



HAL
open science

Etude du durcissement par trempe des alliages ordonnés Fe-Al de type L2o

Jean Rieu

► **To cite this version:**

Jean Rieu. Etude du durcissement par trempe des alliages ordonnés Fe-Al de type L2o. Matériaux. Faculté des Sciences de Paris, 1969. Français. NNT: . tel-01082048

HAL Id: tel-01082048

<https://hal.science/tel-01082048>

Submitted on 12 Nov 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. A.O. 3426

ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES
158, cours Fauriel
42023 SAINT-ETIENNE CEDEX

BIBLIOTHEQUE
CENTRALE

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

J. RIEU

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences



Sujet de la Thèse : Etude du durcissement par trempe des alliages
ordonnés Fe-Al de type L2₀.

Soutenue le

devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAUDRON, Président

R. COLLONGUES

M. FAYARD

C. GOUX

} Examineurs

SCIDEM

AUTEUR

RIEU, J.

TITRE

Etude du durcissement par
trempe des alliages ordonnés
Fe-Al de type L20.

N° DE L'OUVRAGE

3 4200 00724905 1

CLASSIFICATION

620.112 RIE

NOM ET ADRESSE

DATE EMPRUNT

PL265 J.1

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. A.O. 3426

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

J. RIEU

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences



Sujet de la Thèse : Etude du durcissement par trempe des alliages ordonnés Fe-Al de type L2₀.

Soutenue le

devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAUDRON, Président

R. COLLONGUES

M. FAYARD

C. GOUX

} Examineurs



ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES MINES
158, cours Fauriol
42023 SAINT-ETIENNE CEDEX

Pour M. L. Neltner

Avec mes remerciements les plus
respectueux.

J. Lelièvre

ETUDE DU DURCISSEMENT PAR TREMPÉ DES ALLIAGES

ORDONNÉS Fe-Al DE TYPE L2₀

A MONSIEUR LE PROFESSEUR Georges CHAUDRON
Membre de l'Institut
Professeur Honoraire à la Faculté des Sciences de
l'Université de PARIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR Claude GOUX

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

A MES ENFANTS.

T A B L E des M A T I E R E S

	<u>PAGES</u>
<u>INTRODUCTION</u>	I
<u>CHAPITRE I - DEFINITIONS ET GENERALITES</u>	9
<u>1,1 - DEFINITIONS</u>	9
1,11 - Alliages ordonnés	9
1,12 - Alliages de type $L2_0$ et DO_3	9
1,121 - Alliages de type $L2_0$	9
1,122 - Alliages de type DO_3	11
1,13 - Paramètres d'ordre	11
1,131 - Degré d'ordre à grande distance	11
1,132 - Degré d'ordre à courte distance	13
1,14 - Dislocations dans les alliages ordonnés	15
1,15 - Parois de domaines antiphases	15
<u>1,2 - GENERALITES</u>	17
1,21 - Choix des alliages	17
1,22 - Diagrammes d'équilibre	19
<u>CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	23
<u>2,1 - PREPARATION DES ALLIAGES</u>	23
2,11 - Matériaux utilisés	23
2,12 - Elaboration des alliages	25
2,121 - Creusets	25
2,122 - Atmosphère et laitiers	27
2,123 - Elaboration et coulée	27
<u>2,2 - USINAGE DES EPROUVETTES</u>	31
<u>2,3 - FABRICATION DES MONOCRISTAUX</u>	33
2,31 - Principes de solidification	35
2,32 - Principe de la fabrication des monocristaux	45
2,33 - Description du four à monocristaux	45
2,331 - Eléments chauffants	45
2,3311 - Tube	45
2,3312 - Elément mobile	47

2,332 - Système de vide	47
2,333 - Nacelles	49
2,334 - Alimentation électrique	51
2,34 - Etude des divers paramètres	53
2,341 - Puissance dissipée sur le tube	53
2,342 - Puissance dissipée sur l'élément mobile ...	53
2,343 - Vitesse de déplacement de l'élément mobile ou vitesse d'étirage	55
2,344 - Nacelle	59
2,345 - Atmosphère régnant dans le four	59
2,346 - Germes	61
2,35 - Résultats	61
<u>CHAPITRE III - EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LES PROPRIETES DES ALLIAGES ORDONNES L2₀</u>	63
3,1 - <u>ORIGINE DE L'ETUDE</u>	63
3,2 - <u>ETUDE DES VARIATIONS DIMENSIONNELLES DUES A LA TREMPE SUR DES ALLIAGES Fe-Al</u>	69
3,21 - Essais de dilatométrie en chauffage continu	71
3,211 - Description du phénomène	71
3,212 - Effet de la composition et de la température de trempe	73
3,22 - Essais de dilatométrie isotherme	75
3,221 - Méthode d'essai	75
3,222 - Influence de la température de trempe	77
3,3 - <u>DETERMINATION DE LA NATURE DES DEFAUTS RETENUS PAR TREMPE</u> .	83
3,31 - Méthode des poudres	83
3,32 - Méthode du cristal tournant	87
3,4 - <u>CALCUL DE LA CONCENTRATION EN LACUNES</u>	89
3,5 - <u>CALCUL D'UNE ENERGIE DE FORMATION DES LACUNES</u>	91
3,6 - <u>CALCUL DE L'ENERGIE DE MIGRATION DES LACUNES</u>	93
3,7 - <u>ESSAIS COMPLEMENTAIRES</u>	99
3,71 - Mesures de résistivité électrique	99
3,72 - Mesure du module de Young	103
3,721 - Mesures en statique	103
3,722 - Mesures en dynamique	105
3,8 - <u>ETUDE DU DURCISSEMENT PAR TREMPE DES ALLIAGES ORDONNES Fe-Al</u>	107
3,81 - Effet de la température de trempe sur la dureté	109
3,82 - Influence de la teneur en aluminium	115
3,83 - Influence de la vitesse de trempe	117
3,84 - Etude du revenu après trempe	119

	<u>PAGES</u>
3,9 - <u>CAS DES AUTRES ALLIAGES DE STRUCTURE L2₀ (CU-Znβ et Fe-Co)</u>	121
3,91 - Cas du laiton β	121
3,92 - Cas du Fe-Co	125
3,10 - <u>CAS DES ALLIAGES A TRANSFORMATION DESORDRE-ORDRE AU REVENUE APRES TREMPE</u>	127
<u>CHAPITRE IV - ESSAIS D'INTERPRETATION</u>	129
4,1 - <u>INTRODUCTION</u>	129
4,2 - <u>MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</u>	133
4,3 - <u>DIFFUSION CENTRALE</u>	137
4,4 - <u>REPARTITION DES LACUNES DANS L'ALLIAGE</u>	137
<u>CONCLUSION</u>	145
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	151

INTRODUCTION

Le fait que certaines solutions solides puissent exister à l'état ordonné en donnant lieu à une transformation "ordre-désordre" présente un intérêt scientifique considérable. De nombreux modèles ont été proposés pour tenter d'expliquer les propriétés physiques et mécaniques de ces alliages en fonction de paramètres spécifiques de leur état (1) (2).

Sur le plan pratique, par contre, les solutions solides ordonnées et la transformation ordre-désordre ne semblent pas avoir conduit à des applications importantes. L'utilisation d'alliages appartenant à cette catégorie se heurte habituellement à une fragilité qui gêne en particulier la mise en forme et dont il est difficile de dire dans quelle mesure elle résulte directement des phénomènes d'ordre. Il en est ainsi pour les alliages Fe-Al qui ont fait l'objet depuis longtemps de nombreuses recherches physiques fondamentales et qui ont été récemment remis en question pour la fabrication de gaines de combustible nucléaire. Dans ce dernier cas, l'objectif consistait à obtenir des tubes à parois minces d'un alliage à forte teneur en aluminium de

manière à ce que la transparence aux neutrons soit suffisante : pratiquement, c'était l'alliage dénommé Fe Al-40, à 40 at. % d'aluminium - environ 25 % en poids - qui avait été choisi, ses caractéristiques au point de vue résistance à la corrosion étant comparables à celles d'un acier inoxydable.

Pour chercher la cause - et le remède - des propriétés mécaniques défectueuses des alliages ordonnés, de nombreuses études ont été entreprises ces dernières années. Par suite de l'importance de l'enjeu, l'alliage Fe Al-40 a été l'objet d'attentions particulières.

Les propriétés mécaniques de cet alliage peuvent être notablement modifiées par un traitement thermique de trempe qui pourtant ne semble avoir aucune influence sur le degré d'ordre à la température ambiante : en effet, même si le métal a été désordonné à haute température, il se réordonne rapidement au cours de la trempe, pour les vitesses de refroidissement couramment utilisées. On cherche donc habituellement à interpréter le changement des propriétés mécaniques résultant de ce traitement par quelque modification de structure due à la remise en ordre : or, nous avons été amenés à constater que cette remise en ordre n'est pas indispensable et qu'en trempant un tel alliage à partir d'une température pour laquelle le degré d'ordre est encore maximal, il est possible de le durcir fortement.

Nous avons mis en évidence dans cet alliage et dans des alliages homologues l'existence d'une forte densité de lacunes après trempe, alors qu'il est généralement très difficile de retenir par trempe des lacunes en sursaturation dans les métaux et alliages cubiques centrés non ordonnés. Ce fait semble être une conséquence de la valeur relativement élevée du rapport de l'énergie de migration à l'énergie de formation des lacunes dans certains alliages ordonnés (3).

Nous avons constaté une corrélation étroite entre la densité en lacunes et les propriétés mécaniques aussi bien après trempe qu'après des

traitements isothermes permettant l'étude de la cinétique d'élimination des lacunes et de restauration des propriétés mécaniques (4)

Afin d'éviter un effet supplémentaire dû aux joints de grains dans les phénomènes observés et dans le but de préciser certaines observations en fonction des directions cristallographiques, nous avons mis au point une technique de fabrication de monocristaux et de bicristaux d'alliages Fe-Al. Cette technique étant maintenant utilisée au laboratoire par de nombreux chercheurs qui ont contribué à la perfectionner, nous avons rassemblé ici quelques résultats qui sont le fruit de nombreuses expériences dans le domaine de la fabrication des cristaux d'alliages à température de fusion élevée.

Un premier chapitre rappellera quelques définitions et généralités sur les alliages ordonnés considérés. Nous décrirons ensuite les techniques expérimentales mises au point au cours de cette étude. La troisième partie sera consacrée essentiellement aux phénomènes observés : forte concentration en lacunes et durcissement après trempe, pour des alliages ordonnés à la température ambiante. Enfin, nous proposerons une interprétation.

Nous prions Monsieur le Professeur CHAUDRON, Membre de l'Institut, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de l'Université de PARIS de trouver ici l'expression de notre profonde et respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

Nous remercions très vivement Monsieur L. NELTNER, Directeur de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE qui a bien voulu nous accueillir dans les laboratoires de l'Ecole et qui nous a accordé toutes les facilités pour mener à bien cette étude.

Notre reconnaissance va tout particulièrement à Monsieur C. GOUX, Professeur à l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE qui nous

a guidé pas à pas tout au long de notre travail et nous a initié aux méthodes de recherche.

Nous remercions le Commissariat à l'Energie Atomique pour son aide matérielle et plus spécialement Messieurs G. CABANE et G. SAINFORT qui ont bien voulu manifester un intérêt constant pour notre travail.

Nous avons beaucoup apprécié la compétence et le dévouement de tout le personnel du laboratoire qui nous a fait profiter de son expérience, de ses critiques et de ses conseils.

Nous remercions enfin tous nos camarades de thèse qui nous ont apporté leur collaboration et leur amitié.

CHAPITRE I

I,1 - DEFINITIONS

Nous rappelons ici un certain nombre de définitions relatives aux alliages ordonnés, dans le cadre de l'étude que nous allons présenter.

I,11 - Alliages ordonnés

Dans la plupart des solutions solides de substitution formées de deux métaux A et B, la répartition des atomes A et B se fait au hasard sur les noeuds du réseau. Cependant, pour quelques alliages, les atomes de chaque espèce ont tendance à occuper des noeuds d'un type déterminé. L'alliage est dit ordonné et cet arrangement est appelé surstructure. Lorsqu'on chauffe un tel alliage, la perfection de l'arrangement est perturbée et l'ordre disparaît à la température critique lorsque la répartition des atomes A et B est à nouveau au hasard.

I,12 - Alliages de type $L2_0$ et DO_3

I,121 - Alliages de type $L2_0$ (exemples : Fe-Al, Cu-Zn- β , Fe-Co)

Ces alliages ordonnés ont un réseau cubique. Le motif est constitué d'un atome A et d'un atome B. La maille élémentaire est formée de deux types

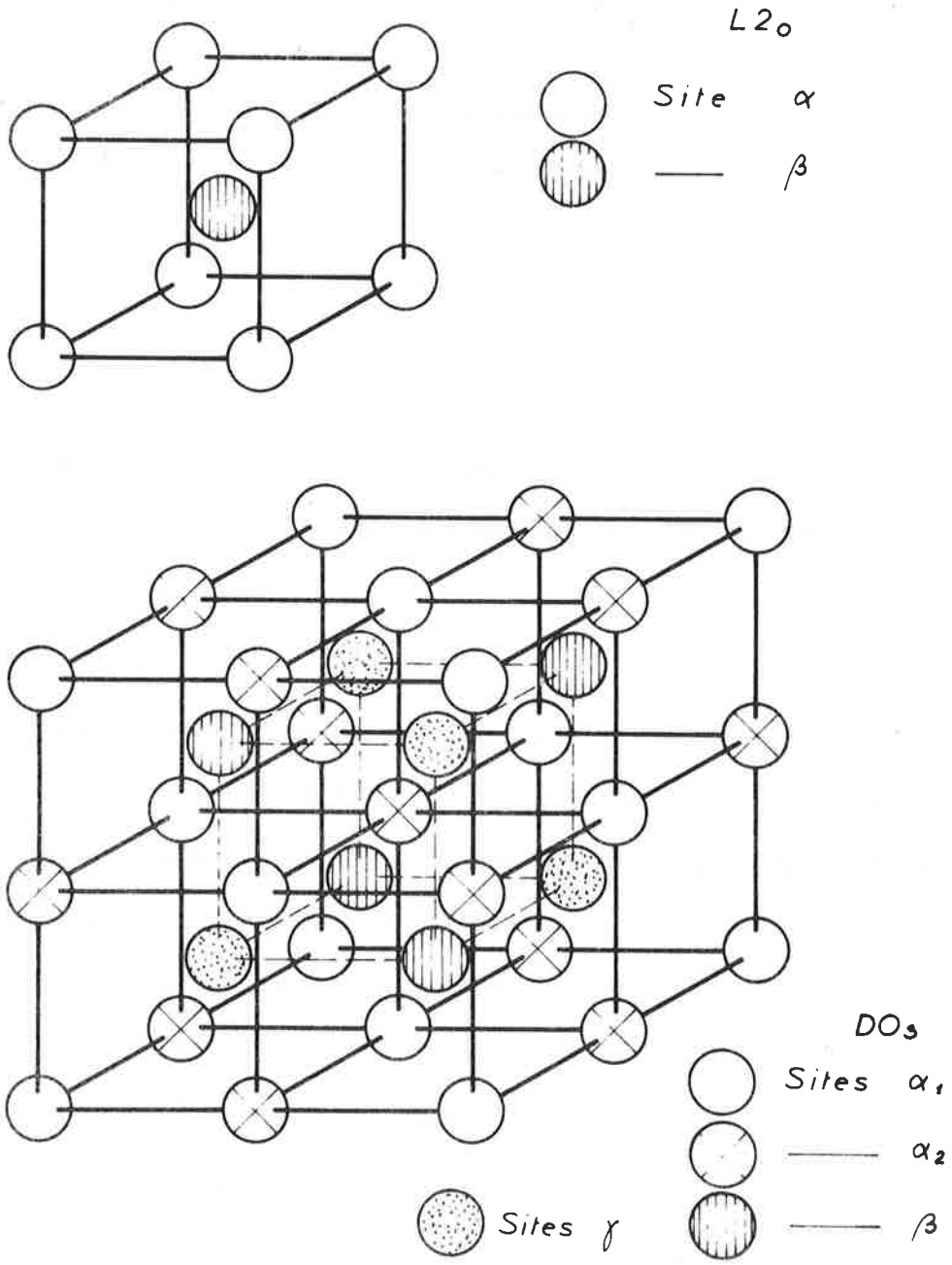


FIGURE 1 - Mailles élémentaires des alliages ordonnés de types $L2_0$ et DO_3

de sites : α aux sommets du cube et β au centre du cube (fig. 1). Dans le cas des alliages Fe-Al, le domaine d'existence de ce type de surstructure est assez étendu du côté des faibles teneurs en aluminium par rapport à la stoechiométrie. Des atomes de fer sont alors disposés sur les sites aluminium. Ce domaine est plus restreint du côté des fortes teneurs en aluminium. Il n'a pas été signalé toutefois qu'une structure lacunaire existe dans ce cas comme pour les alliages Ni-Al (5). Cependant, la différence importante existant entre les rayons atomiques du fer et de l'aluminium pourrait justifier certaines propriétés dont nous parlerons par la suite.

1,122 - Alliages de type DO₃ (exemples : Fe₃Al , Fe₃Si , Cu₃Sb , Cu₃Al ..)

Pour des teneurs en aluminium plus faibles, on peut rencontrer un alliage d'un autre type. Il s'agit toujours d'un réseau cubique mais de paramètre double du précédent. La maille élémentaire est également représentée sur la figure 1. On distingue quatre types de sites α_1 , α_2 , β et γ . Pour la composition stoechiométrique Fe₃Al, les atomes de fer occupent les sites α_1 , α_2 et β et les atomes d'aluminium occupent les sites γ . Au-dessus de la température critique - 560°C environ - les atomes de fer occupent encore les sites α_1 et α_2 alors que les sites β et γ sont occupés avec la même probabilité par des atomes de fer et d'aluminium. Il s'agit alors d'un ordre L2₀ imparfait. Enfin, au-dessus de 800°C, l'alliage est complètement désordonné.

1,13 - Paramètres d'ordre

Pour définir les différents états pouvant exister entre l'ordre parfait et le désordre complet, il est nécessaire d'introduire un certain nombre de paramètres.

1,131 - Degré d'ordre à grande distance

On appelle degré d'ordre à grande distance S un paramètre qui per-

met. de déterminer pour tout un cristal la probabilité d'occupation de chaque type de sites par un type donné d'atomes. Dans le cas d'un alliage $L2_0$ non stoechiométrique formé d'atomes A et d'atomes B, S est donné par une formule empruntée à Rudman (6) :

$$S = 2 (x_B - |\alpha|_B)$$

où x_B est la teneur en at. % de l'élément B supposée inférieure à 50 % et $|\alpha|_B$ le rapport du nombre N_B^α d'atomes B sur les sites α au nombre N_α de sites α . Lorsque l'alliage est ordonné, $|\alpha|_B$ est nul. Le degré d'ordre maximal ne dépend alors que de la teneur en élément B.

$$S_{\max} = 2 x_B$$

La loi de variation de S avec la température s'exprime généralement en fonction du rapport T/T_C (7), de manière telle que $S = 0$ lorsque $T/T_C = 1$.

1,132 - Degré d'ordre à courte distance

La valeur du degré d'ordre à grande distance S ne suffit pas pour déterminer la perfection de l'arrangement. En effet, il suffit d'imaginer un cristal de type $L2_0$ et de composition stoechiométrique AB formé de deux domaines de même volume mais où les dispositions des atomes sont en opposition de phase : atomes A sur les sites α dans un domaine et sur les site β dans l'autre. Le degré d'ordre à grande distance est nul et pourtant l'alliage est loin d'être désordonné. Il faut donc définir un paramètre σ indiquant la probabilité pour un atome donné, sur un site donné d'avoir comme premiers voisins des atomes de nature différente. A partir d'une définition proposée par Dienes (8), on peut en déduire la valeur de σ pour un alliage non stoechiométrique :

$$\sigma = \frac{(P_{AB}) - x_B (1 - x_B) ZN}{x_B^2 ZN}$$

où (P_{AB}) est le nombre de liaisons A-B, N le nombre total d'atomes et Z le nombre de coordination.

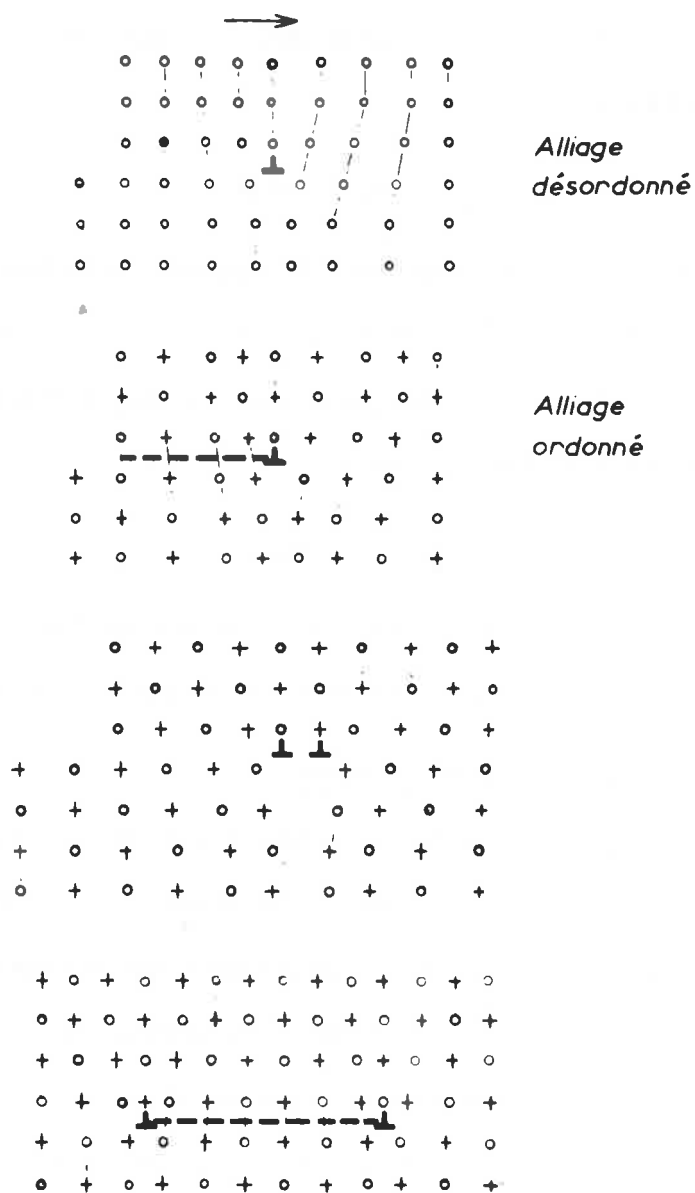


FIGURE 2 - Dislocation dans un alliage désordonné.
Dislocation et paroi de domaine antiphase
dans un alliage ordonné.

1,14 - Dislocations dans les alliages ordonnés

La plupart des mécanismes invoqués pour tenter d'expliquer les propriétés mécaniques des alliages ordonnés font appel à la structure particulière des dislocations dans ces alliages. En effet, une dislocation parfaite dans l'alliage désordonné peut ne plus l'être lorsque l'alliage est ordonné car elle n'a pas pour vecteur de Burgers un vecteur de translation du réseau ordonné. Lorsqu'elle se déplace, elle laisse derrière elle une faute d'empilement appelée paroi d'antiphase de part et d'autre de laquelle des atomes de la même espèce occupent des sites de types différents. Une deuxième dislocation associée à la précédente est donc nécessaire. L'ensemble forme une dislocation de surstructure (fig. 2). Un calcul d'énergie permet de déterminer l'écartement r entre les deux partielles (9). Les auteurs ont trouvé, dans le cas d'un alliages Fe-Co-V les valeurs suivantes pour deux dislocations-coins, la paroi d'antiphase étant située dans un plan $\{110\}$.

$$r = 60 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad S = 1$$

$$r = 1000 \text{ \AA} \quad \text{pour} \quad S = 0,2$$

Dans le cas d'un alliage ordonné Fe-Al à 40 at. % d'aluminium, une distance de 65 à 120 \AA a été calculée (10) respectivement pour des dislocations-vis et pour des dislocations-coins. Une relation de la forme $r = \frac{150}{S^2}$ a été également établie pour expliquer l'aspect de figures de dislocations dans ces alliages trempés (11), r étant exprimé en \AA .

1,15 - Parois de domaines antiphases

On parle fréquemment de parois de domaines antiphases dans les alliages ordonnés. Ces interfaces séparent deux parties du cristal avec conservation des directions cristallographiques mais changement du mode d'occupation des sites. Le cas des alliages $L2_0$ a été assez controversé quant à l'existence

16.

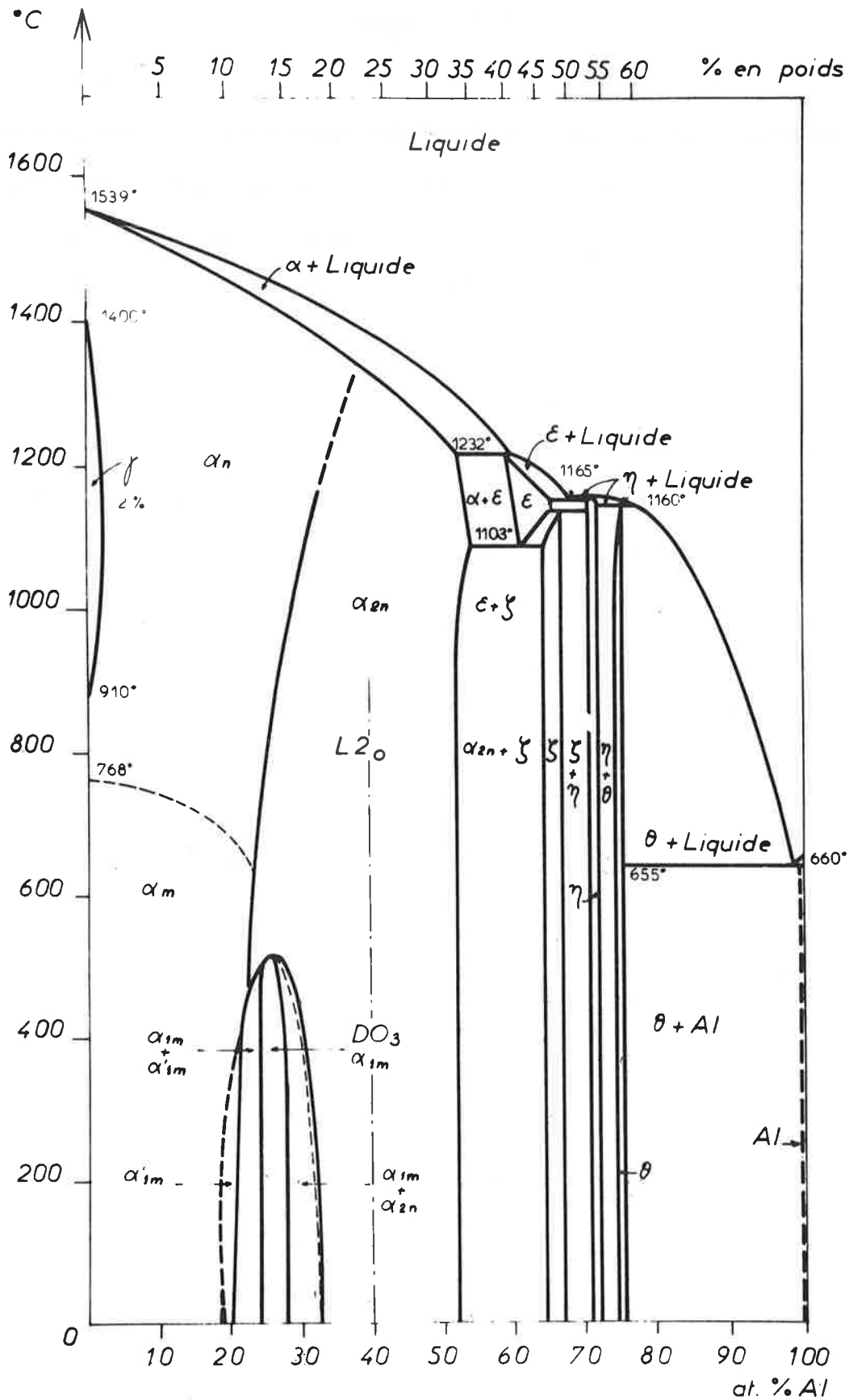


FIGURE 3 - Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Al.

d'une structure en domaines stable. En effet, il n'existe que deux types de domaines suivant que les atomes A sont sur les sites α ou sur les sites β . Des études récentes ont montré que la mise en ordre se fait par coalescence des domaines (12). Des observations par microscopie électronique sur le laiton β (13) et le Fe-Co (14) montrent qu'il peut se former deux macrodomaines aux formes très sinueuses, dits "swiss cheese", lorsque l'alliage a été trempé depuis un état désordonné. Ces domaines ne sont pas observés sur un alliage parfaitement ordonné, conformément à la théorie. Enfin, certains auteurs font intervenir l'épaisseur des parois de domaines antiphases en fonction de la température ou du degré d'ordre S pour expliquer certaines propriétés des alliages ordonnés en température (15) (16).

1,2 - GENERALITES

1,21 - Choix des alliages

Notre étude a porté essentiellement sur des alliages Fe-Al à teneur en aluminium supérieure à 30 at. %. L'intérêt que présentent ces alliages du point de vue industriel résulte de l'association d'une bonne résistance à la corrosion et d'une faible section efficace de capture pour les neutrons thermiques. L'inconvénient majeur qui limite leur utilisation réside dans leur fragilité sur un large domaine de température et dans les difficultés qu'on rencontre lors de leur mise en forme soit par déformation à chaud, soit par usinage.

Un certain nombre d'études ont été consacrées à ces phénomènes soit sur des alliages purs, soit sur des alliages industriels contenant divers éléments d'addition - C, Zr - (11), (16), (17), (18). En ce qui nous concerne

18.

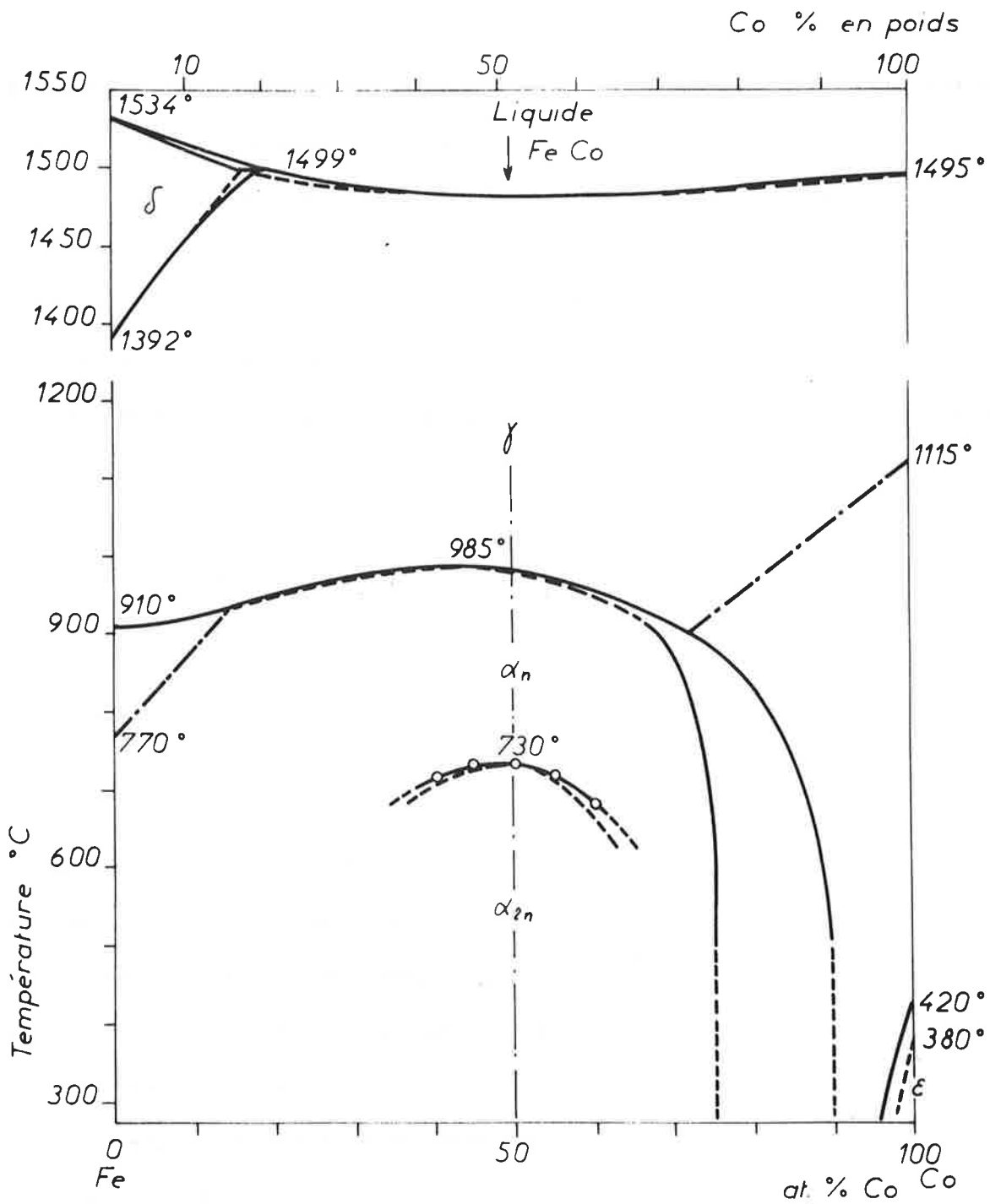


FIGURE 4 - Diagramme d'équilibre des alliages Fe-Co.

nous nous sommes limités aux alliages purs Fe-Al.

Quelques essais ont été entrepris sur des alliages Fe-Co. Les études antérieures sur ces alliages ont généralement été faites sur des matériaux contenant du vanadium. Industriellement, ces alliages sont utilisés dans la fabrication de membranes d'écouteurs à hautes performances lorsque la teneur en vanadium est inférieure à 2 % en poids. Pour les plus fortes teneurs en vanadium, ils sont magnétiquement durs et sont utilisés dans la fabrication des aimants (19). L'effet du vanadium à des teneurs voisines de 1 % en poids consiste, d'une part, à améliorer la ductilité des alliages (20) et, d'autre part, à ralentir les réactions de mise en ordre (21). Cet élément d'addition permettrait donc de retenir facilement par trempe le désordre existant à haute température.

Enfin, un alliage Cu-Zn- β a été utilisé pour vérifier certains résultats obtenus sur les alliages Fe-Al.

1,22 - Diagrammes d'équilibre

La figure 3 représente un diagramme global qui permet de situer les alliages étudiés dans la gamme des alliages Fe-Al (22). Un grand nombre de diagrammes ont été publiés pour préciser les limites de la zone d'existence de la structure Fe_3Al (12) (23). Nous nous sommes limités à des alliages monophasés. Toutefois, pour les teneurs voisines de 30 at. % d'aluminium, il est possible qu'une autre phase, Fe_3Al , apparaisse à basse température. Ce phénomène n'interfère pas avec les phénomènes que nous avons observés car ces derniers se manifestent sans discontinuité dans toute la gamme des alliages étudiés.

La figure 4 représente le diagramme d'équilibre des alliages Fe-Co (24). Certains auteurs (25) ont observé que le paramètre de ces alliages est plus grand lorsqu'ils sont ordonnés que lorsqu'ils sont désordonnés. Ce résultat

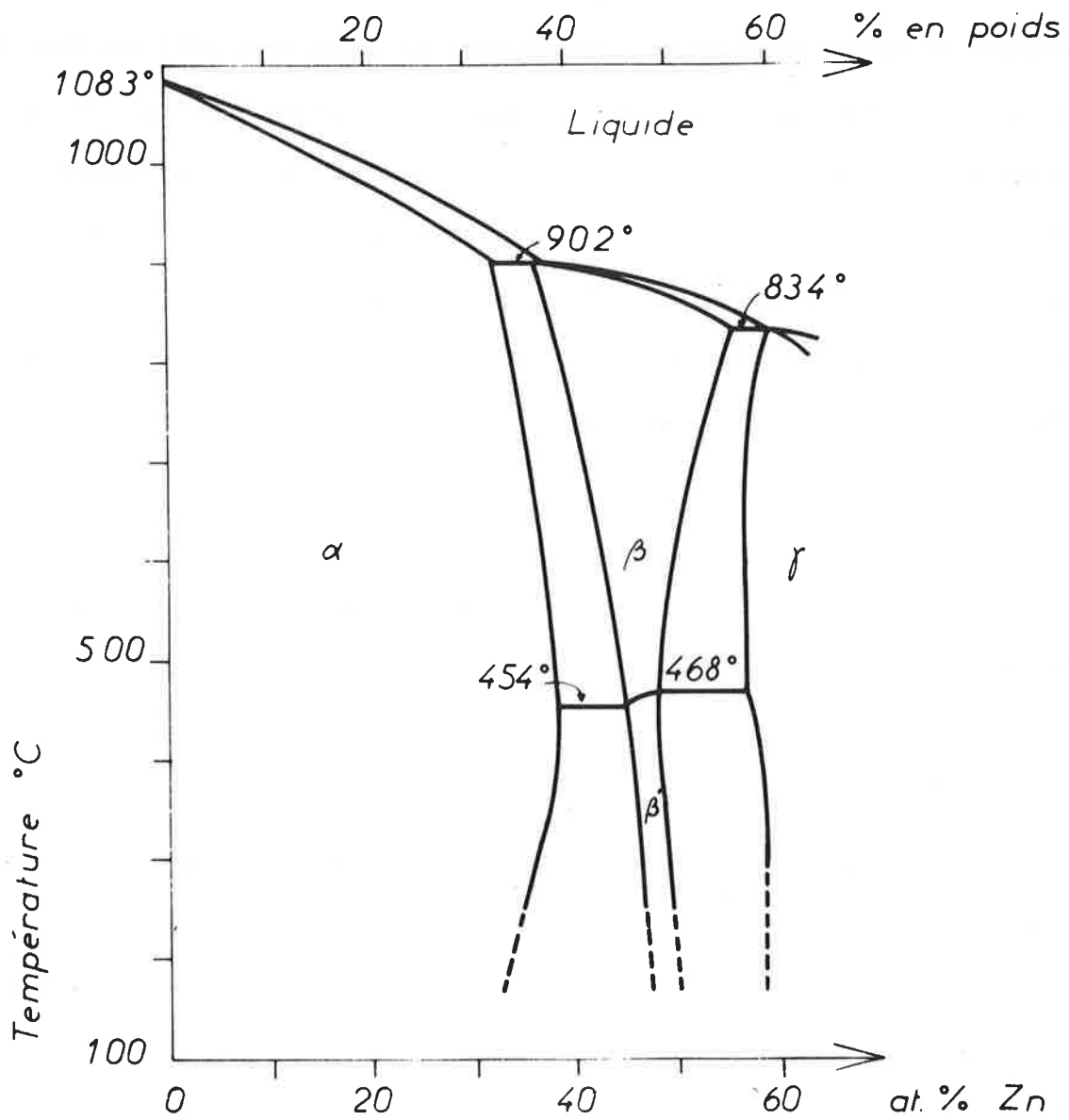


FIGURE 5 - Diagramme d'équilibre des alliages Cu-Zn.

tat, en contradiction avec ce qui est généralement admis, se retrouve dans les alliages Fe-Pd (26).

Pour les alliages Cuivre-Zinc (fig. 5), une certaine confusion règne dans l'établissement du diagramme d'équilibre (27).

Les températures critiques de ces divers alliages sont les suivantes : 1150°C pour un alliage Fe-Al à 40 at. % d'aluminium, 735°C pour un alliage stoechiométrique Fe-Co et 470°C pour un alliage stoechiométrique Cu-Zn.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2,1 - PREPARATION DES ALLIAGES

2,11 - Matériaux utilisés

Nous avons utilisé, comme métaux de base des alliages Fe-Al, de l'aluminium de pureté 99,99 et du fer provenant de deux origines : fer électrolytique d'origine japonaise et fer pur préparé au laboratoire (28). Les principales impuretés de ces divers métaux sont citées dans le tableau ci-dessous; les teneurs sont exprimées en 10^{-4} %.

Aluminium	Cu	Zn	Fe	Mg	Si	Mn	Ti	
	40	20	20	10	7	<5	<5	
Fer électrolytique	S	Al	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Mo
industriel	35	<3	50	12	90	50	3	2
Fer purifié	S	Al	Ti	Mn	Co	Ni	Cu	Mo
	2	1	<0,5	<1	<1	0,5	<1	0,1

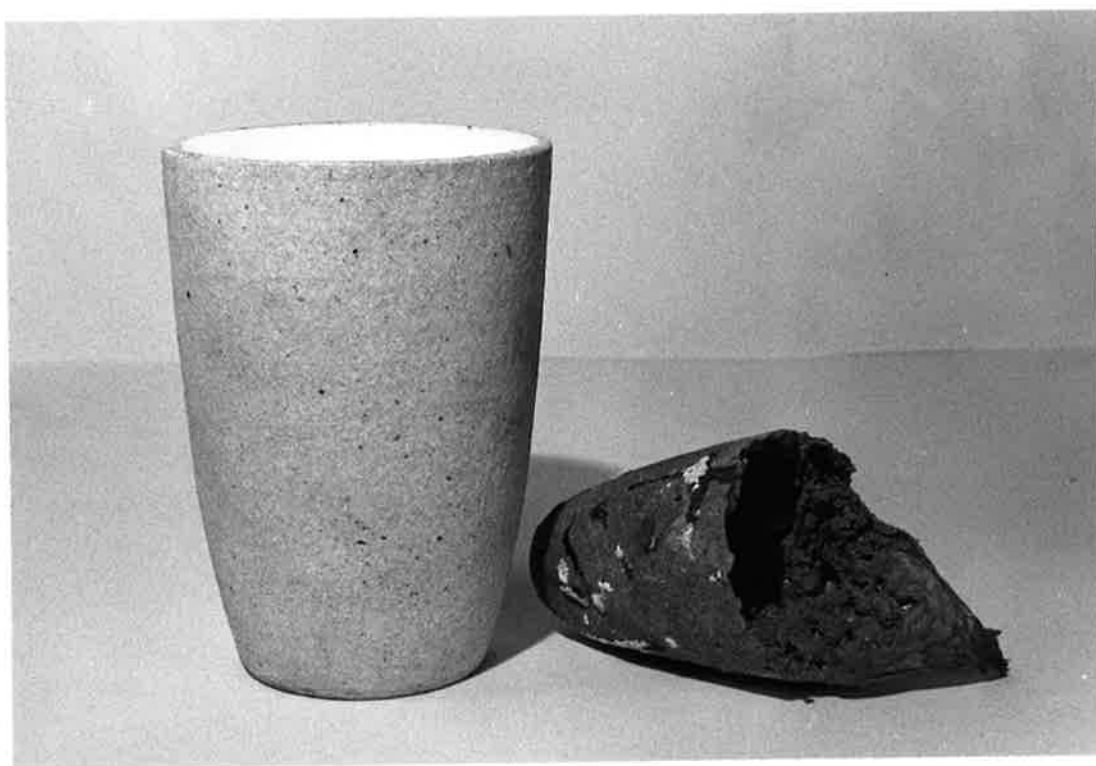


FIGURE 6 - Creuset et fond de poche

2,12 - Elaboration des alliages

Les alliages sont préparés au four à haute fréquence par charges de 2 ou de 5 kg. Les coulées sont élaborées à l'air ou sous argon. Nous pensons utiliser prochainement un dispositif de coulée sous vide actuellement à l'étude au laboratoire.

2,121 - Creusets

Pratiquement toutes les coulées de métal faites au laboratoire utilisent un même type de creuset. Ces creusets sont le fruit d'une technique mise au point à l'IRSID. Il s'agit de creusets en sillimanite du commerce garnis intérieurement d'une couche d'alumine pure. Le garnissage s'effectue par damage entre le creuset et un noyau en matière plastique dure. La composition de la pâte utilisée est la suivante :

- alumine cristallisée de granulométrie 40 = 1/3 en poids.
- alumine cristallisée de granulométrie 80 = 1/3 en poids.
- barbotine d'alumine = 1/3 en poids.
- eau : quantité minimale pour obtenir une pâte malléable.

La barbotine d'alumine est préparée à partir d'alumine calcinée qui est purifiée par attaque à l'acide chlorhydrique suivie d'une série de lavages pour obtenir un pH voisin de 2.

Les creusets sont étuvés puis chauffés jusqu'à 1400°C seulement dans un four à gaz. La cuisson finale de la couche d'alumine se fait lors de la première élaboration. L'alumine n'étant pas frittée supporte bien les chocs thermiques. C'est le creuset en sillimanite qui confère à l'ensemble une bonne résistance mécanique lors des manipulations. Pour les alliages Fe-Al chaque creuset peut servir à une dizaine de coulées sans se détériorer. Après chaque coulée, il reste un fond de poche qui s'enlève très facilement lorsqu'on laisse refroidir le creuset (fig. 6).

2,122 - Atmosphère et laitiers

Une atmosphère d'argon est généralement employée. Elle est produite par un jet d'argon dirigé sur la surface du bain par une canne en silice.

Divers types de laitiers ont été essayés. Ils ont été préparés au laboratoire à partir de leurs éléments en poudre par fusion dans un four à gaz. Lorsque le mélange est liquide, il est versé dans un récipient contenant de l'eau. On obtient un produit formé de particules de quelques millimètres de diamètre. Ce produit, après séchage, est déposé sur la charge avant la fusion.

A titre indicatif, le tableau ci-dessous donne la nature et la composition de quelques laitiers essayés dont les températures de fusion sont de l'ordre de 1300°C :

! Numéro du ! laitier !	! Al ₂ O ₃ !	! CaO !	! CaF ₂ !
! 1 !	! 30 !	! 30 !	! 40 !
! 2 !	! 39 !	! 22 !	! 39 !
! 3 !	! 44 !	! 25 !	! 31 !

Cependant, c'est le métal élaboré sous argon qui présente le moins d'inclusions; l'étude des laitiers n'a pas été poursuivie.

Les élaborations de laiton on été faites sous un laitier de borax.

2,123 - Elaboration et coulée

Pour les alliages Fe-Al aux fortes teneurs en aluminium, certaines précautions sont à prendre pour éviter les effets des phénomènes d'alumino-thermie. La technique utilisée consiste à fondre d'abord la charge d'aluminium. Puis on ajoute progressivement le fer tout en augmentant la puissance du four.

Les techniques de coulée que nous avons mises au point pour nos



FIGURE 7 - Lingotière pour coulée en source et lingot obtenu après démoulage.

alliages sont basées sur le fait que ces alliages sont très difficilement usinables. Aussi avons-nous adopté des formes de lingot se rapprochant le plus des éprouvettes sur lesquelles ont été faites les études. En ce qui concerne les alliages Fe-Al, la plupart des lingots ont servi à la fabrication de monocristaux. Celle-ci nécessitant une nouvelle fusion, nous avons cherché à obtenir des lingots dont les dimensions se rapprochaient de celles des nacelles où étaient préparés les monocristaux. Dans ce but, deux procédés ont été mis en oeuvre.

Le premier procédé, classique au laboratoire, consiste à couler le métal dans une lingotière de fer doux. Sans démouler le métal, l'ensemble est laminé à haute température, la lingotière jouant alors le rôle de gaine. Le laminage des alliages à teneur en aluminium supérieure à 20 % en poids, (34 at. %), pose un certain nombre de problèmes. Nous sommes parvenus à obtenir des barres de section carrée de 12 mm de côté à partir d'une lingotière carrée de 25 mm de côté en une dizaine de passes croisées avec réchauffage à 1150°C toutes les deux passes. La gaine s'enlève ensuite facilement par meulage sur une arête. Le lingot subit alors un meulage pour éliminer les pailles et les traces d'oxyde.

Le deuxième procédé est celui de la coulée en source (fig. 7) : la lingotière en fer doux est formée d'un tube central de 25 mm de diamètre intérieur entouré de 9 tubes de 13 mm de diamètre intérieur. Tous ces tubes communiquent par leur base où ils sont soudés entre eux. La lingotière est préchauffée à 500°C environ. Lorsqu'on coule le métal dans le tube central, il remonte dans les tubes latéraux sur 15 cm. Il faut ensuite dessouder la lingotière et les lingotins se détachent facilement. Le contenu du tube central peut être employé dans la charge d'une autre coulée. Ce procédé permet d'obtenir des lingots ayant un très bel aspect de surface. Le fait d'éviter l'opération de laminage représente un gain de temps considérable. Cependant la fabrication

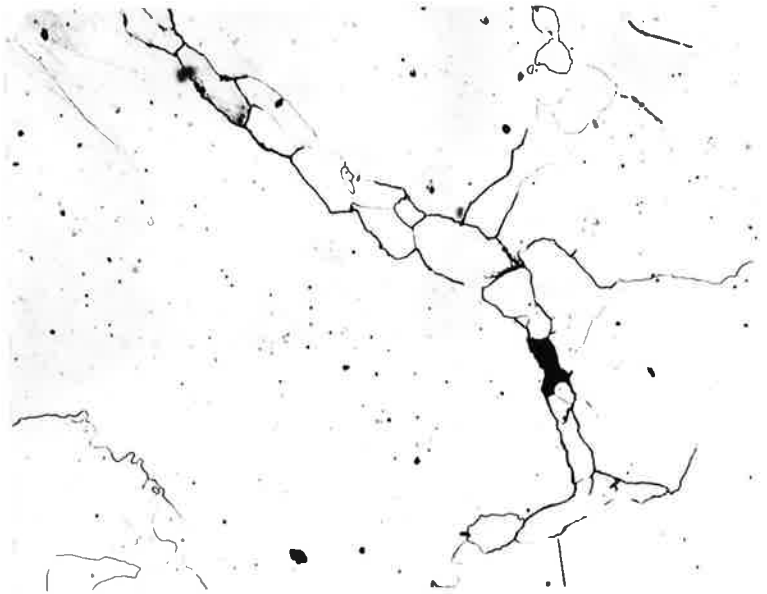


FIGURE 8 - Fissures intergranulaires provoquées par le tronçonnage (Fe-Al à 35 at. % Al).

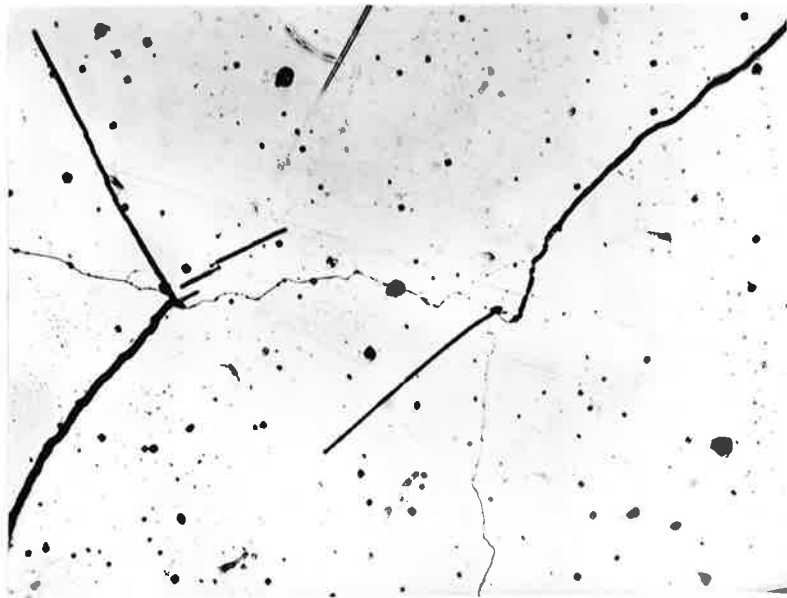


FIGURE 9 - Fissures mixtes provoquées par le tronçonnage (Fe-Al à 28 at. % Al).

des lingotières pose certains problèmes.

Récemment un autre procédé de coulée a été mis en oeuvre au laboratoire. Il consiste à couler le métal liquide dans une lingotière en cuivre refroidie par eau. La lingotière verticale a la forme d'un tube de 20 mm de diamètre avec chemise d'eau. On utilise un entonnoir et un fond en alumine. Les lingots obtenus sont utilisés pour la fabrication des monocristaux après avoir simplement subi un meulage superficiel.

Enfin, nous devons signaler un procédé que nous avons utilisé pour les alliages cuivre-zinc : c'est celui de la coulée par aspiration. A l'extrémité d'un tube de silice de 4 mm de diamètre intérieur est fixée une poire en caoutchouc. Le métal est aspiré dans le tube de silice et remonte dans ce tube sur une vingtaine de centimètres. En plongeant ensuite le tube dans l'eau, celui-ci se casse et on obtient un lingot qu'il suffit de découper à la longueur pour avoir une éprouvette de dilatométrie.

2,2 - USINAGE DES EPROUVETTES

Une étude préliminaire relative à l'usinage des alliages Fe-Al nous a montré qu'un tronçonnage à la meule avec refroidissement à l'eau conduit à des fissures en majorité intergranulaires pour les alliages à teneur en aluminium supérieure à 35 at. % (fig. 8). Pour les alliages à plus faible teneur en aluminium - 28 at. % - les fissures sont mixtes : clivages et décohésions intergranulaires (fig. 9). Au cours des traitements thermiques ultérieurs, ces fissures provoquent la rupture des éprouvettes et le tronçonnage est de ce fait absolument à proscrire.

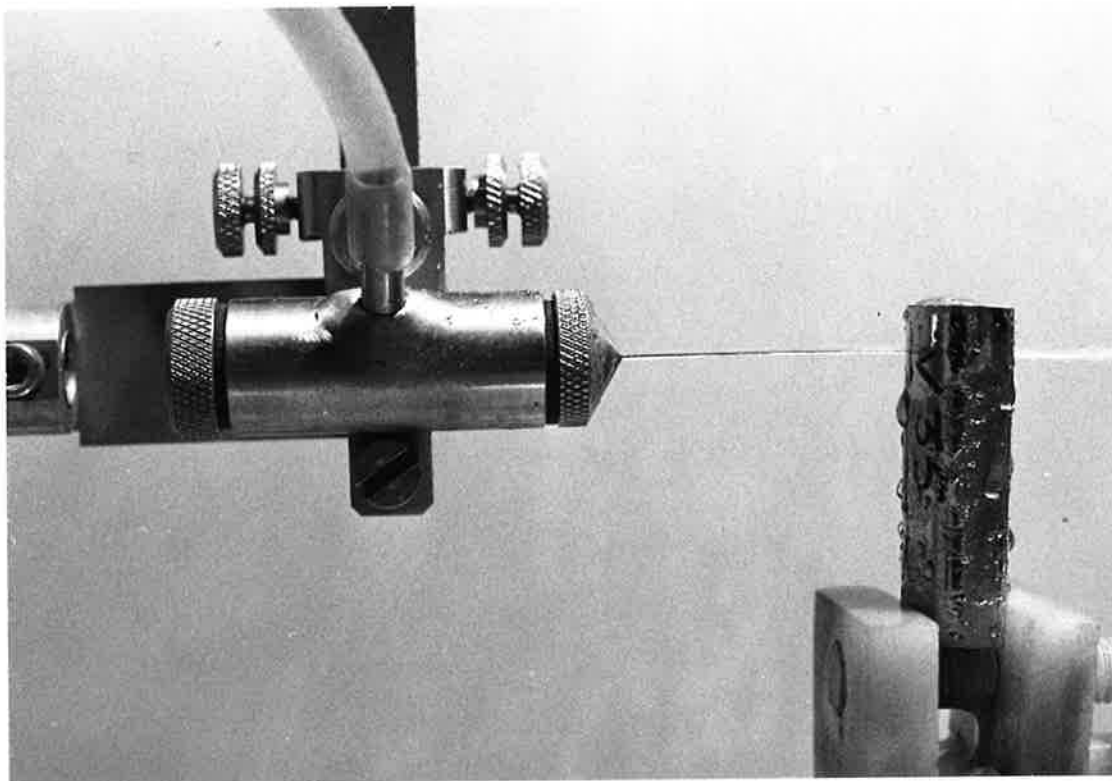


FIGURE 10 - Nouveau système d'injecteur pour scie électrolytique.

La seule méthode d'usinage que nous ayons utilisée dans toute notre étude a été l'usinage électrolytique. Grâce à cette méthode, nous avons pu préparer des éprouvettes de dilatométrie, des lames minces pour la microscopie électronique et des éprouvettes pour les essais mécaniques.

Nous avons mis au point pour les alliages ferreux le sciage électrolytique déjà très répandu dans notre laboratoire pour le découpage des cristaux d'aluminium (29). Les conditions opératoires sont très voisines des conditions originales. L'électrolyte est une solution dans l'eau de nitrate de sodium à 200 g/l. La tension entre les électrodes est de 60 V. Nous avons dû modifier quelques détails dans la technologie de la scie électrolytique, les échantillons que nous avons à découper étant de dimensions généralement plus grandes que celles des échantillons d'aluminium. Pour pouvoir faire progresser la coupe à une vitesse acceptable (1,5 cm/h), nous avons utilisé comme cathode un fil de cuivre à la place du fil d'acier inoxydable habituellement employé. De plus, un système d'injecteur permet le mouillage du fil sur toute sa longueur et assure ainsi un meilleur refroidissement (fig. 10). Pour réaliser le fonctionnement quotidien de deux scies nous avons prévu une réserve d'électrolyte de 30 litres avec filtrage et décantation des boues d'hydroxyde.

2,3 - FABRICATION DES MONOCRISTAUX

La mise au point de cette fabrication a été particulièrement délicate, un grand nombre de paramètres intervenant. Notre technique a beaucoup évolué depuis le début de nos essais. Actuellement, il existe six fours au laboratoire préparant des monocristaux de divers métaux et alliages. Nous rappellerons d'abord quelques principes de la solidification, ensuite nous décrirons le

34.

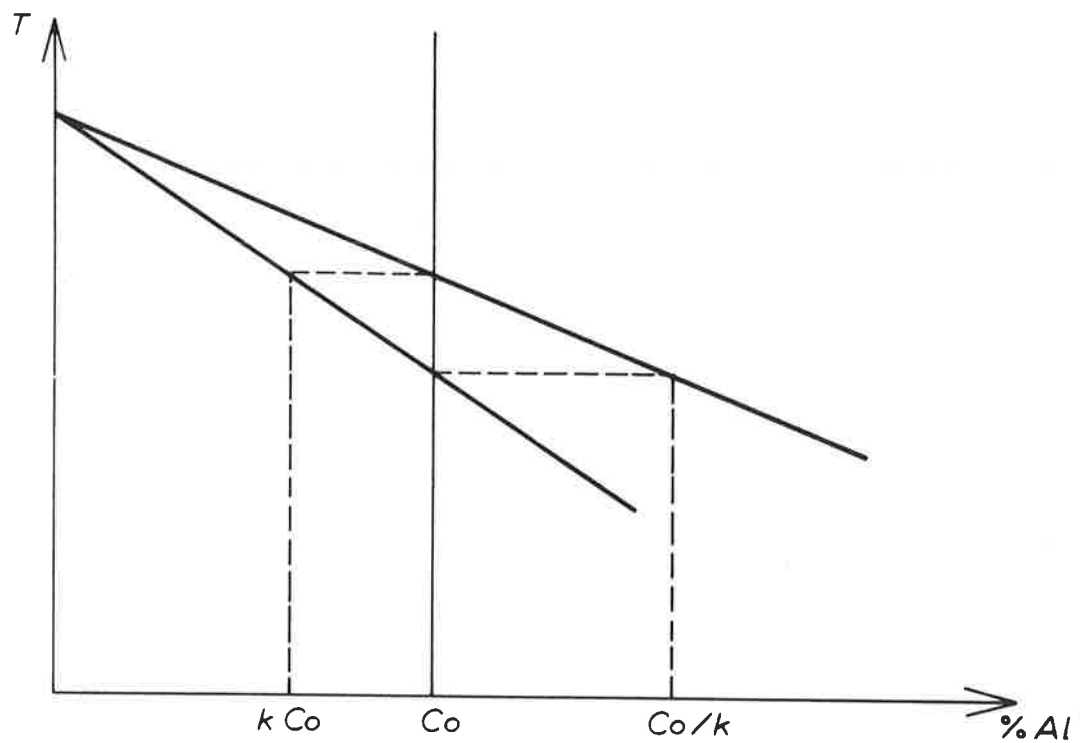


FIGURE 11 - Calcul du coefficient de partage ($k < 1$)

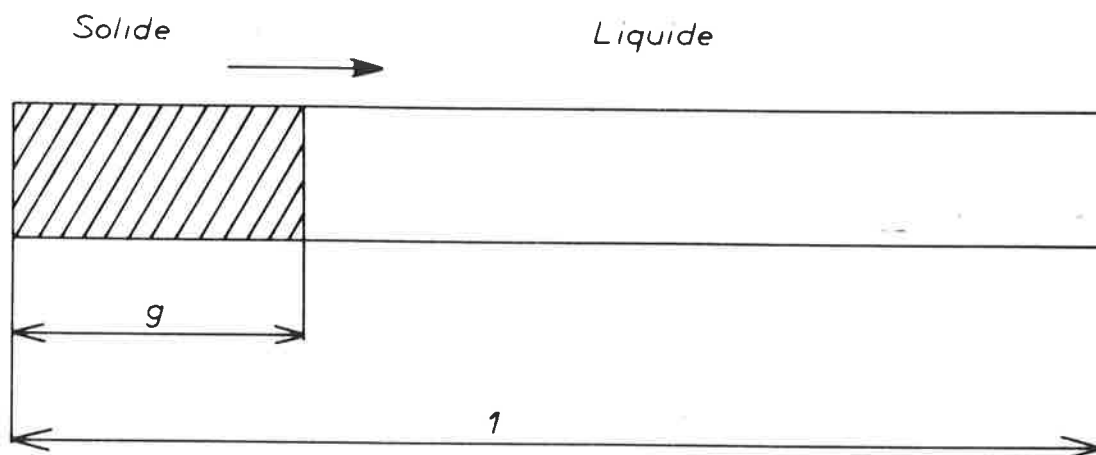


FIGURE 12 - Solidification unidirectionnelle d'un barreau d'alliage.

four, puis nous ferons le point sur l'influence des divers paramètres à travers l'expérience acquise en ce domaine au laboratoire par les divers chercheurs utilisant ce type de four.

2,31 - Principes de la solidification

La solidification unidirectionnelle d'un échantillon liquide d'alliage formé de deux métaux conduit à une ségrégation le long de cet échantillon. Diverses hypothèses sont à envisager suivant les vitesses de diffusion du soluté dans la phase liquide et dans la phase solide par rapport à la vitesse de solidification (30). Pour une vitesse de solidification donnée, trois cas sont à envisager :

a) les vitesses de diffusion dans la phase liquide et dans la phase solide sont très grandes.

b) la vitesse de diffusion dans la phase liquide est très grande, mais elle est pratiquement nulle dans la phase solide.

c) la vitesse de diffusion dans la phase liquide n'est grande que dans une zone proche de l'interface et de largeur δ_c .

Considérons le deuxième cas avec un coefficient de partage $k < 1$ (fig. 11). Pour un alliage Fe-Al à 40 at. % d'aluminium, on peut prendre $k = 0,78$. A l'instant t , la fraction de l'échantillon solidifiée est g . (fig. 12), soit C_L la teneur en soluté du liquide restant. La teneur en soluté du solide qui se forme à l'interface est $C = kC_L$. Le calcul de la teneur en soluté d'une couche de solide d'épaisseur dg qui se forme à un instant donné permet de trouver l'expression donnant la répartition du soluté tout le long du barreau après solidification :

$$C = k C_0 (1 - g)^{k-1}$$

Cependant, dans la plupart des cas, la diffusion dans la phase li-

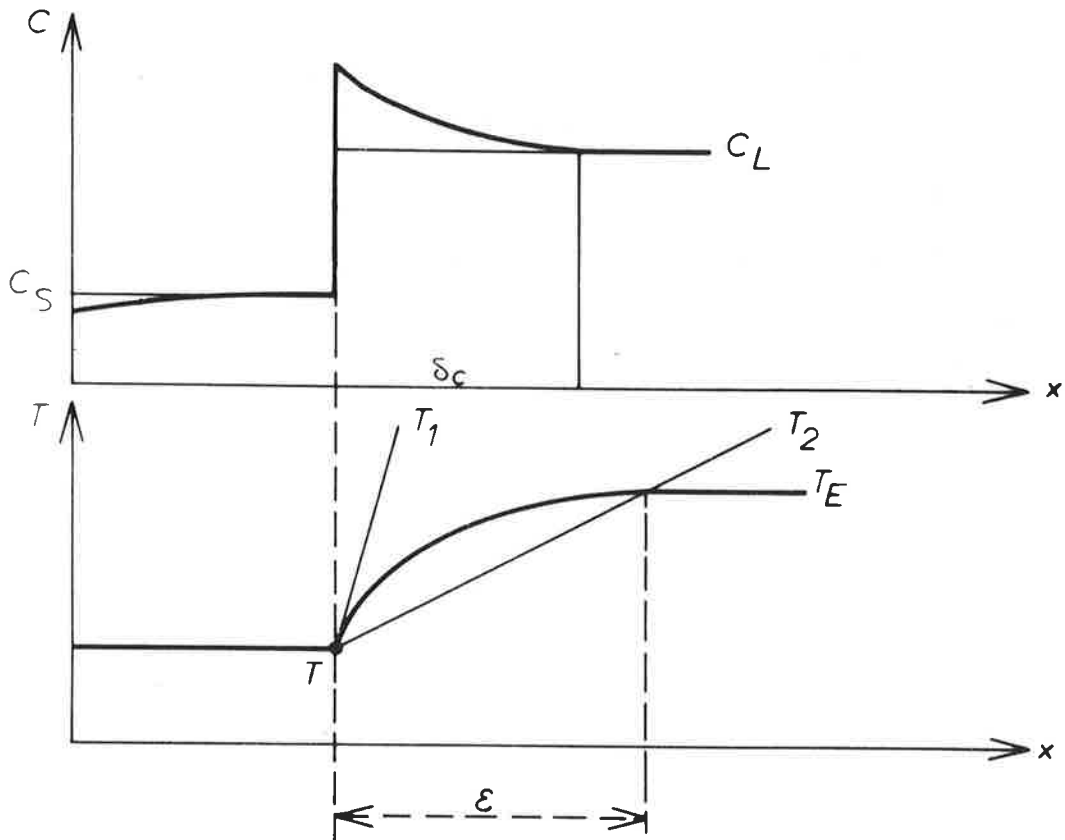


FIGURE 13 - Détermination graphique de la zone de surfusion de constitution et effet du gradient thermique à l'interface solide-liquide.

quide ne se produit pas dans tout le volume, mais le soluté s'accumule dans une zone proche de l'interface, d'épaisseur δ_c . Cette épaisseur est fonction :

- de la vitesse de solidification imposée.
- de la valeur de k .
- du rapport des densités des phases solides et liquides.
- du coefficient de diffusion D_L du soluté dans la phase liquide.

Si l'on admet dans la zone de l'interface une répartition du soluté comme l'indique la figure 13, il est possible de tracer à l'aide du diagramme d'équilibre la courbe des températures de solidification correspondant à cette répartition du soluté. Mais si l'on impose un certain gradient de température au niveau de l'interface au sein du liquide, et si ce gradient est insuffisant, le liquide est alors dans un état de surfusion sur une distance ϵ . Cette surfusion due à la présence de liquide enrichi en soluté est dite surfusion de constitution. Dans ce cas, l'interface plan n'est pas stable et une croissance dendritique ou cellulaire peut avoir lieu. D'où la nécessité de créer un gradient de température maximum dans la zone de l'interface. De toute manière la diffusion limitée dans la phase liquide conduit à un profil de concentration particulier après solidification (fig. 14).

Une autre variable peut intervenir et avoir une influence non négligeable sur le profil des concentrations en fin de solidification. C'est la vitesse d'évaporation du soluté. Dans le cas des alliages Fe-Al à 40 at. % d'aluminium, dont la température du liquidus est de l'ordre de 1400°C, l'évaporation de l'aluminium est un phénomène très important. A cette température, la tension de vapeur de l'aluminium est de $2 \cdot 10^{-1}$ mm de mercure. Celle du fer est de $6 \cdot 10^{-3}$ mm de mercure.

Si P_{Al} et P_{Fe} sont les pressions de vapeur de l'aluminium et du fer au-dessus de la solution, P_{Al}^0 et P_{Fe}^0 les pressions de vapeur au-dessus des

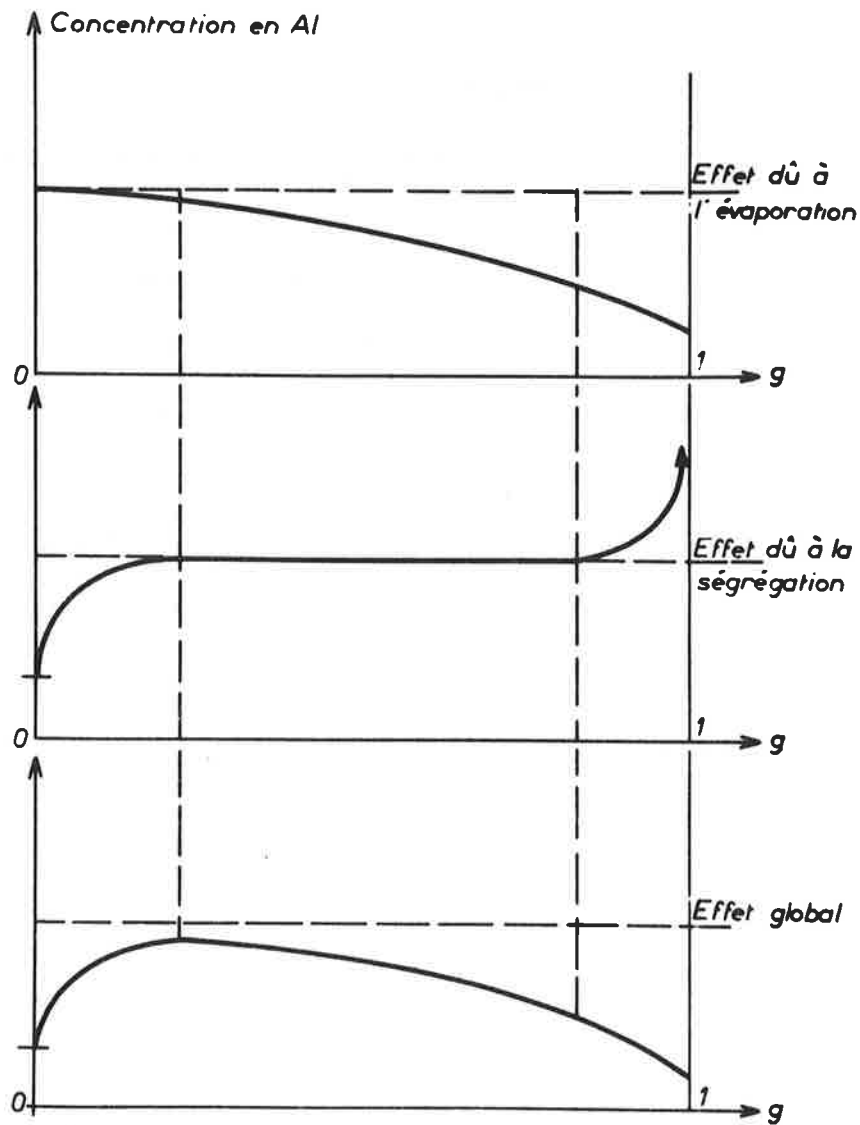


FIGURE 14 - Evolution de la concentration en aluminium au cours de la solidification d'un barreau d'alliage Fe-Al (courbes théoriques).

corps purs, les activités a_{Al} et a_{Fe} de ces corps en solution s'expriment par :

$$a_{Al} = \frac{P_{Al}}{P_{Al}^{\circ}} \quad a_{Fe} = \frac{P_{Fe}}{P_{Fe}^{\circ}}$$

$$a_{Al} = \gamma_{Al} x_{Al} \quad a_{Fe} = \gamma_{Fe} x_{Fe}$$

où x_{Al} et x_{Fe} sont les fractions molaires, γ_{Al} et γ_{Fe} les coefficients d'activité des deux corps. Le rapport P_{Al}/P_{Fe} est très inférieur à l'unité pour les solutions très diluées (31). Dans ce cas, il est difficile d'éliminer l'aluminium en solution dans le fer par évaporation. Pour les solutions plus concentrées, il en est différemment. Pour un alliage à 20 at. % d'aluminium à 1600°C, par exemple, les valeurs des activités sont (32) :

$$a_{Al} = 0,94$$

$$a_{Fe} = 0,72$$

A 1600°C, les pressions de vapeur des corps purs sont :

$$P_{Al}^{\circ} = 2 \text{ mm de mercure}$$

$$P_{Fe}^{\circ} = 0,08 \text{ mm de mercure}$$

D'où :

$$\frac{P_{Al}}{P_{Fe}} = \frac{a_{Al}}{a_{Fe}} \frac{P_{Al}^{\circ}}{P_{Fe}^{\circ}}$$

soit :

$$\frac{P_{Al}}{P_{Fe}} \approx 30$$

Dans ce cas, c'est l'aluminium qui s'éliminera bien plus vite que le fer. Si l'on calcule la vitesse d'évaporation de l'aluminium, on arrive à une valeur de l'ordre de $10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Ainsi, pour un essai durant une vingtaine d'heures, un appauvrissement considérable en aluminium se produit. Etant donné que le barreau se solidifie d'une extrémité à l'autre, cet appauvrissement est croissant lorsque la fraction solidifiée passe de 0 à 1 (fig. 14). Il est alors possible de

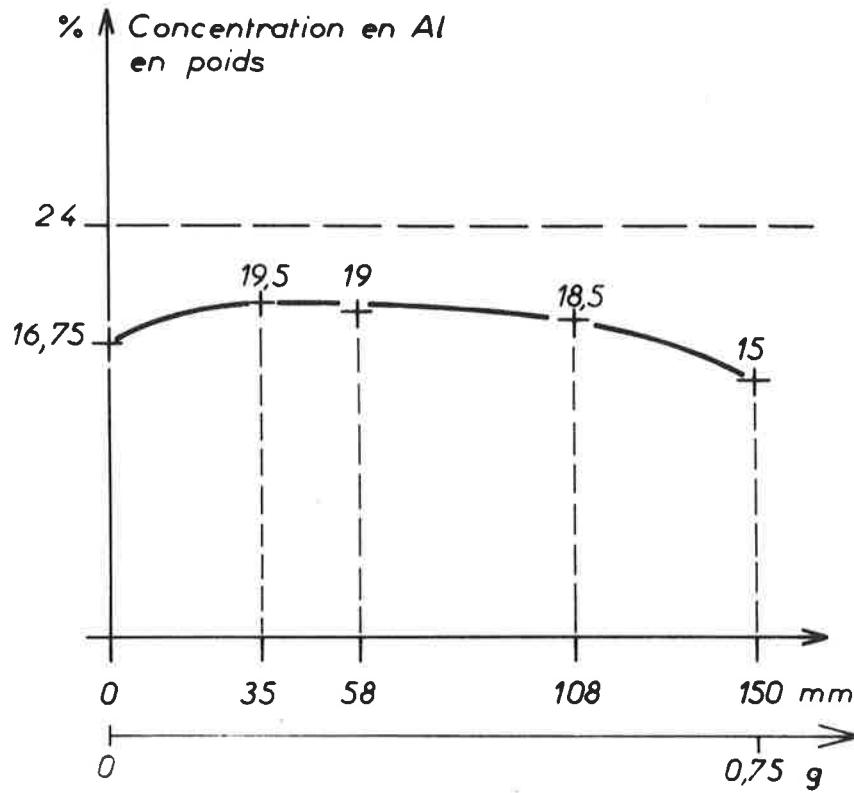


FIGURE 15 - Evolution de la concentration en aluminium au cours de la solidification d'un barreau d'alliage Fe-Al (courbe expérimentale).

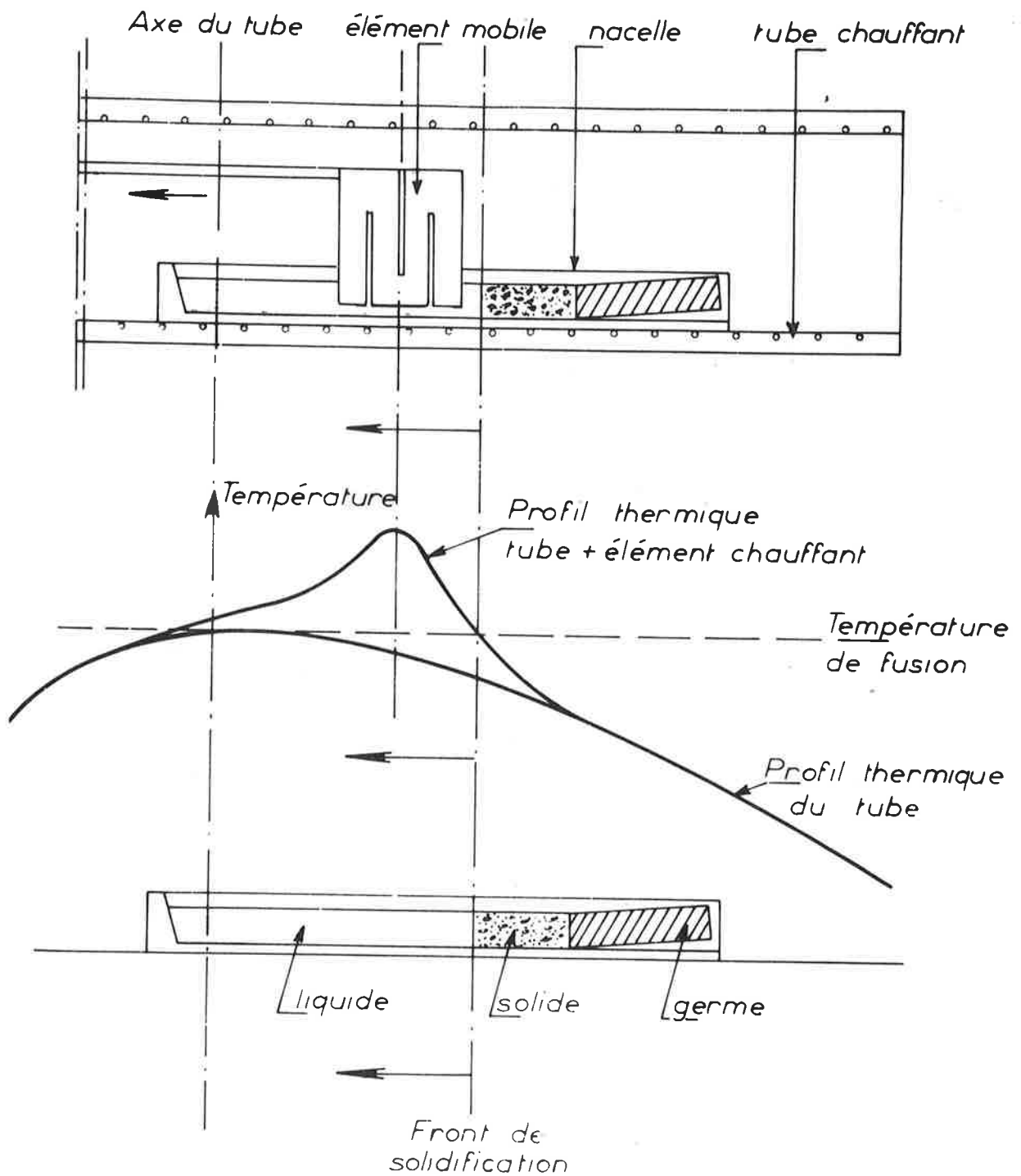


FIGURE 16 - Progression du front de solidification et profil thermique de l'ensemble tube-élément mobile.

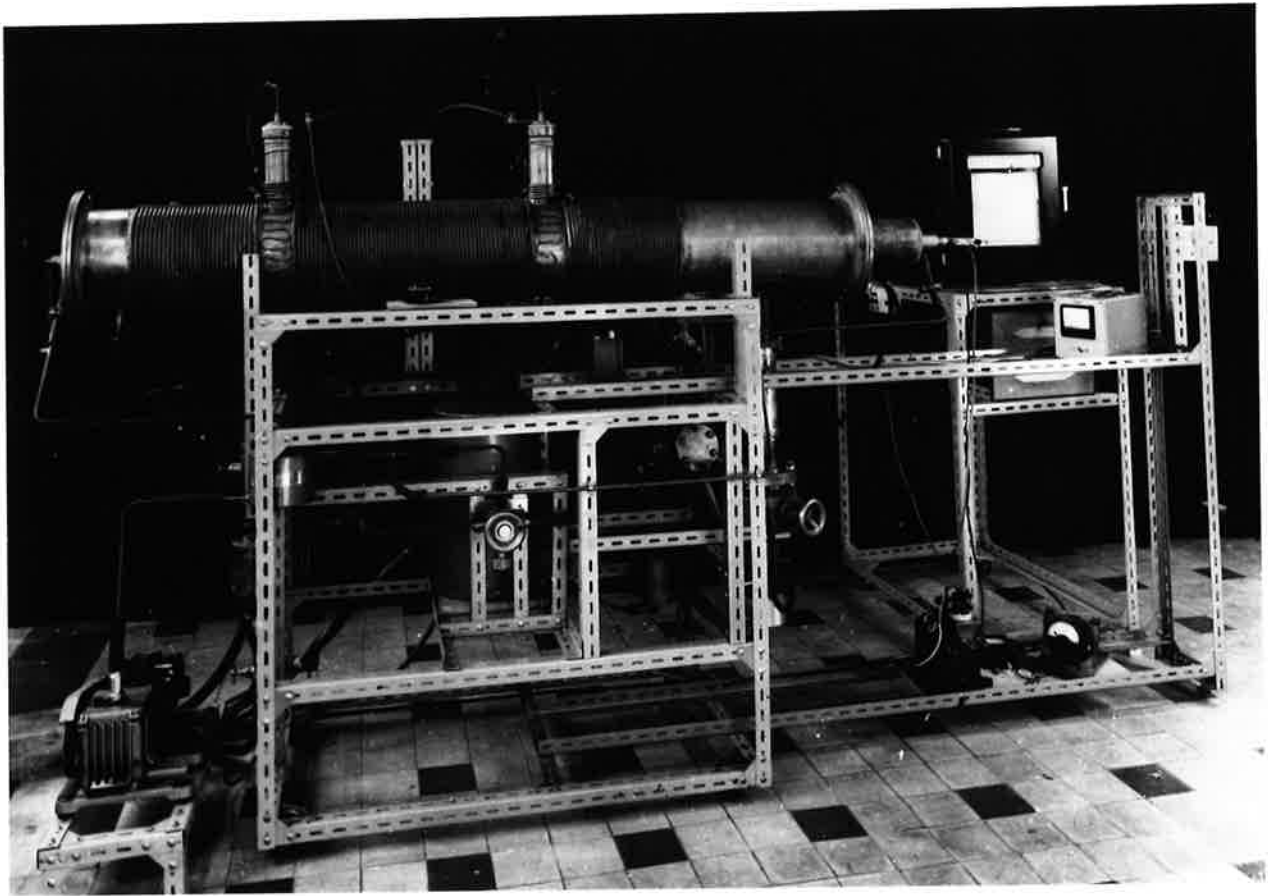


FIGURE 17 - Prototype du four à monocristaux

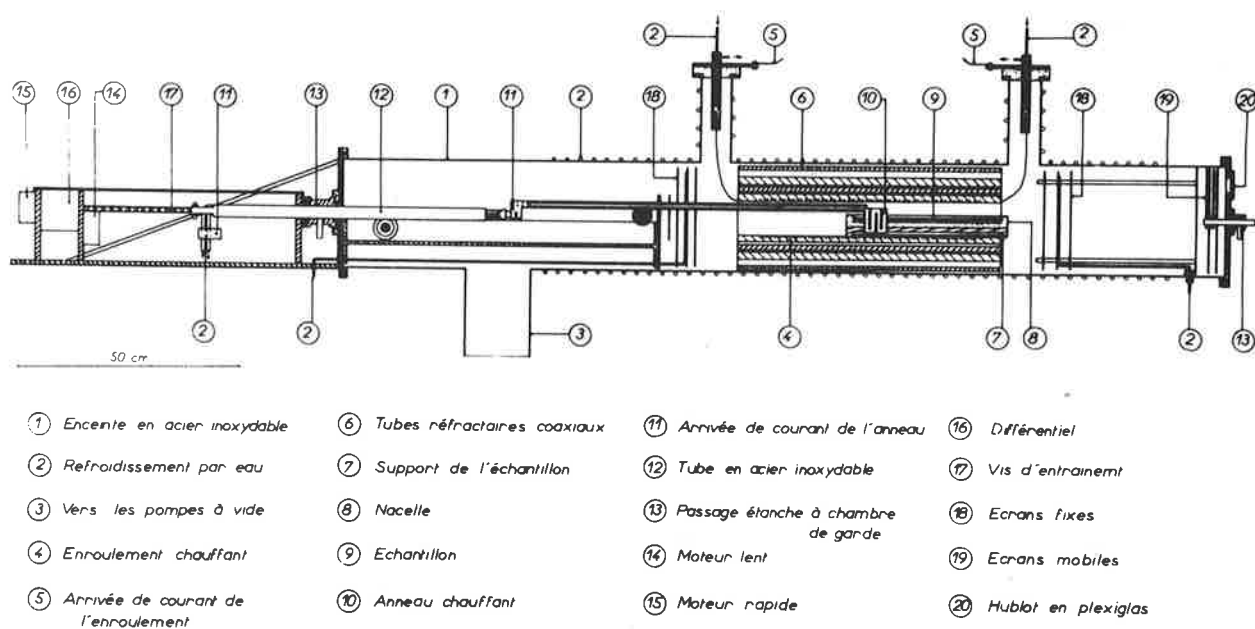


FIGURE 18 - Schéma du four à monocristaux.

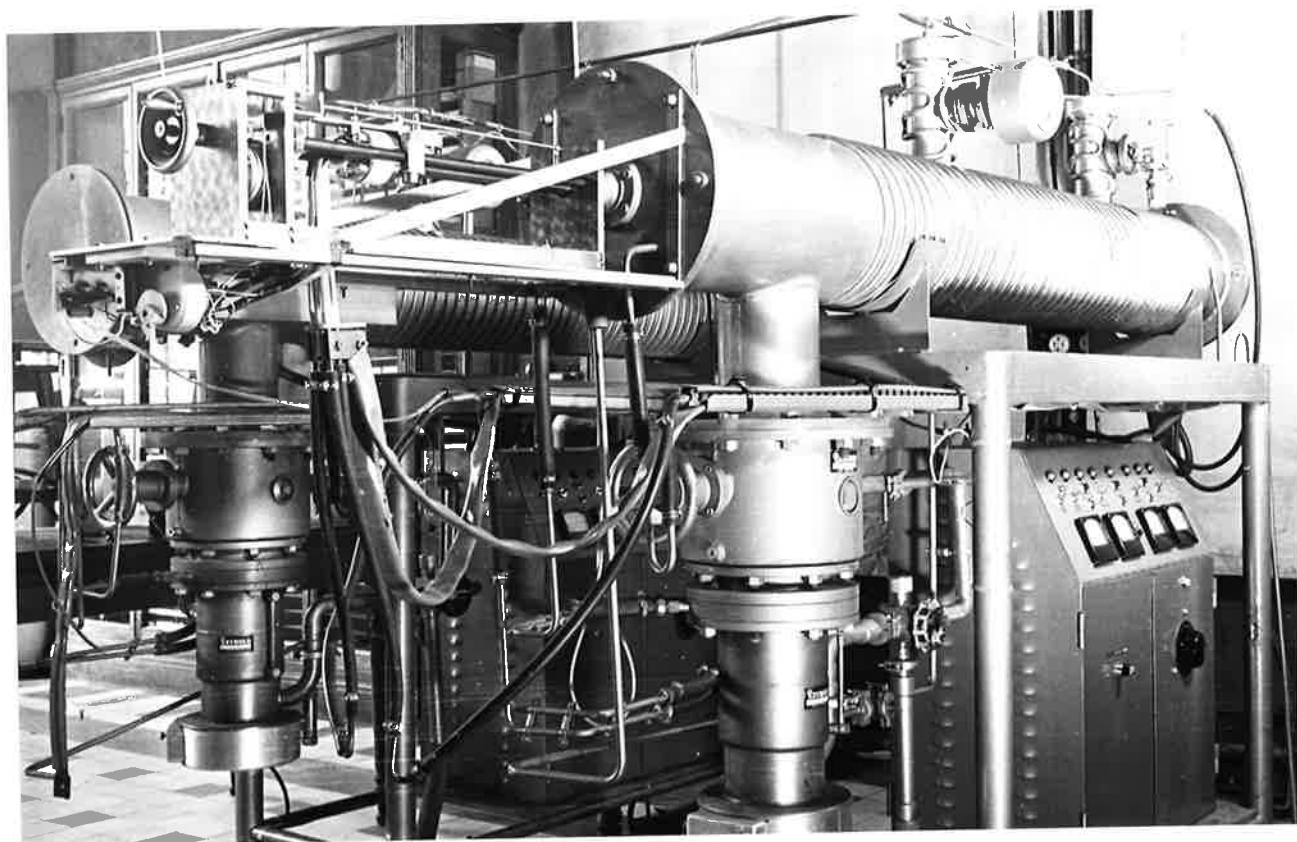


FIGURE 17 BIS - Réalisation récente de fours à monocristaux

réunir les résultats traduits par la courbe de ségrégation normale et par celle des pertes par évaporation pour calculer le profil de composition résultant. Des dosages d'aluminium effectués sur des prélèvements le long d'un barreau solidifié unidirectionnellement sous vide confirment cette interprétation (fig. 15).

2,32 - Principe de la fabrication des monocristaux (fig. 16)

Nous avons adopté pour les métaux et alliages à température de fusion de l'ordre de 1500°C le principe de la solidification contrôlée déjà utilisé au laboratoire (29) pour l'aluminium. La technique est identique à celle décrite par Chalmers (33).

Il s'agit d'obtenir dans un tube chauffant horizontal une température légèrement inférieure à la température de fusion du matériau étudié. Un élément chauffant mobile dans ce tube fournit le complément de puissance nécessaire à la fusion. Le déplacement de cet élément et le réglage de la puissance du tube permettent de contrôler la fusion et la solidification. Pour cela on cherche à rendre solidaires la position du front de fusion et celle de l'élément mobile.

La puissance dissipée sur le tube est de l'ordre de 7 kW et celle dissipée sur l'élément mobile, de l'ordre de 1 kW. Le four peut fonctionner sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

2,33 - Description du four à monocristaux (fig. 17 et 18)

2,331 - Eléments chauffants

2,3311 - tube :

Il s'agit d'un tube en alumine pure NORTON de 600 mm de longueur et de 95 mm de diamètre intérieur. Ce tube est placé dans l'axe du four horizontal et il est séparé de l'enceinte métallique par trois tubes co-axiaux en alumine jouant le rôle d'écrans thermiques. Du fil de molybdène de 1 mm de diamètre est



FIGURE 19 - Ecrans coaxiaux en alumine et noyau démontable pour la mise en place de l'enroulement chauffant.

mis en place à l'intérieur du tube grâce à un dispositif à noyau démontable que nous avons mis au point au laboratoire (fig. 19). Le fil, après démontage du noyau, est recouvert d'une couche de ciment d'alumine de trois millimètres d'épaisseur environ. Ce système nous permet de limiter la puissance dissipée sur l'enroulement qui se trouve ainsi le plus près possible de l'échantillon à fondre.

2,3312 - élément mobile :

Après avoir essayé un dispositif alimenté avec une tension maximale de 220 V, nous avons adopté une alimentation à basse tension (de l'ordre de 5 V). Le premier dispositif nécessitait une résistance élevée, donc un élément formé d'un enroulement de fil de molybdène. Cet élément de forme circulaire avait l'inconvénient, outre sa fragilité, de nécessiter une nacelle suspendue car il devait pouvoir se déplacer le long de celle-ci. D'où de nombreux problèmes dûs au fluage des pièces en alumine. Le nouveau système à basse tension est formé d'une feuille de molybdène découpée et roulée en forme de U (fig. 20). Il est maintenu par deux barres servant à la fois de conducteurs électriques et de supports. Seul le problème du fluage de ces barres n'a pas encore reçu de solution totalement satisfaisante.

2,332 - Système de vide

L'enceinte dont le volume est d'une centaine de litres est reliée à un système de vide comprenant une pompe à diffusion d'huile de capacité 500 l/s et une pompe à palettes à 2 étages de capacité 20 m³/h.

Grâce à un système de vannes, il est possible de faire entrer dans le four un gaz jusqu'à une pression contrôlée.

Tous les passages mobiles étanches sont réalisés avec des joints à lèvres. Chaque passage comprend deux joints montés en parallèle avec, entre les deux joints, une chambre où règne un vide primaire.



FIGURE 20 - Élément chauffant mobile.

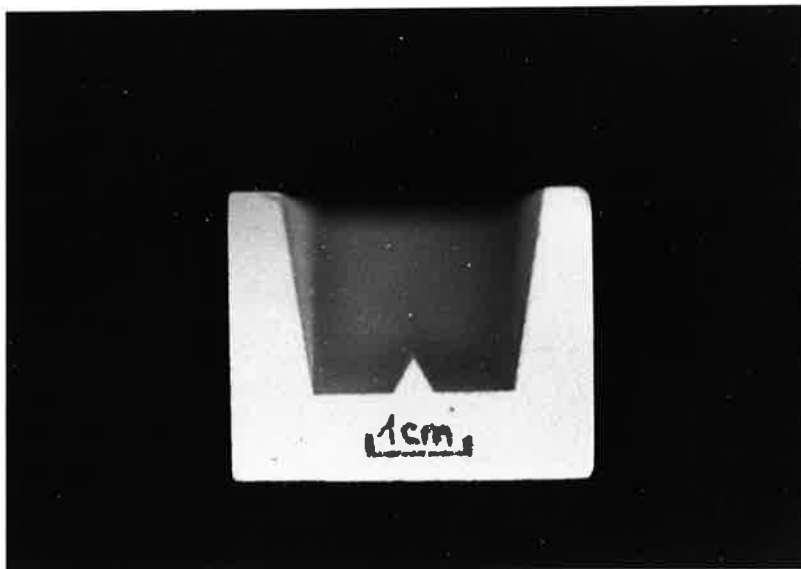


FIGURE 21 - Profil des nacelles en alumine fabriquées au laboratoire pour la préparation des bicristaux.

La pression résiduelle moyenne est de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure à la température ambiante. Elle peut remonter jusqu'à 10^{-3} mm de mercure lors de la fusion.

2,333 - Nacelles

L'échantillon de métal à fondre est placé dans une nacelle. Cette nacelle repose généralement sur le fond du tube, dans l'axe de celui-ci.

Les nacelles en matière réfractaire sont maintenant fabriquées au laboratoire (fig. 21) à partir d'alumine pure de différentes granulométries et d'un ciment du commerce à base d'alumine pure et de chaux. Le mélange des poudres, légèrement humide, est pressé dans un moule démontable en acier inoxydable. Les nacelles subissent d'abord un étuvage, puis sont cuites au four à gaz à 1600°C . Après cuisson, pour obtenir un bon état de surface à l'intérieur, une couche de barbotine d'alumine très fine est déposée au pinceau. Cette couche durcit lors de la première fusion de métal. Chaque nacelle peut servir pour une dizaine de fusions à condition de repasser entre chaque essai une couche de barbotine à l'intérieur. Cette couche de barbotine améliore l'état de la surface en contact avec le métal. Elle favorise en outre, par sa perméabilité, le départ des gaz occlus dans le métal; nous avons remarqué, en effet, que, avec les nacelles frittées du commerce, il se formait très fréquemment des bulles qui ne pouvaient monter jusqu'à la surface. Ces bulles avaient un rôle néfaste dans la préparation des cristaux.

Un nouveau type de nacelle a été récemment mis au point au laboratoire pour permettre la fabrication des bicristaux. Ce système avait été mis au point (34) pour faire des bicristaux de cuivre dans des moules en graphite. La nacelle présente une arête médiane tout le long de son fond. La section de cette arête axiale est en forme de V renversé. Elle permet au joint d'avoir une surface minimale et, de ce fait, une énergie minimale. Dans ces conditions, le joint n'aura pas tendance à dévier de l'axe de la nacelle. Il serait également

possible de faire un couvercle avec la même arête pour améliorer le contrôle de la position du joint. Ce système ne peut pas encore être adopté car le réglage des puissances électriques se fait toujours en fonction de l'observation visuelle de la position du front de solidification.

2,334 - Alimentation électrique

A cause des éléments chauffants en molybdène dont la résistance varie dans le rapport de 1 à 10 entre 20°C et 1500°C, nous avons étudié divers systèmes permettant une grande souplesse de manoeuvre en même temps qu'une automatisation possible de certaines opérations. Etant donné qu'un des facteurs essentiels pour réaliser une solidification contrôlée est de rendre solidaires pendant toute la durée de l'opération le front de solidification et l'élément mobile, et que ceci ne peut avoir lieu que si un très fort gradient thermique existe au niveau de l'élément, un principe de travail consiste à fixer la puissance sur l'élément à sa valeur maximale et à réguler la puissance du tube pour contrôler la position du front de solidification. Le tube présentant, malgré sa longueur (600 mm), un profil thermique assez prononcé et la quantité de métal à maintenir en fusion diminuant au cours de l'opération, une possibilité de réglage assez fin s'impose. Après avoir essayé divers systèmes à rhéostats auxiliaires et un dispositif à combinaison de phases, nous avons adopté une commande par thyristors avec alimentation stabilisée. Un potentiomètre à dix tours et un système mécanique permettent la réalisation des programmes. Actuellement, un dispositif électronique qui remplacera le système mécanique pour l'établissement des programmes est à l'étude. Nous avons commencé des essais pour pouvoir contrôler par ultra-sons la position du front de solidification. Ce système doit permettre la réalisation d'une régulation en boucle fermée pour asservir la position du front de solidification à celle de l'élément chauffant mobile responsable du fort gradient de température.

2,34 - Etude des divers paramètres

A la suite de plusieurs centaines d'essais, un certain nombre d'observations ont été relevées qui permettent une mise au point plus rapide, à l'heure actuelle, de la technique de fabrication de monocristaux pour n'importe quel alliage dont la température de fusion ne dépasse pas 1500°C. Etant donnée la structure du four, divers paramètres peuvent être examinés :

- puissance dissipée sur le tube au cours de l'opération.
- puissance dissipée sur l'élément mobile.
- vitesse de déplacement de cet élément.
- nacelle : nature et position.
- atmosphère régnant dans le four.
- métal de base.
- germe.

2,341 - Puissance dissipée sur le tube

Le tube présentant un profil thermique assez marqué, nous avons cherché, dans un premier temps, à modifier l'écartement régulier des spires pour étaler ce profil; mais, étant donnée la grande longueur (22 cm) des échantillons à fondre, le résultat de ces modifications n'a pas été très net.

Notre technique consiste à régler la puissance dissipée par le tube pour contrôler la position du front de solidification. Ce réglage doit être assez souple malgré l'inertie due à la masse des produits réfractaires. Mais, du fait que les opérations sont très longues, l'effet de cette inertie n'est pas gênant. Par contre, les variations de la tension du réseau, de l'ordre de 3 ou 4 volts sur 24 heures, étaient devenues rédibitoires et une alimentation stabilisée nous a permis d'avoir de meilleurs résultats.

2,342 - Puissance dissipée sur l'élément mobile

Après divers essais, les meilleurs résultats sont obtenus en main-

tenant la tension constante sur cet élément tout au long de l'opération. Bien que la zone d'influence de l'élément soit relativement courte par rapport à celle du tube et que les variations de tension du secteur soient relativement moins conséquentes, une alimentation stabilisée pour l'élément mobile a dû être installée.

2,343 - Vitesse de déplacement de l'élément mobile ou vitesse d'étirage

Nous avons mis en évidence une influence déterminante de la vitesse d'étirage, c'est-à-dire, si le réglage des puissances est correct, de la vitesse de solidification.

Pour les métaux purs, divers auteurs ont obtenu des résultats satisfaisants avec les vitesses de solidification suivantes :

Métal	Vitesse de solidification en mm/mn	Référence
Indium	10	(33)
Etain	1 à 25	(33)
Plomb	1 à 20	(33)
Zinc	5	(33)
Aluminium	10	(33)
Argent	1 à 10	(33)
Or	1 à 10	(33)
Cuivre	5	(33)
Nickel	2	(33)
Aluminium	8	(29)
Cuivre	0,5 à 2	(35)
Nickel	0,5 à 2	(35)

Nos premiers essais ont été effectués avec une vitesse d'étirage de 30 mm/h. Les échantillons obtenus étaient constitués d'un ensemble de cristaux allongés suivant l'axe du four avec souvent deux ou trois cristaux sur une section transversale de l'échantillon. Les monocristaux purs étaient très



FIGURE 22 -- Cristaux obtenus avec des vitesses de solidification de 30, 10 et 7 mm/h (de haut en bas).

rares et, seul, le découpage électrolytique permettait d'en isoler quelques-uns (fig. 22).

Avec une vitesse de 10 mm/h nous avons obtenu des échantillons formés d'une succession de monocristaux séparés les uns des autres par des joints perpendiculaires à l'axe de l'échantillon. Cette structure "en bambou" permet le découpage facile de monocristaux orientés. Nous pensons que cette texture n'est pas la texture de solidification mais qu'elle résulte probablement d'une migration des joints de grains des cristaux parasites vers des positions de moindre énergie. Ces parasites ont probablement été formés au niveau d'éléments étrangers (particules d'oxyde, défaut de la nacelle). Ceci a été très fréquemment observé sur les échantillons obtenus avec la vitesse de 30 mm/h. Dans certains cas, la position du joint à l'état d'équilibre, correspond encore à une fissure dans le revêtement de la nacelle, par exemple.

Une expérience nous a montré que les joints obtenus n'étaient certainement pas formés in situ mais avaient subi une migration : un barreau d'alliage Fe-Al avait été fondu dans le four à monocristaux. Un incident ayant arrêté brutalement l'opération peu après la fusion, le barreau obtenu, de 200 mm de longueur, était formé de grains de 3 mm de diamètre environ. Ce barreau a été replacé dans le four et nous l'avons fait fondre à une extrémité seulement, sur 50 mm. Nous avons obtenu après un maintien dans cet état pendant 8 heures un échantillon présentant la structure "en bambou" sur toute sa longueur.

Des résultats semblables sont obtenus avec des alliages fer-silicium à 5 % de silicium.

Actuellement, nous obtenons de très bon résultats avec une vitesse d'étirage choisie entre 5 et 9 mm/h. Le germe se propage sur une quinzaine de centimètres. Nous obtenons régulièrement des monocristaux d'axe longitudinal $\langle 001 \rangle$ ou $\langle 011 \rangle$, ainsi que des bicristaux d'axe $\langle 001 \rangle$ et de désorientation relative variable (fig. 23). La préparation de monocristaux d'axe $\langle 111 \rangle$ est en

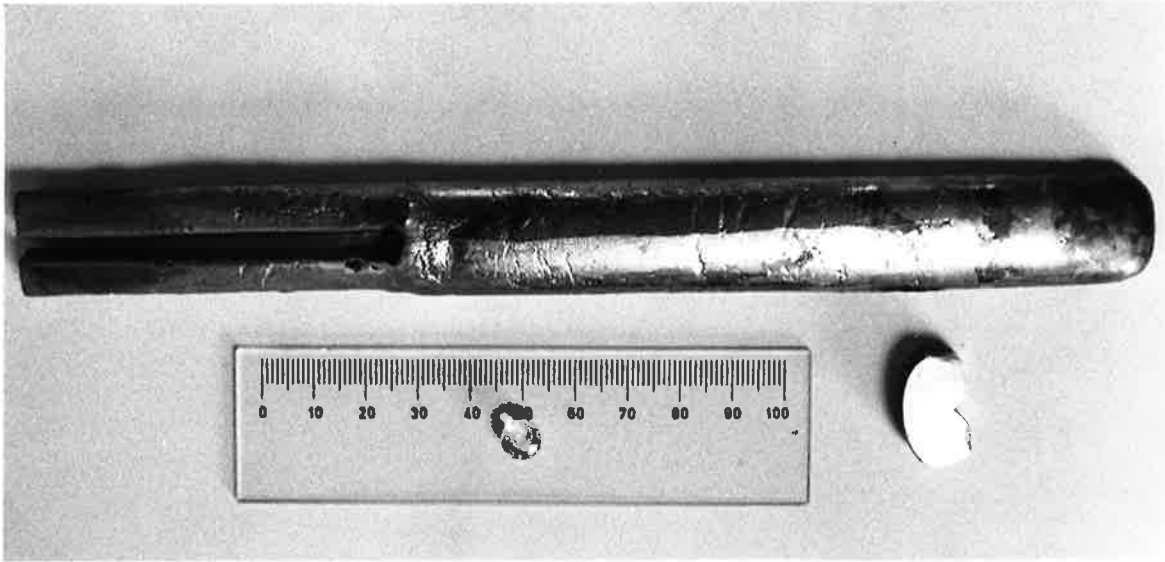
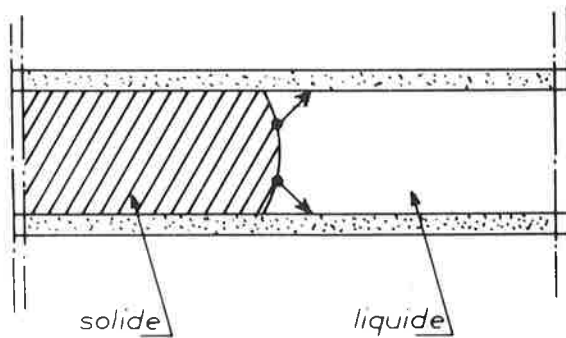
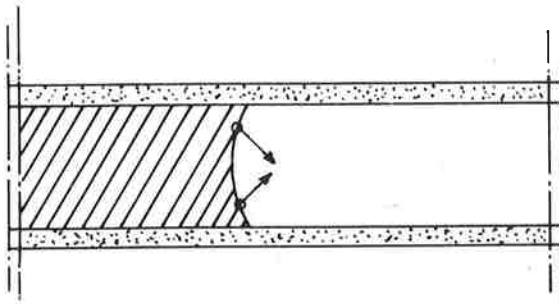


FIGURE 23 - Bicristal d'alliage Fe-Al



*Front de solidification convexe
Elimination des parasites*



*Front de solidification concave
Développement des parasites*

FIGURE 24 - Effet de la concavité du front de solidification sur la probabilité de développement d'un grain parasite.

cours de mise au point.

2,344 - Nacelle

La nacelle joue un rôle très important dans la fabrication des cristaux par sa nature et par son état de surface.

Aucun problème d'interaction chimique nacelle-métal ne s'est posé pour les alliages fer-aluminium. Par contre la nacelle, par sa forme et sa conductibilité, intervient sur le profil du front de solidification (33). Suivant que celui-ci est convexe ou concave, la probabilité pour qu'un germe parasite se développe au cours de la solidification est différente (fig. 24). La forme du front de solidification est déterminée par la répartition des échanges de chaleur. Les meilleures conditions sont obtenues lorsque les pertes latérales par la nacelle sont les plus faibles, c'est-à-dire lorsque la conductibilité de la nacelle est faible et que son épaisseur est grande. On obtient également, pour un même volume de métal, des pertes latérales faibles par rapport aux pertes longitudinales lorsque la section des cristaux est grande.

La nacelle intervient également par son état de surface. Tout d'abord, un problème de perméabilité aux gaz s'est posé. De plus, le métal peut adhérer à la nacelle, ce qui entraîne une rupture de celle-ci au refroidissement à cause de la différence des coefficients de dilatation. Le problème du collage et celui de la germination parasite à partir de défauts de l'état de surface ont été résolus en badigeonnant l'intérieur des nacelles avec une barbotine d'alumine.

2,345 - Atmosphère régnant dans le four

Nous avons déjà vu l'effet de l'évaporation de l'aluminium lorsque l'opération se fait sous vide. Des études (36) sur la recristallisation en fonction de l'atmosphère sur des alliages fer-silicium montrent l'effet de

l'atmosphère sur l'énergie interfaciale gaz-métal et sur l'orientation des cristaux obtenus. Ces deux raisons nous ont conduits à introduire dans le four une atmosphère d'argon-hydrogène à 5 % d'hydrogène. La pression absolue est de l'ordre de 150 mm de mercure. Dans ces conditions, aucun arc électrique ne se produit entre le tube et l'élément mobile et les pertes en aluminium sont considérablement réduites.

2,346 - Germes

Les premiers essais ont été réalisés avec fusion complète du barreau. Les grands cristaux obtenus ont très souvent un axe géométrique d'orientation proche de l'axe cristallographique $\langle 100 \rangle$. Ces cristaux ont été découpés électrolytiquement et utilisés comme germes après avoir été orientés correctement dans la nacelle. Au cours de la fusion, on fait fondre tout le métal de base et une partie du germe. La soudure s'effectue à ce moment là. Au cours de la solidification contrôlée, l'orientation cristallographique du germe se propage dans tout le barreau. La direction $\langle 001 \rangle$ étant une direction préférentielle de croissance, la fabrication de monocristaux d'axe $\langle 001 \rangle$ est relativement facile.

2,35 - Résultats obtenus

Nous produisons actuellement, avec deux fours, des monocristaux orientés d'axe $\langle 001 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$. Ces cristaux ont une longueur de 150 mm en moyenne. Nous préparons des germes d'axe $\langle 111 \rangle$.

Depuis quelques mois, nous avons mis au point la technique de fabrication des bicristaux orientés. Après quelques essais avec des germes désorientés d'un angle quelconque l'un par rapport à l'autre, nous entreprenons la fabrication de bicristaux orientés avec précision.

Des résultats semblables ont été obtenus au laboratoire avec l'acier inoxydable 18-8.

CHAPITRE III

EVOLUTION DES PROPRIETES DES ALLIAGES ORDONNES DE TYPE $L2_0$ AU COURS DES TRAITEMENTS THERMIQUES

3,1 - ORIGINE DE L'ETUDE

Les propriétés mécaniques des alliages ordonnés ont été étudiées par de nombreux auteurs et des résultats récents ont été rassemblés dans une étude bibliographique (2). Plusieurs cas sont à distinguer suivant que les essais ont été effectués à haute température ou à la température ambiante après trempe. Dans ce dernier cas, la cinétique de mise en ordre de l'alliage est un facteur très important car elle détermine la proportion de désordre qu'il est possible de retenir par trempe.

En ce qui concerne les essais en température, un maximum de limite élastique est généralement observé, soit à la température critique, soit à une température légèrement inférieure. Dans le cas des alliages Fe-Al et du laiton β de structure $L2_0$, les températures correspondant au maximum de limite élastique sont de l'ordre de 600 à 700°C pour les alliages Fe-Al à 40 at. % d'aluminium (37) et de 200°C pour le laiton β (38). Ces températures sont relativement basses par rapport aux températures critiques de ces alliages qui sont respec-

tivement de 1150°C et 470°C. En ce qui concerne le laiton β , étant donné la forme assez imprécise du diagramme d'équilibre dans cette zone, on pourrait penser que ce maximum est lié à l'apparition d'une nouvelle phase α . En effet, sur un laiton à 48,6 at. % Zn, la phase α apparaît vers 200°C. Mais cette phase n'apparaît qu'à 75°C pour un laiton à 49,9 at. % Zn, alors que le maximum de limite élastique se situe toujours vers 200°C (39). Pour les alliages Fe-Al, le problème du changement de phase ne se pose pas car le diagramme d'équilibre est bien établi dans cette zone. Il semble donc que le maximum de limite élastique observé au cours d'essais en température soit caractéristique des alliages ordonnés, tout au moins de ceux qui peuvent être désordonnés au-dessous de la température du solidus.

Pour les essais effectués après trempe, deux cas sont à distinguer suivant que le désordre peut être retenu par trempe ou non. Parmi les alliages qui peuvent être maintenus par trempe à un degré d'ordre intermédiaire, citons les alliages Fe-Co à 2 % V et les alliages Fe-Al de composition voisine de celle de Fe_3Al . Parmi les alliages qui ne peuvent être retenus par trempe dans un état d'ordre partiel ou nul, nous retiendrons le laiton β et les alliages Fe-Al de composition voisine de celle de FeAl.

Le cas du laiton β a été très abondamment étudié et un grand nombre de mécanismes ont été proposés pour interpréter les observations faites sur cet alliage. Des mesures radiocristallographiques ont révélé que le degré d'ordre à grande distance est identique pour l'alliage trempé et pour l'alliage refroidi lentement (40). Un maximum de dureté (41) ou de limite élastique (42) a été mis en évidence sur des échantillons trempés depuis 445°C. Cette température de trempe correspond à un degré d'ordre de 0,5, mais, à la température ambiante de l'essai, le degré d'ordre est 1. Des mesures de densité (43) de résistivité électrique (44) et de frottement interne (45) conduisent à penser qu'il existe dans cet alliage trempé une forte sursaturation en lacunes. Ces

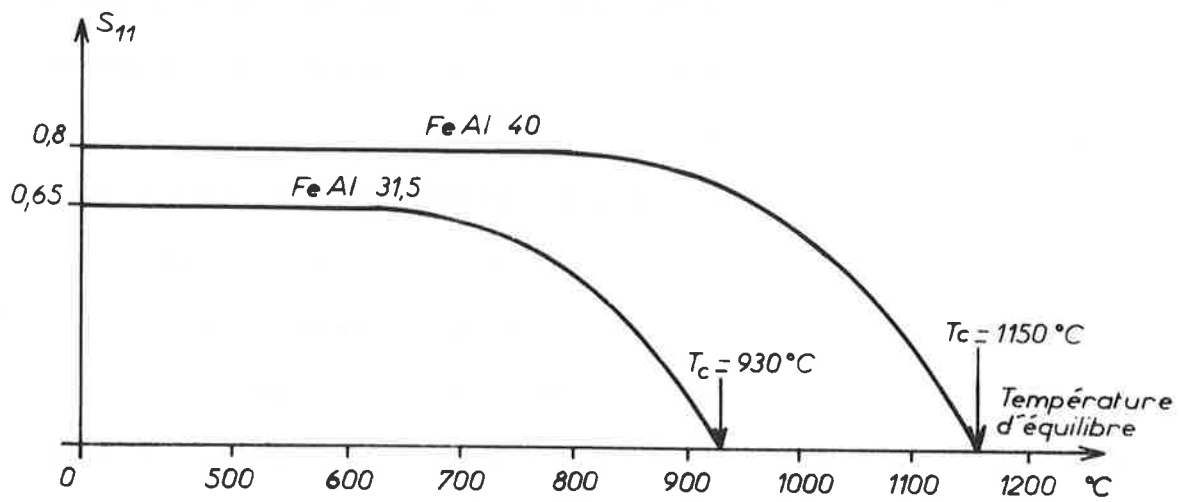


FIGURE 25 - Evolution du degré d'ordre en fonction de la température pour deux alliages Fe-Al.

lacunes peuvent d'ailleurs évoluer très rapidement à la température ambiante.

Les alliages Fe-Al que nous avons étudiés présentent des propriétés semblables à celles du laiton β . L'alliage Fe-Al à 40 at. % a été étudié dans divers laboratoires et, par l'étude des propriétés mécaniques, un maximum de limite élastique et de dureté a été mis en évidence pour des températures de trempe voisines de 950°C. Dans le cas de trempes à l'huile, un deuxième maximum apparaît après trempe depuis 1150°C, c'est-à-dire pour une température de trempe très proche de la température critique (11).

Au cours de nos essais, nous nous sommes surtout intéressés aux alliages Fe-Al à 40 at. % d'aluminium. Nous avons mis en évidence l'existence d'une très forte densité de lacunes retenues par trempe. Il ne semble pas que ce phénomène soit directement lié aux variations du degré d'ordre. Pour cet alliage, par exemple, le degré d'ordre ne varie pratiquement pas lors du maintien en température avant la trempe lorsque cette température est inférieure à 900°C (fig. 25) (46). Or, une trempe depuis une température aussi basse que 600°C conduit déjà à des variations dimensionnelles mesurables. Ce phénomène est remarquable si l'on pense qu'il est généralement difficile de retenir par trempe des lacunes dans les métaux et alliages cubiques centrés. De plus, des essais sur des alliages à teneur en aluminium comprise entre 31 et 45 at. % rendent impossibles les explications du phénomène par variation du degré d'ordre.

Or, si l'on étudie en détail le durcissement observé sur ces alliages après trempe, un parallélisme très net est mis en évidence entre le durcissement et les variations dimensionnelles. Il semble donc possible d'interpréter le durcissement observé par l'existence de lacunes en concentration élevée après trempe. Ces lacunes ne sont vraisemblablement pas réparties de manière uniforme sur les deux types de sites du réseau. Elles ne sont toutefois probablement pas regroupées en amas.

3,2 - ETUDE DES VARIATIONS DIMENSIONNELLES DUES A LA TREMPE SUR DES ALLIAGES Fe-Al

L'évolution des dimensions d'une éprouvette ayant subi une trempe a été suivie au cours d'un traitement thermique ultérieur qui sera appelé "recuit" lorsqu'il a lieu à une température voisine de la température de trempe et "revenu" lorsqu'il a lieu à une température bien plus basse.

Les éprouvettes utilisées proviennent généralement de barreaux monocristallins ou de barreaux à très gros grains obtenus dans le four à monocristaux. Elles sont découpées à la scie électrolytique en forme de parallélépipèdes de 65 x 3 x 3 mm. Lorsqu'on ne recherche pas une orientation particulière, il est possible de tailler 6 ou 9 éprouvettes dans le même barreau. Après découpage, les faces et les extrémités sont rendues planes et parallèles par polissage au papier. Ce polissage relativement doux n'a pas d'influence sur les phénomènes observés par la suite.

Nous avons remarqué une très bonne reproductibilité des résultats lorsqu'on fait subir à une même éprouvette des traitements successifs de trempe et de revenu identiques. Cette observation nous a permis de limiter le nombre d'éprouvettes à usiner. De plus, nous avons remarqué qu'une trempe trop brutale, à l'eau, par exemple, provoque fréquemment la rupture de l'échantillon soit aux joints de grains, soit par clivage. Cette rupture se produit le plus souvent sur les échantillons assez gros pour lesquels des contraintes thermiques élevées existent entre la surface et le coeur de l'échantillon à cause de la faible conductibilité thermique de l'alliage. Aussi avons-nous limité notre étude aux trempes à l'huile.

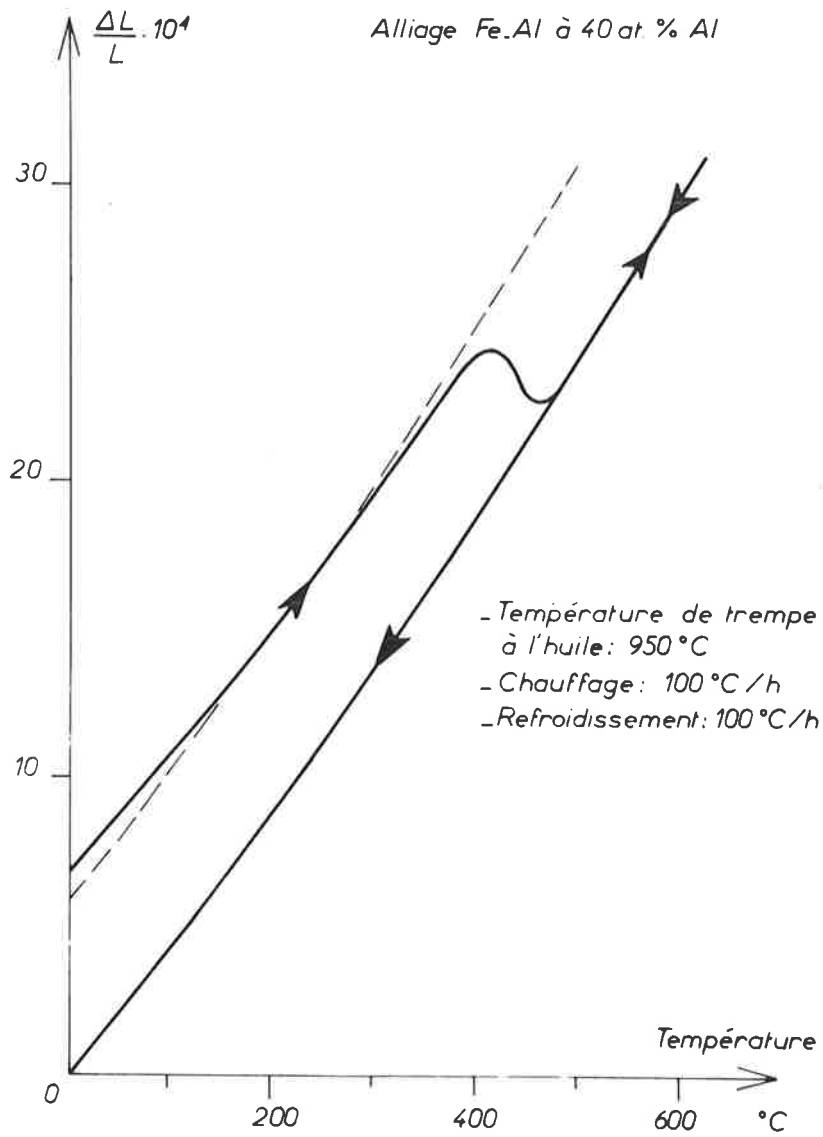


FIGURE 26 - Courbe dilatométrique obtenue par chauffage et refroidissement continus d'une éprouvette trempée d'alliage Fe-Al à 40 at. % Al.

Le temps de maintien en température avant trempe a été fixé à 30 mn après une série d'essais préliminaires. Dans tous les cas, l'éprouvette est chauffée sous argon.

Le dilatomètre utilisé est un dilatomètre Chevenard à atmosphère confinée fonctionnant soit en isotherme, soit en température variable; le témoin est soit en pyros, soit en palladium, soit en alliage de même nature que l'alliage étudié, mais dans un état recuit.

3,21 - Essais de dilatométrie en chauffage continu

3,211 - Description du phénomène (fig. 26)

Soit un échantillon d'alliage Fe-Al à 40 at. % d'aluminium environ. Cet échantillon a subi une trempe à l'huile depuis 950°C avant d'être placé dans le dilatomètre. Au cours d'un chauffage continu à 100°C/h, la courbe enregistrée présente plusieurs particularités.

Tout d'abord, dans la zone de 200-250°C, un léger changement de pente se produit. Au-dessus de cette température, le coefficient de dilatation est plus élevé. Si l'on interrompt la montée en température à 300°C par exemple, on observe, après refroidissement, une légère contraction (fig. 27). Un deuxième chauffage à 300°C suivi d'un refroidissement ne conduit pas à une nouvelle contraction. Elle semble donc spécifique de l'alliage trempé. Elle se produit dans des temps très courts. En effet, si l'on porte l'échantillon trempé dans un four à 300°C et qu'on enregistre ses variations dimensionnelles, on observe, au bout d'un quart d'heure que l'échantillon n'évolue plus, mais que, après refroidissement, il subsiste une contraction. Cette contraction à basse température a été retrouvée sur tous les alliages Fe-Al de teneur en aluminium comprise entre 35 et 45 at. %, pratiquement à la même température et avec la même intensité quelles que soient la composition et la température de trempe entre 850 et 1075°C. Peut être faut-il en chercher l'origine dans les

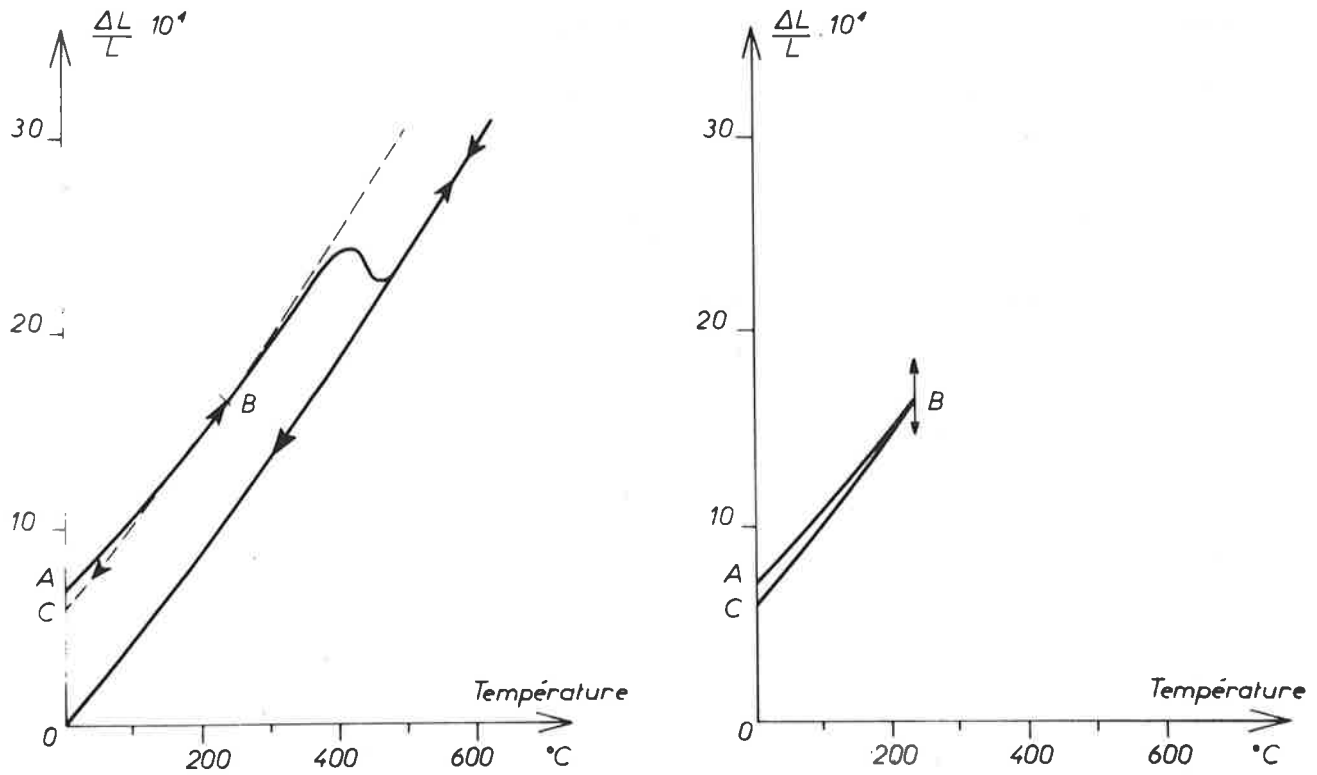


FIGURE 27 - Courbe dilatométrique obtenue par chauffage et refroidissement continu d'une éprouvette trempée d'alliage Fe-Al à 40 at. % Al. Détail de la contraction à basse température.

contraintes de trempe qui seraient de même amplitude dans tous les essais, les échantillons étant de dimensions voisines. Etant donné que l'amplitude de cette contraction est faible par rapport aux autres phénomènes observés, nous ne l'avons pas étudiée en détail.

Lorsque la température atteint 350°C, une autre contraction beaucoup plus importante commence à se manifester. Elle s'accélère lorsque la température s'élève. Elle est terminée à 500°C. Cette contraction sera appelée contraction principale. Au-dessus de cette température, la dilatation reprend de manière continue. Nos essais ont été limités à 900°C. Au cours du refroidissement, entre 900 et 450°C, la courbe est identique à celle obtenue au chauffage. Elle se poursuit de manière continue jusqu'à la température ambiante. En fin d'opération, l'éprouvette a subi une contraction relative de 6.10^{-4} .

Si on recommence un cycle identique, la courbe au chauffage coïncide alors avec la courbe du refroidissement précédent. Les phénomènes observés lors du premier chauffage sont donc spécifiques de l'alliage trempé.

3,212 - Effet de la composition et de la température de trempe

Il s'agit de comparer l'amplitude de la contraction totale pour divers alliages et pour diverses températures de trempe. Des éprouvettes polycristallines ont été découpées électrolytiquement dans des barreaux provenant de plusieurs coulées. Les teneurs en aluminium sont respectivement 33, 37, 37,5, 41,5, 43 at. % d'aluminium. Trois températures de trempe à l'huile ont été adoptées : 850, 950 et 1075°C. Dans tous les cas le même phénomène est observé. L'amplitude de la contraction à basse température étant sensiblement la même dans tous les essais, les variations d'amplitude de la contraction totale seront égales à celles de la contraction principale.

Les courbes de la figure 28 traduisent les résultats suivants :

- l'amplitude de la contraction totale au recuit est fonction de la température de trempe et de la teneur en aluminium : la contraction est maximale

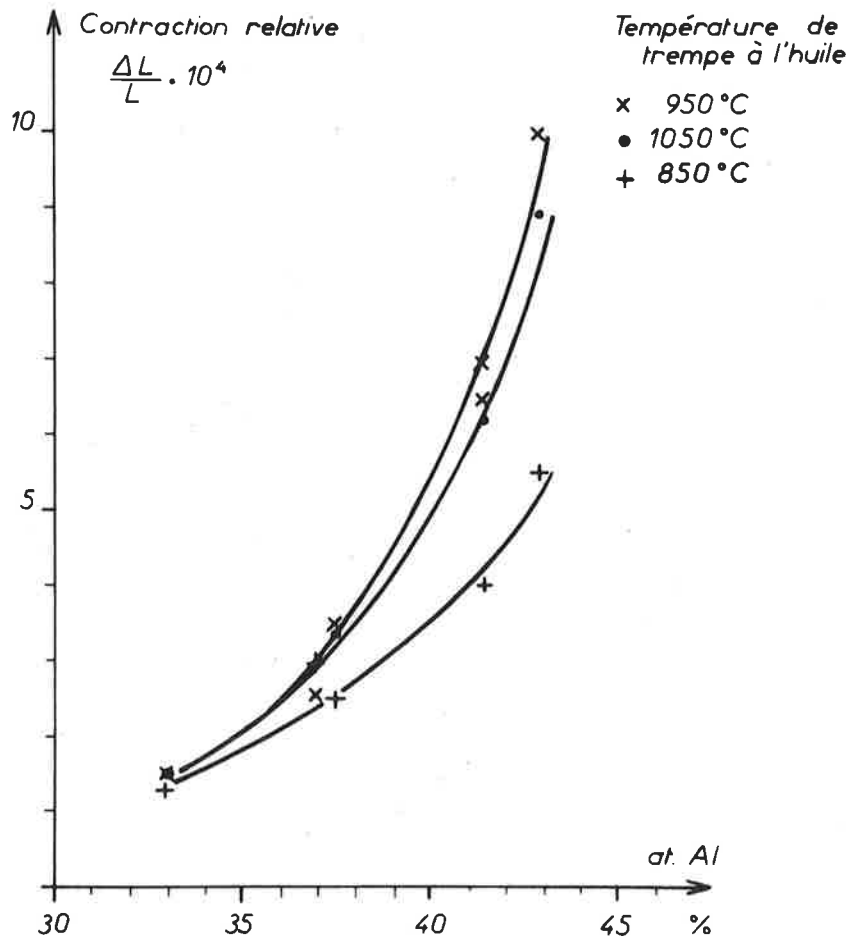


FIGURE 28 - Effet de la teneur en aluminium de l'alliage Fe-Al et de la température de trempe sur la contraction au cours d'un recuit après trempe.

pour la température de trempe de 950°C

- l'amplitude de la contraction est une fonction rapidement croissante de la teneur en aluminium dans la gamme des teneurs que nous avons considérée.

Afin de préciser les observations faites en chauffage continu et déterminer quelle est la cause de la contraction très importante observée au cours d'un chauffage après trempe, des essais de dilatométrie isotherme ont été entrepris.

3,22 - Essais de dilatométrie isotherme

3,221 - Méthode d'essai

Plusieurs méthodes peuvent être adoptées pour ce type d'essai. On peut tout d'abord chauffer l'éprouvette à une vitesse donnée, 100°C/h par exemple. Lorsque la température désirée est atteinte, on y maintient l'éprouvette un certain temps. Avec un dilatomètre différentiel on observe alors le phénomène sur un segment de droite perpendiculaire à l'axe des températures. Cette méthode a l'avantage d'amener l'échantillon à la température de revenu de manière contrôlée. Par contre, la portion de courbe en isotherme ne donne pas de renseignements quant à la cinétique du phénomène observé et le temps de maintien choisi arbitrairement peut être insuffisant. La méthode que nous avons adoptée consiste à chauffer rapidement l'éprouvette jusqu'à une température donnée et à suivre l'évolution de sa longueur à cette température en fonction du temps. Des essais préliminaires nous ont montré que le temps nécessaire à la mise en température était de l'ordre de 15 à 30 mn. Ce temps étant relativement court par rapport à la durée du traitement, l'erreur introduite par cette méthode de mise en température est faible. De plus, les observations faites au cours de cet essai sont relatives à la contraction principale seulement. En effet, la contraction à basse température que nous avons décrite

précédemment a le temps de se produire pendant le chauffage de l'éprouvette. On peut vérifier cette observation en enregistrant les courbes de chauffage et de refroidissement rapides. La contraction mesurée à la température ambiante est supérieure à la contraction isotherme d'une valeur égale à la contraction à basse température.

L'analyse des résultats d'essais dilatométriques en chauffage continu montre que, pour un alliage de composition donnée, deux paramètres interviennent : la température de trempe et la température de revenu. Dans le but de distinguer l'influence de chacun d'eux, une première série d'essais a été entreprise avec des températures de trempe variables et une température de revenu fixée à 400°C. Ces résultats, associés à une étude radiocristallographique, doivent permettre de déterminer la nature des défauts responsables des variations dimensionnelles au cours de traitements thermiques. Ils permettront également d'en déterminer l'énergie de formation, moyennant certaines hypothèses. Le deuxième paramètre interviendra dans le calcul de l'énergie de migration des défauts : à chaque température de trempe seront associées plusieurs températures de revenu.

3,222 - Influence de la température de trempe

La température de revenu (400°C) a été choisie parce qu'elle se situe dans un domaine où les phénomènes sont facilement accessibles à l'expérience, dans un temps raisonnable. Pour un alliage à 40 at. % d'aluminium, par exemple, l'effet de la température de trempe se manifeste de deux manières sur le comportement au revenu :

- effet sur l'amplitude de la contraction.
- effet sur la cinétique de la transformation.

La figure 29 montre une série de courbes dilatométriques superposées sur le même diagramme et correspondant à des températures de trempe de 800,

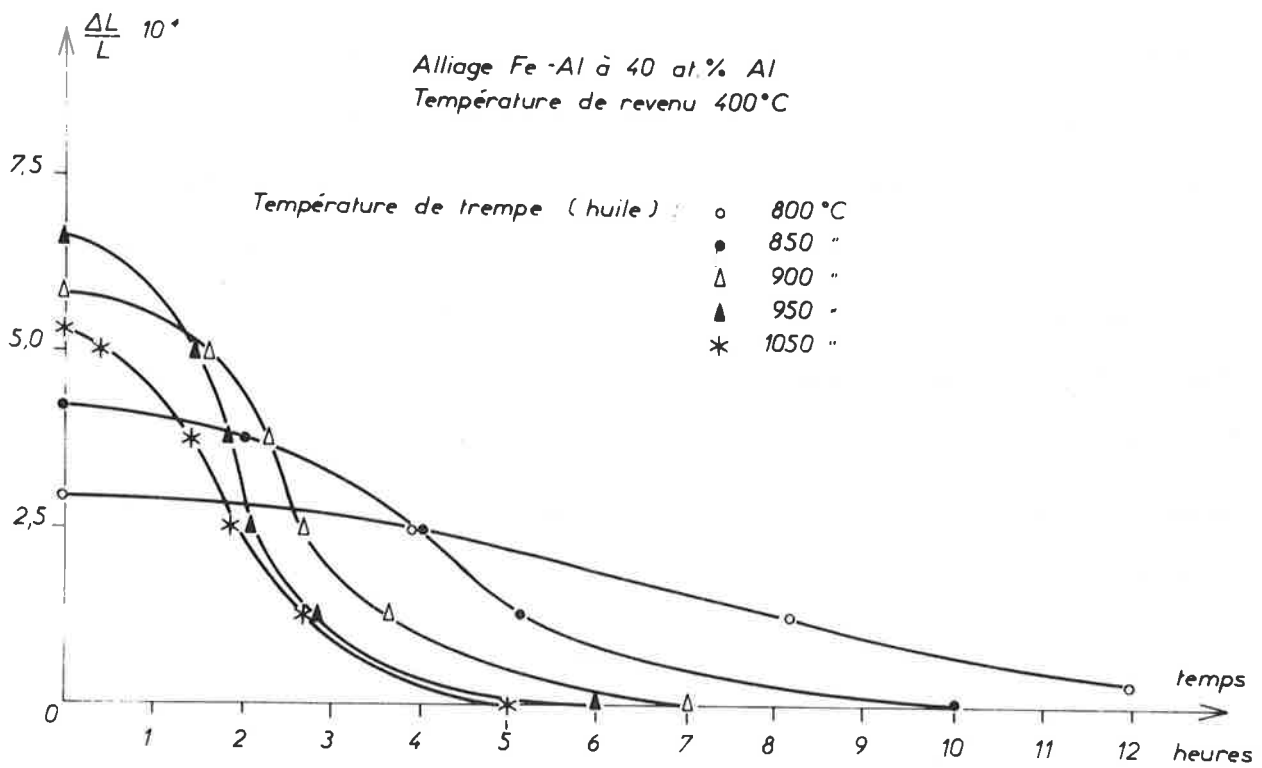


FIGURE 29 - Courbes dilatométriques relatives à des essais isothermes à 400°C après trempes depuis différentes températures.

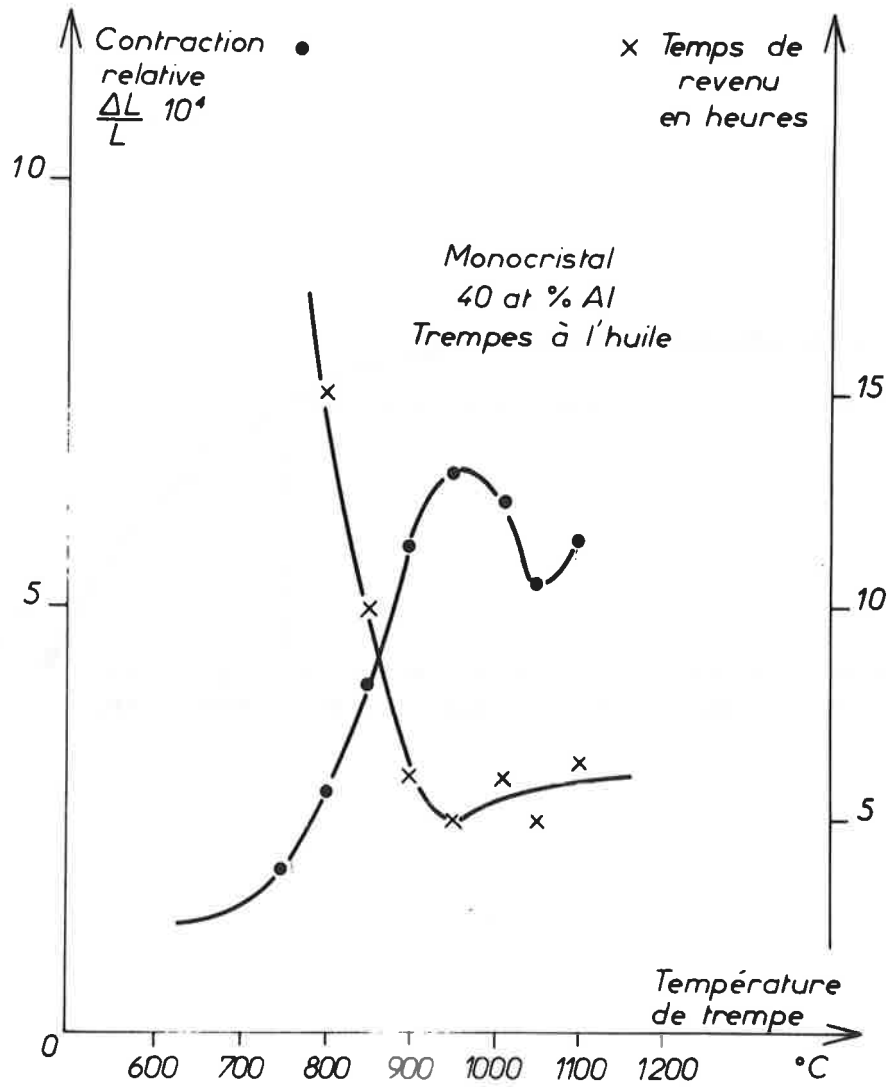


FIGURE 30 - Effet de la température de trempage sur l'amplitude et la durée de la contraction au cours d'un revenu.

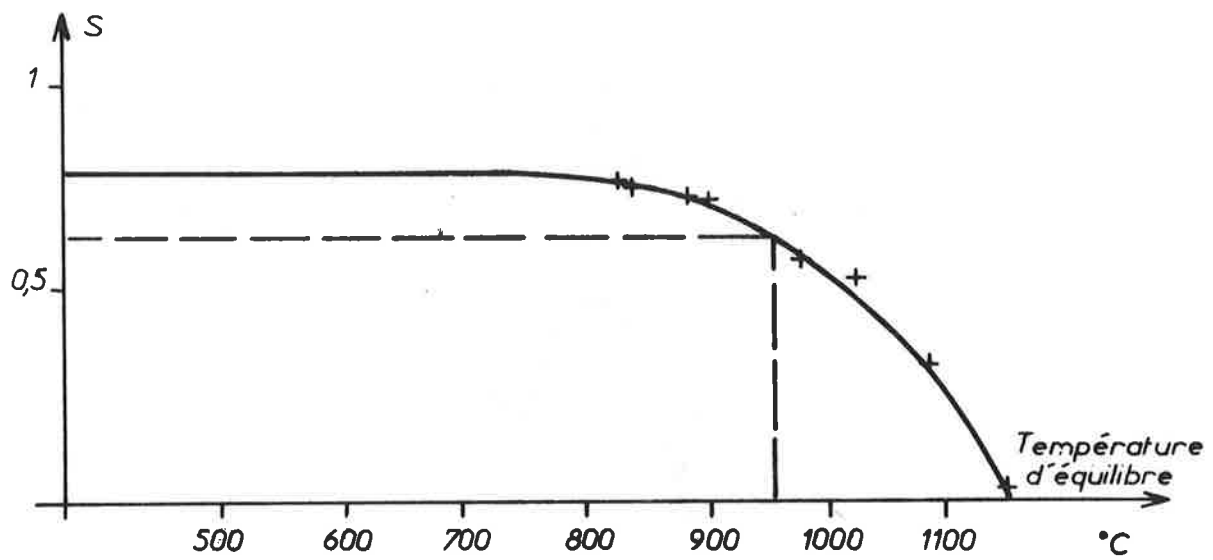


FIGURE 31 - Evolution du degré d'ordre en fonction de la température pour un alliage Fe-Al à 40 at. % Al.

850, 900, 950 et 1050°C. Il faut remarquer que, pour la température de trempe de 950°C, l'amplitude de la contraction est maximale et que la vitesse à laquelle se fait cette contraction est maximale. Des essais semblables ont été réalisés sur un très grand nombre d'éprouvettes de compositions différentes qui ont donné le même résultat qualitatif.

Il est intéressant de reporter ces résultats sur un diagramme (fig. 30). Si l'on porte en ordonnée la contraction totale observée à 400°C en fonction de la température de trempe, on remarque que la courbe présente un maximum pour une température de trempe voisine de 950°C.

De la même façon, si l'on trace la courbe donnant en fonction de la température de trempe le temps nécessaire pour que l'échantillon atteigne sa longueur d'équilibre à 400°C, un minimum est observé pour une température de trempe de 950°C.

Nous retiendrons essentiellement de ces expériences le fait que la contraction au cours d'un revenu, donc la dilatation au cours de la trempe, augmente rapidement lorsque la température de trempe passe de 600 à 950°C. Or, les variations du degré d'ordre déterminées par radiocristallographie à haute température sont pratiquement nulles tant que la température est inférieure à 900°C (fig. 31). Il en est, à plus forte raison, de même après trempe. Les valeurs importantes des variations dimensionnelles observées ne sont donc pas liées directement aux variations du degré d'ordre.

Au delà de 950°C, des phénomènes plus complexes peuvent intervenir : remise en ordre partielle et perte de lacunes pendant la trempe elle-même. Ce domaine ne sera pas abordé dans cette étude.

Il est également possible de reporter sur un diagramme température de trempe - temps - transformation les courbes traduisant la cinétique du phénomène observé (fig. 32). Pour les températures de trempe supérieures à 950°C, la dispersion dans les résultats est plus importante.

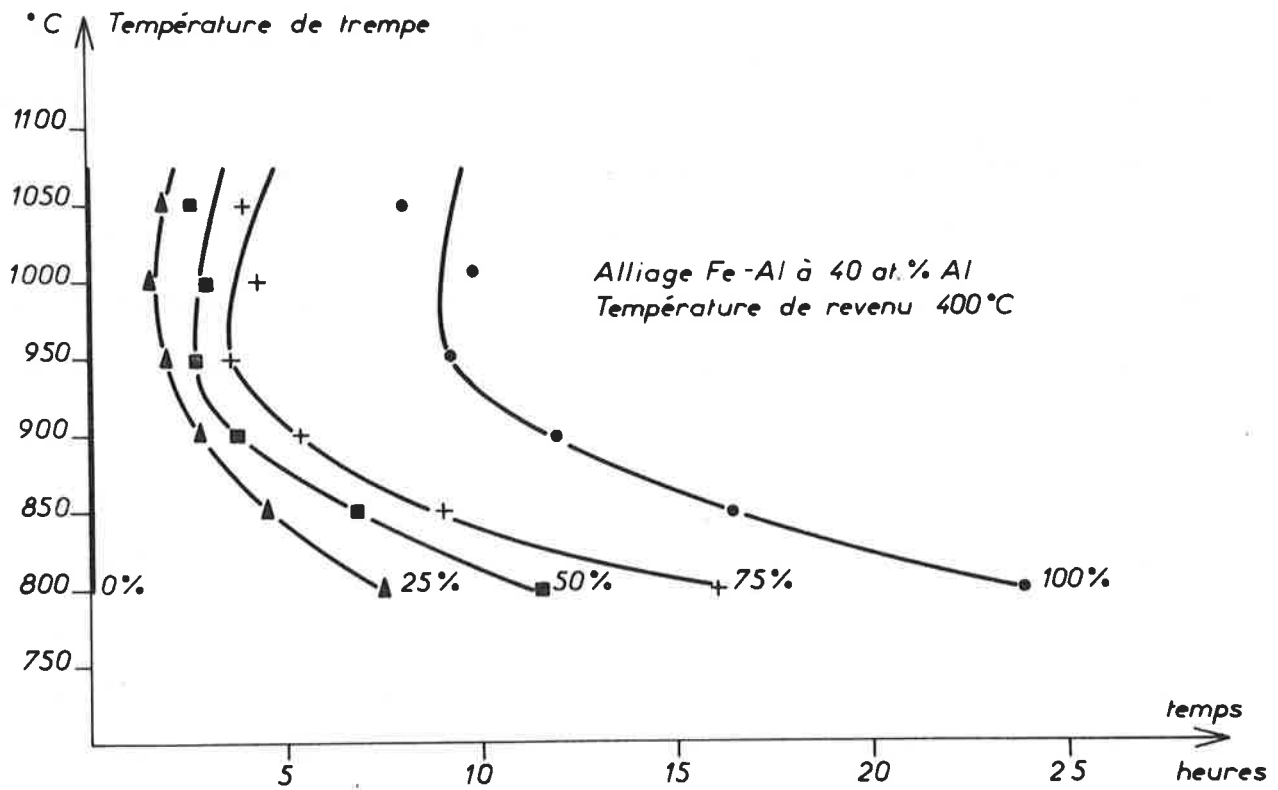


FIGURE 32 - Diagramme transformation-température-temps correspondant à des revenus à 400°C après trempes depuis différentes températures.

3,3 - DETERMINATION DE LA NATURE DES DEFAUTS RETENUS PAR TREMPE

Pour préciser l'origine de ces variations dimensionnelles, il est nécessaire d'étudier, en parallèle, les variations du paramètre cristallin.

Deux méthodes radiocristallographiques ont été utilisées pour comparer les valeurs du paramètre d'alliages trempés ou recuits.

3,31 - Méthode des poudres

Un diffractomètre à goniomètre horizontal avec compteur a été employé. Le rayonnement K_{α} du cobalt permet l'étude des raies (220) et (310) pour des angles de diffraction relativement grands : $\theta_{220} = 60^{\circ}5$, $\theta_{310} = 78^{\circ}$ environ.

La technique du comptage pas à pas a été utilisée afin de tracer le profil des raies avec précision. Les échantillons étaient des plaquettes de 10 mm de côté et de 1,5 mm d'épaisseur découpées électrolytiquement dans des barreaux polycristallins. Après chaque traitement thermique, un polissage au papier puis un polissage électrolytique ont été nécessaires pour obtenir des raies bien marquées par rapport au fond continu. Sur le diffractomètre, les échantillons étaient animés d'un mouvement de rotation autour d'un axe perpendiculaire à leur plan.

La mesure du paramètre peut se faire soit en étudiant seulement la variation de la position d'une raie, soit en extrapolant, pour un angle de diffraction $\theta = 90^{\circ}$, la valeur du paramètre obtenue pour plusieurs raies correspondant à des angles de diffraction assez grands et en traçant la courbe donnant le paramètre en fonction d'une variable en $\cos^2\theta$ qui tient compte de plusieurs causes d'erreur (centrage de l'échantillon, absorption ...). Dans

nos essais, les seules raies utilisables étant (220) et (310) et leur distance angulaire étant relativement grande, la méthode d'extrapolation ne peut pas être utilisée. C'est pourquoi seule la position de la raie (310) a été considérée pour suivre l'évolution du paramètre. La mesure a été effectuée sur deux alliages Fe-Al à 40 et 43 at. % d'aluminium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

% at. Al	Plan	Traitement thermique	Paramètre
40	(310)	Trempe huile 950°C	2,8955
	(310)	Trempe huile 950°C + Revenu 400°C - 10 heures	2,8970
	(310)	Nouvelle trempe huile 950°C	2,8965
43	(310) α_1	Trempe huile 950°C	2,8992
	(310) α_1	Trempe huile 950°C + Revenu 400°C - 10 heures	2,8993
43	(310) α_2	Trempe huile 950°C	2,8992
	(310) α_2	Trempe huile 950°C + Revenu 400°C - 10 heures	2,9000

Un certain nombre de causes d'erreur interviennent malgré la qualité de l'appareillage utilisé. C'est ainsi qu'après deux trempes successives à 950°C, il peut exister un écart relatif sur la valeur du paramètre de $3 \cdot 10^{-4}$ environ. Cette erreur est nettement supérieure à l'écart qu'on peut observer sur la valeur du paramètre de l'échantillon avant et après revenu. Une telle dispersion, pour des traitements thermiques identiques, n'est généralement pas observée dans les essais de dilatométrie. Cependant, on peut remarquer que le paramètre de l'échantillon trempé est toujours légèrement plus petit que celui de l'échantillon revenu. Cette remarque a pu être faite pratiquement sur tous les essais. Elle est valable également lorsqu'on calcule le paramètre à partir



FIGURE 33 - Monocristal usiné électrolytiquement pour la mesure du paramètre par la méthode du cristal tournant.

de la raie (220). Cette observation peut s'interpréter par le fait que l'alliage trempé contient un grand nombre de lacunes en sursaturation; un resserrement des atomes se produit autour de ces lacunes qui expliquerait la diminution du paramètre après ce traitement thermique (47). D'autres résultats (22) montrent qu'il n'y a pratiquement pas de variation de paramètre après trempe dans cette gamme des teneurs en aluminium.

3,32 - Méthode du cristal tournant

Disposant de monocristaux orientés, nous avons cherché si une méthode de cristal tournant ne donnerait pas des résultats plus précis en ce domaine.

Dans un même monocristal, deux échantillons adjacents ont été découpés électrolytiquement. Ces deux échantillons ont subi une trempe à l'huile depuis 950°C. L'un des deux a subi ensuite un revenu de 16 heures à 400°C. Les duretés HV/20 mesurées après traitement thermique étaient respectivement 394 et 250. A partir de ces monocristaux, des aiguilles de 0,2 mm de diamètre et de 15 mm de long ont été préparées par usinage électrolytique. L'axe géométrique de ces aiguilles coïncidait, à moins de 1° près, avec un axe cristallographique $\langle 001 \rangle$ (fig. 33).

Les mesures ont été faites sur une chambre de Straumanis qui permet l'obtention de taches de diffraction aux grands angles θ . Le rayonnement donnant des taches aux plus grands angles θ compatibles avec la géométrie de la chambre est le rayonnement du molybdène. Les taches (800) et (810) sont obtenues dédoublées aux angles θ égaux à 77°55' et 80°15' pour le rayonnement $K_{\alpha 1}$ et à 78°35' et 81° pour le rayonnement $K_{\alpha 2}$. L'enregistrement photographique et le photométrage des diagrammes ne permettent pas de déceler de différence entre les paramètres correspondant aux échantillons trempés ou à l'état d'équilibre.

Ces deux méthodes permettent de dire que, si une variation de para-

mètre a lieu, elle peut s'interpréter comme étant due à des lacunes. Toutefois cette variation est très faible, inférieure à 10^{-4} . Elle sera négligée devant les variations dimensionnelles.

Les résultats expérimentaux obtenus par dilatométrie et radiocristallographie permettent d'interpréter les variations dimensionnelles dues aux traitements thermiques par l'existence d'une forte quantité de lacunes après trempe. Ces lacunes provoquent une augmentation de volume du cristal sans en modifier considérablement le paramètre. Quelques propriétés de ces lacunes vont être précisées.

3,4 - CALCUL DE LA CONCENTRATION EN LACUNES

La formation d'une lacune implique la création d'un nouveau site puisqu'un atome a été déplacé de la matrice jusqu'à la surface du cristal. De plus, la présence de la lacune peut entraîner localement une distorsion du réseau autour d'elle. Cette distorsion se traduit par une variation du paramètre. Soit n la concentration atomique en lacunes, V_0 le volume atomique dans le cristal parfait et ΔV_L la variation de volume atomique causée par une lacune, la variation Δa du paramètre a est alors :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V_L}{V_0} n$$

Le volume atomique dans le cristal est alors :

$$V = V_0 (1 + n) + \Delta V_L n$$

D'où la variation totale ΔV du volume atomique : $V - V_0$

$$\Delta V = V_0 \left(n + 3 \frac{\Delta a}{a} \right)$$

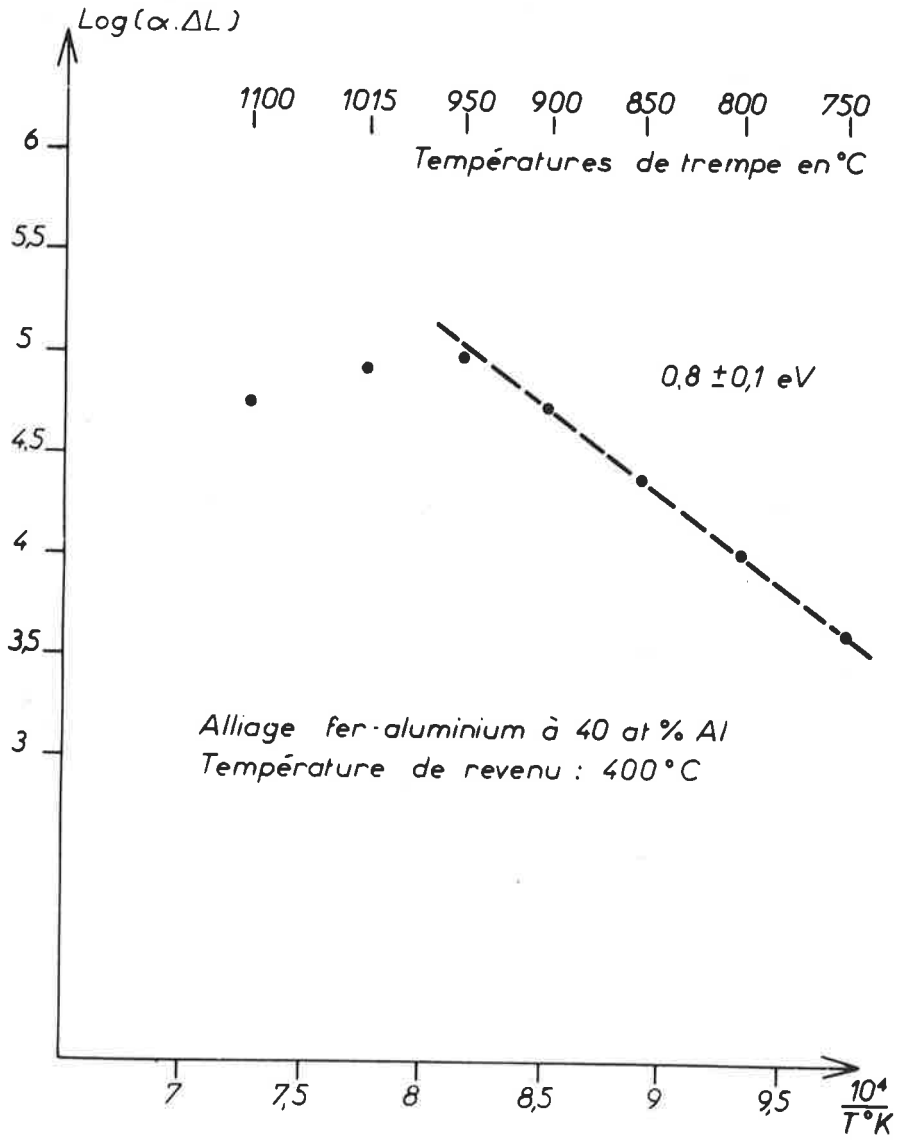


FIGURE 34 - Calcul d'une énergie de formation des lacunes.

Par dilatométrie on mesure :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3 \Delta L}{L}$$

D'où :

$$n = 3 \left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right)$$

D'après les mesures de paramètre décrites précédemment le terme $\frac{\Delta a}{a}$ sera négligé et :

$$n \approx 3 \frac{\Delta L}{L}$$

Les essais de dilatométrie mettent en évidence l'existence d'une concentration en lacunes de l'ordre de 2 à $3 \cdot 10^{-3}$ (0,2 à 0,3 %) après une trempe depuis 950°C dans un alliage qui n'a pratiquement pas été désordonné à haute température. Cette teneur est très élevée si on la compare à celles obtenues avec des métaux purs. Pour ceux-ci, on observe généralement des concentrations en lacunes de l'ordre de 10^{-4} aux températures proches de la température de fusion. Toutefois, une concentration en lacunes aussi élevée que 10^{-3} a été mise en évidence dans des alliages Ni-Al trempés depuis 1300°C (48). Ces alliages ont la même structure ordonnée $L2_0$ que les alliages Fe-Al et leur température critique est très proche de la température de fusion.

3,5 - CALCUL D'UNE ENERGIE DE FORMATION DES LACUNES

Si l'on porte sur un graphique le logarithme népérien de la contraction observée (à un coefficient de proportionnalité près) au cours d'un revenu isotherme à 400°C , par exemple, en fonction de l'inverse de la température absolue de trempe, on obtient une série de points qui sont alignés pour

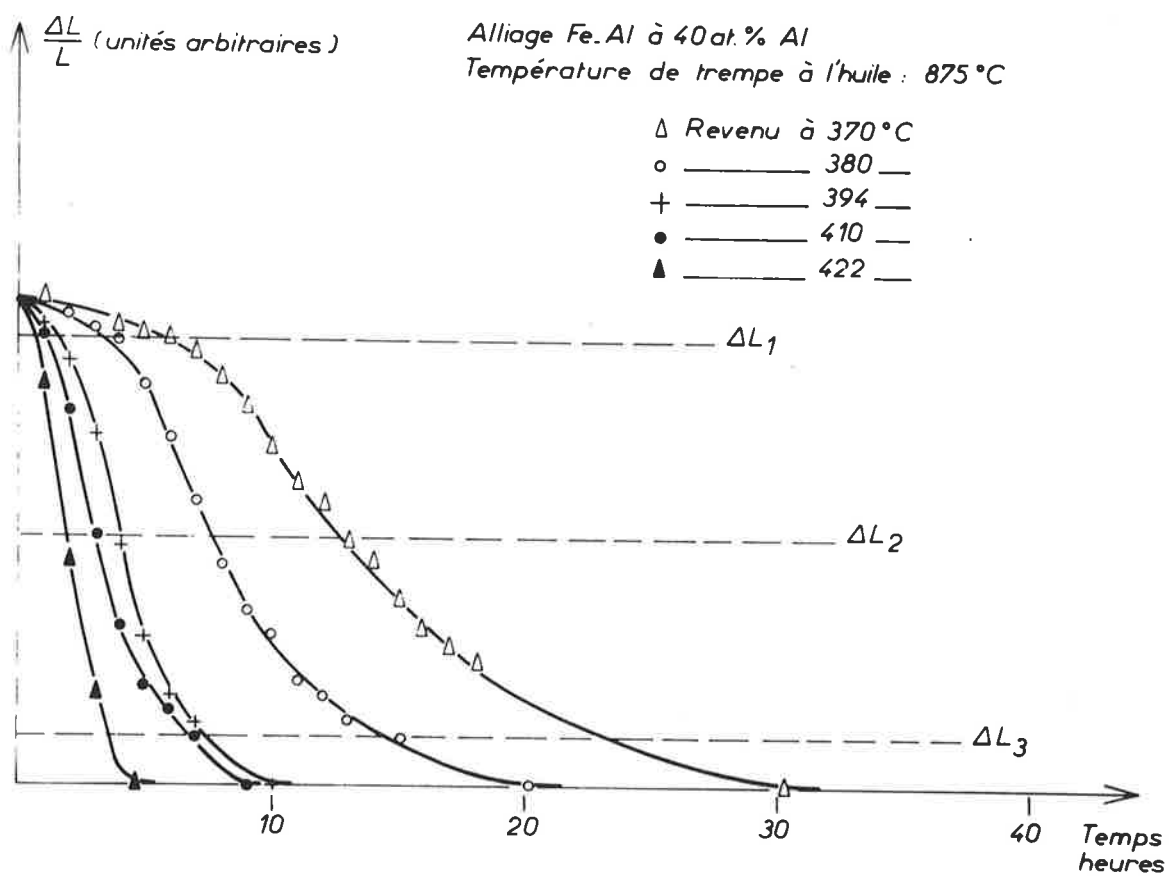


FIGURE 35 - Courbes dilatométriques obtenues par essais isothermes à différentes températures après trempe depuis 875°C.

les températures de trempe inférieures à 950°C (fig. 34). Au-dessus de 950°C, le phénomène semble plus difficile à interpréter. La pente de la droite, dans ce système, représente l'énergie apparente de formation des lacunes. Pour un alliage à 40 at. % Al, cette énergie est égale à environ 0,8 eV. Nous avons remarqué que pour les températures de trempe supérieures à 900°C, la courbe s'infléchit. Brown (44) suggère, dans le cas du lation β , qu'il se produit une évolution au cours de la trempe suivant la même loi qu'au cours d'un revenu dont la température varierait rapidement.

L'énergie de formation des lacunes varie assez peu avec la teneur en aluminium de l'alliage. En première approximation, on peut dire qu'elle passe de 0,7 à 0,9 eV lorsque la teneur en aluminium varie de 35 à 45 at. %. Cette variation est en accord, qualitativement du moins, avec l'hypothèse que l'énergie de formation des lacunes dans un alliage ordonné dépend du degré d'ordre S de cet alliage suivant une relation de la forme (49) :

$$E_f = E_f^0 + \alpha S^2$$

En effet, le degré d'ordre maximal des alliages considérés varie de 0,7 à 0,9 lorsque la teneur en aluminium passe de 35 à 45 at. %.

Il faut remarquer qu'il s'agit d'une énergie de formation apparente des lacunes. Le calcul suppose en effet que toutes les lacunes existant à haute température sont retenues par trempe. Cette méthode permet toutefois d'avoir un ordre de grandeur de l'énergie réelle de formation des lacunes.

3,6 - CALCUL DE L'ENERGIE DE MIGRATION

Considérons un alliage à 40 at. % d'aluminium trempé à l'huile de-

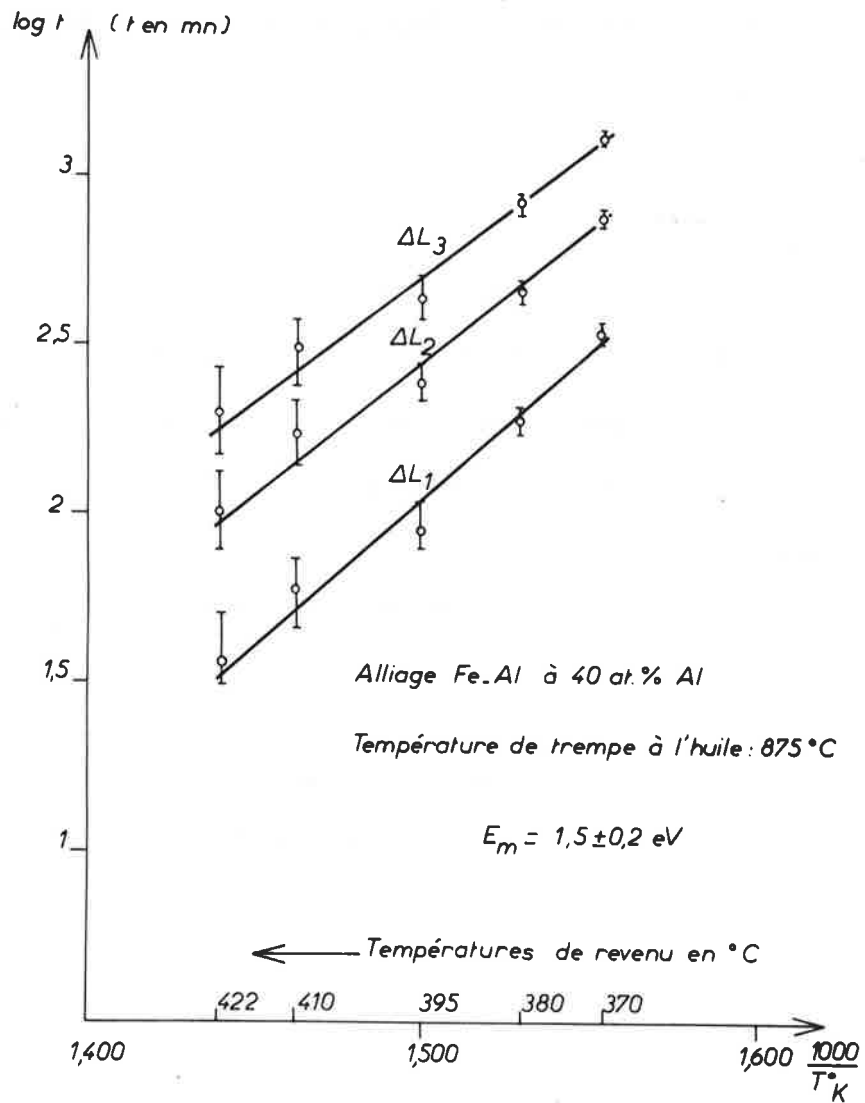


FIGURE 36 - Calcul de l'énergie de migration des lacunes à partir des courbes de la figure 35.

puis 875°C. Des revenus isothermes à diverses températures ont été réalisés dans le dilatomètre. Les courbes de la figure 35 sont relatives à des revenus à 370, 380, 394, 410 et 422°C. L'amplitude de la contraction est la même dans tous les cas, ce qui traduit la faible influence de la température de revenu sur la concentration en lacunes à l'équilibre. Les courbes obtenues ont une forme en S avec un point d'inflexion. Il est donc probable que le mécanisme de migration n'est pas le plus simple; en effet, la quantité de lacunes existant après trempe dans l'alliage étant très élevée, il est peu vraisemblable que les lacunes lors de leur déplacement ne se regroupent pas en bilacunes. La nature de l'alliage ordonné peut également contribuer à ce phénomène. Toutefois, il ne doit pas se former d'amas car le revenu, même aux températures assez élevées, ne se produit pas en deux temps. En effet, s'il se formait des amas plus complexes que les bilacunes, ceux-ci deviendraient des puits. Dans un premier temps, les lacunes seraient piégées sur ces puits avec formation d'amas de plus en plus gros. Ensuite, dans un deuxième temps, ces puits s'évaporerait. Ce phénomène est très net sur l'aluminium trempé depuis 600°C environ (50). Nous admettrons donc que le phénomène est ici relativement simple et que la migration des lacunes est aléatoire.

Bien que la courbe dilatométrique traduisant la concentration en lacunes en fonction du temps n'ait pas une forme exponentielle, la méthode des intersections a été appliquée pour calculer l'énergie de migration de ces lacunes. Il s'agit de mesurer les temps t_i nécessaires pour atteindre, à partir de la concentration en lacunes après trempe, une concentration en lacunes donnée, pour différentes températures T_i de revenu. Si l'on porte sur un graphique $\text{Log } t_i$ en fonction de $1/T_i$, pour différentes concentrations en lacunes, on remarque que les points sont sensiblement alignés à condition de considérer un domaine d'incertitude assez large dû aux erreurs de mesures et aux écarts de reproductibilité des essais (fig. 36). Il est donc possible de calculer

une énergie de migration des défauts par une formule du type (51) :

$$\text{Log } \frac{t_1}{t_2} = \frac{E_m}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Dans le cas présent, $E_m = 1,5 \pm 0,2$ eV.

Des essais identiques ont été faits sur les mêmes éprouvettes ayant subi une trempe depuis 950°C. La valeur de E_m est alors plus faible :

$$E_m = 1,3 \pm 0,2 \text{ eV.}$$

Pour un alliage à 43 at. % d'aluminium, trempé depuis 950°C, cette énergie atteindrait 2 eV. Il semble donc que l'énergie de migration soit encore plus sensible à la teneur en aluminium de l'alliage (donc au degré d'ordre maximal) que l'énergie de formation des lacunes. Ce phénomène peut s'expliquer qualitativement en supposant que les lacunes sont surtout disposées sur les sites "fer". On sait que la migration des lacunes se fait en suivant des trajets qui correspondent à des changements minima d'énergie. Etant donné qu'il y a un excès d'atomes de fer et que la permutation de deux atomes Fe voisins immédiats ne perturbe pas l'ordre, contrairement à la permutation de deux atomes Fe et Al, la diffusion des lacunes est d'autant plus facile qu'il y a plus d'atomes Fe sur les sites Al.

Si l'on compare les valeurs de E_f et de E_m , on remarque que le rapport E_m/E_f est de l'ordre de 2. Or, on n'observe généralement pas de défauts lacunaires dans les métaux et alliages cubiques centrés non ordonnés. Ceci est dû probablement au fait que l'énergie de formation de ces défauts est grande devant leur énergie de migration (48). Pour le molybdène et le tungstène, par exemple, le rapport E_m/E_f n'est que de 0,6. C'est pourquoi il n'est pas possible de retenir par trempe une grande quantité de lacunes : au maximum $5 \cdot 10^{-5}$ sur le molybdène (52). Par contre, ce rapport est bien supérieur pour certains alliages ordonnés : Au-Zn (53), Au-Cd (54) et Ni-Al (48). Il est à noter que, dans ce dernier cas, la température critique est proche de la température de

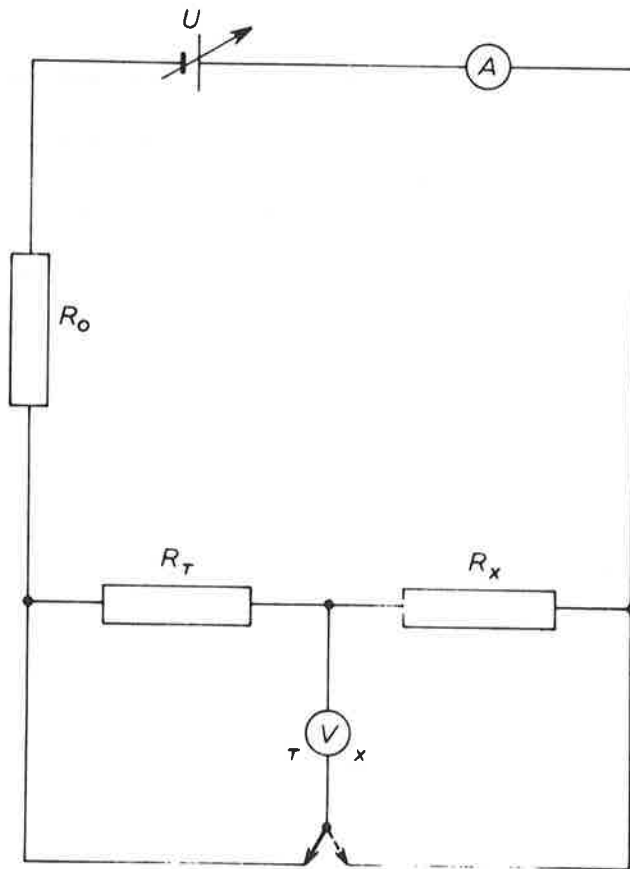


FIGURE 37 - Schéma électrique du montage pour mesurer l'évolution de la résistivité d'une éprouvette R_x .

fusion et que les variations du degré d'ordre n'entrent pas en ligne de compte pour expliquer ce phénomène. Ces lacunes en sursaturation sont d'ailleurs de nature différente de celles qui existent à la température ambiante pour les alliages Ni-Al dont la teneur en aluminium est supérieure à 50 at. % car, dans ce cas, la structure à l'équilibre est lacunaire.

Le cas des alliages Fe-Al peut être comparé à celui des alliages Ni-Al dans la mesure où les variations du degré d'ordre au cours du traitement thermique sont faibles et les concentrations en lacunes en sursaturation élevées.

En résumé, nous avons montré qu'il est possible de retenir par trempe dans des alliages ordonnés Fe-Al de structure $L2_0$ une forte densité de lacunes pouvant atteindre 0,2 % par exemple. Ce phénomène n'est pas directement lié aux variations du degré d'ordre avec la température. Il trouve probablement son origine dans la valeur élevée du rapport de l'énergie de migration à l'énergie de formation de lacunes.

D'autres méthodes d'investigation peuvent donner des renseignements complémentaires, en particulier les mesures de résistivité.

3,7 - ESSAIS COMPLEMENTAIRES

3,71 - Mesures de résistivité électrique

Dans le but de préciser encore la nature des défauts observés, quelques essais de résistimétrie ont été réalisés sur les éprouvettes de dilatométrie. Une méthode par comparaison a été mise au point d'après le schéma de la figure 37. Il s'agit de mesurer, lorsqu'un courant d'intensité I passe dans

le circuit, la chute de tension sur une éprouvette et la chute de tension sur un témoin.

Les tensions mesurées par la méthode d'opposition sont égales à :

$$V_T = R_T I \quad \text{pour le témoin de résistance } R_T$$

$$V_X = R_X I \quad \text{pour l'éprouvette de résistance variable } R_X$$

$$\frac{V_X}{V_T} = \frac{R_X}{R_T} = \alpha$$

Pour deux états différents de l'éprouvette :

$$R_{X1} = \alpha_1 R_T$$

$$R_{X2} = \alpha_2 R_T$$

D'où :

$$\frac{\Delta R_X}{R_X} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_1}$$

Si ρ est la résistivité de l'alliage

S la section de l'éprouvette

L la longueur de l'éprouvette

$$\rho = \frac{RS}{L}$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta S}{S} - \frac{\Delta L}{L}$$

Les essais dilatométriques ont montré que $\frac{\Delta S}{S} = 2 \frac{\Delta L}{L}$

D'où :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta L}{L}$$

L'éprouvette à étudier a subi une trempe depuis 950°C, puis un revenu de durée variable à 400°C. Les prises de potentiel et les arrivées de courant sont des fils de platine de 0,5 mm de diamètre soudés par point sur l'éprouvette trempée. Ces fils ne sont pas dessoudés lors des revenus successifs. Pour chaque étape du revenu, une vingtaine de mesures sont faites en faisant varier la tension U d'alimentation, les éprouvettes étant maintenues dans de

l'azote liquide. Bien que la manipulation ne soit pas encore parfaitement au point, on peut noter une évolution très nette de la résistivité qui décroît au cours du revenu suivant une loi semblable à celle des variations dimensionnelles. Nous pensons que ces résultats, bien que très partiels, renforcent l'hypothèse de l'existence d'une concentration élevée en lacunes, après trempe.

3,72 - Mesure du module de Young

Deux méthodes ont été utilisées pour mesurer le module d'Young sur des monocristaux d'alliages Fe-Al.

3,721 - Mesures en statique

Des jauges de contrainte ont été collées sur des éprouvettes monocristallines orientées d'axe longitudinal $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ d'un alliage à 40 at. % d'aluminium. Les mesures ont été faites sur un dispositif pour essais de flexion. Il n'a pas été possible de détecter une variation significative du module de Young en fonction du traitement thermique subi par l'éprouvette. Parmi les causes d'erreur, la plus importante provient du fait que, pour chaque traitement thermique de trempe ou de revenu, de nouvelles jauges doivent être collées. Il est donc difficile de suivre l'évolution du module de Young en fonction du temps de revenu.

Cependant, une anisotropie considérable du module de Young a été mise en évidence suivant les directions cristallographiques. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

! Direction !	! E en daN/mm ² !
! 001 !	! 10.000 !
! 011 !	! 19.000 !
! 111 !	! 28.000 !

Ces mesures montrent que la direction <111> est plus rigide, probablement à cause de la forte énergie de liaison entre atomes Fe et Al.

3,722 - Mesures en dynamique

Nous avons entrepris des séries de mesures de fréquence de résonance sur des barreaux monocristallins ayant subi des traitements thermiques de trempe et de revenu. L'appareil utilisé est un élastomat Förster qui peut exciter le barreau par un système piézo-électrique en vibrations transversales. Le module de Young E est alors donné par une formule de la forme :

$$E = \alpha \cdot \rho \cdot \frac{L^4}{a^2} f_T^2$$

où α est une constante

ρ , la masse spécifique du matériau

L, la longueur de l'éprouvette

a, la largeur du barreau en contact avec les fils supports

f_T , la fréquence de résonance.

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + 4 \frac{\Delta L}{L} - 2 \frac{\Delta a}{a} + 2 \frac{\Delta f_T}{f_T}$$

Or,

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{\text{masse}}{\text{volume}}$$

Avec :

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta L}{L} \quad \text{et} \quad \frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta a}{a}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta f_T}{f_T} - \frac{\Delta L}{L}$$

Les mesures de fréquence ont donné les résultats suivants :

Traitement thermique	f_T
Trempe 950°C	2061
+ Revenu 520°C - 5 h	2066
2° trempe 950°C	2059

La trempe entraîne une diminution de la fréquence de résonance. Ces résultats ont été confirmés par d'autres mesures sur des éprouvettes trempées depuis différentes températures. Ils sont cependant encore très partiels et difficilement exploitables.

Cependant, sachant que la trempe produit une augmentation de volume de l'éprouvette et une diminution de la fréquence de résonance, on peut dire que le module de Young d'un échantillon trempé est plus faible que celui d'un échantillon trempé et revenu.

Cette observation est en accord avec certaines interprétations des variations du module de Young avec la concentration en lacunes (55).

Le but de ces essais complémentaires était de rechercher, qualitativement du moins, si des expériences dont les résultats sont couramment interprétés en termes de lacunes, conduisaient sur les alliages Fe-Al à des observations concordantes.

3,8 - ETUDE DU DURCISSEMENT PAR TREMPE DES ALLIAGES ORDONNES Fe-Al

Les alliages Fe-Al de structure $L2_0$ qui ont été étudiés ont une teneur en aluminium supérieure à 31 at. %. La caractéristique la plus intéressante pour cette étude est que ces alliages ne peuvent être retenus désordon-

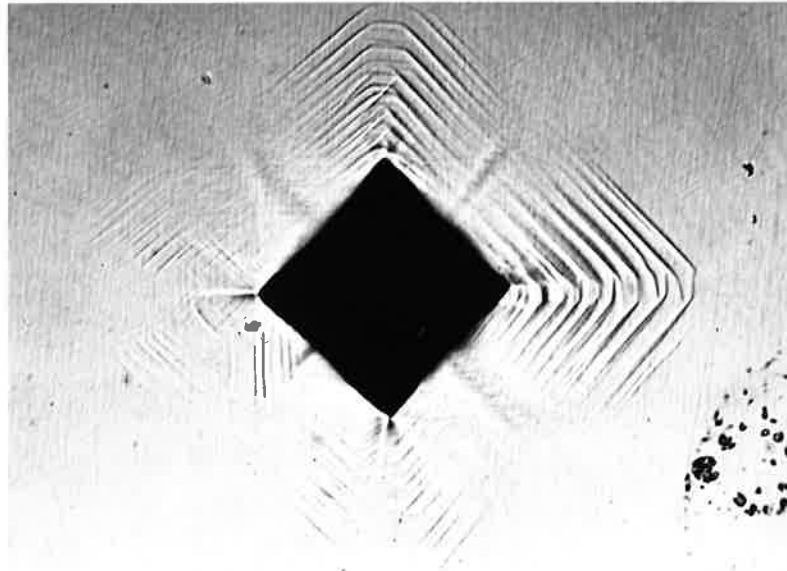
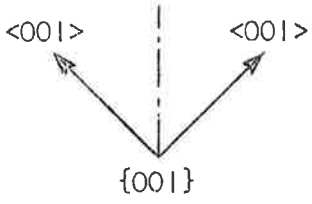


FIGURE 38 - Empreinte de dureté en forme d'étoile : dureté apparente minimale.

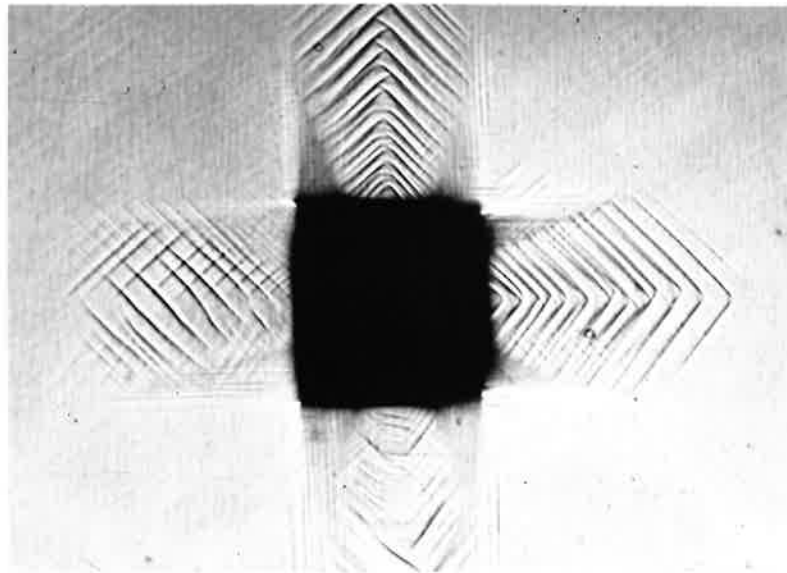
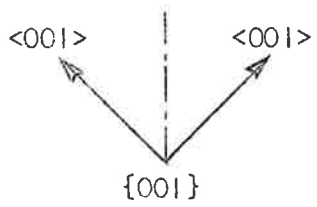


FIGURE 39 - Empreinte de dureté en forme de tonneau : dureté apparente maximale.

nés par trempe comme le montrent les mesures radiocristallographiques effectuées à la température ambiante après différents traitements thermiques. Dans tous les cas, le degré d'ordre est maximal après trempe.

3,81 - Effet de la température de trempe sur la dureté

Des maxima de limite élastique et de dureté ont été mis en évidence sur un alliage à 40 at. % d'aluminium (37). Sur ce même alliage un deuxième maximum a été observé pour une température de trempe à l'huile très proche de la température critique (56). Comme pour notre étude dilatométrique, nous nous sommes surtout intéressés aux phénomènes observés pour des températures de trempe relativement basses pour lesquelles les variations du degré d'ordre sont pratiquement nulles au cours du traitement thermique.

Nous avons mesuré la dureté après trempe sur des échantillons monocristallins et polycristallins. Les échantillons monocristallins avaient subi du fait de leur fabrication une fusion sous vide ou sous atmosphère neutre alors que les échantillons polycristallins provenaient de barres laminées après coulée à l'air.

Ils ont été découpés électrolytiquement en forme de parallélépipèdes de 6 x 6 x 3 mm environ.

Le maintien en température s'est effectué dans un tube d'alumine placé dans un four et parcouru par un courant d'argon.

Nous avons vérifié que la durée du maintien en température avant trempe était sans influence sur le résultat final pour des durées supérieures à 30 mn.

La plupart des échantillons ont subi plusieurs traitements consécutifs sans que les résultats d'un essai soient marqués par l'histoire de l'échantillon avant le traitement relatif à cet essai. Cette propriété avait déjà été utilisée (57) pour des alliages Fe_3Al . Le plus souvent, les échantil-

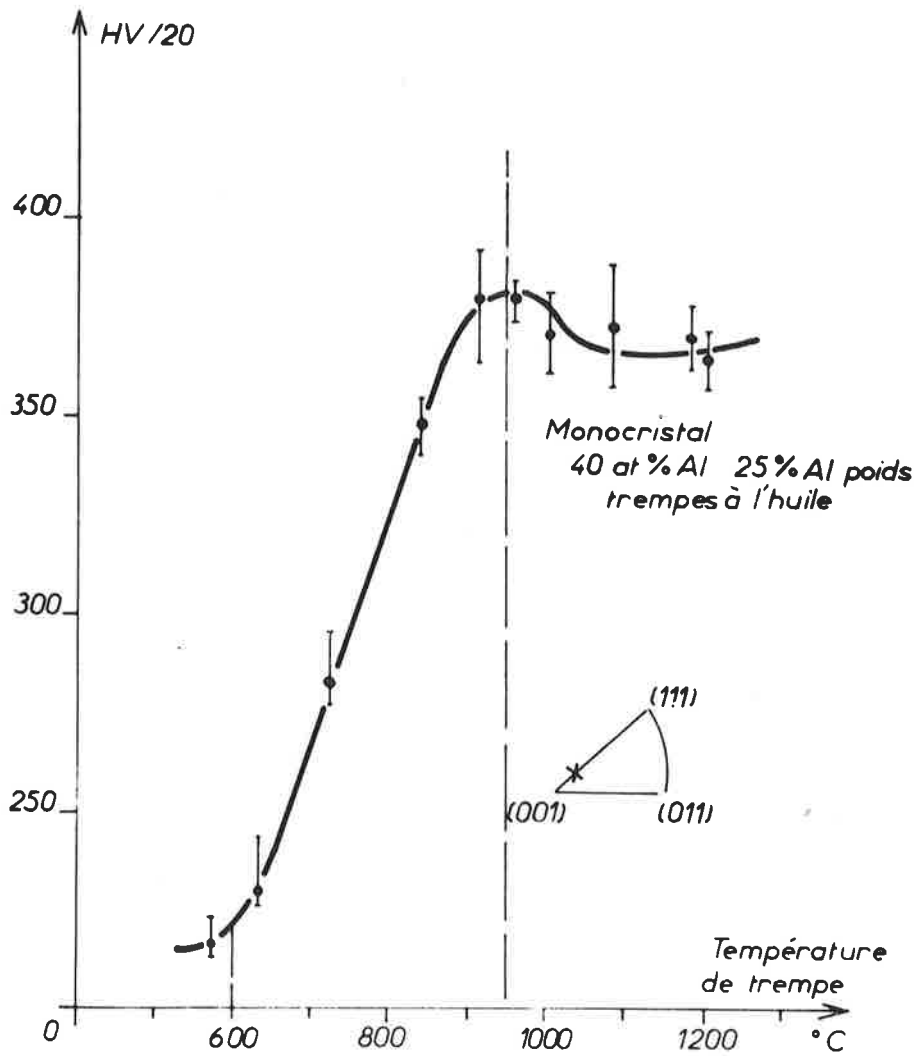


FIGURE 40 - Dureté après trempe en fonction de la température de trempe.

lons ont été trempés à l'huile. En effet, une trempe trop violente peut provoquer des fissurations soit intergranulaires, soit suivant les plans $\{100\}$. Les mesures de dureté sont du type Vickers avec une charge de 20 kgf. Des essais de microdureté ont été également effectués. Dans ce cas, la charge était de 1 kgf.

Nous avons remarqué l'influence sur la valeur de la dureté de l'orientation relative de l'empreinte par rapport à la surface du monocristal sur laquelle elle est faite. Par exemple, si la surface étudiée est un plan cristallographique $\{001\}$, la dureté est minimale lorsque les diagonales de l'empreinte sont parallèles aux directions $\langle 011 \rangle$ de ce plan. L'empreinte présente alors un contour concave en forme d'étoile. Des lignes de glissement apparaissent parallèlement aux directions $\langle 001 \rangle$, intersections des plans de glissement de type $\{011\}$ inclinés à 45° sur le plan de la surface (fig. 38). Lorsque les diagonales de l'empreinte sont parallèles aux directions $\langle 001 \rangle$, la dureté est alors augmentée d'environ 10 %. L'empreinte a un contour convexe en forme de tonneau et les lignes de glissement, toujours suivant la même orientation, apparaissent en deux systèmes croisés au niveau des milieux des côtés de l'empreinte (fig. 39). Cette observation peut être liée soit au caractère anisotrope du matériau, soit au fait qu'il se forme un bourrelet autour de l'empreinte. Cette dernière interprétation est surtout valable pour les métaux assez ductiles (Al, Cu) (58) où l'on a observé des écarts de dureté apparente du même ordre de grandeur (59). Nous retiendrons seulement le résultat pour justifier certains écarts observés sur des alliages polycristallins dont le grain était de dimensions voisines de celles de l'empreinte. Pour les essais sur monocristaux, une orientation constante de l'empreinte par rapport au cristal a été adoptée; en effet, la mesure de la diagonale de l'empreinte est plus précise lorsque l'empreinte est en forme d'étoile.

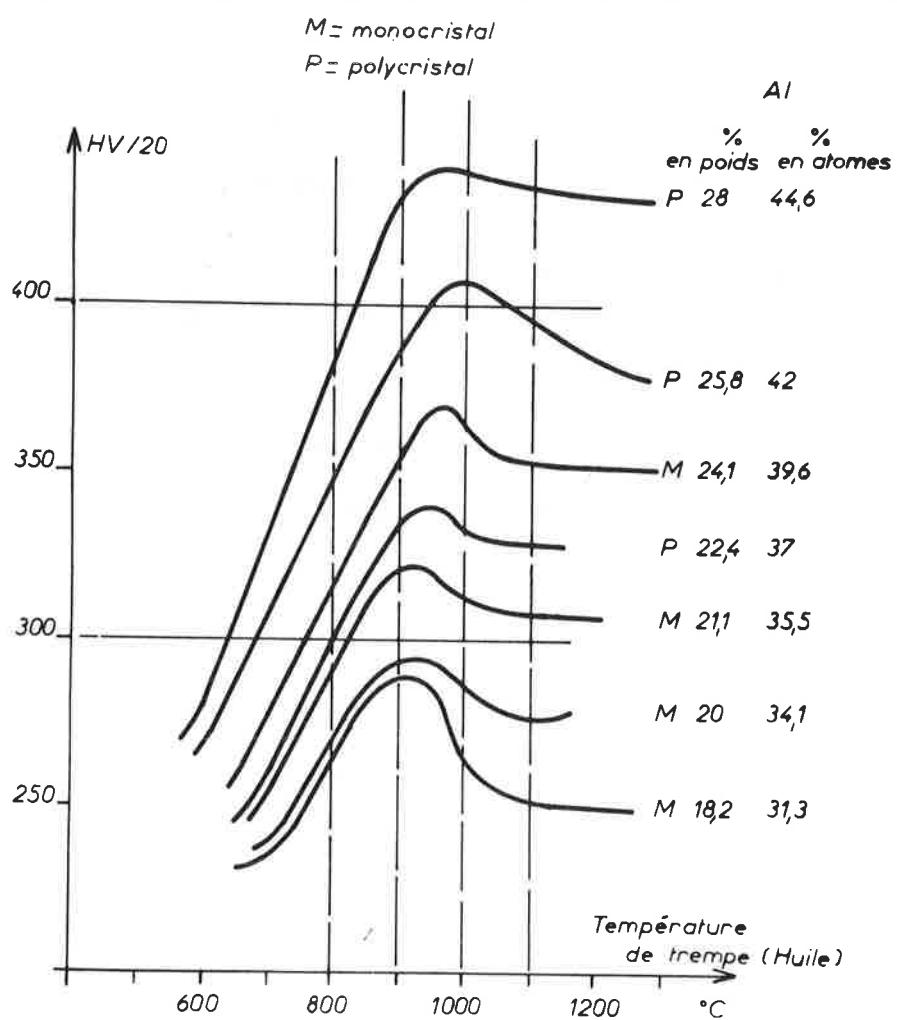


FIGURE 41 - Dureté après trempe d'alliages Fe-Al monocristallins ou polycristallins de différentes teneurs en aluminium en fonction de la température de trempe.

La courbe des variations de la dureté après trempe à l'huile en fonction de la température de trempe a été tracée pour un alliage monocristallin à environ 40 at. % d'aluminium (fig. 40). La dureté commence à augmenter dès que la température de trempe dépasse 600°C. Cette dureté passe par un maximum pour une température de trempe voisine de 950°C. Pour les températures de trempe supérieures à 950°C, la dispersion des résultats est plus importante - de l'ordre de 15 à 20 HV/20 - il est donc difficile de déceler par cette méthode des phénomènes de faible amplitude, comme par exemple un deuxième maximum correspondant à une température de trempe proche de la température critique. Les phénomènes étant plus difficiles à interpréter, nous n'insisterons pas sur l'allure de la courbe au delà de 950°C. Le résultat essentiel de cette étude est que la dureté passe de 220 à 380 HV/20 entre 600 et 950°C. C'est sur cette variation importante de dureté que porte notre analyse. Cette courbe est à rapprocher de celle de la figure 30 : on remarque une analogie de forme très nette entre ces deux courbes.

Or, les courbes indiquant le degré d'ordre en fonction de la température d'équilibre, qu'elles soient tracées à partir de la théorie de Bragg-Williams ou à partir de mesures radiocristallographiques ne traduisent pas de variation importante du degré d'ordre dans cette zone de température (fig. 31). Pour cet alliage, le degré d'ordre à 800°C est encore maximal. Il commence à décroître lentement à partir de cette température. A 950°C, sa valeur est encore très élevée, la température critique étant voisine de 1150°C. Par conséquent, dans la zone de température de trempe où se produit l'augmentation de dureté de 220 à 380 HV/20, le degré d'ordre à la température de maintien est très proche du degré d'ordre maximal. De plus, pour les alliages Fe-Al de structure L2₀, il n'est pas possible de retenir par trempe un degré d'ordre intermédiaire. Les mesures de dureté sont donc faites sur un alliage ordonné. Dans ces conditions, il paraît difficile d'invoquer, pour justifier le durcissement, une variation

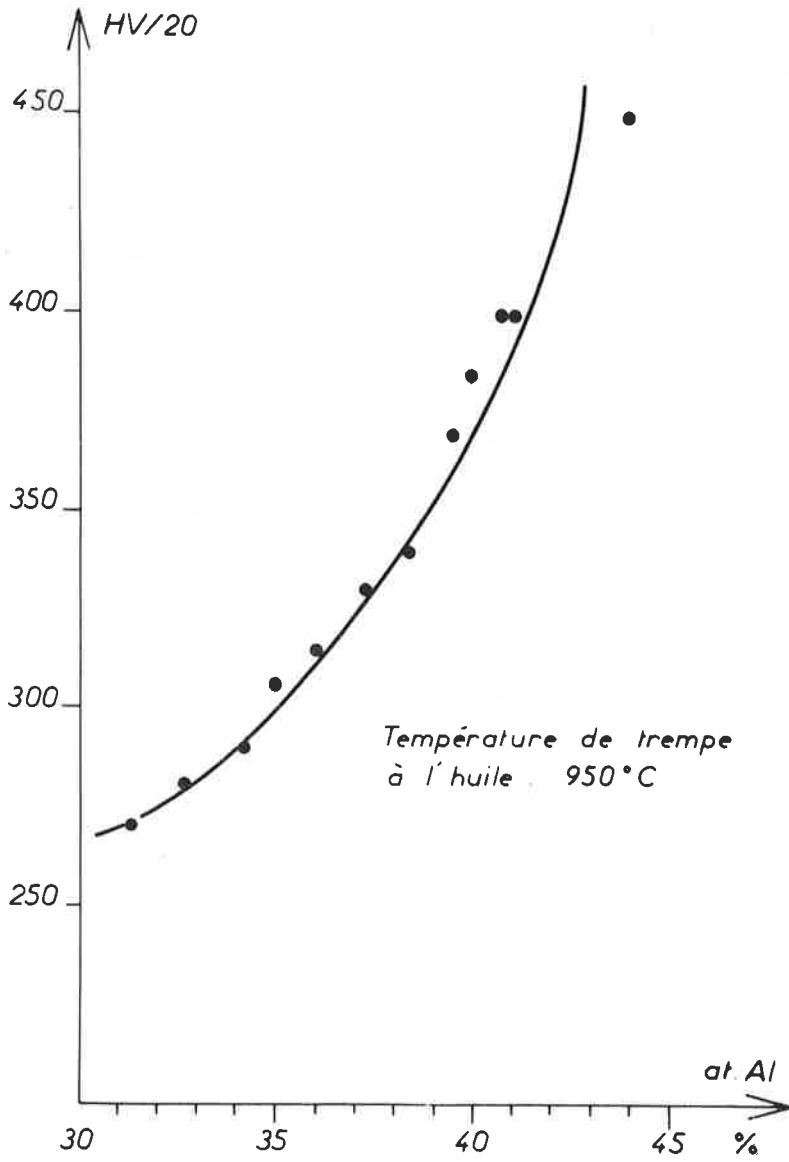


FIGURE 42 - Dureté après trempe depuis 950°C en fonction de la teneur en aluminium.

importante du degré d'ordre.

3,82 - Influence de la teneur en aluminium

Nous avons préparé des alliages Fe-Al avec des teneurs en aluminium variant entre 31 et 45 at. %. Les courbes de dureté en fonction de la température de trempe ont été tracées pour comparer les comportements d'échantillons monocristallins et polycristallins à diverses teneurs en aluminium.(fig. 41). Toutes les courbes présentent une analogie de forme assez nette. La dureté, pour une température de trempe donnée étant d'autant plus grande que la teneur en aluminium est plus élevée. Dans la gamme de composition choisie, les courbes ont la même allure et on ne remarque pas de différence importante de comportement entre les échantillons monocristallins et polycristallins. Bien que les échantillons polycristallins utilisés aient un grain assez gros (3 à 4 grains/mm²), il ne semble pas que le joint de grains ait un rôle prépondérant dans le durcissement observé.

La courbe de la figure 42 donne la dureté après trempe à l'huile depuis 950°C, en fonction de la teneur en aluminium de l'alliage. La dureté est d'autant plus élevée que la teneur en aluminium est plus forte. Or, la dureté des échantillons recuits se situe entre 200 et 250 HV/20 pour les teneurs extrêmes. Le durcissement est donc d'autant plus important que l'alliage contient plus d'aluminium. Cette courbe doit être comparée à celle de la figure 28. L'effet de la teneur en aluminium est le même sur le durcissement et sur les variations dimensionnelles.

Nous remarquons également que la composition n'a pas d'influence sur la position du maximum de dureté. Dans tous les cas, il se situe dans la zone de 950°C sans qu'il soit possible d'en déceler une variation significative en fonction de la teneur en aluminium. Si un mécanisme faisant intervenir des

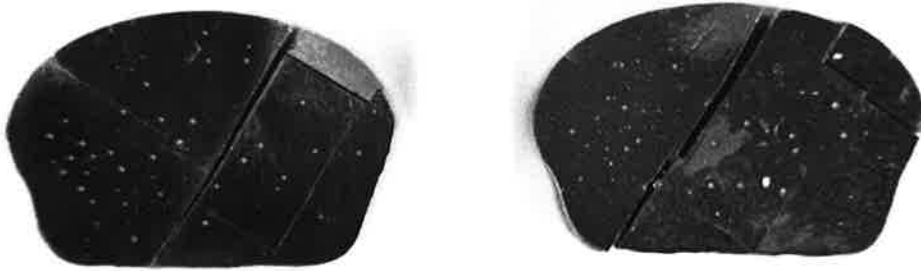


FIGURE 43 - Ruptures par clivages d'échantillons trempés à l'eau.

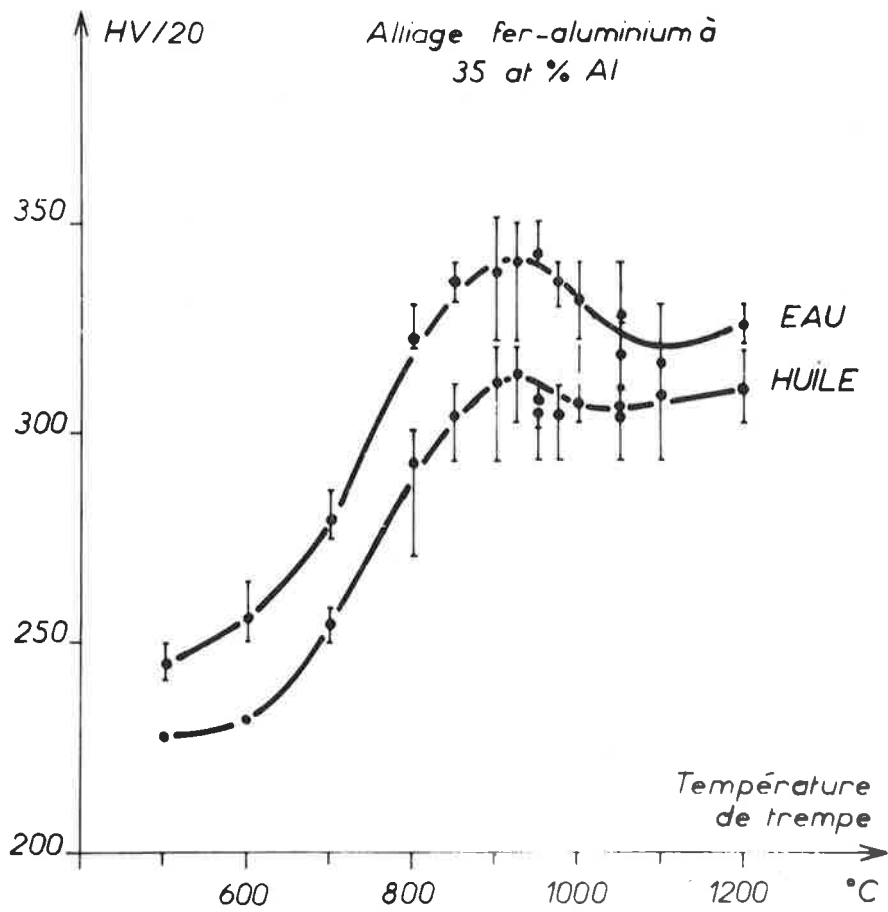


FIGURE 44 - Effet du milieu de trempe sur la dureté après trempe.

variations de degré d'ordre pouvait être appliqué, il faudrait que 950°C soit une température particulière pour tous ces alliages ordonnés. Or, la température critique varie de 900 à 1200°C environ lorsque la teneur en aluminium passe de 30 à 45 at. %. Il n'est pas possible d'imaginer un mécanisme simple pour expliquer le maximum à 950°C.

Cependant, ce maximum de dureté n'apparaît pas pour des teneurs inférieures à 20 at. % environ. Pour les teneurs comprises entre 20 et 30 at. % le durcissement, s'il existe, est très difficile à déceler car son amplitude serait de l'ordre de grandeur des écarts observés par mesure de dureté sur une série d'échantillons. Toutefois, certains auteurs (57) ont trouvé une augmentation de la limite élastique après trempe, pour des températures de trempe supérieures à 700°C, sur des alliages à 25 at. % Al.

3,83 - Influence de la vitesse de trempe

Cet effet peut être contrôlé soit en utilisant des milieux de trempe différents : eau, huile, air, soit en modifiant la taille des échantillons.

En ce qui concerne l'influence du milieu de trempe, une difficulté se présente pour les trempes énergiques (trempe à l'eau). Pour des températures de trempe supérieures à 800°C environ, les échantillons se fissurent au cours de la trempe. Ces fissures sont soit intergranulaires, soit des clivages suivant les plans {001} (fig. 43). Dans tous les cas, la dureté après trempe est d'autant plus élevée que la trempe est plus énergique. Par exemple, pour un alliage moins sensible à la fissuration, la trempe à l'eau conduit à une dureté qui est supérieure à la dureté après trempe à l'huile d'environ 10 % (fig. 44). Par contre, la position du maximum ne semble pas affectée de manière sensible par la vitesse de trempe. La trempe à l'air ne provoque pratiquement pas de durcissement.

En ce qui concerne l'influence de la taille des échantillons, un monocristal a été découpé en deux morceaux de même section mais d'épaisseurs très différentes (2 mm et 20 mm).

Ces deux échantillons ont subi ensemble une série de trempes à l'huile entre 500 et 1200°C. L'échantillon le plus petit est plus dur. On obtient pratiquement la même dureté, dans ces conditions expérimentales, sur le gros échantillon trempé à l'eau et sur le petit trempé à l'huile.

3,84 - Etude du revenu après trempe

Pour compléter l'analogie entre les variations dimensionnelles et l'évolution de la dureté au cours des traitements thermiques, une série de revenus à 400°C au bain de sel a été effectuée sur des éprouvettes monocristallines trempées à l'huile depuis 850, 950 et 1050°C.

Dans une première série d'essais, nous avons comparé les duretés après un revenu continu assez long et après plusieurs revenus successifs arrêtés à l'eau, de même durée totale. Aucune différence n'étant apparue, l'évolution de la dureté a été suivie sur un seul échantillon soumis à des revenus successifs interrompus par des arrêts à l'eau.

L'examen des courbes (fig. 45) qui représentent la dureté en fonction du temps de revenu pour différentes températures de trempe montre que l'adoucissement est d'autant plus rapide que son amplitude est plus grande.

Des résultats parallèles avaient été trouvés par dilatométrie (fig. 29)

De plus, quelques essais ont été faits après trempe à l'eau. L'amplitude de l'adoucissement est plus importante au cours du revenu. De même, la vitesse de l'adoucissement est plus grande que dans le cas de la trempe à l'huile.

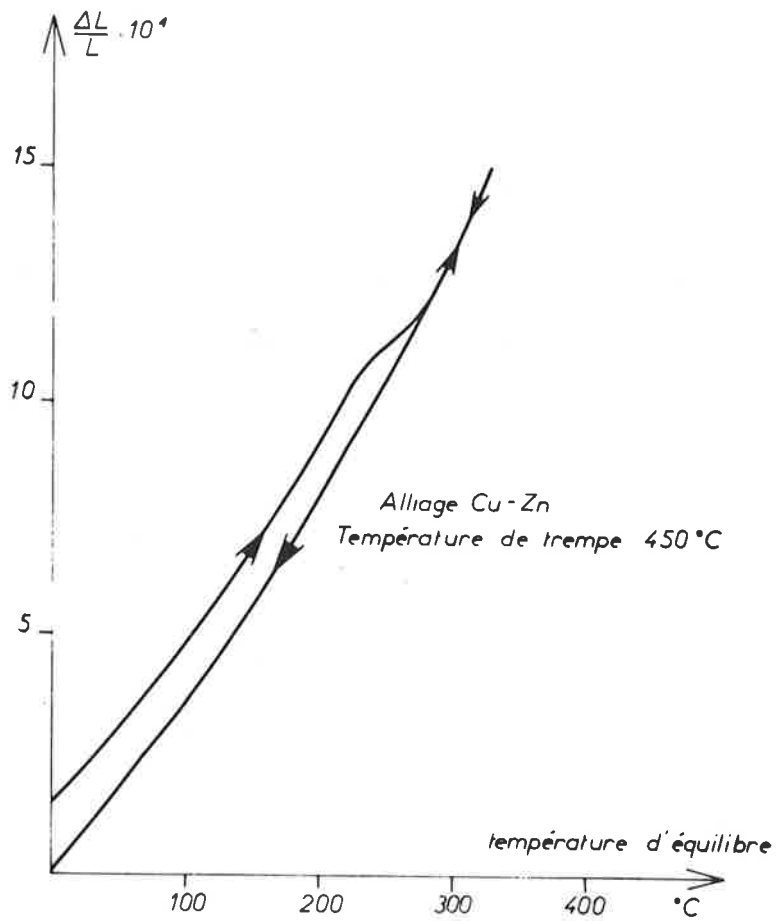


FIGURE 46 - Courbe dilatométrique obtenue par chauffage et refroidissement continus d'un échantillon de Cu-Zn- β trempé depuis 450°C.

En résumé, nous avons mis en évidence les faits expérimentaux suivants :

a) un durcissement très important est observé après trempe sur un alliage à 40 at. % d'aluminium trempé depuis des températures comprises entre 600 et 900°C alors que le degré d'ordre n'a pratiquement pas varié à ces températures.

b) l'amplitude du durcissement croît avec la teneur en aluminium pour une même température de trempe. La position du maximum de dureté après trempe ne semble pas affectée par la teneur en aluminium alors que la température critique l'est considérablement.

c) la dureté originale est restaurée par un maintien à 400°C.

d) il existe un parallélisme très net entre l'évolution des dimensions, c'est-à-dire la concentration en lacunes en sursaturation et le durcissement après trempe.

3,9 - CAS DES AUTRES ALLIAGES DE STRUCTURE $L2_0 = \text{Cu-Zn}\beta$ ET Fe-Co

3,91 - Cas du laiton β (Fig. 46)

Un certain nombre de résultats ont été publiés au sujet du durcissement et des variations de densité observés sur le laiton β après traitement thermique. Les premiers résultats font état d'un maximum de dureté ou de limite élastique après trempe pour une température de trempe de 445°C très proche de la température critique. Plus récemment, on a montré l'existence de deux maxima lorsque l'alliage est trempé à l'huile et la disparition du premier maximum lorsque l'alliage est trempé à l'eau (56). En ce qui concerne les variations de densité, un certain nombre de résultats ont été établis en utili-

sant un appareillage très précis (43). La densité après trempe présente deux minima. Dans la zone de température de trempe de 400-450°C, le minimum de densité correspond au durcissement (42) et à l'augmentation de résistivité (60) observés après trempe. L'autre est dans la zone de température de trempe de 150-200°C et ne correspond pas à d'autres propriétés particulières.

Nous avons fait, pour notre part, quelques essais de dilatométrie sur des échantillons de composition très proche de la composition stoechiométrique CuZn. Après une trempe à l'eau depuis 450°C la courbe dilatométrique obtenue pour une vitesse de chauffage de 100°C/heure présente une grande analogie de forme avec celles obtenues pour les alliages Fe-Al (fig. 46). On observe tout d'abord un léger changement de pente autour de 150°C, puis une contraction entre 200 et 300°C. Au-dessus de cette température, la courbe obtenue au chauffage est la même que celle obtenue au cours du refroidissement ultérieur. Par dilatométrie isotherme, à 235°C, on observe une contraction dont l'amplitude dépend de la température de trempe. Cette amplitude croît lorsque la température de trempe passe de 360 à 465°C. Cependant, la cinétique de ce phénomène ne paraît pas suivre une loi aussi simple que dans le cas des alliages fer-aluminium. Un certain nombre de réserves sont donc faites au sujet du laiton β . Tout d'abord, certaines études de revenu (42) signalent une évolution beaucoup plus rapide des propriétés à la température ambiante. Au cours de nos essais, le revenu isotherme à 235°C a révélé une évolution bien plus lente des dimensions.

Il faut ensuite considérer le diagramme d'équilibre des alliages Cu-Zn. Il est possible que certaines observations soient relatives à une précipitation de phase α . Une étude micrographique ne fournirait pas le moyen de s'en assurer vu la faible quantité de phase mise en jeu (43).

Nous retiendrons seulement le fait que des variations dimensionnelles se produisent au cours du traitement thermique. Les mesures de densité, de

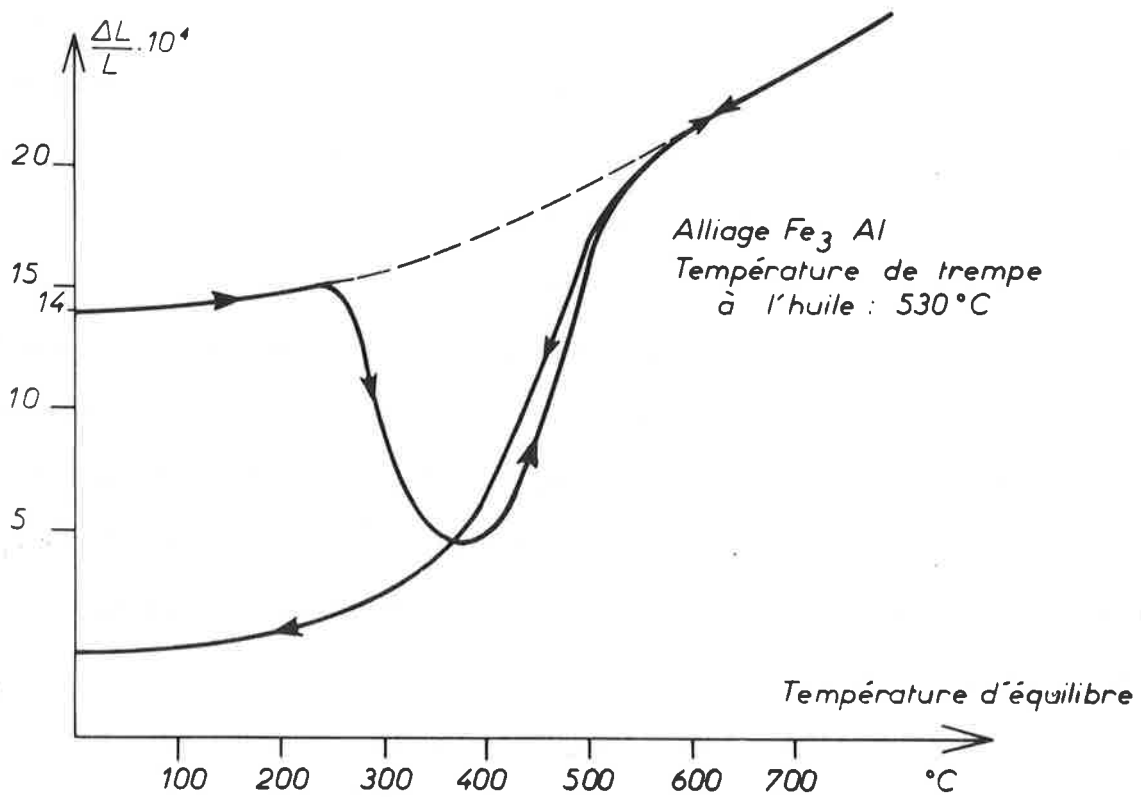


FIGURE 47 - Courbe dilatométrique obtenue par chauffage et refroidissement continu d'une éprouvette trempée d'alliage Fe-Al à 25 at. % Al.

frottement interne (45), de résistivité faites par divers auteurs et nos essais de dilatométrie traduisent l'existence d'une sursaturation en lacunes après trempe. Parallèlement, la dureté et la limite élastique après trempe augmentent dès que la température de trempe est supérieure à 300°C.

La forme du diagramme d'équilibre rend cependant moins facile l'interprétation des phénomènes observés.

3,92 - Cas du Fe-Co

L'alliage Fe-Co de composition stoechiométrique FeCo ordonné à la température ambiante peut être, à la différence avec les deux alliages précédents, maintenu à l'état désordonné par trempe. Un maximum de limite élastique a été observé pour une température de trempe peu inférieure à la température critique. Après trempe à l'huile, un deuxième maximum de limite élastique ou de dureté a été mis en évidence pour une température de trempe de 690°C, sur un alliage à 2 % de vanadium (56).

Une étude dilatométrique a été abordée au laboratoire. Elle se poursuit actuellement. Les premiers résultats mettent en évidence des particularités dues à l'existence d'une remise en ordre au cours du recuit après trempe. Cette mise en ordre se traduit par une dilatation de l'échantillon. D'autres phénomènes encore mal définis se produisent également dans la zone des températures de trempe voisine de 550°C, température à laquelle l'alliage est encore fortement ordonné. Ces phénomènes sont peut-être à rapprocher de ceux que nous avons observés sur les alliages Fe-Al ordonnés.

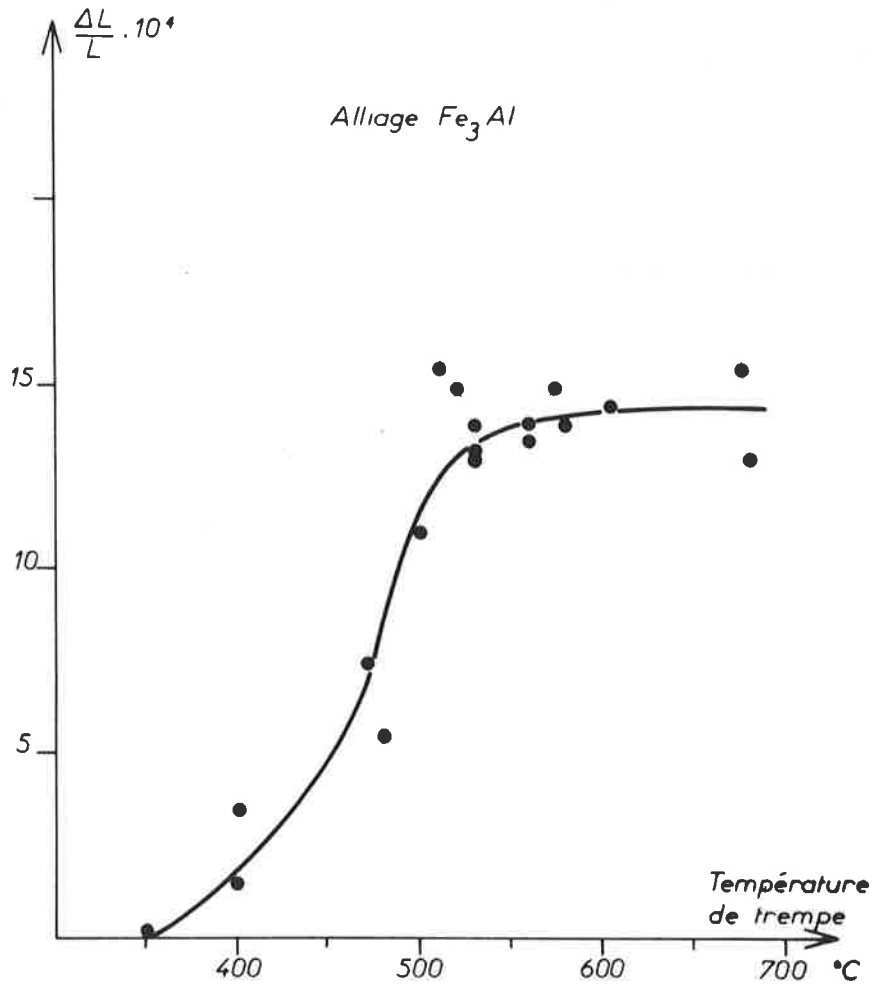


FIGURE 48 - Effet de la température de trempe sur l'amplitude de la contraction au revenu d'un alliage Fe-Al à 25 at. % Al.

3,10 - CAS DES ALLIAGES A TRANSFORMATION DESORDRE-ORDRE AU REVENU APRES TREMPE

Dans le but de montrer que les variations dimensionnelles que nous avons observées sur des alliages Fe-Al ordonnés de structure $L2_0$ sont de nature radicalement différente de celles qu'on observe sur des alliages qui peuvent être retenus à l'état désordonné par trempe, nous avons fait quelques essais sur un alliage Fe_3Al , de structure $D0_3$. Des échantillons dilatométriques ont été trempés à l'eau depuis des températures comprises entre 200 et 700°C. Au cours d'un chauffage ultérieur à 100°C/h dans un dilatomètre, on observe entre 200 et 400°C une contraction très importante (fig. 47). L'amplitude de cette contraction croît avec la température de trempe lorsque celle-ci passe de 200 à 550°C environ. Elle est sensiblement constante pour des températures de trempe supérieures à 550°C. Sa valeur maximale est de $15 \cdot 10^{-4}$ (fig. 48). Cette variation de dimensions est à mettre en parallèle avec ce qu'on observe sur l'alliage Fe-Co. En effet, il est possible de retenir par trempe le désordre existant à haute température. Au cours du revenu, la mise en ordre s'effectue. Le paramètre de l'alliage ordonné étant plus petit que celui de l'alliage désordonné, cette mise en ordre entraîne une contraction de l'échantillon. Des mesures radiocristallographiques ont été faites sur un échantillon trempé à l'eau depuis 700°C, puis revenu à 400°C pendant 15 heures. Le paramètre subit une diminution d'amplitude au cours du revenu de 15 à $20 \cdot 10^{-4}$. Cette variation du paramètre est du même ordre de grandeur que la contraction au recuit. On peut alors supposer que les variations dimensionnelles observées au cours des traitements thermiques sont dues essentiellement aux variations du degré d'ordre.

CHAPITRE IV

ESSAI D'INTERPRETATION

4,1 - INTRODUCTION

Nous ne reprendrons pas ici la description détaillée des mécanismes qui ont été proposés en grand nombre pour interpréter les propriétés mécaniques des alliages ordonnés. La plupart d'entre eux font intervenir le degré d'ordre comme paramètre principal. Bien que les phénomènes que nous ayons observés soient spécifiques de certains alliages ordonnés, il ne semble pas que leur évolution corresponde à une évolution du degré d'ordre en fonction de la température. Si des mécanismes comme celui de Stoloff et Davies (9) ont pu être adaptés au cas des alliages ordonnés Fe-Al trempés depuis des températures proches de la température critique pour expliquer l'existence d'un pic de limite élastique après trempe (56) en admettant l'existence d'un désordre local, il semble plus difficile d'interpréter à l'aide de tels mécanismes la variation considérable de dureté (220 - 380 HV/20) observée sur des échantillons trempés depuis des températures comprises entre 600 et 950°C.

En effet, plusieurs observations permettent de dire que le degré d'ordre n'intervient pas directement. Tout d'abord les mesures de dureté sur

un alliage Fe-Al à 40 at. % d'aluminium trempé depuis des températures où le degré d'ordre est encore maximal font apparaître un durcissement très important. De plus, aucune différence n'a pu être détectée entre les degrés d'ordre des alliages trempés ou recuits. Enfin, nous avons montré que le phénomène est sensiblement le même pour toute une série d'alliages de teneur en aluminium comprise entre 31 et 45 at. % alors que la température critique de ces alliages varie entre 900 et 1200°C environ.

Le parallélisme existant entre le durcissement et les variations dimensionnelles conduit à penser que les lacunes retenues par trempe en forte proportion sont à l'origine du durcissement.

Tout d'abord, il convient d'éliminer l'effet des contraintes de trempe dues à un écart élevé de température entre la surface et le cœur des échantillons au cours du refroidissement. En effet lorsque ces contraintes provoquent des déformations permanentes, celles-ci s'ajoutent lorsque la trempe est répétée plusieurs fois (61). Ce phénomène ne se produit pas pour les alliages Fe-Al et les résultats d'une trempe ne dépendent pas des trempes antérieures. Les variations dimensionnelles unitaires ne s'ajoutent pas.

De plus, les variations dimensionnelles et la dureté après trempe évoluent rapidement à une température aussi basse que 400°C où les caractéristiques originales sont retrouvées.

Il faut donc s'orienter vers une explication faisant appel à un processus moins banal.

Nous avons cherché à mettre en évidence un éventuel changement de structure en relation avec ces variations considérables des propriétés :

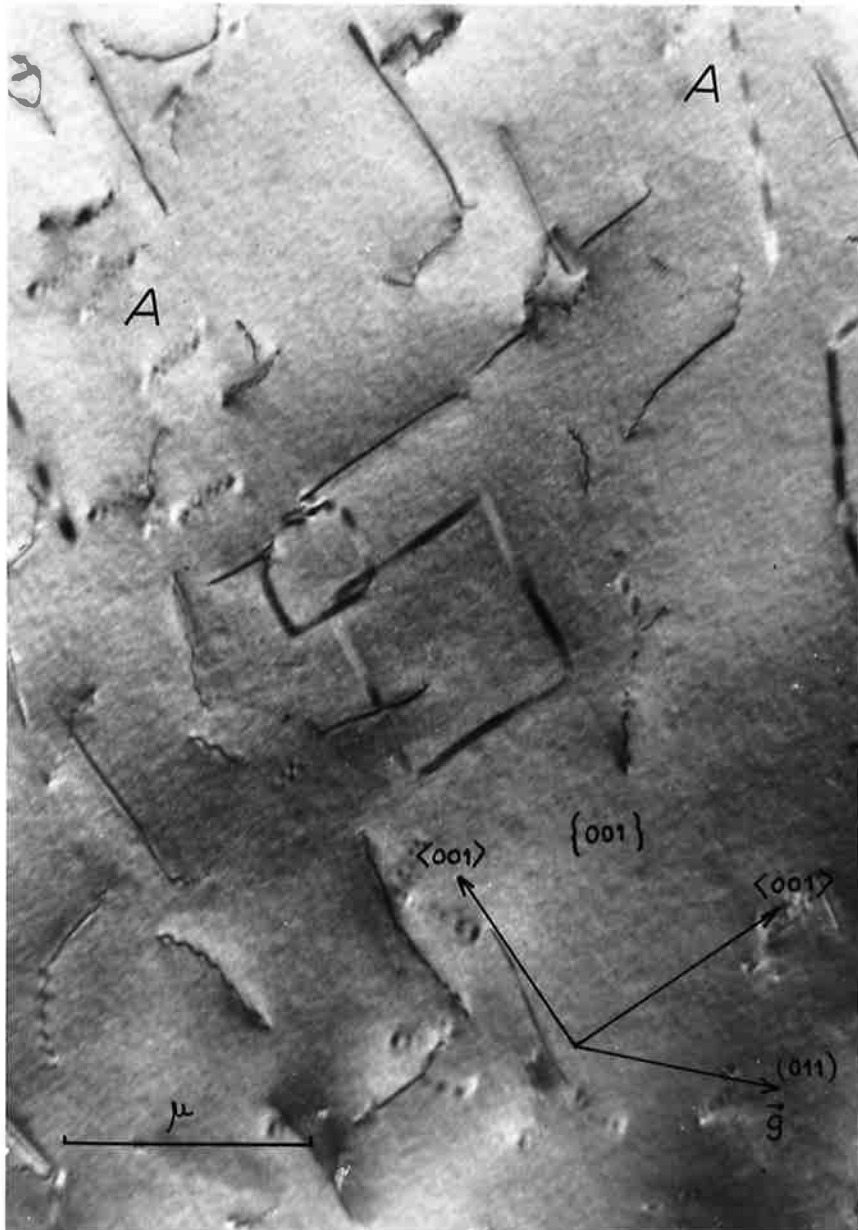


FIGURE 49 - Dislocations dans un alliage Fe-Al trempé à l'huile depuis 950°C.

4,2 - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

4,21 - Préparation des éprouvettes

Des échantillons massifs monocristallins d'orientation déterminée ont subi des traitements thermiques. Dans ces échantillons des lames minces ont été prélevées par sciage électrolytique. Les lames orientées ainsi découpées ont une épaisseur de quelques centièmes de millimètre. Avec l'électrolyte employé, la lame obtenue est recouverte d'un dépôt noirâtre. L'épaisseur de la lame est ajustée au cours du sciage grâce à une loupe binoculaire montée sur la scie électrolytique. Le dépôt noirâtre disparaît au cours du polissage électrolytique dans un bain de butylcellosolve (90 %) et d'acide perchlorique (10 %) avec une tension continue de 15 V. Au bout de quelques minutes apparaît un trou dans la zone proche de la pince de fixation de l'échantillon. Les observations sont faites sur un microscope à 100 KV.

4,22 - Observations

La théorie du contraste a été faite pour le laiton β qui est considéré comme élastiquement anisotrope (62). Pour les cristaux ayant ces propriétés il est difficile de déterminer le vecteur de Burgers par la méthode d'extinction. Le calcul du contraste prévoit la formation d'une image double des dislocations et, dans certains cas, leur aspect ponctué. Ce phénomène a été également observé dans le cas des alliages Fe-Al (A sur la figure 49).

Nous avons observé très fréquemment après trempe des figures de dislocations en forme de carrés (fig. 49), de dimensions variables. Ces carrés

sont dans des plans $\{001\}$ et leurs côtés sont parallèles aux direction $\langle 001 \rangle$. Suivant les conditions de contraste, deux côtés parallèles seulement sont visibles. Afin de préciser ce phénomène, nous avons découpé des lames parallèlement aux plans $\{001\}$, $\{011\}$ et $\{111\}$. Les observations faites sur ces lames confirment la présence de ces carrés dans les plans $\{001\}$.

Ces figures pourraient être interprétées comme des boucles de dislocations limitant des amas de lacunes. Le fait qu'il soit possible, suivant les conditions de diffraction d'éteindre deux côtés seulement de ces figures ne permet pas de dire que le vecteur de Burgers est constant tout le long de celles-ci. Toutefois, certains auteurs (13) ont observé des défauts semblables sur le laiton β et les ont interprétés en termes de boucles de lacunes. De plus, aucune structure en domaines n'a pu être mise en évidence.

Nous avons cherché à relier les observations macroscopiques à une évolution de la dimension de ces figures. Bien que le nombre de nos expériences soit limité, il n'est pas possible de détecter une différence entre un échantillon trempé et un échantillon revenu quant à ce paramètre.

Ces figures nous ont rappelé celles qu'on observe lorsqu'on étudie les premiers stades de la précipitation d'un alliage Al-Cu à 4 % de cuivre en poids. Toutefois, deux différences de comportement sont apparues.

Tout d'abord, dans le cas des alliages Fe-Al, la dimension de ces figures n'évolue pas de manière très nette au cours du revenu. Un maintien très prolongé même à haute température ne conduit pas, non plus, à l'apparition d'une autre phase par précipitation.

De plus, les courbes de dureté au revenu traduisent une décroissance régulière de la dureté en fonction du temps sans mettre en évidence l'existence d'un maximum. Ce dernier pourrait traduire, par analogie avec le cas des alliages Al-Cu la présence de particules - précipités ou domaines antiphases - ayant une dimension critique.

La présence de ces carrés nous a fait rechercher si une distribution non homogène des lacunes dans le cristal ne serait pas à l'origine du durcissement.

4,3 - DIFFUSION CENTRALE

Quelques diagrammes de diffusion centrale ont été faits à l'IRSID, sur des échantillons monocristallins trempés ou recuits. Le montage employé est celui de Bragg-Brentano qui utilise un rayonnement monochromatique et un échantillon massif. Aucune différence significative n'a été observée entre les échantillons trempés ou recuits bien qu'il existe des zones de diffusion autour d'une tache (001), inclinées à 45° sur les directions $\langle 001 \rangle$. Cette diffusion qui existe dans tous les cas est peut être d'origine thermique.

Ces diverses expériences nous amènent à penser que la répartition des lacunes de trempe responsables du durcissement ne se traduit pas par une structure microscopique observable par micrographie ou radiocristallographie.

4,4 - REPARTITION DES LACUNES DANS LE RESEAU

A partir de l'observation du parallélisme entre le durcissement et les variations dimensionnelles et de l'échec d'interprétations faisant appel au degré d'ordre, aux domaines antiphases, à une formation de plaquettes riches en lacunes ou en l'un des éléments Fe ou Al, nous avons cherché si la répartition homogène des lacunes dans le cristal était identique sur les deux types

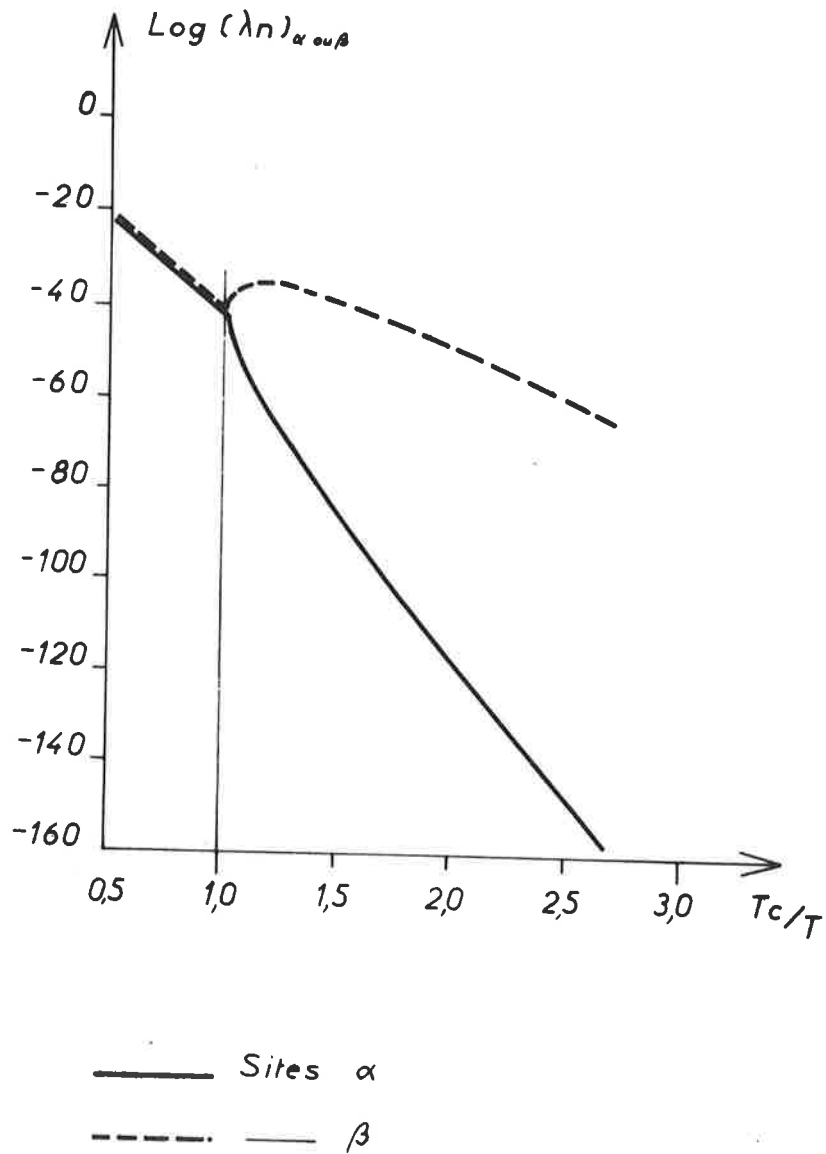


FIGURE 50 - Répartition des lacunes sur les deux types de sites α et β d'un alliage ordonné de type $L2_0$.

de sites Fe et Al. En effet, le durcissement peut être dû aux lacunes. Par exemple, les alliages Ni-Al présentent la particularité d'avoir une structure lacunaire à l'équilibre pour les fortes teneurs en aluminium à la température ambiante. La dureté de ces alliages augmente avec la teneur en aluminium, au-dessus de la composition stoechiométrique (5).

Un certain nombre de modèles (63) ont été proposés relatifs au problème de la concentration en lacunes dans les alliages ordonnés. Ils sont fondés sur un calcul de la variation d'énergie interne du cristal ordonné lorsqu'une lacune remplace un atome, en fonction de l'environnement de cette lacune. Il faut alors considérer un alliage formé de trois constituants : les métaux A et B, et les lacunes réparties sur deux types de sites α et β . On calcule alors la proportion de sites de chaque espèce occupés par des lacunes. La figure 50 montre le résultat d'un tel calcul.

Il a été appliqué au cas du laiton β . Si l'on calcule les énergies de liaison E_{AA} et E_{BB} entre deux atomes A et deux atomes B respectivement, on en déduit l'énergie de liaison E_{AB} connaissant la température critique de l'alliage par une relation analogue à la relation de Bragg-Williams :

$$(2 E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) = \frac{k T_c}{8 \cdot x \cdot (1 - x)}$$

où x est la teneur en élément de teneur inférieure à 50 at. %.

On remarque sur la figure 50 la grande différence de répartition des lacunes entre les deux types de sites. Cette différence s'annule au-dessus de la température critique.

$$\text{Pour le laiton } \beta, \quad E_{\text{Zn-Zn}} = \frac{7.900}{N_0} \text{ cal.}$$

$$E_{\text{Cu-Cu}} = \frac{20.400}{N_0} \text{ cal.}$$

$$N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}.$$

Ces énergies de liaison ont été évaluées d'après les valeurs des chaleurs de sublimation ramenées à 25°C. Dans le cas d'un alliage stoechiométrique où $S = 0$, $T_c = 740^\circ\text{K}$,

$$2 E_{\text{CuZn}} - E_{\text{CuCu}} - E_{\text{ZnZn}} = k \cdot \frac{T_c}{2}$$

avec

$$k = \frac{R}{N_0} \quad \text{et} \quad R = 2 \text{ cal.}$$

$$2 E_{\text{CuZn}} = \frac{740}{N_0} + \frac{28.300}{N_0}$$

$$E_{\text{CuZn}} = \frac{14.500}{N_0} \text{ cal.}$$

Pour un alliage stoechiométrique Fe-Al, on peut calculer de même l'énergie de liaison entre atomes :

$$E_{\text{Al-Al}} = \frac{12.000}{N_0} \text{ cal.}$$

$$E_{\text{Fe-Fe}} = \frac{24.000}{N_0} \text{ cal.}$$

On en déduit, avec $T_c = 1470^\circ\text{K}$

$$E_{\text{Fe-Al}} = \frac{19.000}{N_0} \text{ cal.}$$

Les calculs faits avec le modèle de Cheng conduisent à une concentration en lacunes bien plus élevée sur les sites Cu que sur les sites Zn dans le cas du laiton β . Par analogie, nous admettrons, en considérant les valeurs des énergies de liaison entre atomes de même nature, que c'est sur les sites Fe que la concentration en lacunes sera la plus élevée.

Cette remarque est en accord avec ce que nous avons constaté au sujet de l'énergie de déplacement des défauts. Celle-ci est d'autant plus faible qu'il y a plus d'atomes de fer, c'est-à-dire que, au cours de la diffusion des lacunes, un plus petit nombre de liaisons Fe-Al sont rompues.

Le durcissement observé après trempe est donc lié à la présence de lacunes en sursaturation. Ces lacunes sont isolées et réparties en grande majorité sur les sites Fe. Leur déplacement est ralenti du fait que la structure est ordonnée. Il l'est d'autant plus que la teneur en aluminium est plus grande. D'où la possibilité, qui n'existe pas dans un métal ou alliage non ordonné, de retenir un grand nombre de lacunes par trempe. Indépendamment de l'augmentation de dureté semblable à celle que provoque un élément d'alliage dans une solution solide, les lacunes peuvent créer des crans sur les dislocations. Etant donné que, dans un alliage ordonné, les dislocations ont une structure particulière, la formation de crans sur une partielle peut provoquer un durcissement bien plus considérable que dans un métal ou alliage non ordonné.

CONCLUSION

Nos essais nous ont permis de montrer que l'effet d'un traitement de trempe sur des alliages ordonnés du type Fe-Al-40, n'est pas directement lié à une modification du degré d'ordre à la température de trempe. Nous avons en fait constaté qu'après des trempes depuis des températures où le degré d'ordre est pratiquement le même qu'à la température ambiante, la densité de lacunes en sursaturation peut atteindre 0,2 %. Elle est très supérieure à celle qu'on trouverait dans un métal ou alliage désordonné cubique centré après le même traitement thermique. Nous avons remarqué que ce phénomène pouvait être expliqué par les valeurs mesurées de l'énergie de formation et de migration des lacunes. Ces énergies sont de l'ordre de 0,8 et 1,6 eV respectivement. De plus, cette densité de lacunes croît avec la teneur en aluminium.

L'augmentation de dureté provoquée par la trempe n'est pas directement liée, elle non plus, au degré d'ordre de l'alliage à la température de trempe. Nous avons montré qu'elle était liée à la concentration en lacunes en sursaturation. C'est ainsi que l'élimination des lacunes va de pair avec une diminution de la dureté au cours d'un revenu après trempe.

Cherchant à préciser le mécanisme du durcissement de l'alliage ordonné par les lacunes, nous n'avons pas pu mettre en évidence de manière précise une caractéristique de structure associée à la dureté. En particulier des arrangements de dislocations, en forme de carrés, qu'on pourrait interpréter en termes de boucles de lacunes, ne présentent pas de différence très nette

dans des alliages trempés ou recuits.

Dans les conditions expérimentales considérées, il n'était pas possible de faire intervenir un mécanisme fondé sur les variations du degré d'ordre en fonction de la température pour expliquer nos observations. Nous avons pensé interpréter ces phénomènes à l'aide d'une hypothèse de formation d'amas soit de lacunes, soit de l'un des éléments fer ou aluminium. Plusieurs expériences nous ont montré que vraisemblablement les lacunes sont disposées de manière homogène dans tout le cristal. Le durcissement pourrait être alors causé par les perturbations locales du réseau que les lacunes créent à la manière des éléments d'alliage dans une solution solide. De plus, la formation de crans sur les dislocations de surstructure peut avoir des conséquences bien plus importantes que dans le cas des alliages non ordonnés.

Des considérations de thermodynamique statistique ont conduit à des modèles suivant lesquels la distribution des lacunes ne se fait pas avec la même probabilité sur les deux types de sites du réseau. Un calcul basé sur le modèle de Cheng et des mesures d'énergie de migration conduisent à supposer que les lacunes seraient surtout disposées sur le réseau Fe.

Cette étude a nécessité la mise au point de techniques originales pour couler, laminier et usiner les alliages Fe-Al. On sait en effet que c'est en vue d'améliorer les conditions de leur mise en oeuvre, vu leur grand intérêt pour certaines applications, que ces alliages ont été récemment étudiés. La mise au point d'une technique de fabrication de monocristaux nous a permis d'éliminer l'effet des joints de grains et de préciser les caractéristiques anisotropes du matériau. La technique de fabrication de bicristaux étant au point depuis quelques mois, de nouvelles perspectives se dessinent : étude de la morphologie et des propriétés particulières du joint de grains dans les alliages ordonnés Fe-Al.

De plus, quelques essais préliminaires ont montré une différence très nette entre les courbes dilatométriques obtenues à partir d'un échantillon trempé ou à partir d'un échantillon trempé et légèrement déformé plastiquement par compression. La cinétique du revenu pourrait alors être étudiée dans cette optique et la microscopie électronique pourrait révéler des structures particulières permettant d'interpréter plus quantitativement les phénomènes observés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.H. WESTBROOK
Mechanical Properties of Intermetallic Compounds, J. Wiley and Sons ,
1960.
- 2 - N.S. STOLOFF and R.G. DAVIES
The Mechanical Properties of Ordered Alloys , Pergamon Press ; 1966.
- 3 - J. RIEU
C.R. Acad. Sci. Paris (à paraître).
- 4 - J. RIEU
C.R. Acad. Sci. Paris (à paraître).
- 5 - J.H. WESTBROOK
J. Electroch. Soc., 1956, 103, 54.
- 6 - P.S. RUDMAN
Acta Met., 1960, 8, 321.
- 7 - W.L. BRAGG and E.J. WILLIAMS
Proc. Roy. Soc., 1934, A 145, 699.
- 8 - G.J. DIENES
Acta Met., 1958, 6, 278.
- 9 - N.S. STOLOFF and R.G. DAVIES
Acta Met., 1964, 12, 473.
- 10 - G. SAINFORT, P. MCUTURAT et P. PEPIN
7^o Colloque de Métallurgie CEA, Presses Universitaires de France, 1963.
- 11 - P. MOINE
Thèse - Poitiers - 1968.
- 12 - H. WARLIMONT
Z. Metallk., 1969, 60, 195.
- 13 - S.G. CUPSHALK and N. BROWN
Acta Met., 1967, 15, 847.
- 14 - A.T. ENGLISH
Trans. A.I.M.E., 1966, 236, 14.
- 15 - N. BROWN
Phil. Mag., 1959, 4, 693.
- 16 - J.P. COTTU
Thèse - Poitiers - 1966.

- 17 - P. MOUTURAT, J. MOINET, M. ROMEGGIO, G. SAINFORT et G. CABANE
Rapport interne CEA, 1964, DM/1415/JL.
- 18 - G. SAINFORT, P. MOUTURAT, P. PEPIN, J. PETIT, G. CABANE et M. SALESSE
Mém. Sci. Rev. Mét., 1963, 60, 125.
- 19 - E. JOSSO
Mém. Sci. Rev. Mét., 1967, 64, 1045.
- 20 - D.L. MARTIN and A.H. GEISLER
Trans. A.S.M., 1952, 44, 461.
- 21 - R.W. FOUNTAIN and J.F. LIBSCH
Trans. A.I.M.E., 1953, 197, 349.
- 22 - A. TAYLOR and R.M. JONES
J. Phys. Chem. Solids, 1958, 6, 16.
- 23 - L. RIMLINGER
Mém. Sci. Rev. Mét., 1967, 64, 847.
- 24 - M. HANSEN
Constitution of Binary Alloys , Mc Graw-Hill Book C°, 1958.
- 25 - W.C. ELLIS and E.S. GREINER
Trans. A.S.M., 1949, 29, 415.
- 26 - P. HULTGREN and C.A. ZAPFFE
Trans. A.I.M.E., 1939, 133, 58.
- 27 - F.N. RHINES and J.B. NEWKIRK
Trans. A.S.M., 1953, 45, 1029.
- 28 - J-M. DURANSEAUD, F. GAYTE, G. ODIN et C. GOUX
C.R. Acad. Sci. Paris, 1969, 268, 469.
- 29 - C. GOUX
Rev. Mét., 1961, 58, 661.
- 30 - W.A. TILLER
The Art and Science of Growing Crystals , John Wiley and Sons , 1963.
- 31 - J. CHIPMAN and T.P. FLORIDIS
Acta Met., 1954, 3, 456.
- 32 - J.F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA
Thermochemistry for Steelmaking, Addison - Wesley Pub. C°, 1963, 11, 493.
- 33 - B. CHALMERS
Canad. J. Phys., 1953, 31, 132.
- 34 - J. INTRATER and E.S. MACHLIN
Trans. A.I.M.E., 1959, 215, 471.
- 35 - K.W. GOW and B. CHALMERS
Brit. J. Appl. Phys., 1951, 2, 300.

- 36 - C.G. DUNN and J.L. WALTER
Trans. A.I.M.E., 1962, 224, 518.
- 37 - J.P. COTTU, P. MOINE, P. GROSBRAS, J. CAISSO et R. JACQUESSON
Mém. Sci. Rev. Mét., 1966, 53, 793.
- 38 - G.W. ARDLEY and A.H. COTTRELL
Proc. Roy. Soc., 1953, 219, 328.
- 39 - N. BROWN
Phil. Mag., 1959, 4, 693.
- 40 - D. CHIPMAN and C. WARREN
J. Appl. Phys., 1950, 21, 696.
- 41 - C.S. SMITH
Trans. A.I.M.E., 1943, 152, 144.
- 42 - H. GREEN and N. BROWN
Trans. A.I.M.E., J. Metals, 1953, 197, 1240.
- 43 - J.D. CORRIE
Thesis - University of Pennsylvania, 1958.
- 44 - N. BROWN
Acta Met., 1959, 7, 210.
- 45 - L.M. CLAREBROUGH
Acta Met., 1957, 5, 413.
- 46 - A. SILVENT et G. SAINFORT
Rapport interne CEA, DM/1577/JL, 1966.
- 47 - Y. QUERE
Défauts Ponctuels dans les Métaux, Masson, 1967, p. 32.
- 48 - A. BALL and R.E. SMALLMAN
Acta Met., 1968, 16, 233.
- 49 - L.A. GIRIFALCO
J. Phys. Chem. Solids, 1964, 24, 323.
- 50 - C. PANSERI and T. FEDERIGHI
Phil. Mag., 1958, 3, 1223.
- 51 - G.J. DIENES
Energetics in Metallurgical Phenomena, Gordon and Breach, 1965, p. 162.
- 52 - J.D. MEAKIN, A. LAWLEY and R.C. KOO
Lattice Defects in Quenched Metals, Academic Press, 1965, p. 767.
- 53 - K. MUKHERJEE, D.S. LIEBERMAN and T.A. READ
J. Appl. Phys., 1965, 36, 857.
- 54 - M.S. WECHSLER
Acta Met., 1957, 5, 150.

- 55 - R.C. FOLWEILER and F.R. BROTZEN
Acta Met., 1959, 7, 716.
- 56 - P. MOINE, J. CAISSO et R. JACQUESSON
C.R. Acad. Sci. Paris, 1967, 264, 747.
- 57 - A. LAWLEY, E.A. VIDOZ and R.W. CAHN
Acta Met., 1961, 9, 287.
- 58 - H. BUCKLE
Z. Metallk., 1954, 45, 623 und 694.
- 59 - M. ROTH-MEYER
C.R. Acad. Sci. Paris, 1950, 23, 906
- 60 - J. CLARK
Thesis. University of Pennsylvania, 1956.
- 61 - J. TAKAMURA
Acta Met., 1961, 9, 547.
- 62 - A.K. HEAD, M.H. LORETTO and P. HUMBLE
Phys. Stat. Sol., 1967, 20, 521.
- 63 - C.Y. CHENG, P.P. WYNBLATT and J.E. DORN
Acta Met., 1967, 15, 1045.

