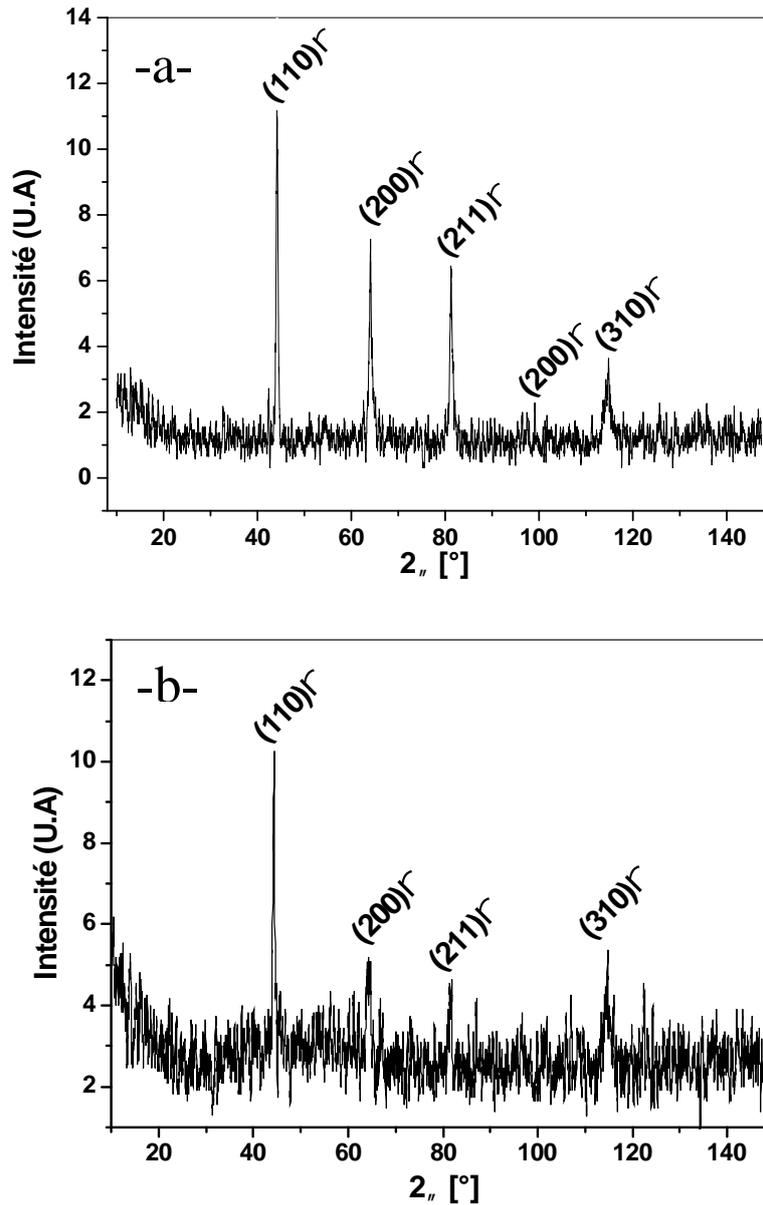


Fig. V-26: les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon Fe-13% at. Ga homogénéisé 2 h à 800°C et trempé (a), homogénéisé 2 h à 800°C, trempé et chauffé jusqu'à 280°C.

V-12-6. Analyse microstructurale

L'observation à l'échelle du microscope optique de l'échantillon Fe-13% at. Ga trempé dans l'eau de 800°C (Fig. V-27 (a)), révèle une structure à gros et petits grains. L'alliage est donc en apparence monophasé α , ce qui est cohérent avec l'analyse par DRX. L'observation du même échantillon chauffé jusqu'à 280°C après une trempe rapide, ne montre aucune différence en comparaison avec l'état de trempe, ainsi qu'à l'état maintenu 10h à 280°C (Fig. V-27 (b)).

Les mêmes observations ont été faites sur l'alliage Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga homogénéisé et trempé ou chauffé jusqu'à 300°C ou maintenu 10 h à cette température (la température de formation de la phase ordonnée $D0_3$) (Fig. V-28 (a) et (b)). Les points distribués peuvent être des oxydes.

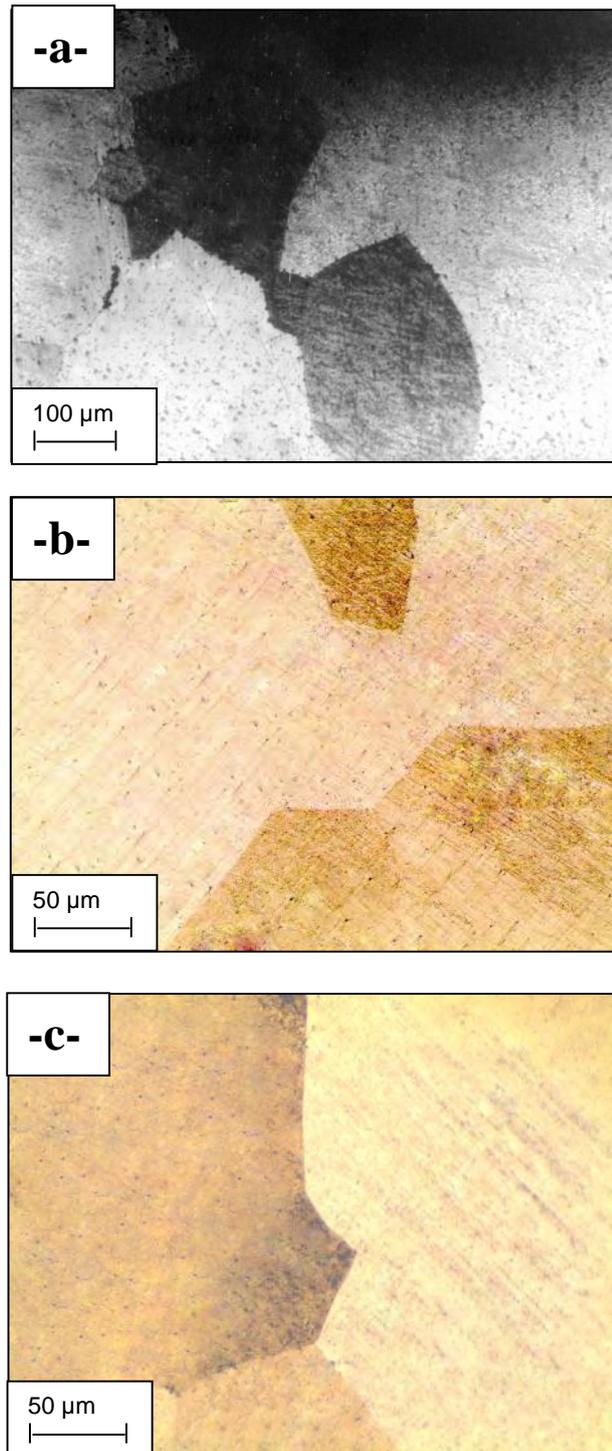


Fig. V-27: Microstructure de l'alliage Fe-13% at. Ga homogénéisé 2 h à 800°C et trempé (a) puis chauffé jusqu'à 280°C (b) et maintenu ensuite à 280°C pendant 10 h (c).

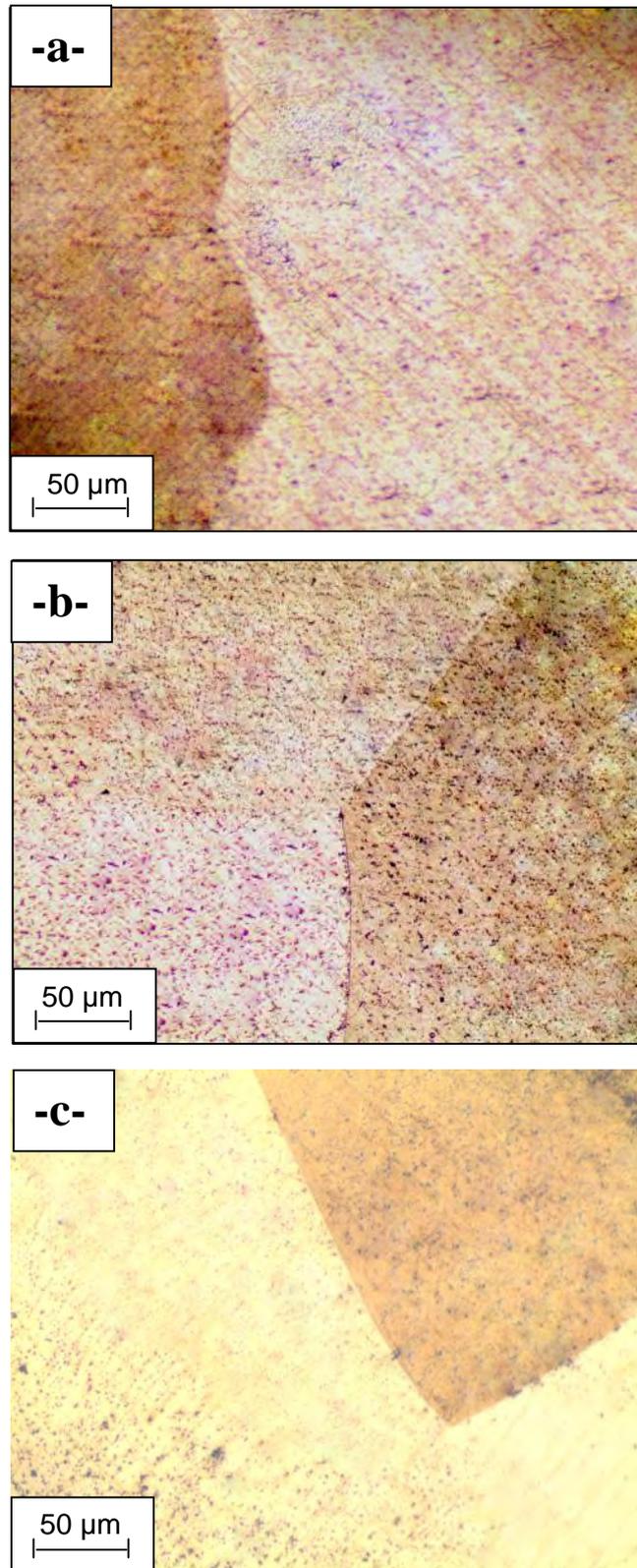


Fig. V-28: Microstructure de l'alliage Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga homogénéisé 2 h à 800°C et trempé (a) puis chauffé jusqu'à 300°C (b) et maintenu ensuite à 300°C pendant 10 h (c).

V-13. Etude des alliages Fe- (8-23) % at. Ge

V-13-1. Etude dilatométrique et par ATD

Les résultats expérimentaux sont présentés et discutés en fonction de l'augmentation de la concentration en Ge.

❖ Fe-8 % at. Ge

Les données de l'ATD de l'alliage Fe-8 % at. Ge homogénéisé et trempé à l'eau sont présentées dans la figure V-28 (a). Le premier cycle montre une première réaction avec un pic exothermique autour de 325°C qui disparaît après le premier cycle, un pic endothermique à 765°C qui apparaît aussi au cours de refroidissement. L'analyse dilatométrique (Fig. V-28 (b)) montre les mêmes effets; la dérivé du segment de chauffage montre une petite contraction à 300°C, suivie d'une deuxième contraction à 800°C. En comparant les données de l'ATD avec le diagramme de phase binaire Fe-Ge [ref. 5 citée par 48], il est possible de conclure que l'effet observé à haute température (765°C) correspond à la transition magnétique (point de Curie).

D'après ce diagramme d'équilibre, l'alliage Fe-8 % at. Ge contient la phase désordonnée α , mais de récentes études réalisées par des mesures du frottement intérieur [47] montrent un pic à basse température noté P3 ; son hauteur augmente avec l'augmentation de la concentration en Ge (c'est à dire avec la tendance à la mise en ordre de la surstructure (D0₃, B2)) qui est très sensible à l'histoire de l'échantillon. Golovin et al. [21, 47 et 84] affirment que le pic du frottement intérieur dans l'alliage Fe-Ge est analogue à ce qui est nommé le pic X dans les alliages Fe-Al, c'est à dire à la présence des lacunes structurales dans la solution solide. Donc le pic observé sur les courbes dilatométriques et ATD à 300°C de l'alliage Fe-8 % at. Ge homogénéisé et trempé à l'eau peut être liée à la formation de la structure ordonnée B2.

Le refroidissement à l'air de l'alliage Fe-8 % at. Ge mène à la formation de cette structure ordonnée, donc on note la disparition de la contraction observée à basse température sur le segment de chauffage de la courbe dilatométrique de l'échantillon trempé à l'eau.

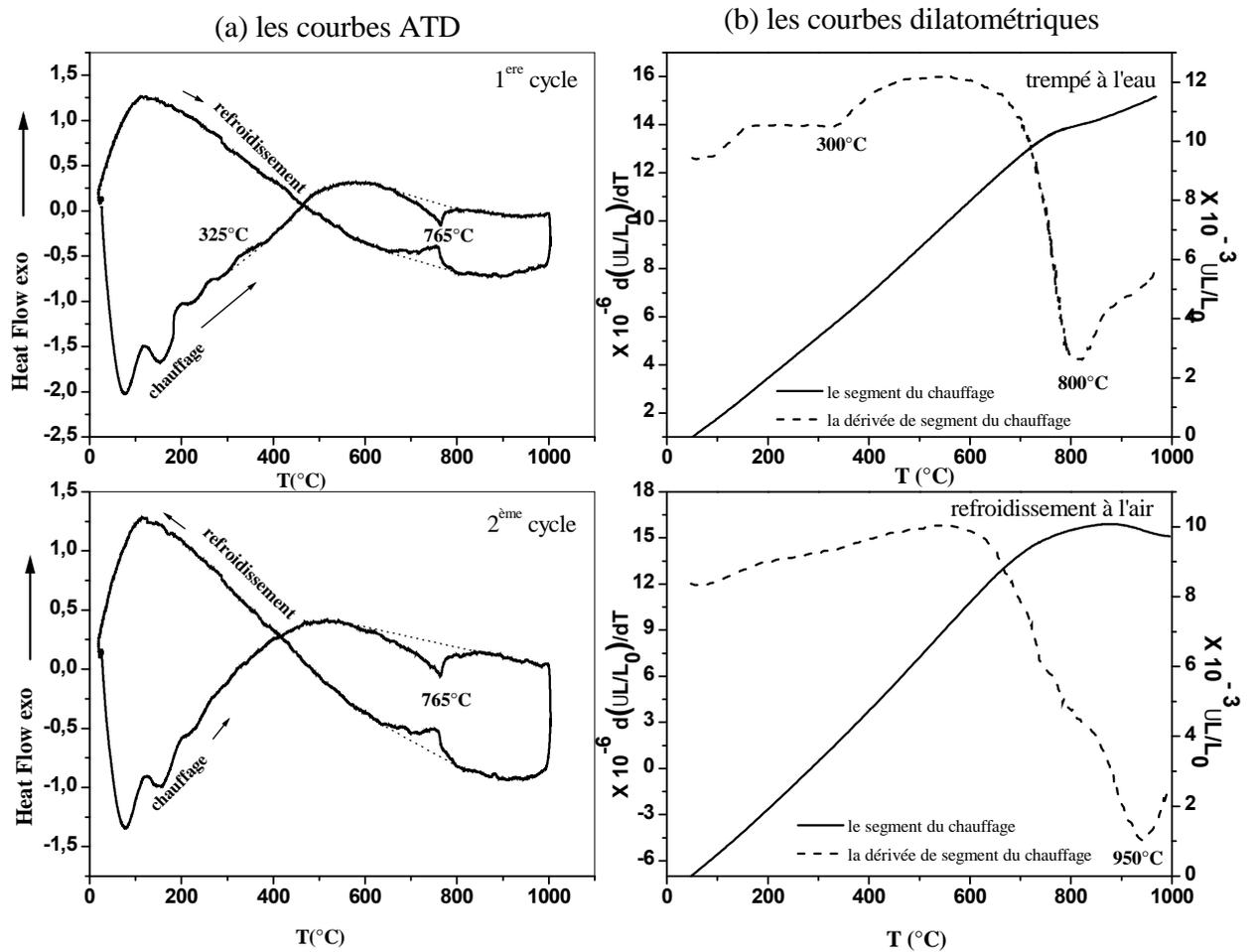


Fig. V-28: (a) Courbes ATD de l'alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé 1 h à 1000°C et trempé à l'eau,
 (b) courbes dilatométriques de l'alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé 1 h à 1000°C : après trempé à l'eau et après refroidissement à l'air.

❖ **Fe-12 % at. Ge**

Sur la courbe d'ATD (Fig. V-29 (a)) de l'alliage Fe-12 % at. Ge trempé à l'eau depuis 1000°C, on observe les mêmes effets que ceux de l'alliage Fe-8 % at. Ge : un pic exothermique à 326°C lié à la formation de la phase ordonnée B2. Le pic endothermique qui apparaît au cours du chauffage à 740°C correspond au point de Curie. Après un deuxième cycle on note la disparition du pic exothermique ; le chauffage jusqu'à 1000°C et le refroidissement dans l'ATD (après le premier cycle) mène donc à la formation de la structure ordonnée B2.

La courbe dérivée usegment de chauffage de l'alliage Fe-12 % at. Ge trempé à l'eau depuis 1000°C (Fig. V-29 (b)) montre deux effets : une première contraction à environ 310°C liée à la formation de la structure ordonnée B2, suivie par une deuxième contraction à 945°C attribuée à la transition B2 → α .

Sur la courbe dérivée du segment de chauffage du même alliage homogénéisé à 1000°C et refroidi à l'air, on observe la disparition de la première contraction observée sur le segment de chauffage de la courbe dilatométrique à l'état de trempe ; ce qui indique que le refroidissement à l'air mène à la formation de la structure ordonnée B2. Donc la formation de cette structure est très sensible à l'histoire thermique de l'échantillon. Sur cette courbe on observe aussi une contraction à 950°C liée à la transition B2 → α . Les mêmes effets ont été observés récemment par l'analyse dilatométrique et DSC de l'alliage Fe-13% at. Ga [64] ; cela indique la similarité entre les deux systèmes. Les courbes DSC (Fig. V-30 (a)) obtenus confirment les résultats de l'ATD et de l'analyse dilatométrique.

Pour déterminer l'énergie d'activation du pic exothermique dans cet intervalle, soit l'énergie d'activation du processus de mise en ordre de la phase ordonnée D0₃ formée dans l'alliage Fe-12 % at. Ge, on utilise la méthode de Starink décrite précédemment [75]. Les résultats sont présentés dans la figure (Fig. V-30 (a)). La valeur calculée de l'énergie d'activation de processus de mise en ordre de la phase ordonnée D0₃ est 1.14 eV pour l'alliage Fe-12 % at. Ge.

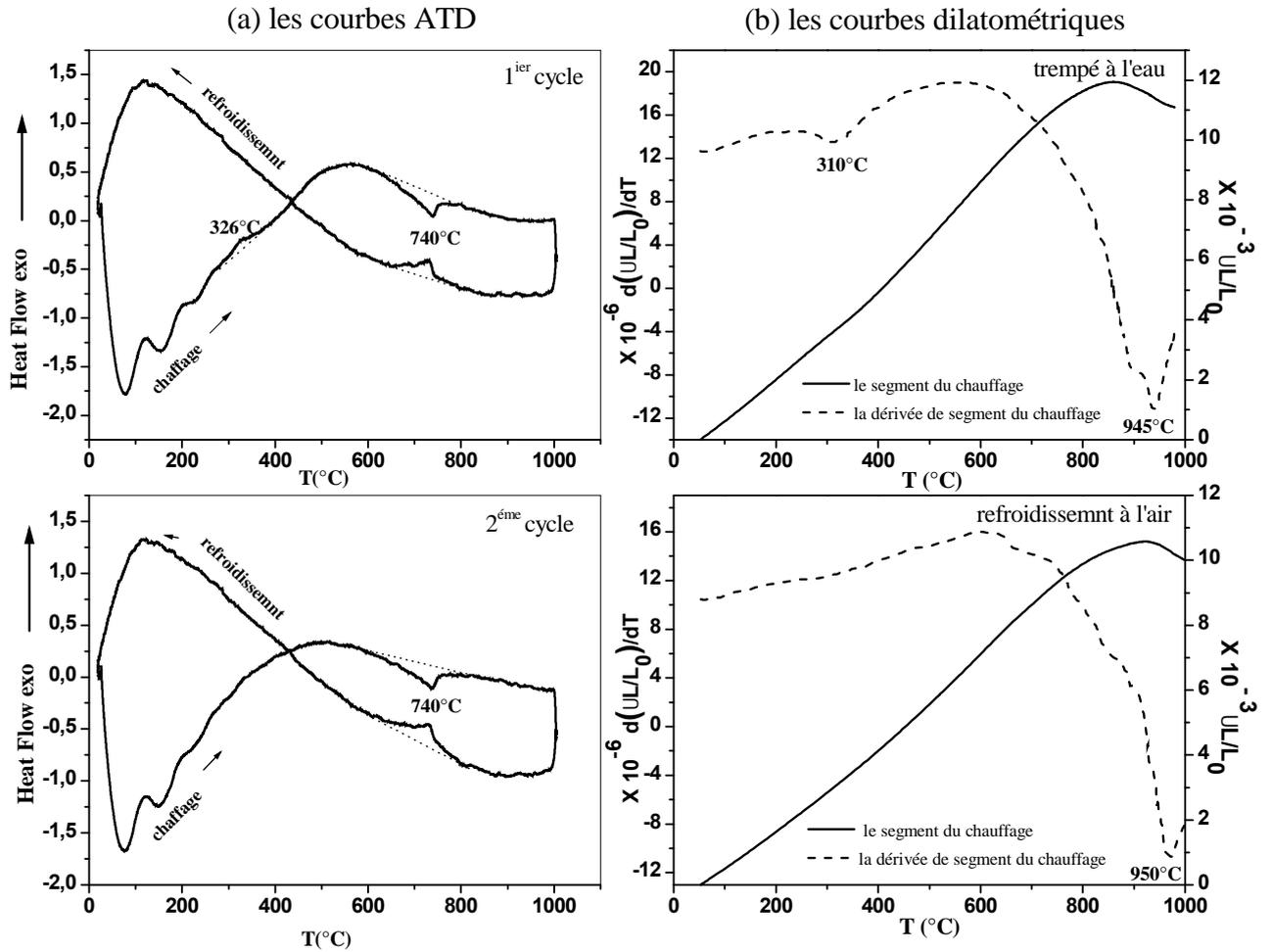


Fig. V-29: (a) courbes ATD de l'alliage Fe-12% at Ge homogénéisé 1 h à 1000°C et trempé à l'eau.

(b) courbes dilatométriques de l'alliage Fe-12% at. Ge homogénéisé 1 h à 1000°C : après trempe à l'eau et après refroidissement à l'air.

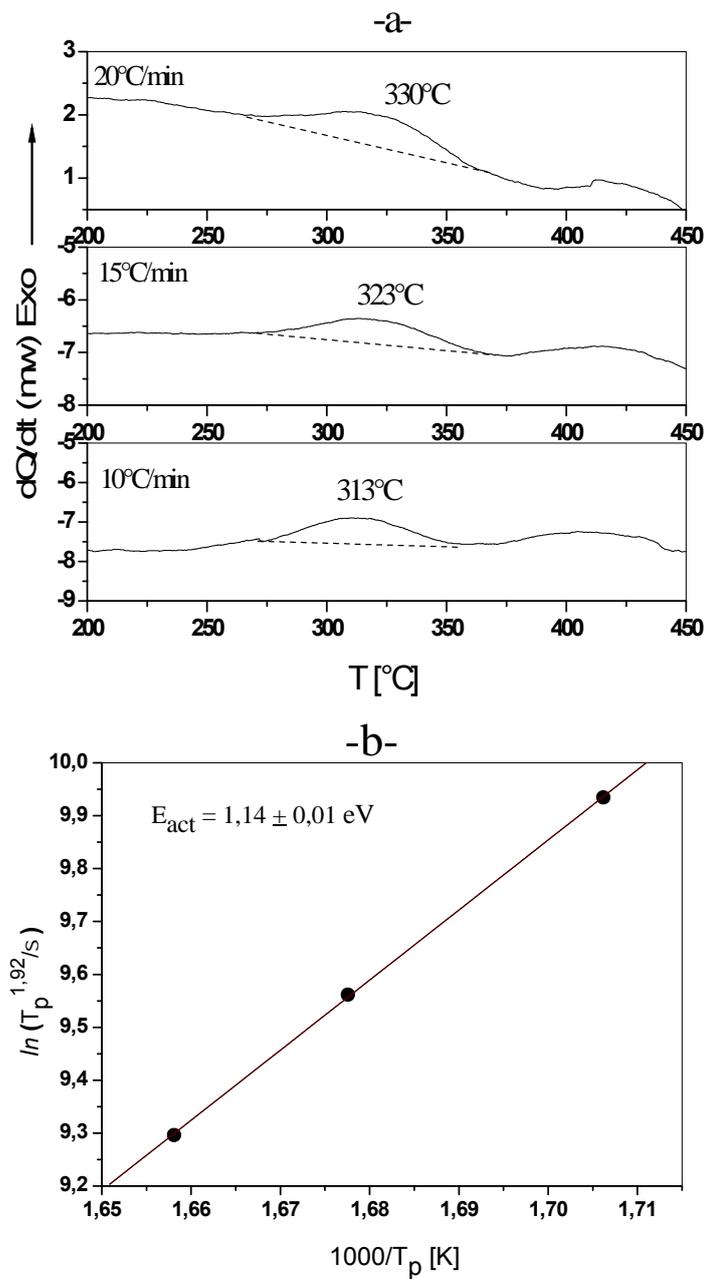


Fig. V-30 : (a) Parties des courbes DSC correspondant au pic exothermique lié à la formation de la phase ordonnée $D0_3$ dans l'alliage Fe-12 % at. Ge homogénéisé 1h à 1000°C, trempé à l'eau puis chauffé avec différentes vitesses.

(b) Droites selon l'équation de Starink pour obtenir la valeur de l'énergie d'activation H_{act} de la phase ordonnée $D0_3$ dans l'alliage Fe-12 % at. Ge.

❖ **Fe-19 % at. Ge**

D'après l'étude par DRX, l'alliage Fe-19 % at. Ge contient la phase ordonnée $D0_3$ et B2 dépend de la vitesse de refroidissement. La courbe ATD de cet alliage (vitesse de chauffage $10^\circ\text{C}/\text{min}$) après trempe à l'eau (Fig. V-31 (a)) indique la transition $B2 \rightarrow D0_3$ à 270°C et le point de Curie autour de 621°C (T_c dans la phase $D0_3$).

La dérivé du segment de chauffage de la courbe dilatométrique de l'alliage Fe-19 % at. Ge homogénéisé et trempé à l'eau (Fig. V-31 (b)) montre une autre transition à haute température:

- une première contraction à 250°C liée à la transition $B2 \rightarrow D0_3$,
- une deuxième contraction à 870°C correspondant à la précipitation de la phase ϵ , c'est-à-dire à la transition $D0_3 \rightarrow D0_{3+\epsilon}$ (d'après le diagramme binaire Fe-Ge).

Après un refroidissement à l'air du même alliage, l'analyse dilatométrique (Fig. V-31 (c)) montre la disparition de la première contraction correspondant à la transition $B2 \rightarrow D0_3$, donc la structure ordonnée $D0_3$ formée au cours du refroidissement de l'alliage Fe-19 % at. Ge. La contraction observée à 864°C correspond à la transition $D0_3 \rightarrow D0_{3+\epsilon}$.

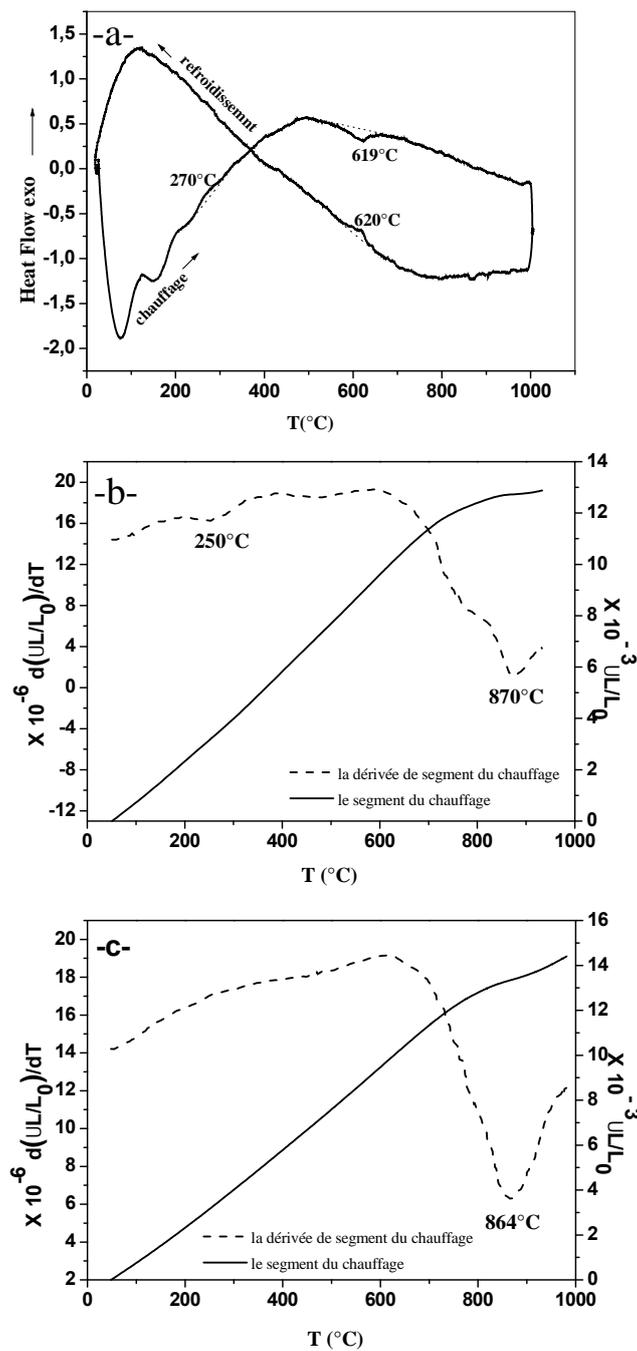


Fig. V-31: (a) la courbe ATD de l'alliage Fe- 19 % at. Ge homogénéisé 1h à 1000°C et trempé à l'eau.

(b) le segment du chauffage de la courbe dilatométrique de l'alliage Fe-19 % at. Ge homogénéisé 1 h à 1000°C et trempé.

(c) le segment du chauffage de la courbe dilatométrique de l'alliage Fe-19 % at. Ge homogénéisé 1 h à 1000°C et refroidi à l'air.

❖ **Fe-23 % at. Ge**

D'après le diagramme binaire de ce système, cet alliage a une composition de deux phases après trempe. Les structures ordonnées α_2 (B2), α_1 (D0₃), ϵ (D0₁₉), ϵ' (L12) et β (B8₁) peuvent être détectées à différentes températures dans cet alliage. L'observation au microscope optique (Fig. V-33 (d)) montre que l'alliage Fe-23 % at. Ge conserve la phase mixte α_2/ϵ à température ambiante après trempe à l'eau depuis 1000°C. L'alliage Fe-23 % at. Ge de structure ordonnée de type C.C. et hexagonal après trempe depuis 1000°C (la phase noire : α_2 , la phase blanche : ϵ), (b) la surface de l'échantillon). Aucun effet n'a été détecté sur la courbe ATD de cet alliage homogénéisé à 1000°C et trempé à l'eau (Fig. V-32 (a)).

La figure V-32 (b) montre le segment de chauffage de la courbe dilatométrique du même échantillon homogénéisé à 1000°C et trempé à l'eau. Elle montre une contraction à 350°C liée à la transition D0₃+ β → D0₃+ ϵ' . Cette figure montre aussi une faible expansion à environ 700°C due peut être à la transition D0₃+ ϵ' → D0₃+ ϵ (d'après le diagramme d'équilibre Fe-Ge) ; donc ce pic est attribué à la formation de la phase ordonnée ϵ (D0₁₉) [45].

Le segment de chauffage de la courbe dilatométrique de l'alliage Fe-23 % at. Ge homogénéisé à 1000°C et refroidi à l'air (Fig. V-32 (c)) montre une anomalie entre 150°C et 950°C : une contraction observée à 350°C, liée à la transition D0₃+ β → D0₃+ ϵ' , suivie par une expansion due à la transition D0₃+ ϵ' → D0₃+ ϵ .

La figure V-33 montre les microstructures des alliages étudiés après trempe. On observe des grains de différentes formes.

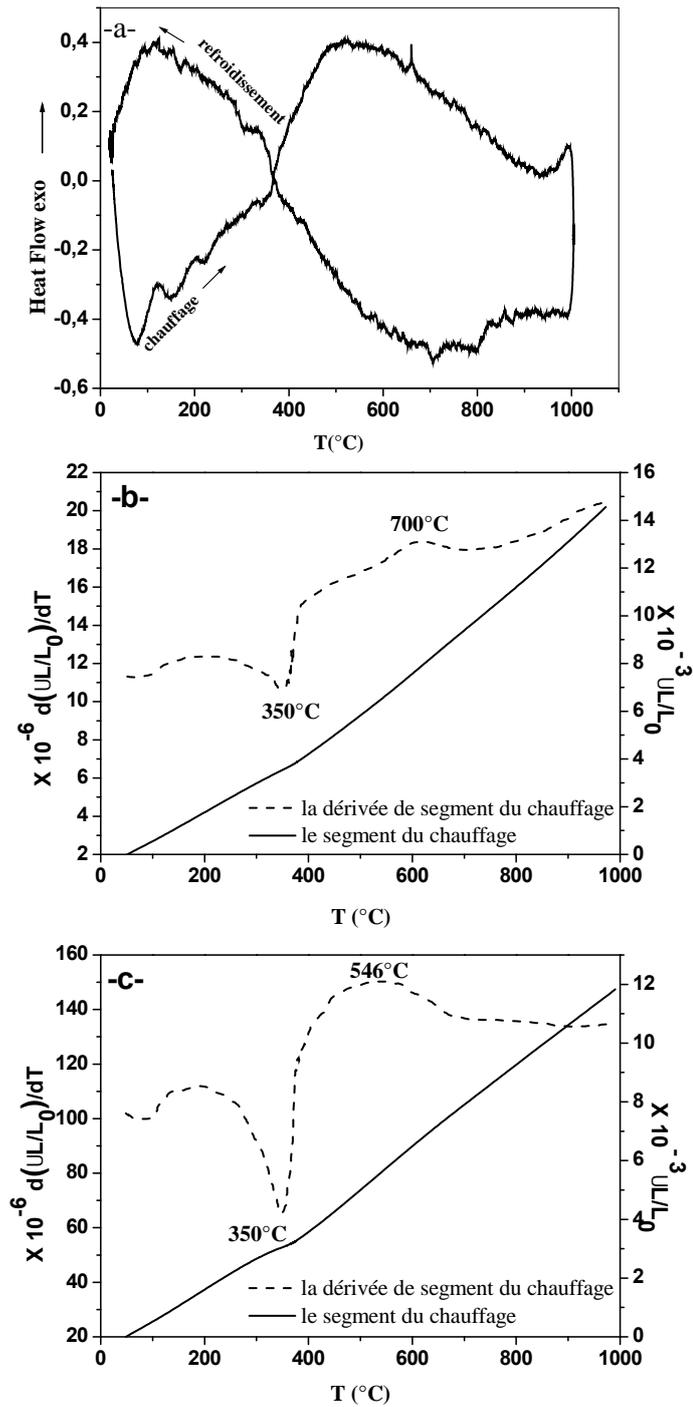


Fig. V-32: (a) la courbe ATD de l'alliage Fe- 23 % at. Ge homogénéisé 1h à 1000°C et trempé à l'eau.

(b) le segment du chauffage de la courbe dilatométrique de l'alliage Fe-23 % at. Ge homogénéisé 1 h à 1000°C et trempé.

(c) le segment du chauffage de la courbe dilatométrique de l'alliage Fe-23 % at. Ge homogénéisé 1 h à 1000°C et refroidi à l'air.

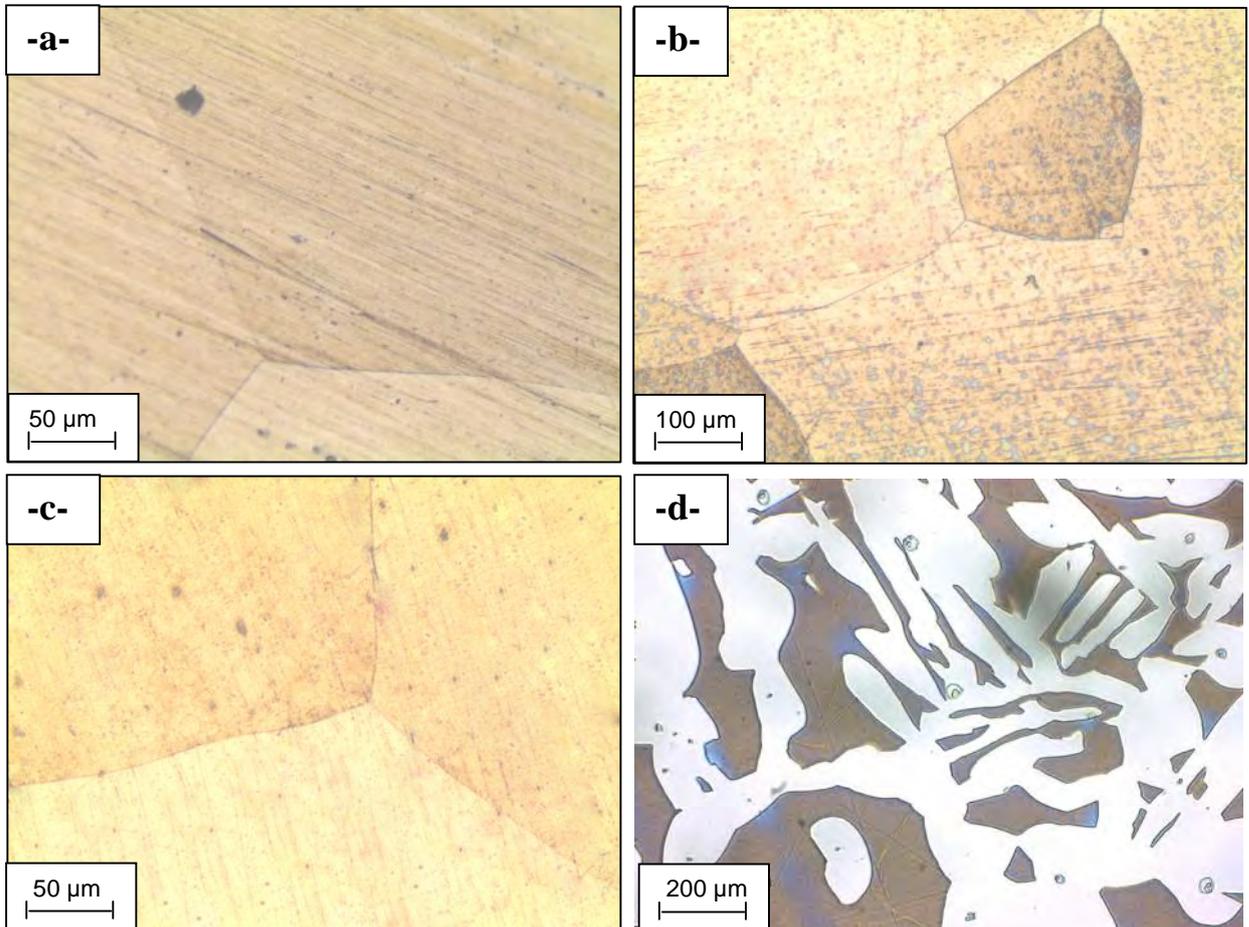


Fig. V-33 : Observation optique des échantillons homogénéisés à 1000°C et trempés à l'eau : Fe- 8 % at. Ge (a) , Fe- 12 % at. Ge (b), Fe- 19 % at. Ge (c) et Fe- 23 % at. Ge (d)

V-13-2. Les mesures de la microdureté et l'étude par DRX

Le tableau suivant (tableau-V-5-) résume les résultats obtenus des mesures de la microdureté : 1) pour des échantillons trempés à l'eau et 2) chauffés jusqu'à la température de transition d'après les courbes dilatométriques. Dans ce tableau on trouve aussi les températures et les types de transitions dans les alliages étudiés.

La structure des échantillons homogénéisés et trempés à l'eau ont été déterminée par DRX (Fig. V-34) et par l'observation optique (pour l'alliage Fe-23 % at. Ge). La similarité entre les facteurs de diffusion atomique des deux atomes Fe et Ge donne une faible réflexion de surstructure ; donc on ne peut pas séparer les deux phases B2 et ϵ pour l'alliage Fe-23 % at. Ge homogénéisé à 1000°C et trempé à l'eau, ce qui nécessite l'analyse par la diffraction des rayons X à haute résolution (HRXRD) [41, 51].

D'après les résultats obtenus montrés dans le tableau-1, l'augmentation de la concentration de Ge mène à l'augmentation de la microdureté. La formation de la structure ordonnée aussi mène à l'augmentation de la microdureté des alliages étudiés : le chauffage de l'échantillon jusqu'à la température de formation de la phase ordonnée mène à l'augmentation des parois d'antiphase qui donne une augmentation de la microdureté.

Tableau-V-5- : Compositions nominales, les températures des transitions d'après l'analyse dilatométrique et les valeurs de la microdureté des alliages étudiés.

La composition nominale	La structure après trempe	Hv0.3 après trempe	Tc (°C)	Type de transition	Hv0.3 après chauffage jusqu'à Tc
Fe-8 at. % Ge	α	255	300	$\alpha \rightarrow B2$	264
			800	Point de Curie	253
Fe-12 at.% Ge	α	285	310	$\alpha \rightarrow B2$	298
			740	Point de Curie	282
			945	$B2 \rightarrow \alpha$	283
Fe-19 at.% Ge	B2	364	250	$B2 \rightarrow D0_3$	446
			620	Point de Curie	361
			870	$D0_3 \rightarrow D0_3 + \epsilon$	438
Fe-23 at.% Ge	B2+ ϵ	372	350	$D0_3 + \beta \rightarrow D0_3 + \epsilon'$	441
			700	$D0_3 + \epsilon' \rightarrow D0_3 + \epsilon$	450

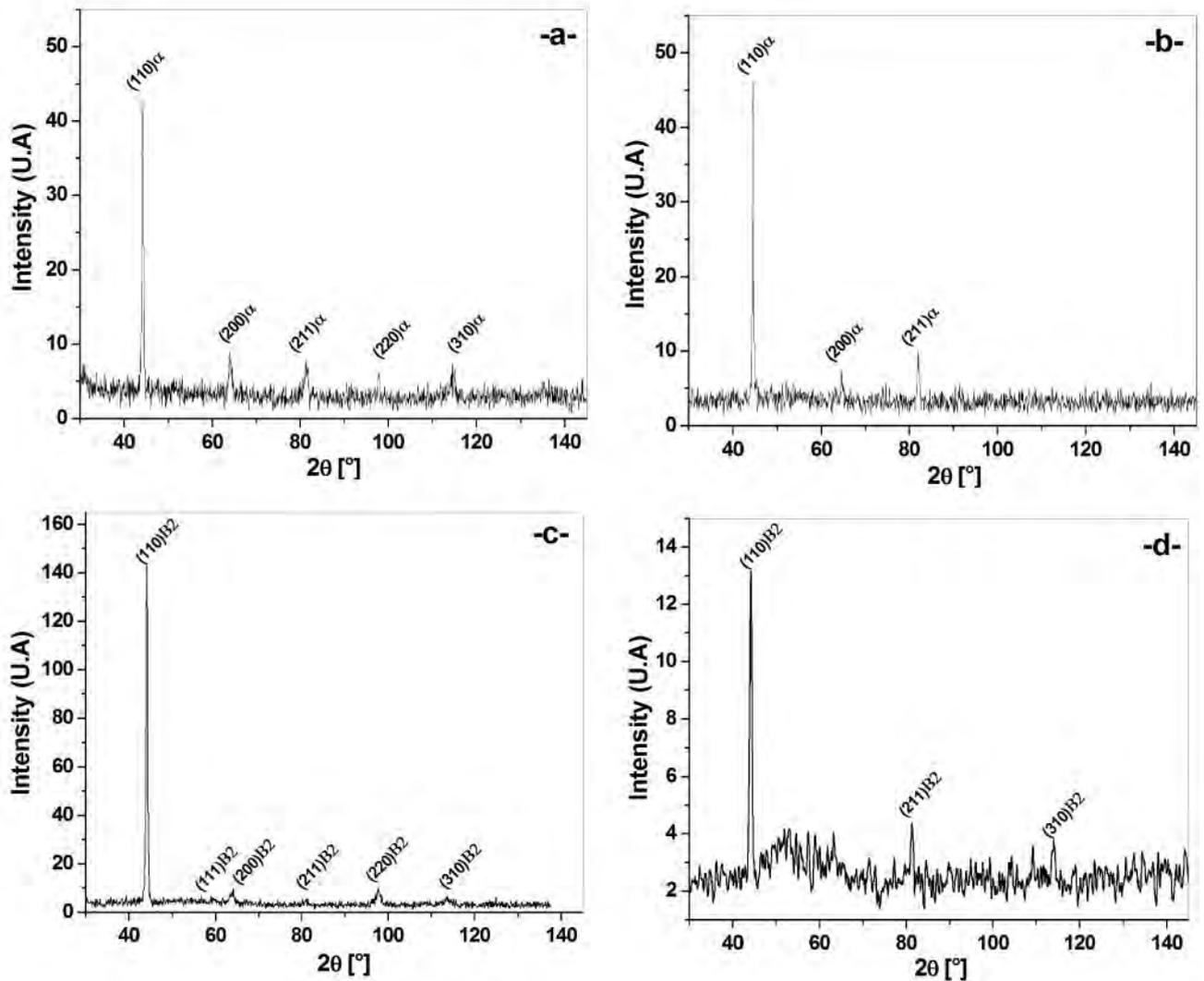


Fig. V-34 : Spectres de DRX des alliages homogénéisés et trempés à l'eau : (a) Fe-8 % at. Ge , (b) Fe-12 % at. Ge, (c) Fe-19 % at. Ge et (c) Fe-23 % at Ge

V-13-3. Anélasticité (ou la spectroscopie mécanique) de l'alliage Fe-12 % at. Ge

L'amortissement dans les alliages Fe-Ge est la dépendance en amplitude et se compose de deux parties: 1) l'amortissement magnétomécanique et 2) non magnétique liée aux dislocations. Il est assez facile de séparer ces deux contributions en amortissement total, en appliquant un champ magnétique externe qui supprime le mouvement des parois de domaines magnétiques et, par conséquent, la contribution magnétomécanique (Fig. V-35). De cette figure, on peut voir que l'amortissement magnétomécanique apporte une contribution importante à la dissipation de l'énergie mécanique dans l'alliage Fe-12 % at. Ge. Afin de minimiser cette

contribution lors de nos tests de la dépendance en température (Fig. V-36), l'amplitude des vibrations forcées a été choisie pour être $\epsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$, soit environ quatre fois moins que l'amplitude à laquelle le maximum d'amortissement magnéto-mécanique a lieu dans l'essai.

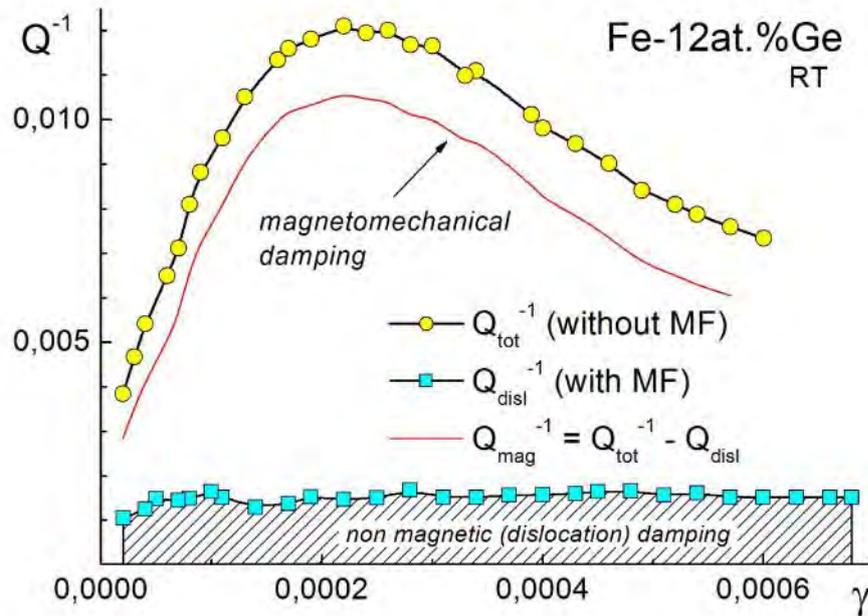


Fig. V-35 : La dépendance en amplitude du frottement intérieur $Q^{-1}(\gamma)$ en vibrations de torsion d'une décroissance libre (free-decay_torsion_vibrations) ($f \sim 2$ Hz) dans l'alliage Fe-12 % at. Ge recuit à 600°C. Des tests ont été effectués avec et sans un champ magnétique externe.

La figure V-36 montre les spectres typiques de la dépendance en température du frottement intérieur mesurée à des fréquences différentes et $\epsilon_0 = 5 \times 10^{-5}$, pour un refroidissement lent de l'alliage Fe-12 % at. Ge. On peut voir qu'au moins trois pics de relaxation sont thermiquement activés (la température du pic dépend de la fréquence de vibrations, d'après l'équation $\omega \times \tau = 1$, où le temps de relaxation $\tau = \tau_0 \exp(H/k_B T)$, (H est l'énergie d'activation), les pics P_{LT} , P1 et P4. Le pic P2, qui est en fait un composant à haute température du pic P1, et le pic P3 ne sont pas bien distingué dans la courbe TDIF de l'échantillon refroidi au four. Néanmoins, le pic P3 ne dépend pas de la fréquence.

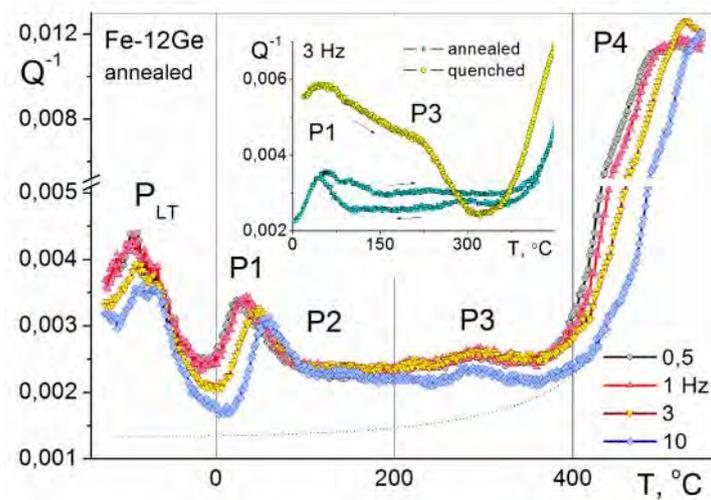


Fig. V-B-36: la dépendance en température de frottement intérieur $Q^{-1}(T)$ en vibrations de flexion forcées - forced bending vibrations - ($\epsilon_0 = 5.10^{-5}$) de l'alliage Fe-12 % at. Ge chauffé à 900°C et refroidi au four : les fréquences des tests entre 0,5 et 10 Hz sont présentés dans la figure. La figure insérée est la comparaison entre l'échantillon trempé à l'eau et recuit, $f = 3$ Hz.

La figure insérée dans la figure V-36 (vibrations forcées) et la figure V-37 (vibrations libres) montrent les courbes de la dépendance en température du frottement intérieur de l'échantillon Fe-12 % at. Ge trempé à l'eau, donc un alliage partiellement désordonné. Les pics $P1/P2$ et $P3$ sont plus élevés dans l'état de trempe (inséré dans la figure V-36) ; un large pic à deux têtes est constitué d'une combinaison des pics $P1/P2$ et $P3$. Il est essentiel de mentionner que les analyses quantitatives du pic $P3$ sont limitées non seulement en raison de la nécessité de séparer le pic $P3$ de l'effet total du frottement intérieur, mais aussi en raison de la grande sensibilité du pic $P3$ à l'histoire et le régime de mesures (vitesse de chauffage, fréquence, etc). Le pic $P3$ peut varier même pour des échantillons de même traitement thermiquement - voir figure V-36 (insérée) et figure V-37.

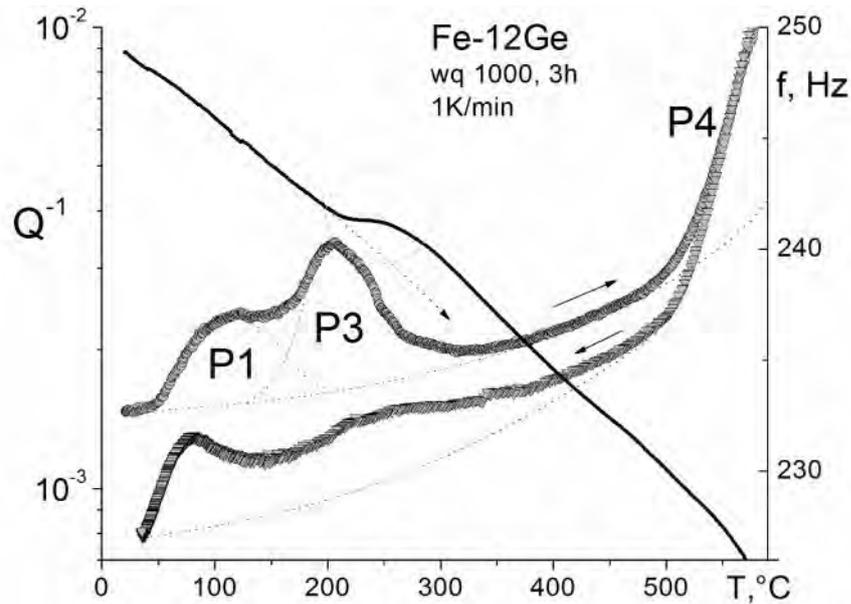


Fig. V-37: la dépendance en température du frottement intérieur, $Q^{-1}(T)$, et la résonance en refroidissement (la courbe au-dessous). La courbe au-dessus enregistrée durant le chauffage correspond à l'échantillon trempé à l'eau de 1000°C et la fréquence, $f(T)$, en vibrations de flexion d'une décroissance libres - free-decay bending vibrations - de l'alliage Fe-12 at. % Ge

La caractéristique commune dans tous nos tests est que le pic P3 peut être observé seulement dans l'état hors équilibre, donc après trempe, mais non pas après le recuit et le refroidissement lent. Le pic P3 dans des échantillons trempés s'accompagne également d'une augmentation temporaire de la fréquence de résonance (le module d'élasticité). Le recuit abaisse toujours la hauteur du pic P3 et augmente la fréquence de résonance. Ceci est illustré dans la figure V-38: le recuit à 180°C de l'échantillon trempé à l'eau, qui est proche de la température maximum du pic P3, conduit à une diminution notable du frottement intérieur et à une augmentation de la fréquence de résonance.

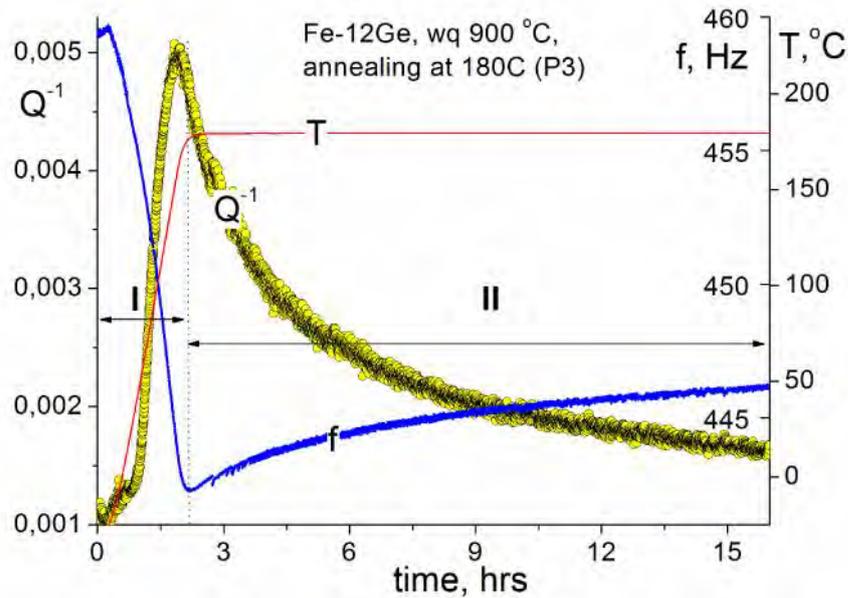


Fig. V-38: la dépendance en temps de frottement intérieur et la fréquence de résonance à 180°C de l'échantillon Fe-12 % at. Ge trempé à l'eau de 900°C: la zone 'I' – chauffage jusqu'à 180°C, la zone 'II' – le recuit isotherme à 180°C.

Les alliages Fe-Ge ont quelques similarités avec les alliages Fe-Al, Fe-Si et Fe-Ga non seulement du point de vue de leurs structures, mais aussi des effets anélastiques. Mis à part la contribution importante de l'amortissement magnétomécanique qui rend les alliages Fe-Al et Fe-Ga attirants pour des applications d'amortissement, cinq différents pics de frottement intérieur, soit cinq différents mécanismes anélastiques, ont été signalés pour les alliages de ces systèmes à des températures différentes [47]. Les mécanismes de ces relaxations sont les suivants:

- 1) Le pic P1 est le pic de Snoek causé par des sauts atomiques de C dans la matrice de fer. L'énergie d'activation de cet effet est de 0,84 eV - proche de celle de Fe pur, ce qui signifie que l'interaction interatomique C-Ge est négligeable pour ce mécanisme de relaxation.
- 2) Le pic P2 est de type Snoek, causé par les sauts d'atomes de carbone au voisinage des atomes de Ge. L'interaction interatomique attractive entre C et les atomes de Ge augmente l'énergie d'activation pour les sauts d'atomes de carbone dans la matrice Fe-Ge au voisinage des atomes de Ge. Dans les alliages Fe-Ge avec des structures C.C. A2 et (D0₃, B2) le pic P2 forme une largeur au pic principale (P1), produisant ainsi un large et

asymétrique pic de frottement intérieur "P1/P2" causé par les sauts des atomes interstitiels (C). Les méthodes de simulation de cette combinaison sont décrites en détail dans l'article indiqué par [81].

- 3) Le pic P3 est observé seulement ou essentiellement après trempe à l'eau, ce qui élimine en partie la formation de l'ordre de ces alliages. Ce n'est pas un pic de relaxation activée thermiquement - la température du pic ne dépend pas de la fréquence des vibrations selon l'équation $\omega \times \tau = 1$, où le temps de relaxation $\tau = \tau_0 \exp(H/k_B T)$, H est l'énergie d'activation [99]. La hauteur du pic augmente avec la teneur en Ge dans le fer, c'est à dire avec la tendance à l'ordre vers les surstructures C.C (D0₃, B2), mais le Pic P3 n'apparaît pas dans les échantillons d'une structure hexagonale ordonnée [47]. Ainsi, le pic P3 est causé probablement par la transition désordre-ordre. A notre avis, le pic P3 dans les alliages Fe-Ge est équivalent dans les alliages Fe-Al et Fe-Ga. Il peut être considéré comme le pic nommé X dans les alliages Fe-Al [21], qui est, cependant, un pic de relaxation activée thermiquement avec une énergie d'activation d'environ 1.6 à 1.7 eV. Pour les alliages Fe-Al le pic X a été expliqué par des complexes C-lacune ou lacune-lacune. Le pic P3 a également été signalé pour les alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-17 % at. Ga [58, 100] que l'effet indépendant de la fréquence, qui augmente avec l'augmentation de la température de trempe [100]. La hauteur du pic P3 diminue en raison du recuit (Fig. V-36). Comme ce pic de température ne dépend pas de la fréquence, son énergie d'activation ne peut être évaluée de la courbe d'Arrhenius, en utilisant les données du frottement intérieur à différentes fréquences. Pour résoudre ce problème pour les alliages Fe-Ga, l'énergie d'activation de cet effet a été estimée en utilisant des tests spécifiques de DSC : 0,93 eV par la méthode de Starink ,et en supposant que les effets irréversibles de l'ordre et les lacunes sont responsables de cet effet [64]. La même méthode est utilisée pour les alliages Fe-Ge pour obtenir la valeur 1.14 eV. Donc les méthodes standards (ATD, DSC, Dilatomètre et DRX) peuvent indirectement aider dans l'interprétation des effets de relaxation thermiquement activée (P1/P2 et P4) mais leurs données donnent des informations importantes pour l'interprétation du pic P3.
- 4) Le pic P4 est probablement le pic de Zener produit par la réorientation sous contrainte appliquée des paires d'atomes de Ge (Ga ou Al) dans la matrice de fer. L'énergie d'activation pour le pic P4 dans les alliages Fe-Al est proche de celle de la diffusion des atomes en substitution et dépend du type et du degré d'ordre [101]. Ainsi, les paramètres

du pic P4 dépendent du régime d'essai: le pic est plus prononcé dans les courbes mesurées à TDIF au refroidissement, c'est à dire lorsque les changements de structure mieux ordonnée. L'effet Zener peut chevaucher avec l'effet de joints de grains où la position de la température du pic est plus grande. Il a été démontré pour les alliages Fe-(13-20) Ga que les effets de relaxation totale dans ce domaine de température et de fréquence, peuvent être constitués de deux contributions: l'effet Zener ($\sim 2,2$ eV, la réorientation des paires Ga-Ga dans la matrice de fer) et l'effet de joints de grains ($\sim 2,7$ eV) [58, 100].

- 5) Les deux pics à basse température (P_{LT}), sont très probablement liés à des dislocations. Le pic P_{LT} dans Fe-Ge est analogue au pic noté D (déformation) dans Fe-Al. Des pics similaires ont également été observés dans les alliages Fe-Ga-Al [64].

V-B-4. Synthèse des résultats obtenus

La similitude entre les deux type d'alliage Fe-Ga et Fe-Ge dans plusieurs propriétés nous a conduits à étudier dans ce travail quelques alliages de ces deux systèmes. Les mécanismes physiques associés à l'amortissement, ainsi que la transition structurale dans ces alliages ferromagnétiques, sont étudiés en fonction de plusieurs paramètres, comme la composition chimique et les traitements thermiques. Ils sont discutés au vu des données obtenues à partir des différentes techniques expérimentales.

Dans l'alliage Fe-13 % at. Ga, la formation de la phase stable $L1_2$ est aussi lente que celle de la phase métastable $D0_3$. Cette dernière peut se développer avant la phase stable $L1_2$ d'après des travaux réalisés récemment. La formation des amas de $D0_3$ au dépend de la matrice A2 est bien connue dans les alliages Fe-Al, similaire à celle de l'état K. L'effet observé sur les courbes dilatométrique et DSC vers 300°C des échantillons trempés dans l'eau, confirme les résultats obtenus par la méthode du frottement intérieur (l'apparition du pic (P3) du frottement intérieur dans l'intervalle de température de 150 à 300°C) et le comportement de module de Young lié au processus de mise on ordre. Cet effet anélastique dont l'amplitude et la température dépendent du traitement thermique des échantillons et les conditions d'essai, peut-être dû à la formation de la phase ordonnée $D0_3$, ce qui conduit dans cette partie du travail à l'étude des transitions structurales associées avec différentes vitesse de refroidissement à partir de l'état désordonné.

En plus de l'effet anélastique observé à basse température (P3) qui est expliqué par la mise en ordre dans les deux alliages Fe-12 % at. Ge et Fe-13 % at. Ga, plusieurs effets anélastiques causés par des phénomènes thermiquement activés, ont été découverts dans les alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-12 % at. Ge: La relaxation de type-Snoek, composée de deux pics due aux sauts des atomes de carbone dans la matrice de fer, la relaxation de Zener due à la réorientation de paires des atomes en substitution Ge (Ga), dans l'alliage Fe-12 % at. Ge ; l'effet Zener peut chevaucher avec l'effet de joints de grain où la position de température du pic est plus grande. Le pic de basse température est lié aux dislocations, analogue au pic noté D (déformation) dans les alliages Fe-Al.

Contrairement aux alliages ductiles Fe-Al, les alliages Fe-Ga sont coûteux et fragiles. Ainsi l'idée de développer un alliage ternaire Fe-Al-Ga de haute valeur d'amortissement est très attirante. La composition chimique est basée sur l'idée de la substitution des atomes d'Al par des atomes de Ga. Les résultats obtenus pour l'alliage étudié dans le présent travail Fe - 8 % at. Al- 3 % at. Ga sont similaires à ceux de l'alliage Fe-13 % at. Ga: les mêmes pics de frottement intérieur peuvent être distingués. La différence entre les deux alliages est un petit effet de comportement inverse du module et un plus faible fond à haute température, ce qui entraîne une meilleure résolution du pic du frottement intérieur à haute température dans l'alliage ternaire à faible teneur en éléments d'alliage. Les paramètres d'activation des pics sont assez similaires pour les deux types d'alliages.

Les mesures de la microdureté pour les alliages étudiés des deux systèmes Fe-Ga et Fe-Ge, montrent que la mise en ordre de la phase ordonnée $D0_3$ mène à l'augmentation de la microdureté. Cependant, l'utilisation du microscope optique ainsi que la DRX ne permettent pas de séparer les phases ordonnées des phases désordonnées (cela n'est possible que si on utilise la diffraction des rayons X à haute résolution).

Conclusion générale

Les transformations à l'état solide sont souvent complexes et la tâche du physicien qui tente de classer et d'expliquer les phénomènes est délicate. La somme des travaux effectués dans ce domaine est considérable mais la mesure des propriétés anélastiques a été relativement peu utilisée et le plus souvent en tant que simple moyen de mise en évidence du phénomène. La raison principale paraît en être la grande difficulté d'interprétation des résultats obtenus.

En effet si des auteurs ont depuis longtemps signalé les anomalies de propriétés anélastiques accompagnant des transitions à l'état solide, il n'y a encore que quelques tentatives tendant à relier les observations expérimentales aux modifications structurales et aux mécanismes permettant la transition. Il est nécessaire de résoudre ce problème dans quelques cas simples pour que cette technique puisse apporter des informations sur des mécanismes de transformation encore mal connus. Le présent travail est une étude des transformations ordre-désordre dans des alliages de systèmes Fe-Al-Cr, Fe-Ga et Fe-Ge, en utilisant différentes méthodes expérimentales : la dilatomètre, la DSC, l'ATD, le frottement intérieure, la DRX, la microdureté, la microscopie optique et la microscopie électronique en transmission (MET).

Comme le champ d'application des alliages ternaires Fe-Al-Cr est très vaste, il est intéressant de caractériser quelques types d'alliage de ce système. La première partie du présent travail est consacrée à l'étude de l'effet de l'addition de Cr sur la mise en ordre dans les alliages Fe-25% at. Al- Cr. C'est un travail complémentaire aux travaux déjà réalisés et montrent l'utilité de l'ajout de Cr sur les propriétés de ce type d'alliage.

Plusieurs techniques de caractérisation ont utilisées dans cette partie et donnent des résultats intéressants. L'analyse dilatométrique et par DSC montre les différents transitions existant dans les alliages étudiés ; la comparaison des courbes obtenues montre une différence entre les températures maximales du pic de la mise en ordre de la phase ordonnée $D0_3$, ce qui indique que l'addition de Cr fait ralentir la transition désordre-ordre. La détermination de l'énergie d'activation montre que le processus de formation de la phase ordonnée $D0_3$ nécessite plus d'énergie avec l'augmentation de la concentration de Cr.

L'analyse par DRX permet de confirmer les résultats obtenus par l'analyse dilatométrique et par DSC ; les spectres de DRX des échantillons chauffés jusqu'à la température des maximum des pics de DSC, contiennent des pics de surstructure $D0_3$ ou B2. Cependant, l'analyse par microscopie optique ne révèle pas de différences dans l'évolution de la microstructure entre la phase désordonnée et les phases ordonnées.

L'addition du Cr a un effet significatif sur la dureté des alliages Fe-Al ; on note ainsi l'augmentation de la microdureté avec l'augmentation du temps de revenu jusqu'à un certain temps, la valeur maximale de la microdureté étant atteinte rapidement dans l'alliage contenant une faible concentration en Cr. On peut expliquer ce décalage par l'effet de l'ajout du Cr qui fait ralentir le processus de coalescence des parois d'antiphases. La diminution de la microdureté est due ensuite à la coalescence de quelques parois d'antiphases (PAPhs).

Les alliages des deux systèmes Fe-Ge et Fe-Ga sont connus pour leurs capacité d'amortissement élevée que celle des alliages du système Fe-Al. Plusieurs effets du frottement intérieur causés par des phénomènes thermiquement activés ont été découverts dans ces alliages ; entre autres un effet anélastiques observé dans l'alliage Fe-13 % at. Ga, dans l'intervalle de température de 150 à 300°C et dont l'origine n'a pas été bien expliquée dans des travaux précédents. Leurs amplitudes et leurs températures dépendent du traitement thermique des échantillons et les conditions d'essai. Il a été suggéré que ces effets pourraient être causés par une transformation structurale et la formation d'une structure ordonnée. Ainsi l'idée de développer un alliage ternaire Fe-Al-Ga est très attirante à cause du fait que les alliages Fe-Ga soient coûteux et fragiles.

La transformation des alliages Fe-Ga et Fe-Al-Ga qui dépend de l'histoire thermique a été étudiée dans deux différentes conditions : trempe rapide et refroidissement lent. Dans ces alliages, la trempe supprime la formation de la phase ordonnée $D0_3$, tandis qu'un refroidissement lent favorise leur formation. En fait, un refroidissement très lent stabilise les deux phases A2 et $D0_3$. On peut résumer les résultats obtenus sur les alliages de système Fe-Ga comme suit :

- ❖ Les courbes de l'analyse dilatométrique des échantillons homogénéisés et trempés montrent une contraction à basse température vers $\sim 300^\circ\text{C}$ due à la formation de la structure ordonnée $D0_3$ à partir de l'état désordonné,
- ❖ Aucune anomalie n'a été détectée sur les courbes dilatométriques des mêmes échantillons homogénéisés puis refroidis lentement ; la disparition de la contraction observée à l'état de trempe rapide est expliquée par la formation de la structure ordonnée au cours du refroidissement,
- ❖ Le pic correspondant à la transition magnétique (point de Curie) vers les hautes températures est également observé pour les deux types d'alliages,

- ❖ Les courbes obtenues par l'analyse par DSC montrent un pic exothermique vers $\sim 300^{\circ}\text{C}$ pour les deux alliages, dû à la formation de la phase ordonnée D0_3 ,
- ❖ Le calcul de l'énergie d'activation du processus de mise en ordre de la phase ordonnée D0_3 formée au cours du chauffage dans les deux alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga homogénéisés et trempés dans l'eau, montre que le processus dans l'alliage ternaire nécessite plus d'énergie que dans l'alliage binaire,
- ❖ Les mesures de la microdureté pour les deux types d'alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga, montrent que la mise en ordre de la phase ordonnée D0_3 mène à l'augmentation de la microdureté des deux alliages.
- ❖ L'utilisation du microscope optique ainsi que la DRX ne permet pas de séparer les phases ordonnées des phases désordonnées, cela n'est possible que si on utilise la diffraction des rayons X à haute résolution.
- ❖ Plusieurs pics du frottement intérieur thermiquement activés ont été identifiés par leurs paramètres d'activation dans les deux types d'alliages Fe-13 % at. Ga et Fe-8 % at. Al-3 % at. Ga : Snoek ($\text{P}_{1/2}$), Zener (P4), relaxation des joints de grains (P5) et pic du processus de mise en ordre (P3).

La troisième partie de travail a été consacrée à l'étude des transitions ordre-désordre et les phénomènes anélastiques dans les alliages Fe-(8-23)% Ge. Les transformations ont été étudiées dans deux conditions : trempé à l'eau et refroidissement lent. Comme dans l'alliage Fe-13 % at. Ga la trempe supprime la formation de la phase ordonnée D0_3 , tandis qu'un refroidissement lent favorise sa formation.

Les résultats obtenus par DSC et dilatométrie dans l'étude des alliages Fe-Ge montrent des effets à différentes températures, liés aux diverses transitions de phases. L'étude de l'anélasticité de l'alliage Fe-12 % at. Ge donne cinq différents pics de frottement intérieur. Les mécanismes de ces relaxations sont presque similaires à ceux de l'alliage Fe-13 % Ge. Le pic P1 (pic de Snoek) a une énergie d'activation de 0,84 eV, proche de celle de Fe pur, ce qui signifie que l'interaction interatomique C-Ge est négligeable pour ce mécanisme de relaxation. Le pic P2 est de type Snoek, causé par les sauts d'atomes de carbone au voisinage des atomes de Ge. Le pic P3 qui est observé seulement après trempe à l'eau dans les deux alliages Fe-12 % at. Ge et Fe-13 % at. Ga, est équivalent au pic X dans les alliages Fe-Al ; le pic P3 a une énergie d'activation de 1.14 eV causée probablement par la transition ordre – désordre. Le pic de Zener peut chevaucher avec l'effet des joints de grains, ce qui ne permet pas d'observer le pic P5 dans l'alliage Fe-12%

at. Ge, comme dans l'alliage Fe-13% at. Ga. Les deux pics à basse température (P_{LT}), sont très probablement liés à des dislocations, et sont similaires à ceux observés dans l'alliage Fe-Ga-Al.

Annexe

Annexe A : Caractéristiques générales des éléments Fe, Al, Cr, Ga.

➤ Caractéristiques générales du fer (Fe)

Tableau 1: les propriétés générales du fer.

${}_{26}\text{Fe}$		Propriétés atomiques	
<i>Fer</i>		Masse atomique	55,845 [u]
Classe	métallique	Rayon atomique	140 pm
Groupe	8	Structure cristalline	C.C
Période	4	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁶ 4s ²
Couleur	Blanc argenté ; reflets gris	Propriétés physiques	
Densité	7,86 [g/ml]	État ordinaire	Solide ferromagnétique
Conductivité thermique	80,2 W / (m· K)	Température de fusion	1534,9 °C
		Énergie de vaporisation	349,6 kJ/mol

➤ Caractéristiques générales d'aluminium (Al)

Tableau 2: les propriétés générales d'aluminium.

${}_{13}\text{Al}$		Propriétés atomiques	
<i>Aluminium</i>		Masse atomique	26,981 [u]
Classe	métallique	Rayon atomique	125 pm
Groupe	13	Structure cristalline	C. f. C.
Période	3	Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ¹
Couleur	blanc lustre métallique	Propriétés physiques	
Densité	2,7 [g/ml]	État ordinaire	Solide
Conductivité thermique	237 W / (m· K)	Température de fusion	660,32 °C
		Énergie de vaporisation	294 kJ/mol

➤ **Caractéristiques générales du chrome (Cr)****Tableau 3:** les propriétés générales du chrome.

^{24}Cr		<i>Propriétés atomiques</i>	
<i>Chromium</i>		Masse atomique	51.9961 [u]
Classe	métallique	Rayon atomique	140 pm
Groupe	6	Structure cristalline	C. C.
Période	4	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Densité	7,19 [g/ml]	<i>Propriétés physiques</i>	
Conductivité thermique	93.9 W / (m· K)	État ordinaire	Solide
		Température de fusion	2180°C
		Énergie de vaporisation	339, 5 kJ/mol

➤ **Caractéristiques générales du gallium (Ga)****Tableau 4:** les propriétés générales du gallium.

^{31}Ga		<i>Propriétés atomiques</i>	
<i>Gallium</i>		Masse atomique	69,723 [u]
Classe	métallique	Rayon atomique	130 pm
Groupe	13	Structure cristalline	Orthorhombique
Période	4	Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² p ¹
Couleur	Blanc argenté	<i>Propriétés physiques</i>	
Densité	5,91 [g/ml]	État ordinaire	Solide
Conductivité thermique	40,6 W / (m· K)	Température de fusion	29,76°C
		Énergie de vaporisation	254 kJ/mol

➤ **Caractéristiques générales du chrome (Ge)**

Tableau 5: les propriétés générales du gallium.

^{32}Ge		<i>Propriétés atomiques</i>	
<i>Germanium</i>		Masse atomique	72,64 [u]
		Rayon atomique	125 pm
Classe métallique Groupe 14 Période 4		Structure cristalline	diamant
		Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4 p ²
Couleur gris blanc Conductivité thermique 59,9 W / (m· K)		<i>Propriétés physiques</i>	
		État ordinaire	Solide
		Température de fusion	938,25°C
		Énergie de vaporisation	334 kJ/mol

Annexe B : Concepts sur le phénomène de frottement intérieur.

Un matériau parfaitement élastique, donc obéissant à la loi de Hooke, soumis à une contrainte cyclique, vibrera, dans le domaine élastique, sans perte d'énergie sauf par frottement éventuel avec l'atmosphère. En réalité, les matériaux ne présentent pas un comportement aussi idéal et leurs vibrations sont amorties plus vite que ne peut l'expliquer la perte d'énergie due au frottement externe. On appelle frottement interne la propriété que possèdent les matériaux solides soumis à des **contraintes cycliques**, d'absorber de l'énergie, en transformant l'énergie mécanique en chaleur. Cet effet se manifeste dans le cas des faibles déformations caractéristiques du domaine élastique.

Les premières techniques utilisées pour mesurer le frottement interne permettaient généralement des mesures à fréquence fixe ou dans un domaine restreint de fréquence. Ainsi, un pendule, le plus souvent inversé pour éviter les contraintes sur l'échantillon, permet des mesures à des fréquences de l'ordre du hertz. Les mesures dans la gamme du kilohertz sont effectuées sur des lames ou des barreaux résonants, le frottement interne étant cette fois relié à la largeur à 1/e du pic de résonance. Enfin, l'atténuation des ondes ultrasonores permet une mesure dans la gamme du mégahertz. Avec ces techniques, il est donc nécessaire de faire varier la température de mesure pour décrire complètement les comportements anélastiques en supposant une équivalence fréquence température qui, en fait, est rarement vérifiée.

C'est pourquoi il est préférable de pouvoir mesurer le frottement interne directement **sur une grande gamme de fréquence** (5 ou 6 décades) soit à l'aide d'analyseurs dynamiques utilisés principalement pour l'étude des polymères, soit à l'aide de pendules à très haute fréquence propre (200 Hz) utilisés en vibrations forcées subrésonantes. Dans ces deux cas, **le frottement interne est directement relié à la tangente de l'angle de déphasage** entre la contrainte appliquée et la déformation résultante.

Le frottement interne peut être associé à divers mécanismes, parmi lesquels en général on distingue :

- le processus de relaxation dans le cas d'un matériau viscoélastique ;
- l'hystérésis mécanique ;
- la résonance dans un solide pouvant être considéré comme un milieu visqueux.

Le frottement interne par hystérésis dépend de l'amplitude de vibration, contrairement aux deux autres cas. Nous nous limiterons ici au frottement interne par **relaxation** dont nous

établirons le formalisme après avoir défini le comportement viscoélastique; des exemples correspondant à divers types de matériaux seront ensuite présentés.

1. Elasticité du solide idéal

Le comportement du solide linéaire élastique idéal peut être simplement représenté par un ressort. Lorsqu'il est soumis à une contrainte inférieure à la limite élastique, il se déforme, la déformation réversible est proportionnelle à la contrainte appliquée et elle disparaît instantanément avec la décharge. Ce matériau élastique idéal, homogène et isotrope, respecte la loi de Hooke :

$$\sigma = M\varepsilon \quad \text{Ou} \quad \varepsilon = J\sigma$$

avec σ la contrainte appliquée, ε la déformation, M le module d'élasticité et J la complaisance. Selon le mode de sollicitation, M et J peuvent être respectivement le module d'Young E et la complaisance de traction D , le module de cisaillement G et la complaisance de cisaillement J . Les différents modules d'élasticité (et inversement les complaisances) sont liés entre eux par les relations suivantes où ν est le coefficient de Poisson :

$$E = 2(1 + \nu)G$$

La déformation d'un matériau est reliée à une variation de l'énergie interne du matériau. Toute variation d'énergie suppose un retour vers un état d'équilibre associé à un temps caractéristique de transformation. Une partie de la déformation dépend donc du temps.

2. Anélasticité du solide réel

Dans le cas du solide réel, lorsqu'une contrainte est appliquée il y a une déformation instantanée (élastique) et une déformation non élastique qui dépend du temps. Ce comportement apparaît dans tous les matériaux, mais dans de nombreux cas la déformation qui dépend du temps n'est pas significative. Le matériau peut alors, en première approximation, être considéré comme élastique. Cependant, selon la température, la valeur de la contrainte ou le temps, certains matériaux vont présenter une composante dépendante du temps non négligeable: c'est le comportement anélastique. La déformation anélastique est une composante de la déformation totale du solide réel, résultante de l'application d'un échelon de contrainte. En pratique, l'importance et la présence des différentes déformations dépendent de

la température et de la fréquence, dans le cas d'expériences en sollicitation dynamique.

L'anélasticité linéaire peut être définie à partir des trois postulats suivants :

- (1) A chaque contrainte correspond une unique valeur de la déformation et vice-versa.
- (2) L'équilibre est atteint après un certain temps.
- (3) La relation entre la contrainte et la déformation est linéaire.

Le premier et le troisième postulat correspondent à l'élasticité idéale. Le second postulat implique qu'en réponse à un changement des forces mécaniques appliquées, un certain temps est nécessaire au matériau anélastique pour retrouver un nouvel état d'équilibre. De façon générale, l'évolution dans le temps d'un système thermodynamique vers un nouvel état d'équilibre, en réponse à un changement d'une variable externe, est appelée relaxation. Lorsque la variable externe est mécanique (contrainte ou déformation), le phénomène est appelé relaxation anélastique (ou relaxation mécanique). Cette relaxation reflète le réajustement des variables internes vers un nouvel état d'équilibre. Le frottement interne, c'est-à-dire la capacité d'un matériau à dissiper de l'énergie, est lié à la déformation anélastique.

Les phénomènes de relaxation présentent des temps caractéristiques souvent trop faibles pour des expériences en sollicitation statique. L'étude des solides par des méthodes dynamiques apporte plus d'informations sur le comportement anélastique. Il est donc intéressant de déterminer les relations entre contrainte et déformation lorsque celles-ci sont périodiques [102].

Les méthodes de mesure des fonctions de réponse dynamiques (dynamique se réfère uniquement à l'excitation), consistent à imposer une excitation harmonique, pour les corps anélastiques, la réponse est également spiroïdale, mais déphasé (retard de la déformation sur la contrainte) (Fig. 1). On peut alors imposer :

$$\ddagger = \ddagger_0 \cos \check{S}t \quad \text{et mesure } v = v_0 \cos(\check{S}t - \{)$$

Le déphasage φ est appelé angle de perte ou frottement interne, sa tangente $\eta = \tan \varphi$ est appelé facteur d'amortissement, le rapport $M = \sigma_0 / \varepsilon_0$ est appelé module dynamique absolu.

Dans la pratique, on effectue un balayage de l'un des paramètres physiques (fréquence, température, amplitude de la contrainte) en maintenant tous les autres fixés.

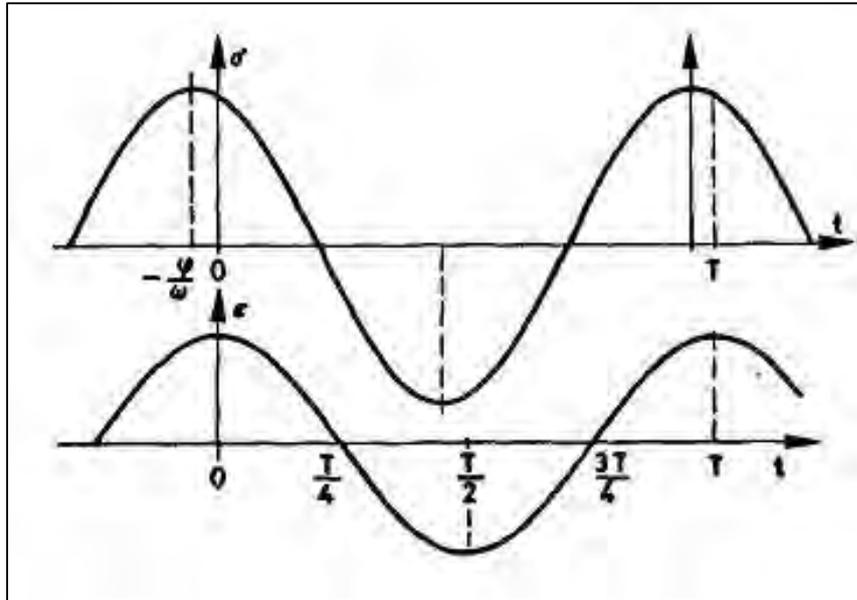


Fig. 1 : la réponse d'un corps anélastiques à une contrainte imposé

3. Mécanisme d'amortissement

Le coefficient d'amortissement η d'un alliage métallique dépend de nombreux facteurs inhérents à sa structure cristalline et à ses défauts. Il dépend donc non seulement de la composition chimique, mais encore de l'histoire du matériau. On distingue les deux types principaux de comportement :

- Anélastique : où les principaux mécanismes sont dus aux défauts ponctuels, dislocation qui sont liés au réarrangement sous contrainte des défauts mobiles (atome en solution solide, lacunes.....), et couplage thermoélastique qui est expliqué par le modèle quantitatif de Granatou-Lucke, qui assimile les dislocations à des corde vibrantes épinglées par les défauts ponctuels : à basse amplitude de déformation, lorsque la dislocation reste ancrée, une résistance visqueuse s'oppose à son mouvement.
- Hystérétique : où les principaux mécanismes sont dus au désencrage des dislocations, mouvement d'interfaces cristallines, aux inhomogénéités structurales

qui sont des mécanismes d'amortissement observés en présence d'inclusions beaucoup plus déformables que la matrice qui les contient. Sous une contrainte globale inférieure à la limite élastique, ces inclusions causent des concentrations de contrainte et de la déformation plastique locale. Il en résulte un important amortissement hystérétique qui croît d'autant plus qu'on s'approche de la limite de fatigue du matériau, et dus au mouvement des interfaces magnétiques dans le cas des matériaux ferromagnétiques, où on a une interaction des effet mécaniques et magnétiques due à la magnétostriction, une contrainte alternative provoque un mouvement des parois des domaines de Weiss, comme le ferait un champ magnétique, on obtient an amortissement d'hystérésis magnéto-élastique.

Nous limiterons ici au frottement intérieur par relaxation nous citrons dans les paragraphes suivants les différents mécanismes ainsi que leurs causes correspondant à divers types des alliages étudiés dans ce travail principalement les alliages à base de fer d'après Golovin [31].

4. Les différentes techniques des mesures de frottement intérieur

La dissipation est proportionnelle au facteur de perte qui correspond à l'inverse du facteur de qualité noté Q^{-1} . La capacité d'amortissement est définit par [31] :

$$\mathbb{E} = \frac{\Delta W}{W}$$

Où ΔW est l'énergie dissipée sur un cycle : $\Delta W = \dagger_0 V_0 f \sin \{$

W est la valeur maximale de l'énergie élastique stockée dans le matériau (énergie de vibration) :

$$W = \frac{1}{2} \dagger_0 V_0 \quad \text{Donc} \quad Q^{-1} = \frac{\mathbb{E}}{2f} = \frac{1}{2f} \frac{\Delta W}{W}$$

Dans la pratique, il existe différentes techniques pour mesurer la dissipation [31, 79].

a. Mesures à amplitude constante au cours d'une sollicitation périodique :

Le frottement intérieur s'exprime alors par : $Q^{-1} = \frac{1}{2f} \frac{\Delta W}{W}$

b. Mesures à amplitude variable au cours d'une décroissance libre:

On recherche la résonance mécanique d'un échantillon puis on supprime la force d'excitation qui lui est appliquée. On détermine alors le décrétement logarithmique des oscillations :

$$U = \log \frac{A_n}{A_{n+1}} \quad (A_n \text{ amplitude à la } n^{\text{ième}} \text{ oscillation})$$

Et on peut utiliser la relation : $Q^{-1} = \frac{U}{f}$ pour mesuré Q^{-1}

c. Mesures de l'affaiblissement d'un train d'ondes se propagent dans un milieu continu:

Ce train d'ondes de pulsation ω peut être représenté par :

$$\mathbb{E} = A \exp(-\gamma x) \cos(Kx - \check{S}t)$$

La propagation se fait selon x avec un vecteur d'onde à $K = \frac{\check{S}}{C}$ la vitesse C , on a alors :

$$Q^{-1} = \frac{2\gamma}{K}$$

Ces méthodes consistent à exciter le matériau par des trains d'ondes anélastiques dont on mesure la propagation. Les propriétés d'amortissement sont déduites de la vitesse de l'amplitude après un parcours déterminé. La fréquence excitatrice est généralement très supérieure à la première fréquence de résonance.

d. Mesures en vibrations forcées:

Soit f_1 la fréquence de résonance d'un échantillon, f_1' et f_1'' les fréquences où l'amplitude de vibration est réduite. Le frottement intérieur s'exprime alors par :

$$Q^{-1} = \frac{|f_1' - f_1''|}{f_1}$$

Le frottement intérieur dans les métaux est dû à de très nombreux phénomènes. En fait, nous ne désirons mesurer que la variation de ces grandeurs provoquées par :

- L'introduction de défauts ponctuels dans un métal.
- L'annihilation de ces défauts lors d'une élévation de température.
- L'interaction des défauts ponctuels avec les lignes de dislocation.
- Le couplage entre l'anisotropie magnétique de ces défauts et l'aimantation locale, dans le cas d'un métal ferromagnétique.

La déformation mécanique de l'échantillon devra rester petite afin qu'il on ne soit pas gêné par les effets d'hystérésis dépendant de l'amplitude de travail.

Le pic de facteur de perte (Q^{-1}) dans le cas de l'effet de relaxation peut être très proche de la formulation d'un pic de Debye [31, 79].

$$Q^{-1}(\check{S}) = \Delta \frac{\check{S}\dagger}{1 + (\check{S}\dagger)^2} \dots\dots\dots(1)$$

Et le module élastique associé :

$$E(\check{S}) = E_r \left(1 + \Delta \frac{(\check{S}\dagger)^2}{1 + (\check{S}\dagger)^2}\right) = E_u \left(1 - \Delta \frac{(\check{S}\dagger)^2}{1 + (\check{S}\dagger)^2}\right) \dots\dots\dots(2)$$

Où τ , Δ , sont respectivement le temps et l'intensité de relaxation, $\omega = 2\pi f$ avec f est la fréquence de vibrations mécaniques, E_r et E_u sont les modules relaxé et non relaxé, respectivement.

Les deux termes τ et f peuvent être changé dans l'équation (1), donc on peut réaliser deux types de tests de l'indépendance en amplitude :

1. La dépendance en fréquence du frottement intérieur (FDIF) à température constante (τ est constant dans l'équation (1)), cette méthode permet de mesure direct de Q^{-1} et E . comme il est représenté dans la figure 2 (a).
2. La plus part de spectroscopies mécaniques existés (ex. la vibration du réseau, pendule de torsion) permet des mesure de Q^{-1} en fonction de la température (T) mais pas de la fréquence, c'est-à-dire mesure de la dépendance en température du frottement intérieur (DTFI) (Figure 2 (b)).

Dans la pratique il est usuellement de mesure de Q^{-1} en fonction de la température (T). La dépendance en température des sauts des atomes est typiquement décrite par l'équation d'Arrhenius.

$$\ddagger = \ddagger_0 \exp\left(\frac{H}{KT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

Où H est l'énergie d'activation du phénomène physique qui est contrôlé le processus de relaxation, τ_0 est le temps de relaxation limite.

Dans le cas de mécanisme à temps de relaxation unique, la dépendance en température de frottement intérieur est décrit par :

$$Q^{-1}(T) = Q_m^{-1} \cosh^{-1} \left\{ \frac{H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right\} \dots\dots\dots (4)$$

La dépendance en amplitude de frottement intérieur (ADIF) permet de l'étude de capacité d'amortissement des matériaux et alliages, l'analyse magnétique et non-magnétique en fonction de l'amplitude de vibrations.

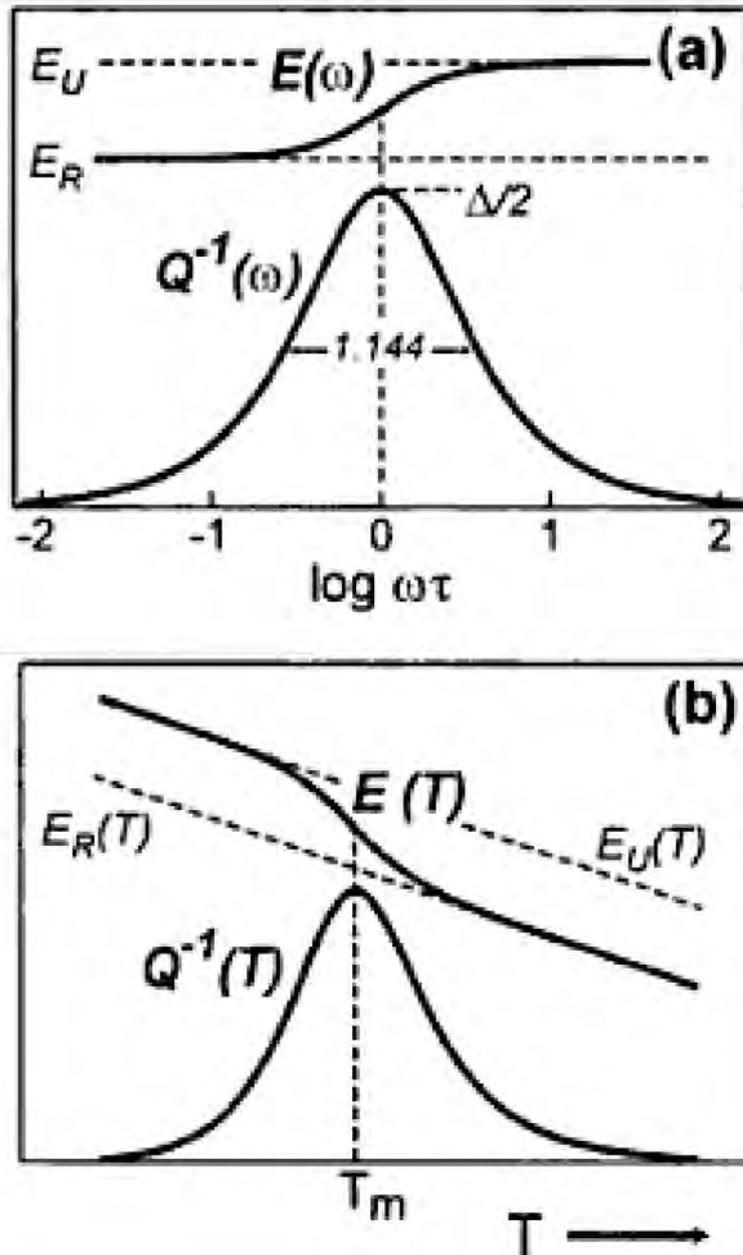


Fig. 2 : Le module E et le frottement intérieur Q^{-1} pour un solide anélastique standard [référence 9 cité par [31]].

(a) : en fonction de la fréquence en échèle $\log \omega \tau$

(b) : en fonction de température à fréquence constant

On peut ainsi déterminer l'énergie d'activation E du mécanisme et son temps de relaxation τ_0 en mesurant divers couples de points (ω, T_p) ou (T, ω_p) et en les reportant sur un graphe d'Arrhénius ($\ln(\omega)$ en fonction de $1/T$, cf. Fig. 3). La pente de la droite obtenue est $-E/k$ et son ordonnée à l'origine est $-\ln(\tau_0)$.

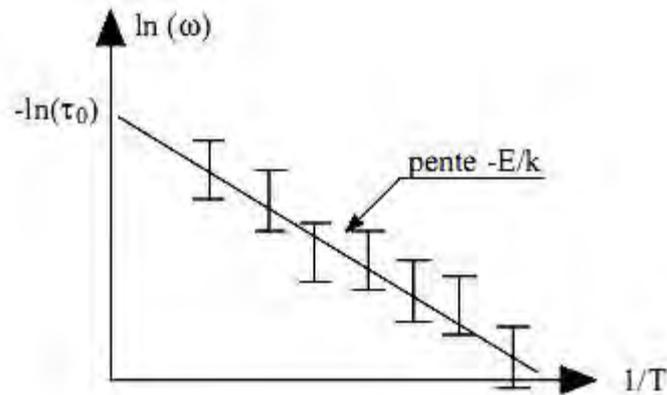


Fig. 3: Diagramme d'Arrhénius. On reporte $\ln(\omega)$ en fonction de $1/T$ et le graphe obtenu permet de mesurer l'énergie d'activation (par la pente de la droite de régression) et le temps de relaxation (par son ordonnée à l'origine).

Références bibliographiques

Références

- [1] Pierre Papon, Jaques Leblond, Paul H.E. Meijer, Physique des transitions de phases, Dunod, paris, (1999) 212-215
- [2] M. Héritier, transition de phase-généralités, Chap. 2, (2007) 46-89.
- [3] V. Sima, Journal of Alloys and Compounds 378 (2004) 44–51.
- [4] A. K. Jena, M. C. Chantnrvedi, phase transformation in materials: Diffusional transformation in solids: Shit-Range diffusion Chap. 7, (1992) 256-270.
- [5] P. Haasen, Physical Metallurgy, presse de l'université de Combrige (1978) 154.
- [6] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie Générale, Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris VI, (1969) 49-52.
- [7] D. A. Porter, K. E. Eastorting. Phase transformation in metals end alloys, second edition, Chapman et Hall, London, (1992) 358-366.
- [8] O. Dezellus, cours, Métaux et alliages : transformation de phases, univ. Lyon
- [9] F. Stein, A. Schneider, G. Frommeyer, Intermetallics 11 (2003) 71–82.
- [10] N. S. Stoloff, Materials Science and Engineering A258 (1998) 1-14.
- [11] S. C. Deevi, V. K. Sikka,, Intermetallics 4 (1996) 357-375.
- [12] J, R, Stephens, Materials Research Society Symposium Proceedings, 39 (1984) 381-395.
- [13] J. Doychak, Oxidation behavior of high-temperature intermetallics, in Intermetallic Compounds, Westbrook J.H. et Fleischer R.L., Editors - J. Wiley & Sons Ltd: New York, (1994) 977-1016.
- [14] D. J. Duquette, Corrosion of intermetallic compounds, in Intermetallic Compounds, Westbrook J.H. et Fleischer R.L., Editors - J. Wiley & Sons Ltd: New York, (1994) 965-975.
- [15] C. T. Liu, K. S. Kumar, Part I: nickel and iron aluminides. JOM, (1993) 38-44.
- [16] S. C. Vogel, F. Stein, M. Palm, Appl Phys A (2010) 99: 607–611.
- [17] M. Palm, Intermetallics 13 (2005) 1286–1295
- [18] J. W. Park, I. G. Moon, J, Yu, Journal of Materals Science 26 (1991) 3062-3066,
- [19] R. Kuentzler, Ordering effects in the Fe-Al system, J. Physique 44 (1983) 1167-1178
- [20] A. M. Samuel, J. W. Cahn, Acta Metallurgica, Vol. 27, (1979) 1085-1095
- [21] I.S. Golovin, H. Neuhauser, A. Rivière, A. Strahl, Intermetallics 12 (2004) 125–150.
- [22] J. L. Jordan, S. C. Deevi, Intermetallics 11 (2003) 507–528
- [23] M. Martinez Celis, transformation de phases et comportement a l'oxydation d'alliages Fe-Al, thèse de doctorat, (2007).
- [24] M. J. Marcinkowski in Metals of Handbook A. S. M., Vol. 8, Metallographic, structures and phase diagrams 8th Edition, (1973) 206
- [25] S. Chentouf, First principles investigation of the effect of alloying elements in grain boundary FeAl intermetallic thèse de magiter (2008)
- [26] Y. Nishino, S. Asano, T. Ogawa, Materials Science and Engineering A234-236 (1997) 271-274
- [27] T. Rademacher, T. Al-kassab, J. Deges, R. Kirchtein, Ultramicroscopy 111 (2011) 718-724

- [28] C. L. Fu, J. Zou, *Acta materialia*, 44 (4), (1996)1471-1478
- [29] A. O. Mekhrabov, M. V. Akdeniz, PII: S1359-6454 (1999) 00087-7.
- [30] R. H. Fan, L. Qi, K. N. Sun, G. H. Min, H. Y. Gong, *physics letters A* 360 (2006) 371-375
- [31] I. S. Golovin, Chapter “Anelasticity of iron-based ordered alloys and intermetallic compounds” in “Intermetallics Research Trends”, Nova Science Publishers, Inc, (2008) 65-133.
- [32] Z. C. Zhou, *Materials Science and Engineering A* 422 (2006) 82-85.
- [33] M. S. Blanter, I. S. Golovin, H. R. Sining, *Scripta Materialia*, Vol.52, (2005) 57-62.
- [34] J. J. Martinez-Vega, A. Rivière, *Mesure de frottement interne, Doc. Techniques de l’Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* (2008) 1-8.
- [35] J. J. Martinez-Vega, A. Rivière, *Mesure de frottement interne, Doc. Techniques de l’Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* (2008) 1-8.
- [36] J. L. Zarestky, O. Moze, J. W. Lynn, Y. Chen, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, *Phys. Rev. B*, 75, (2007) 052406-1
- [37] McGary, P. D. Tan, L. Zou, J. Stadler, B. J. H. Downey, P. R. Flatau, B. Alison, *Journal of Applied Physics* 99, (2006) 08B310-6
- [38] H. Cao, F. Bai, J. Li, D. D. Viehland, T. A. Lograsso , P. M. Gehring, *Journal of Alloys and Compounds* 465 (2008) 244–249
- [39] O. Ikeda, R. Kainuma, I. Ohnuma, K. Fukamichi, K. Ishida, *Journal of Alloys and Compounds* 347 (2002) 198–205
- [40] Y. Zhou, B.W. Wang, S.Y. Li, Z. H. Wang, W.M. Huang, S.Y. Cao, W.P. Huang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 2104–2107
- [41] H. Basumatary, M. Palit, J. A. Chelvane, S. Pandian, *Materials Science and Engineering B* 167 (2010) 210–213
- [42] H. Okamoto, in *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys*, Monograph Series on Alloy Phase Diagrams No. 9, edited by H. Okamoto (ASM International, Materials Park, OH, 1993) 147–151.
- [43] M. Fagot, J. Bras, J. J. Couderc et J. P. Peyrade, *Journal de Physique*, tome 36, (1975) 1115-1121
- [44] H. Cao, “Phase transformations in highly electrostrictive and magnetostrictive crystals: structural heterogeneity and history dependent phase stability”, thèse de doctorat (2008).
- [45] K. Biswas, G. Phanikumar, K. Chattopadhyay, T. Volkman, O. Funke, D. Holland-Moritz b, D.M. Herlach, *Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 464–467
- [46] R. Sato Turtelli, C. Bormio Nunes, L.C. Teixeira, R. Grossinger, P.A. Suzuki, C. Barbatti, *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 52–55
- [47] I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sining, C. Siemers, *Intermetallics* 18 (2010) 913–921
- [48] G. Phanikumar, K. Biswas, O. Funke, D. Holland-Moritz, D. M. Herlach, K. Chattopadhyay, *Acta Materialia* 53 (2005) 3591–3600
- [49] I.S. Golovin, S. Jager, Chr. Mennerich, C. Siemers, H. Neuhäuser, *Intermetallics* 15 (2007) 1548-1557

- [50] Y. Du, M. Huang, S. Chang, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, and R. J. McQueeney, *Phys. Rev.*, B 81 (2010) 054432.
- [51] T.A. Lograsso, E.M. Summers, *Materials Science and Engineering A* 416 (2006) 240–245
- [52] Q. Xing, Y. Du, R.J. McQueeney, T.A. Lograsso, *Acta Materialia* 56 (2008) 4536–4546
- [53] S. Datta, M. Huang, J. Raim, T.A. Lograsso, A.B. Flatau, *Materials Science and Engineering A* 435–436 (2006) 221–227
- [54] T. A. Lograsso , A.R. Ross , D.L. Schlagel , A.E. Clark , M. Wun-Fogle, *Journal of Alloys and Compounds* 350 (2003) 95–101
- [55] A .Kumagai, A.Fujita, K.Fukamichi, K.Oikawab, R.Kainuma, K.Ishida, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272–276 (2004) 2060–2061.
- [56] Q. Xing, T.A. Lograsso, *Scripta Materialia* Vol, 65, 4, (2011) 359-362
- [57] J. P. Mercier, G. Zambelli, W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux*, 3^{ème} édition, Lausanne, (1985) 77.
- [58] I. S. Golovin, A. Rivière, *Intermetallics* 19 (2011) 453–459.
- [59] G. Niewielski, D. Kuc, I. Schindler, I. Bednarczyk, *Archives of Materials Science and Engineering*, V. 29, (2008) 117-120.
- [60] G. Sauthoff, *Intermetallics*, VCH, Weinheim, New York, (1995) 913–915.
- [61] Z. Li, W. Gao, In *Intermetallics Research Progress*. Ed. Y.N. Berdovsky, Nova Science Publisher, New York, (2008) 1-64
- [62] V. A. Udovenko, S. I. Tishaev, I.B. Chudakov: *Physics Doklady* 38 (4) (1993) 168-170;
- [63] M. Ishimoto, H. Numakura, M. Wuttig, *Mat. Sci. Eng. A.* 442 (2006) 195-198.
- [64] I. S. Golovin, Z. Belamri, D. Hamana, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 8165-8170.
- [65] A. M. Russel, *Advanced Eng. Materials*, vol. 5, n. 9, (2003) 629-639.
- [66] M. H.G. Jacobs, R. Schmid-Fetzer, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 33 (2009) 170–178
- [67] S. Zuqing, Y. Wangyue, S. Lizhen, H. Yuanding, Z. Baisheng, Y. Jilian, *Materials Science and Engineering A* 258 (1998) 69–74.
- [68] I. S. Golovin, *Materials Science and Engineering A* 442 (2006) 92–98.
- [69] D. G. Morris, M. Dadras and M.A. Morris, *Colloque C7, supplément au Journal de Physique* 111, V. 3, (1993) 429-434
- [70] V. K. Sikka, S. Viswanathan, and C. G. McKamey, development and commercialization status of Fe₃Al-based intermetallic alloy, *Structural Intermetallics*, ed. R. Darolia et al. (Warrendale, PA: The Metallurgical Society, (1993) 483.
- [71] C. G. McKamey, J. A. Horton, C. T. Liu, *Journal of Materials Research*. (1989) 1156-1163
- [72] G. Sharma, K. B. Gaonkar, P.R. Singh, *Materials Letters* 61 (2007) 971–973.
- [73] D. Hamana, L. Amiour, M. Boucheur, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 816–822
- [74] M. Boufenghour, A. Hayoune, D. Hamana, *Journal of Materials Science* 39 (2 004) 1207 – 1212.

- [75] M. J. Starink, *Thermochim. Acta* 404 (2003) 163-176
- [76] H. E. Kissinger, *Anal. Chem*, Vol. 29, (1957) 1702-1706.
- [77] T. Ozawa, *Journal of Thermal Analysis*, Vol 2, (1970) 301-324.
- [78] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie Générale*, 2^{ème} édition, (1984) 106
- [79] M. S. Blanter, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sinning, *Internal Friction in Metallic Materials: A Handbook*, Springer Verlag, (2007) 540.
- [80] I. S. Golovin, M. S. Blanter, *Status solidi A* 160 (1997) 49-60
- [81] I. S. Golovin, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 310 (2000) 356-362.
- [82] I. S. Golovin, S.V. Divinski, J. Čížek, I. Procházka, F. Stein, *Acta Materialia*, 53 (2005) 2581-2594.
- [83] K. Tanaka, K. Sahashi, *Trans. The Japan Institute of Metals (JIM)* 3 (1971) 130–135.
- [84] I. S. Golovin, S.B. Golovina, A. Strahl, H. Neuhäuser, T.S. Pavlova, S.A. Golovin, R. Schaller, *Scripta Materialia*, 50/8 (2004) 1187-1192.
- [85] D. G. Morris, M. Leboeuf, *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 70, N°. 1, (1994) 29-39.
- [86] J. Li, X. Gao, J. Zhu, J. Li, M. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (2009) 203–206.
- [87] O. Kubaschewski: *Iron-Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin (1982) 38.
- [88] T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM, OH (1990) 1740.
- [89] M. Huang, Y. Du, Robert J. McQueeney, T. A. Lograsso, *J. Appl. Phys.* 107, 053520 (2010) 1-6.
- [90] C. Mudivarthi, S. M. Na, R. Schaefer, M. Laver, M. Wutting, A. B. Flatau, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 2023–2026.
- [91] I. S. Golovin, Anelasticity of iron-based ordered alloys and intermetallic compounds, in: Y.N. Berdovsky (Ed.), *Intermetallics Research Trends*, Nova Science Publishers Inc., (2008) 65–133.
- [92] H. R. Sinning, I.S. Golovin, A. Strahl, O. A. Sokolova, T. Sazonova, *Materials Science and Engineering A* 521–522 (2009) 63–66.
- [93] I. S. Golovin, A. Rivière, *Materials Science and Engineering, A* 521–522 (2009) 67–72.
- [94] A. Strahl, S. B. Golovina, I.S. Golovin, H. Neuhäuser, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 370 (2004) 268-273.
- [95] L. Yu, F. Yin and D. Ping, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 174105-1.
- [96] I. S. Golovin, *The Physics of Metals and Metallography*, 110 (4) (2010) 405–413.
- [97] J. Liu, F. Yi, C. Jiang, *Journal of Alloys and Compounds* 481 (2009) 57–59.
- [98] A. G. Khachaturyan, D. Viehland, *Metallurgical and Materials Transactions A* 38 (2007) 2308–2316.
- [99] A. S. Nowick, B. S. Berry, Academic Press, New York, 1972.
- [100] M. Fang, J. Zhu, I. S. Golovin, J. Li, C. Yuan, X. Gao, *Intermetallics*, 29 (2012) 133-139
- [101] I. S. Golovin, A. Rivière, *Intermetallics*, 14 (2006) 570–577.

- [102] R. Schaller, G. Fantozzi, G. Gremaud, Switzerland: Trans Tech publications, (2001) 366-368.

Abstract

The aim of this work is to study the order-disorder transformations in iron based alloys by internal friction, DSC, dilatometry, XRD and TEM. The chosen alloys are Fe-Al-Cr, Fe-Ga, and Fe-Ge. In the first alloy we study the effect of Cr addition on the ordering process in based Fe₃Al alloy. The results indicate that the addition of Cr makes this process slower. Moreover Cr addition also has an effect on the mechanical properties of studied alloys annealed in D0₃ domain and on the effect of anelastic relaxation. X-ray diffraction (XRD) and TEM studies show that a rapid quenching, just after heat treatment from high temperature cannot suppress the formation of B2 ordered particles in hyper-stoichiometric Fe₃Al alloys.

The structural transitions associated with different cooling rates from high temperature disordered state and the effect of substitution of Ga atoms by Al atoms in Fe-Ga alloys on the ordering processes, are also investigated. Several thermally activated internal friction peaks have been observed and the physical mechanisms for most of these peaks are proposed. A structural relaxation takes place at 250-300°C. We suppose that this peak is due to the order-disorder transition.

The Fe-Ge alloys have some similarities with Fe-Al and Fe-Ga alloys. Obtained results show the appearance of thermal effects in the temperature range 200-350°C due to the ordering process corresponding to a peak on internal friction curves. The formation of ordered structure in Fe-Ge system at low Ge concentration is sensitive to the thermal history of the specimen. The formation of the ordered structure (with activation energy of ordering $H \approx 1.14$ eV for a concentration of 12 at. % Ge) leads to the increase of the microhardness of studied alloys.

Keywords: iron based alloys, order-disorder transition, inelastic relaxation, DSC and dilatometry.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة التحولات ترتيب-عشوائية في سبائك الحديد بواسطة الاحتكاك الداخلي، التحليل الحراري التفاضلي (DSC)، التمدد الحراري الطولي، حيود الأشعة السينية (DRX) وMET. السبائك المختارة في هذه الدراسة هي Fe-Ge، Fe-Ga، Fe-Al-Cr. في البداية درسنا تأثير إضافة الكروم على ظهور الترتيب في السبائك Fe₃Al-Cr. تشير النتائج إلى أن إضافة الكروم يجعل هذه العملية أبطأ. كما أن له تأثير على الخواص الميكانيكية للسبائك المدروسة المعالجة حرارياً في مجال ظهور الطور D0₃ وتأثيره أيضاً على الاسترخاء. أكدت الدراسة بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) و المجهر الإلكتروني (MET) أن التبريد السريع انطلاقاً من درجات حرارة عالية غير كاف لمنع تشكل جزيئات B2 في السبائك Fe₃Al-Cr.

درسنا أيضاً التحولات البنيوية الناتجة عن مختلف سرعات التبريد انطلاقاً من درجات حرارة عالية وتأثير استبدال ذرة Ga بذرة Al على ظهور الترتيب في سبائك Fe-Ga. لاحظنا عدة قمم بالاحتكاك الداخلي المنشطة حرارياً وقد تم اقتراح الآليات الفيزيائية لظهور هذه القمم. بالإضافة إلى هذه القمم قمة الاسترخاء في المجال 250-300°C. افترضنا أن هذه الذروة متعلقة بالتحول ترتيب-عشوائية.

ان لسبائك Fe-Ge بعض أوجه التشابه مع سبائك Fe-Ga. بينت النتائج المتحصل عليها خلال دراستنا لسبائك Fe-Ge ظهور ذروة على منحنيات الاحتكاك الداخلي في المجال 200-350°C والتي توافق ظهور البنية المرتبة. ان ظهور هذه البنية في سبائك Fe-Ge التي تحتوي على نسبة منخفضة من Ge حساسة لحالة العينة. تشكيل البنية المرتبة (ذات طاقة التنشيط $H \approx 1,14 \text{ eV}$ بالنسبة لسبيكة ذات التركيز 12 %) يؤدي إلى زيادة في الصلادة الدقيقة للسبائك التي شملتها الدراسة.

الكلمات المفتاحية : السبائك الحديدية، التحول ترتيب-عشوائية، الاسترخاء، الصلادة الدقيقة، DSC، التمدد الحراري الطولي

Résumé

Le but de ce travail est l'étude des transformations ordre-désordre dans les alliages à base de fer par frottement intérieur, DSC, dilatométrie, DRX et MET. Les alliages choisis pour cette étude sont Fe-Al-Cr, Fe-Ga, et Fe-Ge. Dans la première partie nous avons étudié l'effet de l'addition de Cr sur le processus de mise en ordre dans les alliages à base du composé Fe_3Al . Les résultats indiquent que l'addition de Cr rend ce processus plus lent. On outre le Cr a également un effet sur les propriétés mécaniques des alliages étudiés recuits dans le domaine de la phase de structure DO_3 et sur l'effet de la relaxation anélastique. L'analyse par DRX et MET montrent qu'un refroidissement rapide ne peut pas supprimer la formation des particules ordonnées B2 dans les alliages hyper-stœchiométriques à base du composé Fe_3Al .

Les transitions structurales associées avec différentes vitesses de refroidissement de haute température et l'effet de substitution des atomes de Ga par des atomes d'Al sur les processus de mise en ordre dans les alliages Fe-Ga sont aussi étudiées. Plusieurs pics du frottement intérieur activés thermiquement ont été observés et les mécanismes physiques de la plupart de ces pics sont proposés. En plus de ces pics une relaxation structurale est observée dans l'intervalle 250-300°C. Nous supposons que ce pic est dû à la transition ordre-désordre.

Les alliages Fe-Ge ont quelques similitudes avec les alliages Fe-Al et Fe-Ga. Les résultats obtenus montrent l'apparition des effets thermiques dans l'intervalle de température 200-350°C due à la mise en ordre correspondant à un pic sur les courbes de frottement intérieur. La formation d'une structure ordonnée dans les alliages de système Fe-Ge à faible concentration en Ge est sensible à l'histoire thermique de l'échantillon. La formation de la structure ordonnée (avec l'énergie d'activation $H \approx 1,14$ eV pour une concentration de 12% at. Ge) conduit à l'augmentation de la microdureté des alliages étudiés.

Mots clés : alliages à base de fer, la transformation ordre-désordre, la relaxation anélastique, DSC, dilatométrie.