



HAL
open science

Etude de l'effet du bore sur les alliages Fe Al ordonnées de structure B2

Anne-Sophie Gay-Brun

► **To cite this version:**

Anne-Sophie Gay-Brun. Etude de l'effet du bore sur les alliages Fe Al ordonnées de structure B2. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne; Institut national polytechnique de Grenoble, 1998. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-01742997⟩

HAL Id: tel-01742997

<https://hal.science/tel-01742997v1>

Submitted on 26 Mar 2018

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.



HAL Authorization

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE**

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**N° D'ORDRE : 186 TD
ANNEE : 1998**

THESE

présentée par

Anne-Sophie GAY-BRUN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE**

(Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux)

**ETUDE DE L'EFFET DU BORE
SUR LES ALLIAGES FeAl ORDONNES DE STRUCTURE B2**

Soutenue à Saint-Etienne, le 10 juin 1998

COMPOSITION DU JURY :

Monsieur	D. BLAVETTE	Président
Messieurs	J. BERNARDINI D. MORRIS	Rapporteurs
Madame Messieurs	A. FRACZKIEWICZ M. BISCONDI J.C. JOUD	Examineurs

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE**

**INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

**N° D'ORDRE : 186 TD
ANNEE : 1998**

THESE

présentée par

Anne-Sophie GAY-BRUN

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE**

(Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux)

**ETUDE DE L'EFFET DU BORE
SUR LES ALLIAGES FeAl ORDONNES DE STRUCTURE B2**

Soutenue à Saint-Etienne, le 10 juin 1998

COMPOSITION DU JURY :

Monsieur	D. BLAVETTE	Président
Messieurs	J. BERNARDINI D. MORRIS	Rapporteurs
Madame Messieurs	A. FRACZKIEWICZ M. BISCONDI J.C. JOUD	Examineurs

*A Fabrice et Antonin
A mes parents*

*L'ordre est le plaisir de la raison :
mais le désordre est le délice de l'imagination.*

Paul CLAUDEL.

Outre l'incomparable enrichissement personnel lié à mon travail, je retiendrai des trois années qui viennent de s'écouler, le souvenir de quelques visages souriants et chaleureux qui m'ont accompagnée tout au long de ma thèse et que je tiens à associer à ce mémoire.

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse et en particulier messieurs les rapporteurs, M. Morris et M. Bernardini, pour le temps et l'attention qu'ils ont accordés à la lecture de mon manuscrit et pour les commentaires critiques qu'ils ont apportés sur mon travail.

Je remercierai ensuite Monsieur Biscondi de m'avoir donné la possibilité de réaliser ma thèse au sein de son laboratoire. Je lui exprime également ma gratitude pour sa compétence et ses conseils.

Mes remerciements s'adressent à Anna Fraczkiewicz, pour son encadrement, sa disponibilité et sa sympathie. Je lui suis, en particulier, reconnaissante de m'avoir transmis son goût pour la microscopie électronique en transmission.

Enfin, ces trois années n'auraient pas été si agréables et fructueuses sans certaines personnes du laboratoire qui m'ont beaucoup aidée. Je pense bien sûr à Pierre Passet, avec qui j'ai eu de très enrichissantes discussions, à côté du spectromètre Auger. Je lui adresse toute mon amitié. Je tiens également à remercier Paul Jouffrey pour sa sympathie et sa bonne humeur : c'est certainement grâce à ses mémorables travaux pratiques de MEB que j'ai décidé de faire une thèse au laboratoire ...

Enfin, je remercie les personnes suivantes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler : Gilles Blanc, Grégory Teste, Yves Flandin-Rey, Claude et Marcel Varillon, Huguette Bruyas, Gilles Cherblanc, Annie Reynaud, Florence Avondo, Ramon Moya, André Girinon.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance et mon amitié sincère à mes collègues thésards les plus proches : Xavier et Nathalie, Sophie, Corinne, Bruce, Rémy et Sébastien.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	5
A. LES ALLIAGES INTERMÉTALLIQUES	5
A.1- Les intermétalliques pour applications à haute température	5
A.2- Les aluminures	7
B. ALLIAGES INTERMÉTALLIQUES FEAL DE STRUCTURE ORDONNÉE B2	10
B.1- Généralités	10
B.2- Défauts microstructuraux dans les alliages FeAl	11
B.2-a) Dislocations dans les alliages FeAl	11
B.2-b) Défauts constitutionnels	13
B.2-c) Lacunes thermiques	14
B.3- Comportement en traction des alliages FeAl	16
B.3-a) Systèmes de glissement	16
B.3-b) Anomalie de la limite d'élasticité	17
B.3-c) Comportement à la rupture. Mode de rupture	21
C. FRAGILITÉ À TEMPÉRATURE AMBIANTE DE FEAL	23
C.1- Origines de la fragilité intergranulaire	23
C.1-a) Différences électrochimiques entre les constituants	24
C.1-b) Effet de la structure ordonnée	25
C.2- Fragilité intragranulaire	25
D. EFFET DU BORE SUR FEAL ET D'AUTRES INTERMÉTALLIQUES	27
D.1- Caractéristiques de l'effet du bore sur la fragilité intergranulaire	27
D.1-a) Effet du bore dans Ni_3Al	27
D.1-b) Effet du bore dans FeAl	28
D.2- Hypothèses sur le mode d'action du bore sur le renforcement des joints de grains	30
D.2-a) Augmentation de l'énergie de cohésion	30
D.2-b) Modification des conditions du glissement à travers le joint de grains	31
CHAPITRE II : EFFET DU BORE SUR LE	34
COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE FEAL	
A. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	35
A.1- Procédure d'élaboration des alliages	35

A.2- Composition chimique des alliages	35
A.3- Structure granulaire	36
A.4- Influence de la vitesse de trempe et de la durée du recuit sur la concentration de lacunes thermiques	37
<i>A.4-a) Procédure expérimentale</i>	<i>37</i>
<i>A.4-b) Résultats</i>	<i>37</i>
B. LIMITE DE SOLUBILITÉ DU BORE DANS FE-40AL À 500°C.	39
B.1- Revue bibliographique	39
B.2- Détermination de la limite de solubilité du bore dans Fe-40Al à 500°C	41
B.3- Discussion	42
C. COMPORTEMENT EN FLEXION DES ALLIAGES FEAL	43
C.1- Procédure expérimentale	43
<i>C.1-a) Découpage et préparation des éprouvettes</i>	<i>43</i>
<i>C.1-b) Essais de flexion</i>	<i>43</i>
<i>C.1-c) Essais de traction</i>	<i>45</i>
<i>C.1-d) Observation des faciès de rupture en microscopie électronique à balayage</i>	<i>45</i>
C.2- Alliages FeAl purs	46
C.3- Effet de la teneur en bore	46
C.4- Effet de la teneur en aluminium	48
<i>C.4-a) Résultats</i>	<i>49</i>
<i>C.4-b) Interprétation</i>	<i>50</i>
D. CONCLUSION PARTIELLE	53
CHAPITRE III :COMPOSITION CHIMIQUE DES JOINTS 55	
DE GRAINS-MECANISME DE SEGREGATION DU BORE	
A. THÉORIE DE LA SÉGRÉGATION	56
A.1- Définition de la ségrégation	56
A.2- La ségrégation d'équilibre	56
A.3- La ségrégation hors d'équilibre	57
A.4- Comparaison entre les deux mécanismes de ségrégation	59
B. MESURE DE LA SÉGRÉGATION INTERGRANULAIRE PAR SPECTROMÉTRIE D'ÉLECTRONS AUGER	60
B.1- Principe et appareillage	60
<i>B.1-a) Principe de la spectrométrie d'électrons Auger</i>	<i>60</i>
<i>B.1-b) Appareillage utilisé</i>	<i>61</i>
B.2- Mesure de l'intensité des pics Auger	62
<i>B.2-a) Description du spectre Auger en mode direct</i>	<i>62</i>
<i>B.2-b) Méthodes de mesure des intensités Auger</i>	<i>63</i>

<i>B.2-c) Méthodes de soustraction du fond continu</i>	64
<i>B.2-d) Application à l'analyse d'alliages FeAlB :</i>	65
C. CARACTÉRISATION DE LA SÉGRÉGATION INTERGRANULAIRE DU BORE	69
C.1- Remarques préliminaires	69
<i>C.1-a) Conditions expérimentales des analyses en spectrométrie d'électrons Auger</i>	69
<i>C.1-b) Enrichissement intergranulaire en bore</i>	70
<i>C.1-c) Choix de la formule de calcul de la concentration intergranulaire en bore</i>	71
C.2- Existe-t-il une co-ségrégation bore-fer ?	71
C.3- Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore en fonction de la teneur en aluminium	72
C.4- Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore en fonction de sa teneur dans la matrice	73
C.5- Estimation de l'énergie de ségrégation, dans l'hypothèse d'une ségrégation d'équilibre	74
C.6- Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore en fonction de la température	77
C.7- Cinétique de la ségrégation intergranulaire du bore à 400°C	78
C.8- Estimation de la largeur de ségrégation	81
C.9- Conclusion partielle	82
CHAPITRE IV : INTERACTION ENTRE LE BORE ET	84
LES LACUNES EN COURS D'ELIMINATION	
A. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE SUIVI DE LA CINÉTIQUE D'ÉLIMINATION DES LACUNES	85
A.1- Essais de microdureté	85
A.2- Essais de dilatométrie	85
A.3- Comparaison des méthodes	86
B. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE D'ÉLIMINATION DES LACUNES DANS DES ALLIAGES FEAL PURS OU DOPÉS EN BORE	87
B.1- Migration des lacunes dans un alliage pur	87
B.2- Migration des lacunes dans un alliage dopé au bore	88
C. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS	91
C.1- Résultats expérimentaux	91
C.2- Calcul des constantes de vitesse de réaction	92
C.3- Estimation des énergies de migration et de liaison	94
D. CONCLUSION PARTIELLE	96

CHAPITRE V : EFFET DU BORE SUR LA	97
MICROSTRUCTURE DE LA MATRICE DE FEAL	
A. INFLUENCE DU BORE SUR LE DEGRÉ D'ORDRE DE FEAL	97
A.1- Mesure du paramètre d'ordre par diffraction de rayons X	97
<i>A.1-a) Principe</i>	<i>97</i>
<i>A.1-b) Procédure expérimentale</i>	<i>99</i>
A.2- Résultats	100
A.3- Discussion	101
B. STRUCTURE DES DISLOCATIONS CRÉÉES PAR L'ELIMINATION DES	
LACUNES	103
B.1- Observations par microscopie électronique en transmission	103
B.2- Alliage Fe-40Al pur	103
B.3- Alliage Fe-40Al-200B	105
B.4- Identification des défauts plans	105
B.5- Conclusion partielle	106
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	108
ANNEXE 1 : METHODES DE VERIFICATION DE LA	111
COMPOSITION CHIMIQUE	
ANNEXE 2 : ESSAIS DE FLEXION	113
ANNEXE 3 : MODELES DE SEGREGATION	116
D'EQUILIBRE	
ANNEXE 4 : CALCUL DES CONCENTRATIONS	120
A PARTIR DES SPECTRES AUGER	
ANNEXE 5 : CHARGEMENT CATHODIQUE EN	128
HYDROGENE	
ANNEXE 6 : IDENTIFICATION DES VECTEURS DE	130
BURGERS	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	138

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les intermétalliques constituent une classe de matériaux intéressante en remplacement d'autres alliages couramment utilisés (en substitution des superalliages ou des alliages de titane, en aéronautique par exemple). Parmi ceux-ci, se trouvent les alliages FeAl de structure ordonnée B2. Depuis la découverte du composé intermétallique FeAl par Bradley et Jay en 1932 [1], les alliages FeAl (contenant entre 34 et 52 % at. Al) ont été l'objet de nombreuses études. Ils possèdent certaines propriétés spécifiques, qui les distinguent des autres intermétalliques, telles qu'une excellente résistance à la corrosion, même en milieux agressifs. C'est pour cet avantage et pour leur bonne transparence aux neutrons qu'ils ont tout d'abord été envisagés pour la fabrication de gaines de combustible nucléaire. Cette éventuelle application industrielle a conduit à une quantité importante de travaux dans les années 60, qui ont, entre autres, mis en évidence l'anomalie de la limite d'élasticité de ces alliages : celle-ci croît avec la température jusqu'à environ 600°C, ce qui offre la possibilité d'utiliser les alliages FeAl à des températures voisines de cette valeur.

La condition *sine qua non* de l'utilisation industrielle des alliages FeAl est de résoudre leur problème de fragilité à température ambiante, problème commun à la plupart des intermétalliques. La fragilité de FeAl résulte, d'une part, de la faiblesse intrinsèque de ses joints de grains et, d'autre part, d'une fragilisation de l'alliage par effet d'environnement, dû à la vapeur d'eau de l'atmosphère et conduisant à une rupture intragranulaire.

Il a été observé qu'un dopage par de faibles quantités de bore (quelques dizaines de ppm at.) permet de remédier au problème de fragilité intergranulaire des alliages FeAl : la rupture des alliages dopés au bore a alors lieu de façon mixte (intergranulaire et intragranulaire par clivage) et se produit à une contrainte supérieure à celle des alliages purs. L'effet bénéfique du bore est imputé à sa ségrégation intergranulaire. La découverte de l'effet du bore sur la fragilité des alliages FeAl a relancé l'intérêt de ces matériaux. Au cours des années 90, de nombreuses études ont à nouveau porté sur ces alliages et ont montré que le dopage en bore, allié à une élaboration par métallurgie des poudres (induisant une faible taille de grains), permet d'obtenir des alliages industriellement intéressants.

Si l'existence de la ségrégation intergranulaire du bore est un phénomène connu, aucun travail ne s'est vraiment intéressé aux paramètres influençant l'effet du bore sur FeAl. Nous ignorons même toujours les mécanismes gouvernant la ségrégation du bore. Or, la connaissance de l'effet de ces paramètres permettrait de définir les conditions optimales de renforcement du matériau.

L'objectif de notre travail est de comprendre de façon plus approfondie l'effet du bore sur les alliages FeAl de structure B2. Notre premier but a été de déterminer le mécanisme gouvernant la ségrégation du bore : résulte-t-elle d'un phénomène d'équilibre ou hors d'équilibre ? Cette question est importante, dans la mesure où la connaissance du processus de ségrégation permet de fixer les conditions pratiques conduisant à un renforcement optimal des joints de grains. Pour mener à bien cette étude, nous avons, d'une part, analysé l'effet de plusieurs paramètres sur la composition chimique des joints de grains, en faisant varier la teneur en aluminium de l'alliage, la concentration volumique en bore et le traitement thermique appliqué à l'alliage ; d'autre part, nous nous sommes intéressés à une éventuelle interaction entre atomes de bore et lacunes thermiques, en comparant la cinétique d'élimination des lacunes dans des alliages purs ou dopés en bore.

Ensuite, pour apprécier l'effet bénéfique de la ségrégation intergranulaire du bore sur le comportement mécanique, nous avons étudié le comportement en flexion et le mode de rupture d'alliages FeAl dopés en bore en faisant varier les mêmes paramètres que ceux ayant servi à l'analyse de la ségrégation.

Enfin, il nous a semblé que notre travail ne pouvait se contenter de l'étude du seul effet du bore aux joints de grains. Nous l'avons donc complété par l'examen de l'influence du bore sur certaines propriétés de structure de la matrice de FeAl.

Le présent mémoire se découpe en cinq parties. Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état des connaissances sur les propriétés de FeAl, sur les raisons de sa fragilité et sur l'effet du bore dans ce matériau.

Le deuxième chapitre concernera l'étude de l'effet du bore sur le comportement mécanique en flexion et le mode de rupture des alliages FeAl à température ambiante. Nous

déterminerons l'importance de la composition en aluminium de l'alliage, de la teneur volumique en bore (en particulier, nous examinerons l'effet de la présence d'une seconde phase) et de son histoire thermique.

Ensuite, dans les chapitres III et IV, nous chercherons à déterminer le mécanisme de ségrégation intergranulaire du bore : en étudiant l'effet de la composition de l'alliage (en aluminium et en bore) et des traitements thermiques sur la teneur intergranulaire en bore (mesurée par spectrométrie d'électrons Auger) et en examinant, par dilatométrie, une interaction entre le bore et les lacunes thermiques en cours d'élimination.

Enfin, nous étudierons l'effet du bore dans la matrice de FeAl. Nous nous intéresserons aux modifications que la présence de bore peut induire dans la structure des dislocations résultant de l'élimination des lacunes thermiques et sur le degré d'ordre de FeAl.

Pour terminer le mémoire, nous présenterons les conclusions de cette étude ainsi que les perspectives qui s'en dégagent.

Par ailleurs, le lecteur trouvera en annexes le détail de nos calculs et quelques explications supplémentaires, nécessaires pour une meilleure compréhension du mémoire.

CHAPITRE I
ETAT DE L'ART

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART

A. LES ALLIAGES INTERMETALLIQUES

Un intermétallique est une phase formée de deux ou plusieurs métaux, qui possède une structure cristallographique (ordonnée dans la plupart des cas) différente de celles propres aux métaux qui le forment. Le terme *composé intermétallique* désigne l'alliage strictement stoechiométrique, sinon on parle d'*alliage intermétallique*. Celui-ci existe dans un domaine limité en composition et température.

Grâce à certaines propriétés spécifiques, les alliages intermétalliques sont intéressants pour de nombreux domaines d'applications. Des exemples typiques sont les laitons (β -CuZn, γ -Cu₅Zn₈), les bronzes (δ -CuSn, Cu₃Sn), les alliages à mémoire de forme (NiTi), les alliages pour aimants permanents (SmCo), les amalgames dentaires (Ag-Sn-Hg) ... Un domaine d'importance croissante, qui nous intéresse particulièrement, concerne les applications à haute température.

A.1- Les intermétalliques pour applications à haute température

Intérêts économique et technologique

La recherche d'alliages intermétalliques en tant que matériaux pour applications à haute température (pour l'aéronautique, en particulier) se développent depuis une trentaine d'années. Elles sont motivées, tout d'abord, par des raisons économiques [2] : il s'agit de remplacer les superalliages à base nickel. En effet, ce sont, d'une part, des alliages relativement lourds (à titre d'exemple la densité de l'alliage PWA-1484 (Ni : 63 % m., Co : 5, Cr : 10, Al : 5, Ta : 12) vaut 10 g/cm³) et, d'autre part, le nickel et les métaux utilisés comme éléments d'ajout (chrome, tantale, niobium, ...) sont des métaux stratégiques, coûteux et dont la disponibilité est limitée. Il apparaît donc important de leur trouver des matériaux de remplacement.

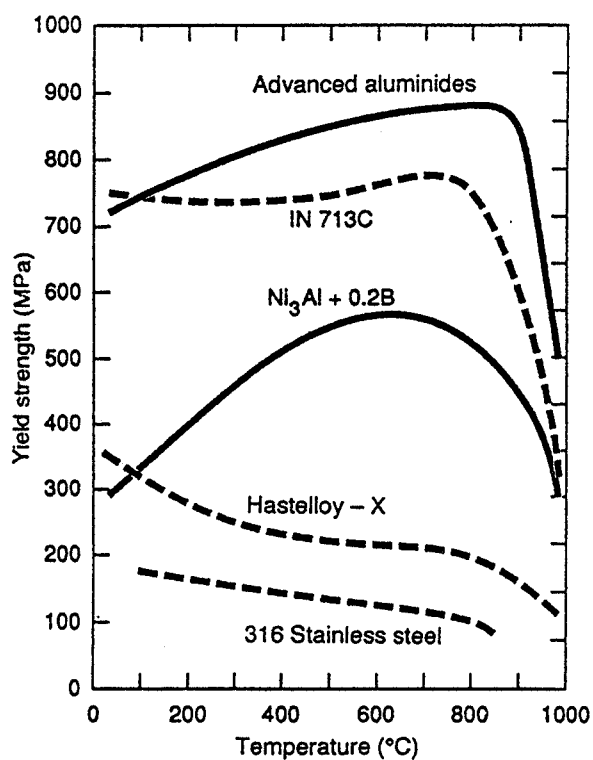


Figure 1 : Comparaison de la limite d'élasticité d'alliages Ni₃Al avec celle d'alliages industriels. [132]

Par ailleurs, d'un point de vue technologique [2], le rendement des turbines peut être amélioré en augmentant la température des gaz et donc celle des pièces de structure des turbines. La recherche s'oriente donc vers des alliages ayant des températures de fusion plus élevées que les superalliages utilisés actuellement. Pour des raisons d'économie d'énergie, il est également intéressant de développer des alliages légers, pour diminuer le poids des structures et les contraintes supportées par les pièces tournantes.

Propriétés

Certains alliages intermétalliques (présentés au paragraphe suivant) sont de bons candidats pour les industries aérospatiales et aéronautiques [3, 4]. Leurs propriétés mécaniques alliées à leur tenue en température les situent entre les alliages métalliques et les céramiques.

En effet, la structure ordonnée des intermétalliques leur confère des coefficients d'autodiffusion faibles, une température de fusion élevée, une structure stable en température et de bonnes propriétés à haute température (une résistance au fluage, en particulier). La plupart des intermétalliques peuvent ainsi être utilisés à des températures proches de $0,7 T_f$ (température de fusion absolue).

Par ailleurs, certains alliages (notamment Ni_3Al) présentent une anomalie élastique : leur résistance mécanique augmente avec la température. En guise d'illustration, la figure 1 compare le comportement mécanique en fonction de la température de certains alliages classiques et d'intermétalliques. Contrairement aux aciers 316 ou aux superalliages Hastelloy, les alliages intermétalliques étudiés présentent une limite d'élasticité élevée croissant avec la température jusqu'à environ $900^\circ C$.

Enfin, les intermétalliques possèdent de plus grandes constantes élastiques que les deux métaux qui les composent, ce qui représente un critère de choix important pour les pièces statiques ou soumises à des vibrations.

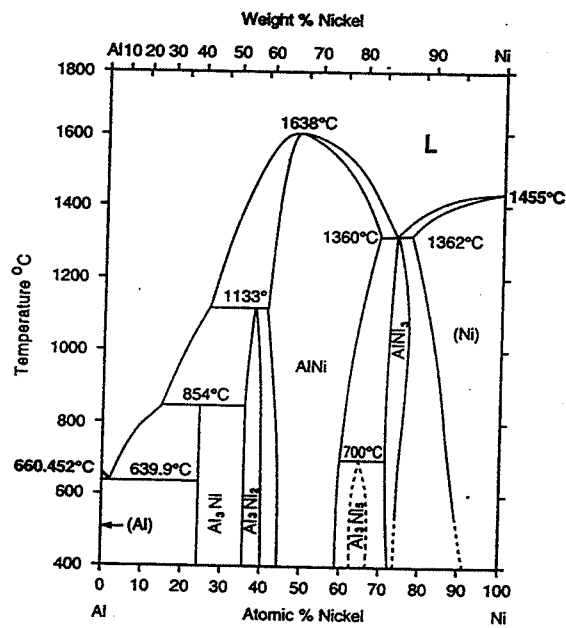


Figure 2 : Diagramme de phases Al-Ni [134]

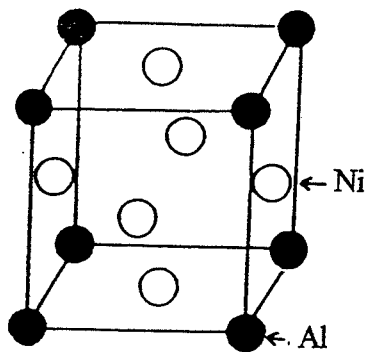


Figure 3 : Structure cristallographique L₁₂ de Ni₃Al.

Inconvénient

L'inconvénient majeur de nombreux intermétalliques qui empêche leur utilisation industrielle, est leur fragilité à température ambiante. Il existe cependant quelques procédés permettant d'augmenter la ductilité des alliages intermétalliques à température ambiante :

- * l'affinage de la taille des grains (en dessous de 1 μm) obtenu par des techniques telles que la métallurgie des poudres ou la solidification rapide.
- * le dopage de l'alliage avec de faibles quantités de bore qui s'avère, dans de nombreux cas, efficace pour modifier le mode de rupture de l'alliage.

A.2- Les aluminures

Propriétés communes

Le terme *aluminure* regroupe les intermétalliques formés d'un métal de transition (Fe, Ni, Ti, Co) et d'aluminium. Ce sont des alliages qui présentent un grand potentiel d'utilisation pour les applications à haute température.

La présence d'aluminium leur donne des propriétés communes intéressantes. Tout d'abord, grâce à la couche protectrice de Al_2O_3 qui se forme à leur surface, les aluminures présentent une excellente résistance à la corrosion, même à température élevée et même dans des milieux réputés très agressifs (sulfurés par exemple). Par ailleurs, les aluminures sont des alliages relativement légers (la densité du composé Ni_3Al vaut $7,35 \text{ g/cm}^3$, celle du composé FeAl $5,4 \text{ g/cm}^3$) ce qui leur confère des grandeurs spécifiques (ramenées par unité de masse) élevées et supérieures à celles des matériaux généralement utilisés.

Ni_3Al et NiAl

Ni_3Al (cf. diagramme de phases de la figure 2) de structure L1_2 (voir figure 3), est de loin l'alliage intermétallique le plus étudié. La raison est historique : les superalliages à base nickel sont constitués d'une matrice de nickel (γ) renforcée par des précipités γ' de structure L1_2 et de composition proche de Ni_3Al (avec d'autres éléments d'alliage). L'objectif des études sur Ni_3Al était de développer des alliages fondés sur cette phase intermétallique, avec l'espoir

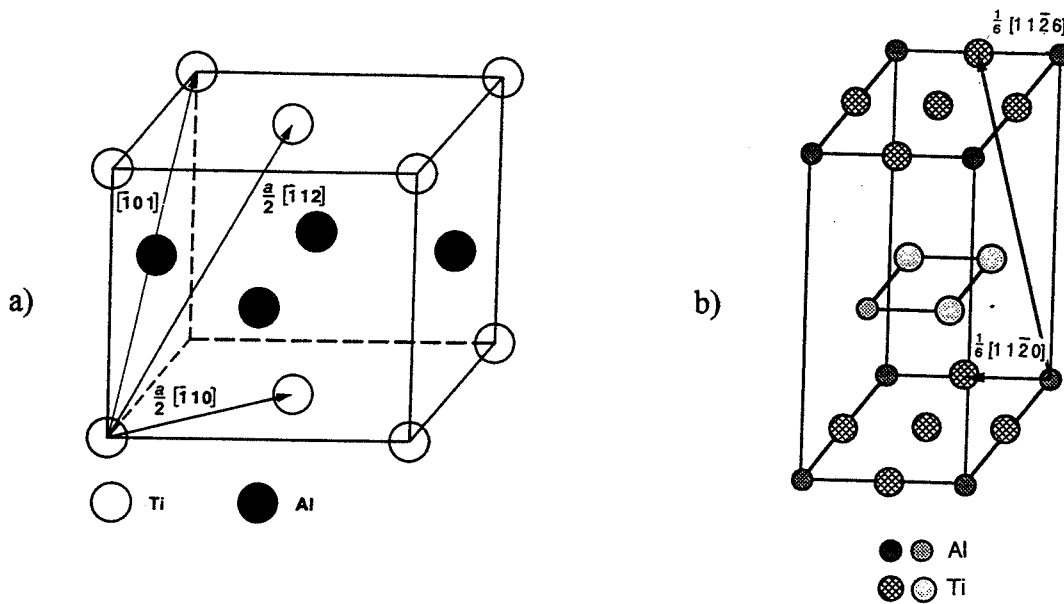


Figure 4 : Structures cristallographiques : a) $L1_0$ de $\text{TiAl}(\gamma)$; b) $D0_{19}$ de $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$

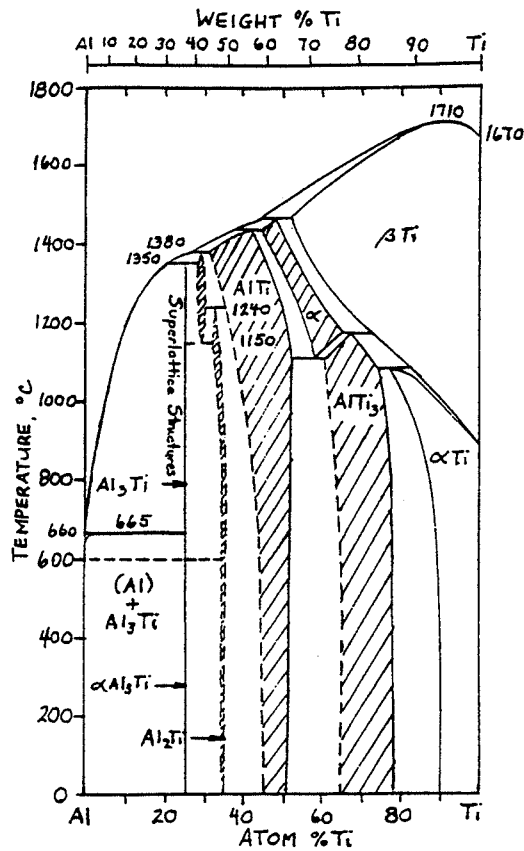


Figure 5 : Diagramme de phases Al-Ti [135]

de pouvoir disposer d'un matériau possédant de meilleures propriétés que les superalliages. Il s'est rapidement avéré que ce type d'alliage ne permettrait pas de travailler à des températures nettement plus élevées que celles tolérées par les superalliages.

L'étape suivante dans la recherche d'alliages intermétalliques à applications à haute température a été l'étude de NiAl, de structure B2. Sa température de fusion est plus élevée que celle de Ni₃Al (cf. diagramme de phases, figure 2). Mais hélas, cet aluminium présente une grande fragilité à température ambiante. En effet, la déformation plastique de NiAl se fait par le glissement de dislocations $\langle 100 \rangle$, ne produisant que trois systèmes de glissement indépendants, ce qui est insuffisant pour remplir le critère de von Mises relatif à la compatibilité des déformations pour un polycristal.

Fe₃Al et FeAl

De nombreux travaux s'intéressent aux aluminiums de fer, FeAl de structure B2 et Fe₃Al de structure DO₃ (présentés en détail dans la partie suivante). Ces deux alliages présentent une bonne résistance à la corrosion et l'oxydation : la résistance à l'oxydation de FeAl est supérieure à celle du 304L pour une température d'essai de 1200 °C. Les alliages FeAl présentent également d'excellentes performances dans des atmosphères pauvres en oxygène ($<10^{-19}$ atm) mais avec une haute activité en soufre ($>10^{-8}$ atm) [5].

Leur coût est faible par rapport aux autres alliages pour applications à haute température, les deux métaux les composant étant répandus et bon marché. Leur densité comprise entre 5,4 et 6,7 g/cm³ est également un facteur intéressant.

En revanche, leur ductilité faible à température ambiante constitue un facteur limitant. De plus, une chute de la résistance mécanique au-delà de 600°C limite leur usage à des températures intermédiaires.

Ti₃Al et TiAl

Actuellement, de nombreuses études sont consacrées aux alliages TiAl de structure L1₀ ou Ti₃Al de structure D0₁₉ (figure 4). Ces alliages sont très légers (la densité de TiAl vaut 3,6 g/cm³) mais leur domaine d'utilisation est limité à des températures intermédiaires (cf.

diagramme de phases de la figure 5). Les espoirs industriels (à l'ONERA [6] en France et à General Electric [7] aux Etats-Unis) se tournent vers des alliages biphasés TiAl/Ti₃Al à structure lamellaire, dans lesquels une densité élevée d'interfaces cohérentes permet d'obtenir une ductilité et une résistance au fluage intéressantes.

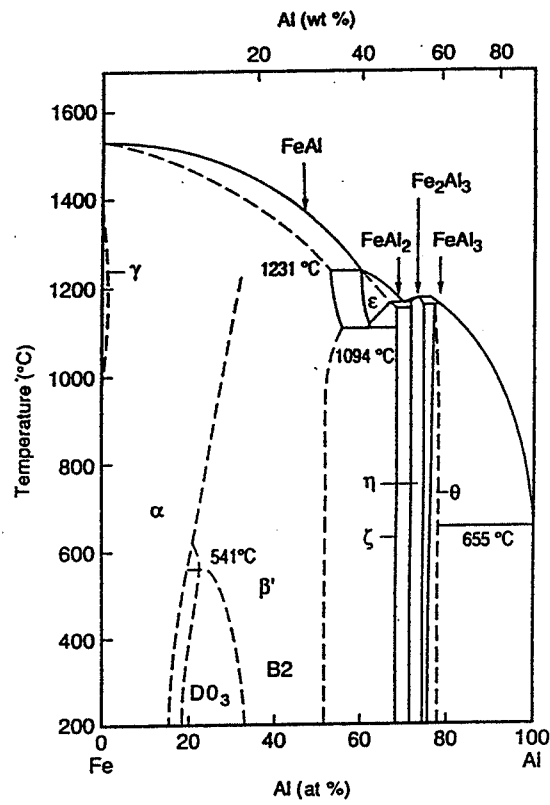


Figure 6 : Diagramme de phases Fe-Al [8].

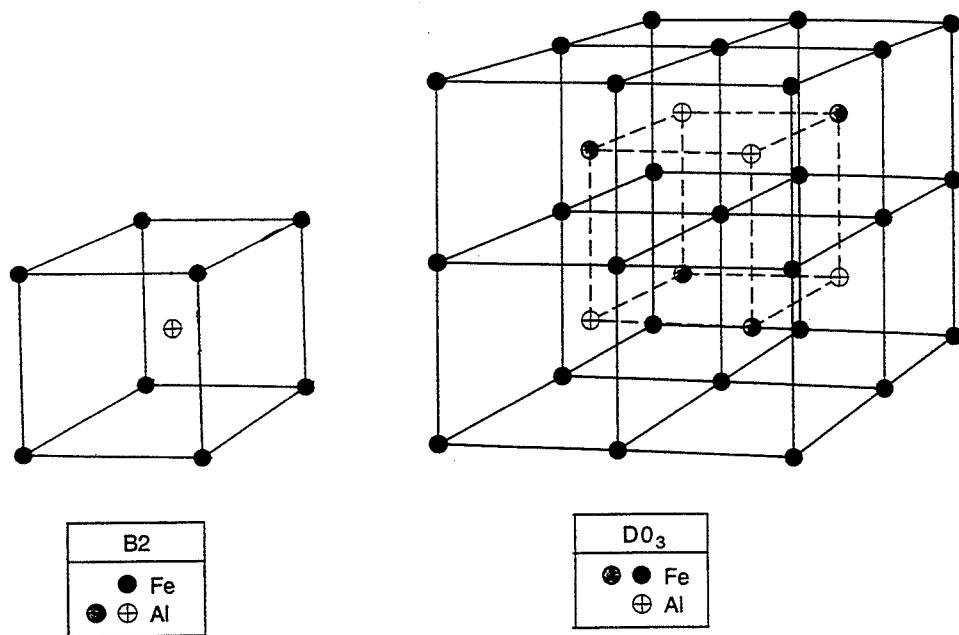


Figure 7 : Structures cristallographiques B2 des alliages FeAl et D0₃ des alliages Fe₃Al.

B. ALLIAGES INTERMETALLIQUES FeAl DE STRUCTURE ORDONNEE B2

B.1- Généralités

Le système Fe-Al, dont le diagramme de phases est montré sur la figure 6 [8], présente deux phases intermétalliques particulièrement intéressantes : Fe₃Al (de structure DO₃) et FeAl (de structure B2), existant pour un large domaine de composition [9]. Il possède également quatre autres phases intermétalliques intermédiaires :

- * ε : formée par une réaction péritectique à 1232 °C et stable seulement à haute température,
- * ζ -FeAl₂ : formée par une réaction péritectique à 1160 °C,
- * η -Fe₂Al₅ : dont la température de liquidus est 1175 °C,
- * θ -FeAl₃ : formée par une réaction péritectique à 1160 °C.

Signalons que la solubilité du fer dans l'aluminium est pratiquement nulle, jusqu'à la température de fusion de l'aluminium.

Le composé intermétallique FeAl a une structure ordonnée B2, représentée sur la figure 7. Il s'agit de la structure cristallographique de CsCl, qui correspond à un réseau cubique centré dont les sommets sont occupés par des atomes d'aluminium et le centre par un atome de fer (ou vice-versa). Le paramètre de maille de l'alliage FeAl stoechiométrique vaut 2,897 Å à température ambiante [9].

Les alliages FeAl fondés sur la maille ordonnée B2 existent à température ambiante dans une large gamme de composition, allant environ de 34 % at. à 52 % at. d'aluminium. Nous désignerons par la suite par *alliage stoechiométrique* le composé FeAl de composition Fe-50Al. Les alliages FeAl contenant moins d'aluminium que ce composé seront appelés *alliages hypostoechiométriques (riches en fer)*, ceux qui en contiennent plus seront nommés *alliages hyperstoechiométriques (riches en aluminium)*.

Pour les alliages hypostoechiométriques, il est difficile de fixer une limite précise en température et composition chimique entre le domaine d'existence de la structure B2 et celui

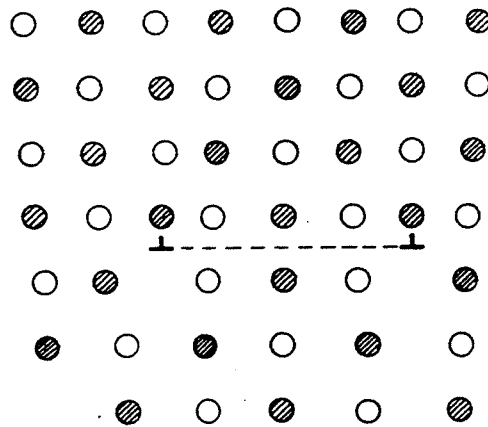


Figure 8 : Schéma d'une superdislocation et d'une paroi d'antiphase dans un alliage intermétallique ordonné [135]

de la structure DO₃ (représentée sur la figure 7). A des températures élevées, le domaine d'existence de FeAl s'élargit et la structure B2 est stable jusqu'à la fusion. En ce qui concerne la température de fusion des alliages FeAl, elle décroît quand la teneur en aluminium augmente : elle vaut 1420 °C pour Fe-40 at% Al et 1330 °C pour Fe-50 at% Al.

B.2- Défauts microstructuraux dans les alliages FeAl

Après cette présentation générale des alliages FeAl, nous allons nous intéresser plus en détail à leurs propriétés métallurgiques. Avant d'aborder la description de leurs propriétés mécaniques, il convient de présenter les caractéristiques microstructurales des alliages FeAl. Nous allons en particulier rappeler la structure des dislocations et la nature des défauts ponctuels rencontrés dans les alliages FeAl. Ces éléments nous seront utiles non seulement pour la suite de ce chapitre, mais également pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

B.2-a) Dislocations dans les alliages FeAl

Comme tous les alliages cubiques centrés, les alliages FeAl contiennent des dislocations de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$. Mais leur structure ordonnée induit aussi des dislocations de vecteur de Burgers $\langle 100 \rangle$ [3].

Du fait de la structure ordonnée, une dislocation de vecteur de Burgers $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ introduit, après son passage, un défaut d'ordre sous la forme d'une *paroi d'antiphase* (figure 8). Ce défaut, coûteux en énergie, est éliminé par le glissement d'une autre dislocation parallèle à la première et de même vecteur de Burgers. Ces dislocations, de même signe, connectées par une bande de paroi d'antiphase sont appelées une *superdislocation*, chacune des dislocations qui la compose est une *superpartielle*. En glissant, la première partielle détruit l'ordre, la deuxième le rétablit.

La dissociation d'une superdislocation, de vecteur de Burgers $\langle 111 \rangle$, est énergétiquement favorable. En effet, à cause de la relation entre l'énergie d'une dislocation et le module de son vecteur Burgers ($W \propto |b|^2$), la somme de l'énergie des deux partielles est inférieure à celle de la superdislocation. Cependant, la dissociation de la superpartielle entraîne,

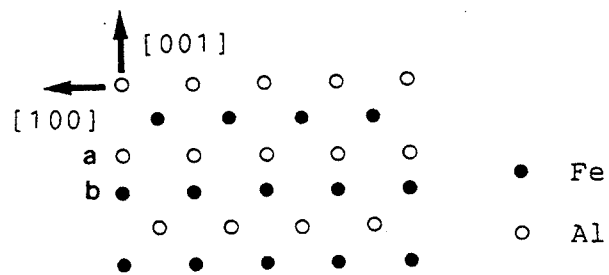


Figure 9 : Schéma d'une faute d'empilement dans FeAl (B2) [13]

comme nous venons de le voir, la création d'une paroi d'antiphase. La largeur de la dissociation d dépend du bilan énergétique suivant :

$$W_{sd} = W_1 + W_2 + d \cdot \gamma$$

où W_{sd} , W_1 et W_2 sont les énergies de la superdislocation et des deux superpartielles séparées par une distance d et γ est l'énergie de paroi d'antiphase.

Il existe deux manières d'accéder à la valeur de l'énergie de paroi d'antiphase. Si elle n'est pas trop forte, elle peut être déterminée expérimentalement par microscopie électronique en transmission, par une mesure de la largeur de la dissociation. Dans le cas contraire, si l'énergie de paroi d'antiphase conduit à des largeurs de dissociation trop faibles pour être visibles en microscopie, des simulations numériques peuvent permettre une estimation de sa valeur.

Expérimentalement, par microscopie électronique en transmission, Ray *et al.* [10] ont montré que, dans les alliages FeAl, l'énergie de paroi d'antiphase décroît selon une loi linéaire avec la teneur en fer. En extrapolant la loi qu'ils proposent pour les alliages contenant moins de 45% Al, on l'estime à 233 mJ/m² dans l'alliage Fe-50Al. Par des simulations numériques, Hong et Freeman [11] trouvent une valeur de 500 mJ/m² et confirment la décroissance de l'énergie de paroi d'antiphase avec la teneur en fer : dans Fe-40Al, elle correspond à 60% de celle dans l'alliage Fe-50Al.

L'énergie de paroi d'antiphase est un facteur important contrôlant le comportement en glissement de l'alliage. En particulier, le fait que les dislocations-vis glissent en déviant ou non du plan initial en dépend [12]. Pour des énergies élevées, les superpartielles sont proches et peuvent se recombinaison : le glissement dévié aura lieu facilement. Pour des énergies de paroi d'antiphase très faibles, les partielles sont très séparées et elles peuvent dévier indépendamment. Le comportement de l'alliage s'approche alors de celui d'un matériau désordonné. Pour des valeurs d'énergie intermédiaires, les partielles se déplacent sur leur plan de glissement sans dévier. Dans les alliages FeAl, la dépendance de l'énergie de paroi d'antiphase vis-à-vis de la composition fait que l'alliage stoechiométrique Fe-50Al présente du glissement dévié alors que le glissement devient plan si l'écart à la stoechiométrie augmente [12].

Phase	$-\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{g}\cdot\text{atom}^{-1}$	Ref.	Type of defect
AgZn	6.6	[2]	Substitutional defects
AgCd	~ 7.0	[2]	
CuZn	11.1	[2]	
CuBe	15.0*	[2]	
NiZn	16.4	[3]	
AgMg	18.4	[2]	
AuCd	19.2	[2]	
AuZn	25.8	[2]	
NiBe	41.1*	[2]	Triple defects
FeAl	32.4 ± 2.0	[4, 5]	
CoGa	36.0 ± 5.0	[6]	
NiGa	45.0 ± 2.0	[7-9]	
CoAl	54.1 ± 3.0	[2]	
PdIn	61.4	[10]	
NiAl	69.0 ± 2.0	[11, 12]	
PdAl	92.3	[2]	

* ΔG_f value.

Figure 10 : Enthalpies de formation des phases B2 et défauts constitutionnels correspondants [15]

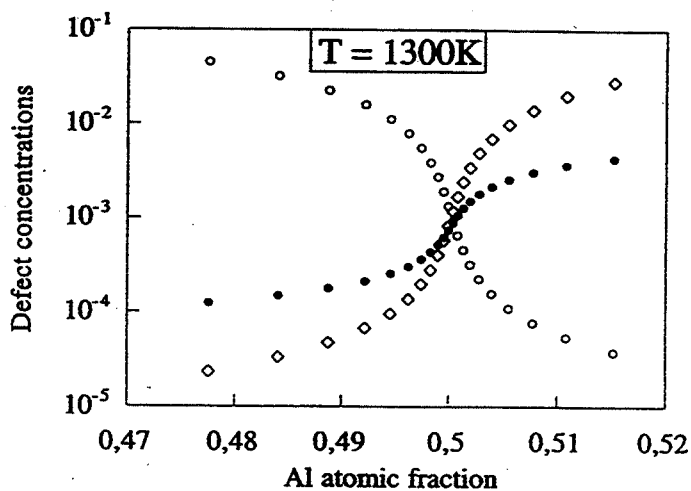


Figure 11 : Concentrations en défauts indépendants dans un modèle de réseau rigide à pression nulle. Les carrés (\diamond) correspondent aux atomes Al sur le réseau Fe, les cercles ouverts (o) correspondent aux atomes de Fe sur le réseau Al et les cercles pleins (\bullet) correspondent aux lacunes de Fe. [17]

Enfin, pour clore ce paragraphe, signalons que Song *et al.* [13] ont observé dans Fe-35Al ordonné B2 d'autres types de défauts plans, qu'ils identifient comme étant des fautes d'empilement de vecteur $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ contenues dans un plan de type (100) (voir figure 9). Ces défauts plans, bien qu'observés dans un alliage déformé, ne semblent pas provenir de la déformation. Ils se formeraient plutôt lors de la croissance du cristal ou lors des traitements thermiques appliqués au matériau. Aucune autre observation, notamment dans des alliages plus riches en aluminium, n'en a été faite.

B.2-b) Défauts constitutionnels

Le maintien de la structure ordonnée B2 dans tout le domaine d'existence de FeAl (allant de 34 à 52 % Al) implique la présence de défauts ponctuels constitutionnels. Généralement, dans les alliages ordonnés, les écarts à la stoechiométrie se traduisent par l'apparition de défauts, principalement des antisites (par exemple, dans les alliages FeAl, un atome de fer sur le site de l'aluminium, ou le contraire) ou des défauts plus compliqués impliquant des lacunes. Les alliages FeAl présentent une structure complexe de défauts. Pour les alliages riches en fer [14], la structure est accommodée par des défauts d'antistructure, les atomes de fer en excès occupant les sites vacants de l'aluminium. Les défauts présents dans l'alliage stoechiométrique ou dans les alliages riches en aluminium sont moins bien connus. Neumann [15] a prédit le type de défauts prédominant dans les alliages B2 par une étude théorique de leurs propriétés thermodynamiques. Il montre (voir figure 10) que les alliages B2 à faible enthalpie de formation présentent des défauts substitutionnels, ceux à forte enthalpie de formation présentent des défauts triples formés de 2 lacunes sur le site α et un atome de A en antisite sur le réseau β (en considérant l'alliage AB où les atomes A occupent les sites α et les atomes B les sites β). FeAl se situe dans ce deuxième cas bien que son enthalpie de formation ($\Delta H_f = 32,4 \text{ kJ.atome.g}^{-1}$) soit à la frontière entre les deux domaines. L'existence de défauts triples dans les alliages FeAl contenant entre 45,5 et 50 % Al a été confirmée expérimentalement par Ho et Dodd [16]. Ils déduisent également de leurs expériences la présence de lacunes de fer dans l'alliage Fe-51Al. La présence de lacunes plutôt que de défauts d'antisite explique probablement que la tolérance à l'écart à la stoechiométrie soit faible du côté riche en Al.

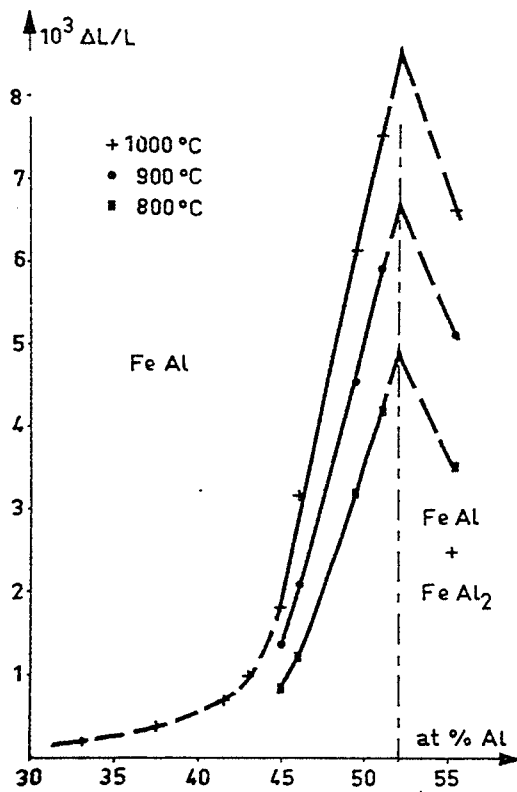


Figure 12 : Effet de la teneur en aluminium et de la température de trempe sur la concentration en lacunes dans FeAl. [18]

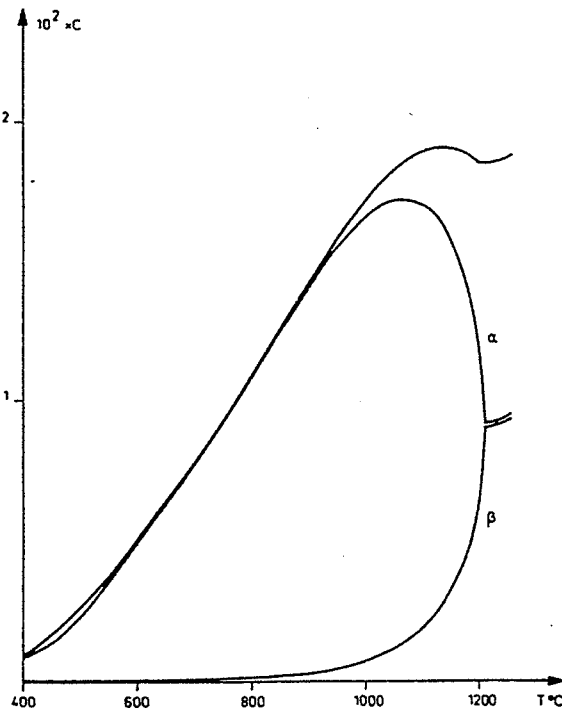


Figure 13 : Concentration totale en lacunes et répartition sur les deux sous-réseaux (α : Fe, β : Al) dans Fe-49,5Al. [20]

Récemment, par des simulations numériques utilisant un potentiel à N corps calculé par une méthode semi-empirique d'atome immergé, Besson et Morillo [17] se sont intéressés aux défauts permettant d'accommoder les écarts à la stoechiométrie dans les alliages FeAl de structure DO₃ ou B2. Du côté riche en fer, ils trouvent que le défaut prédominant est l'antisite de fer (cf. figure 11). En revanche, pour des composés riches en aluminium, l'écart à la stoechiométrie serait accommodé par la présence d'antisites d'aluminium et de lacunes en fer (cf. figure 11), ce qui est en contradiction avec ce qui a été trouvé précédemment [16].

B.2-c) Lacunes thermiques

Création et rétention

Rieu et Goux [18] ont montré les premiers que les alliages FeAl contiennent de fortes quantités de défauts thermiques (essentiellement des lacunes) créés à haute température. A 800°C (soit seulement 0,7 T_f), leur concentration est quarante fois plus élevée que dans les alliages désordonnés ayant une température de fusion voisine. La quantité maximale de lacunes est formée aux environs de 950 °C-1000 °C : cet intervalle de température est suffisamment haut pour permettre la création des lacunes, mais est suffisamment loin du point de fusion pour que le degré d'ordre de l'alliage demeure élevé.

Par des essais de dilatométrie et de microdureté, Rieu et Goux [18] ont montré que les lacunes thermiques peuvent être retenues dans le matériau par trempe. Une trempe à l'air suffit pour retenir de fortes densités de lacunes. La concentration de ces lacunes hors d'équilibre est une fonction croissante de la teneur en aluminium (figure 12) : elle varie de 0,2 % pour Fe-40Al à plus de 1 % pour Fe-50Al.

La forte capacité de rétention des lacunes par les alliages FeAl s'explique d'un point de vue énergétique. Dans Fe-40Al, les énergies de formation et de migration des lacunes thermiques valent respectivement 0,8 eV et 1,6 eV (résultat obtenu par Rieu et Goux [18] et confirmé par Rivière et Grilhé par des mesures de résistivité [19]). Le fait que l'énergie de migration des lacunes soit beaucoup plus élevée que leur énergie de formation explique que l'alliage puisse retenir de grandes quantités de lacunes. Généralement, dans les métaux, ces valeurs sont voisines et, alors, les lacunes créées à haute température sont éliminées facilement pendant la trempe.

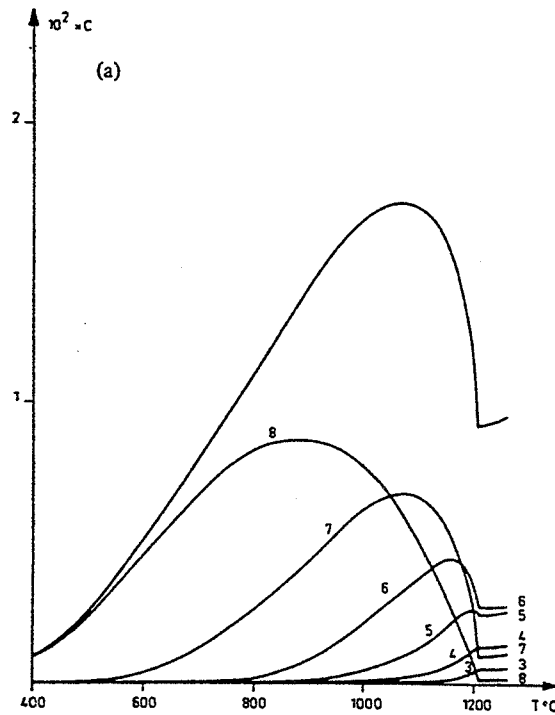


Figure 14 : Distribution du type de lacunes sur le sous-réseau de Fe dans Fe-49,5Al en fonction du nombre d'atomes d'Al voisins [20]

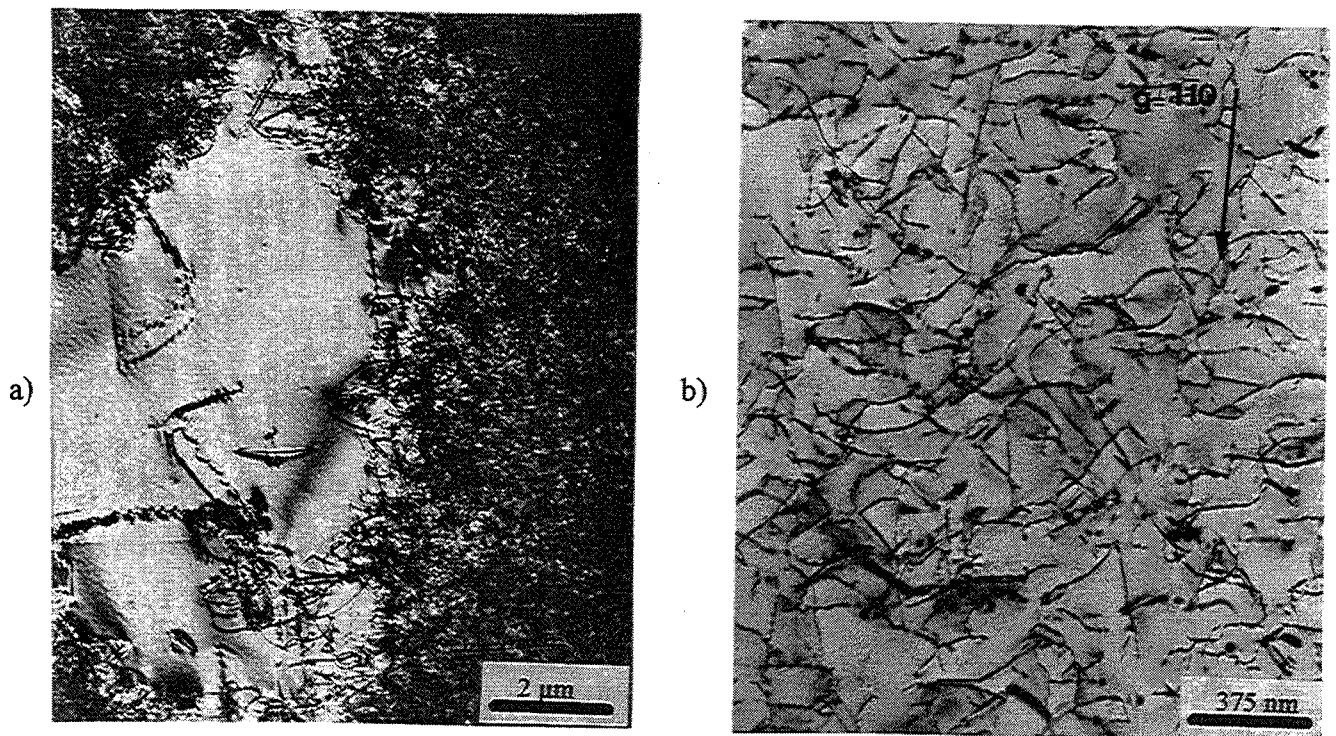


Planche 1 : Structure des dislocations dans Fe-42Al recuit à 400°C pendant
a) 6 h ; b) 40 h [22]

Paris [20] a étudié plus précisément les lacunes thermiques dans les alliages FeAl contenant entre 46 et 52 % d'aluminium. Il s'est, en particulier, intéressé à leur répartition sur les deux sous-réseaux du fer et de l'aluminium. Par des observations en microscopie ionique à effet de champ et des simulations de thermodynamique statistique, il a montré que la majorité des lacunes se trouve sur le sous-réseau du fer plutôt que sur celui de l'aluminium (voir figure 13). La lacune la moins énergétique, et donc la plus probable à basse température, est celle située sur un site du fer entourée de huit atomes d'aluminium sur leur sous-réseau (voir figure 14). Besson et Morillo [17] ont confirmé que, dans l'alliage Fe-50Al, les lacunes sur le site du fer sont énergétiquement beaucoup plus favorables que celles sur le site de l'aluminium.

Elimination

Les lacunes thermiques retenues par trempe peuvent néanmoins être éliminées. Tout d'abord, si au lieu d'être trempé, le matériau subit un refroidissement lent, une partie des lacunes créées à haute température peut s'annihiler. Cependant, le meilleur moyen d'éliminer les lacunes en sursaturation est de faire subir au matériau trempé un long recuit à basse température : la température optimale est 400°C [18].

Rieu et Lévy [21], par microscopie électronique en transmission, ont constaté, dans Fe-40Al, la présence d'une forte densité de dislocations $\langle 100 \rangle$ après un long recuit à une température relativement basse. Le mécanisme de leur formation, complexe, a été proposé par Fourdeux et Lesbats [22]. Par des observations de la structure des dislocations en microscopie électronique en transmission, ils ont étudié le mécanisme d'élimination des lacunes dans un alliage Fe-42Al préalablement irradié (afin de créer dans le matériau une concentration élevée de lacunes). Au début du recuit à basse température (400°C) effectué à la suite d'une trempe, ils ont observé la croissance de zones présentant une forte densité de dislocations de type $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ au milieu de zones contenant une très faible densité de dislocations d'équilibre de vecteur de Burgers $\langle 100 \rangle$ (la photo *a* de la planche 1 en est une illustration). Ensuite, les zones de haute densité de dislocations grandissent et se répandent dans tout l'échantillon. La multiplication et la propagation des dislocations $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ constituent un état transitoire du matériau. Après un long recuit (40 heures), l'alliage présente une densité élevée et uniforme de dislocations $\langle 100 \rangle$ (planche 1-photo *b*).

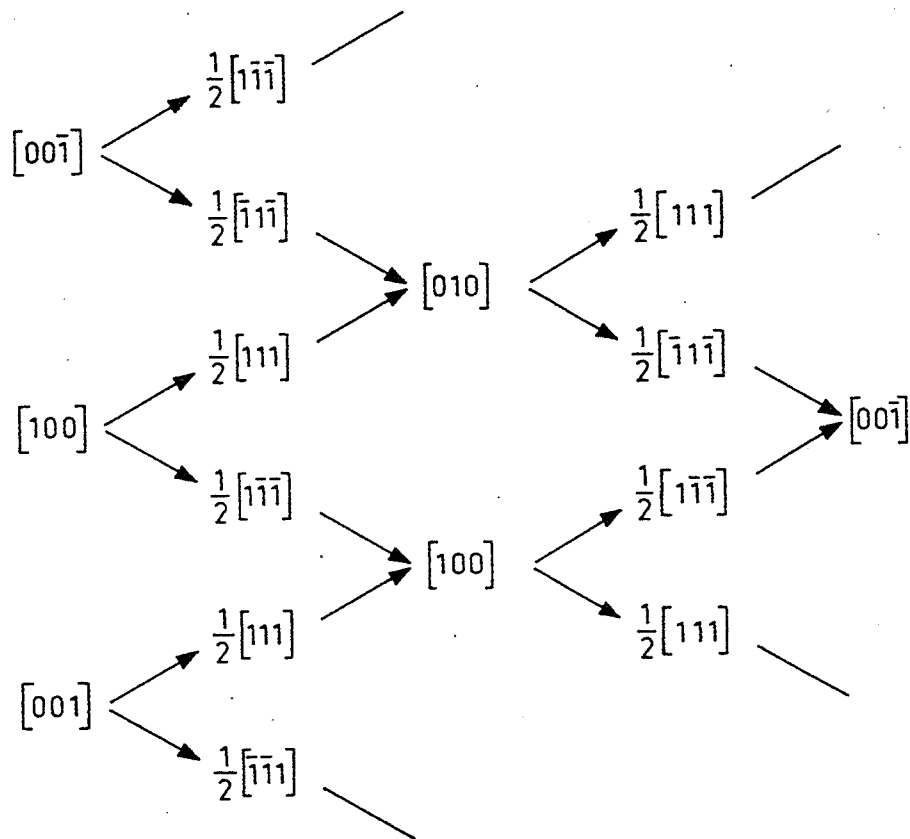


Figure 15 : Illustration du mécanisme d'élimination des lacunes par dissociation et recombinaison des dislocations $\langle 100 \rangle$ [22]

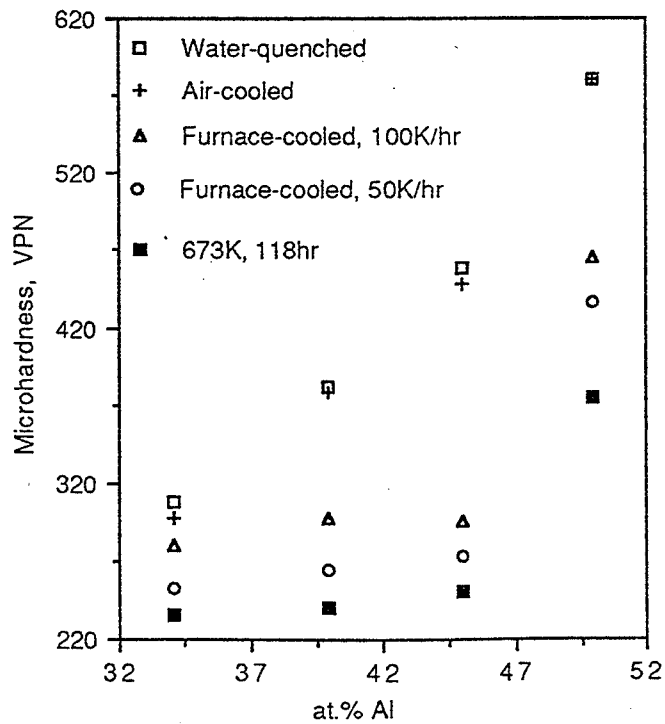


Figure 16 : Durcissement par trempe dans FeAl [23]

Suite à ces observations de l'évolution de la structure des dislocations, Fourdeux et Lesbats [22] ont proposé un mécanisme d'élimination des lacunes en plusieurs étapes (voir figure 15) :

- * l'élimination des lacunes sur les dislocations de vecteur de Burgers $\langle 100 \rangle$ provoque leur dissociation en dislocations partielles $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$,
- * les lacunes sont éliminées par montée des partielles,
- * lorsqu'elles se croisent, les partielles $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ se recombinent pour donner de nouvelles dislocations $\langle 100 \rangle$,
- * des « paquets » de telles dislocations croissent dans les parties de l'échantillon où leur densité était initialement faible.

Effet des lacunes thermiques sur la dureté du matériau

La présence des lacunes en excès influence le comportement mécanique des alliages FeAl à température ambiante en provoquant un durcissement du matériau. Sur la figure 16, sont présentés les résultats d'une étude de Nagpal et Baker [23] concernant l'influence des conditions de trempe sur la dureté des alliages FeAl contenant entre 34 et 50 % Al. Il est clair que plus la trempe est rapide, plus il y a de lacunes en sursaturation et plus l'alliage est dur. Une baisse importante de la dureté est observée après un traitement thermique à 400°C, connu pour une élimination efficace des lacunes. D'après Fourdeux *et al.* [24], ce durcissement du matériau par les lacunes est dû à un effet de taille, leur présence créant une relaxation du réseau dans leur voisinage. La présence des lacunes explique aussi le fait que la limite d'élasticité à température ambiante soit une fonction croissante de la teneur en aluminium [25].

B.3- Comportement en traction des alliages FeAl

B.3-a) Systèmes de glissement

A température ambiante, les alliages FeAl se déforment par glissement de superdislocations $\langle 111 \rangle$. Les plans de glissement associés sont nombreux : ce sont les plans $\{110\}$, $\{112\}$ ou $\{123\}$ [26, 27, 28]. Comme nous l'avons signalé précédemment, la facilité du

glissement dévié dépend de l'énergie de paroi d'antiphase et donc de la distance entre les deux partielles $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$.

A haute température, les dislocations mobiles sont celles de vecteur de Burgers $\langle 100 \rangle$. Les plans de glissement généralement observés pour les dislocations $\langle 100 \rangle$ sont $\{011\}$ et $\{001\}$ [26, 27, 28], même si, en principe, les dislocations $\langle 100 \rangle$ peuvent aussi glisser sur d'autres plans de type $\{0k1\}$.

La transition des directions de glissement s'étend sur un intervalle de température suffisamment large pour que la coexistence des deux types de glissement soit observée. La température de transition dépend fortement de l'écart à la stoechiométrie : elle augmente avec la teneur en fer [28, 29] et se situe à une température proche de $0,4 T_f$. Rappelons que la température de fusion augmente elle aussi avec la teneur en fer.

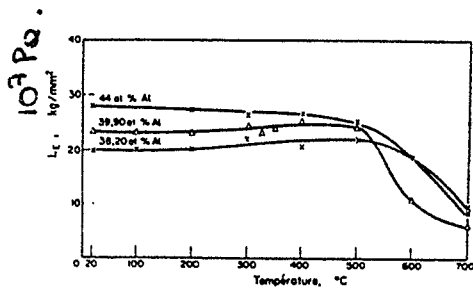
La température de transition dépend également de l'orientation du cristal par rapport à la sollicitation : c'est le facteur primordial déterminant le système de glissement actif [26, 30]. La température de transition va augmenter lorsque l'axe de sollicitation se rapproche de la direction $\langle 100 \rangle$: dans ces conditions, le facteur de Schmid des systèmes de glissement $\langle 100 \rangle \{0kl\}$ est très faible, voire nul.

Le mécanisme conduisant au changement de système de glissement n'est pas clair. Il existe plusieurs modèles qui seront présentés au paragraphe suivant.

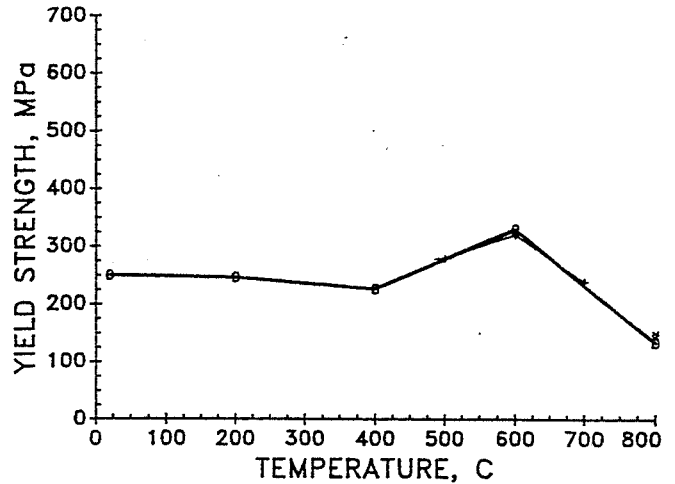
B.3-b) Anomalie de la limite d'élasticité

Description

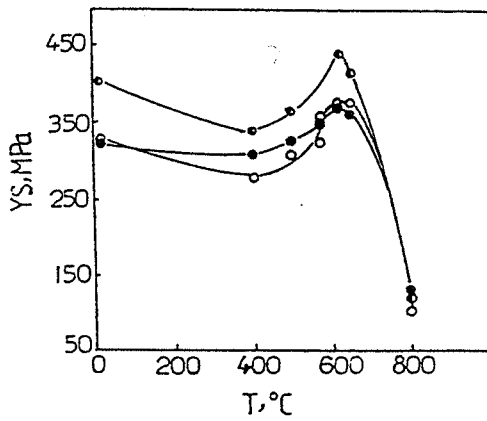
En comparaison avec les matériaux classiques, dont la limite d'élasticité décroît si la température augmente, de nombreux intermétalliques présentent un comportement mécanique atypique vis-à-vis de la température : soit leur limite d'élasticité croît avec la température, soit elle demeure à un niveau constant dans un large domaine de température. On parle d'*anomalie de la limite d'élasticité*. Ce comportement a tout d'abord été observé dans Ni_3Al [31] et dans d'autres composés de structure $L1_2$ [32], puis dans des alliages B2 (FeAl [33]) ou DO_3 (Fe_3Al [34]) et même dans des alliages de structure tétragonale (Be_{12}Nb (D_{2b}) [35], TiAl (L_{10}) [36]). Une revue complète des alliages présentant ce comportement a été proposée par Fleischer [3].



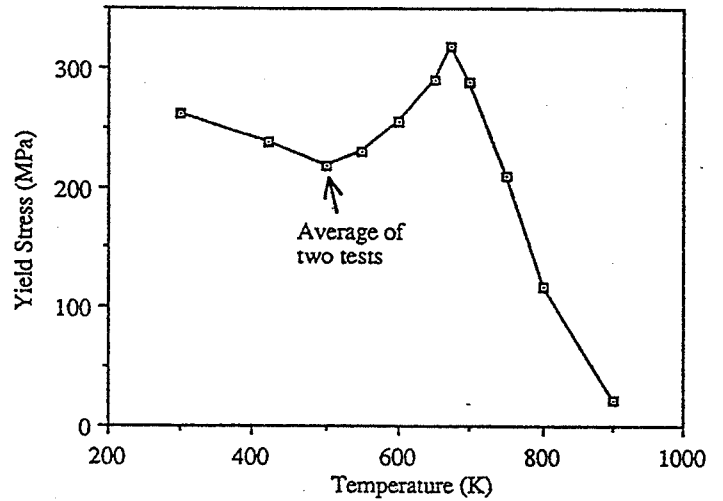
a) Fe-38,2Al ; Fe-39,9Al ; Fe-44Al. [33]



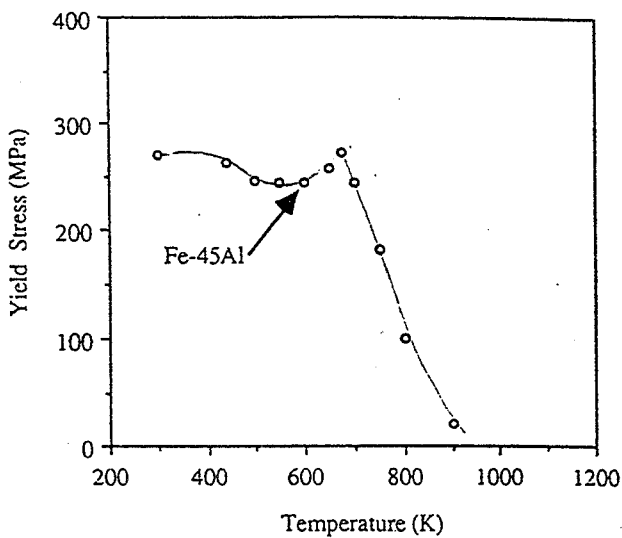
b) Fe-40Al, solidification dirigée. [40]



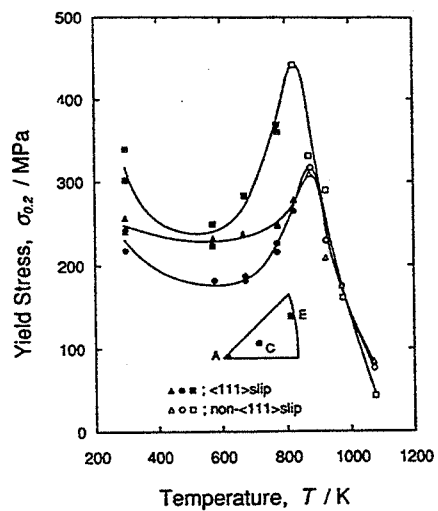
c) Fe-38Al. [44]



d) Fe-40Al. [41]



e) Fe-45Al. [42]



f) Fe-39,5Al. Monocrystaux [38]

Figure 17 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction de la température pour différents alliages FeAl (revue bibliographique).

Les premiers à avoir étudié le comportement mécanique de FeAl en fonction de la température sont Morgand *et al.* [33]. Ils constatent que, dans tout le domaine B2 étudié (34 - 44 % at. Al), la limite d'élasticité reste constante, voisine de 250 MPa, jusqu'à 500°C et décroît rapidement ensuite. Ce résultat a été confirmé et affiné par la suite. La figure 17 présente les résultats des principaux travaux réalisés sur différents alliages FeAl mettant en évidence l'anomalie de limite d'élasticité.

L'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température peut être divisée en quatre domaines :

- * Le stade I correspond aux températures inférieures à l'ambiante. Dans ce domaine, Baker *et al.* [37] observent que la limite d'élasticité diminue avec la température. Ce comportement est attribué au mécanisme de double décrochement de Peierls contrôlant la déformation [12] : sous l'effet de l'agitation thermique, une des partielles peut effectuer un saut d'une rangée atomique. Grâce à la contrainte, les côtés de la boucle formée s'écartent, entraînant la propagation de la superdislocation (cf. figure 18).
- * Dans le stade II, qui s'étend de l'ambiante jusqu'à une température proche de 200-300°C, la limite d'élasticité diminue faiblement. La valeur basse de la limite d'élasticité est appelée *la vallée*.
- * Dans l'intervalle de température suivant (stade III) allant jusqu'à environ 500-600 °C, on observe une augmentation de la limite d'élasticité jusqu'à obtention de la valeur maximale, appelée *le pic*. Le domaine de l'anomalie est constitué des régions II et III.
- * Dans le stade IV correspondant aux températures supérieures à celle du pic, la limite d'élasticité diminue, conformément à ce qui est observé dans les matériaux classiques. Dans ce domaine de température, la déformation est contrôlée par des processus diffusionnels.

Alors que le pic d'anomalie est très marqué dans les monocristaux [38, 39] et dans les alliages à gros grains [40, 41, 42], il n'est pas visible dans les alliages à grains fins (inférieurs à 10 μm), obtenus par extrusion par exemple [43]. En effet, dans ces derniers, la contribution des joints de grains à la limite d'élasticité est forte. Or, celle-ci décroissant avec la température,

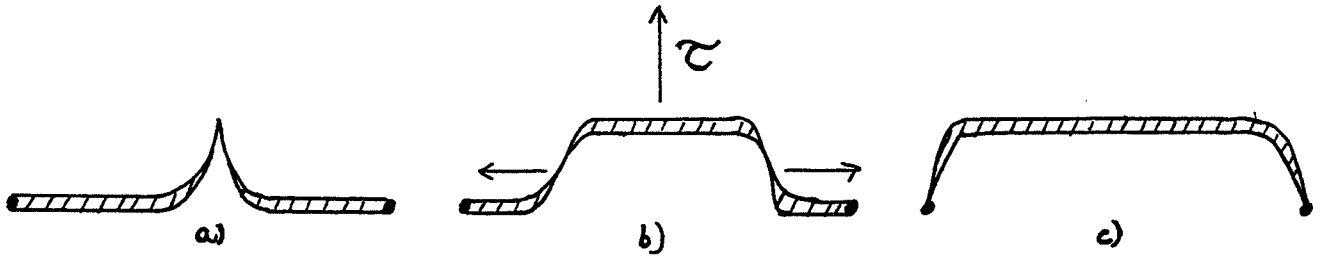


Figure 18 : Schéma du mécanisme de double décrochement

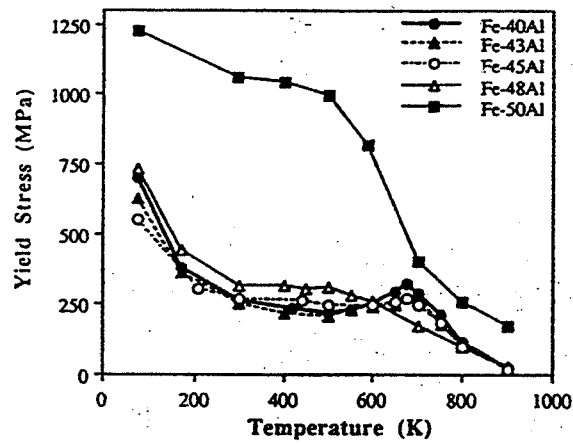


Figure 19 : Evolution de la limite d'élasticité en fonction de la température pour différents teneurs en aluminium [37]

l'augmentation de la résistance du réseau peut être compensée par la contribution des joints de grains. L'existence du pic d'anomalie peut donc être cachée. Cela explique probablement le fait que l'anomalie de la limite d'élasticité dans les alliages FeAl n'ait été découverte que tardivement.

En ce qui concerne l'influence de la composition chimique sur l'anomalie élastique, les informations sont très limitées. La littérature fournit surtout des données sur les alliages FeAl riches en fer, ceux-ci présentant le plus grand intérêt pratique. La seule étude existante concernant l'alliage stoechiométrique Fe-50Al [37] montre qu'il présente un comportement spécifique, différent de celui des alliages hypostoechiométriques riches en fer (figure 19). Sa limite d'élasticité dépasse fortement celle des alliages hypostoechiométriques mais elle décroît très rapidement avec la température au-delà de 220°C. On n'observe pas de pic comme dans les autres alliages. Bien que les origines de ce comportement ne soient pas connues, il peut être lié à la très forte concentration de lacunes contenues dans ce matériau.

Interprétations de l'anomalie

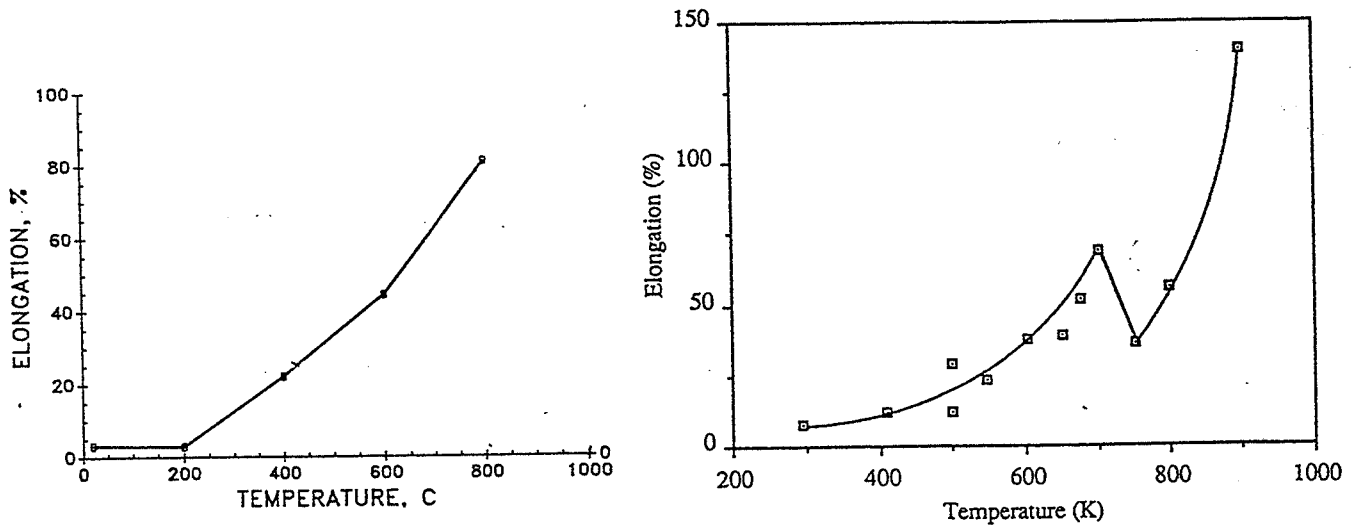
L'anomalie de la limite d'élasticité étant observée dans de nombreux intermétalliques présentant des structures cristallographiques différentes, plusieurs mécanismes doivent en être l'origine. Ils n'ont pas encore été clairement identifiés mais, apparemment, l'anomalie plastique peut être imputée soit à une destruction de l'ordre pour les alliages présentant une transition ordre-désordre, soit à une compétition entre systèmes de glissement.

Plusieurs auteurs [40, 44] relient l'anomalie de limite d'élasticité des alliages FeAl à la transition dans les systèmes de glissement actifs. En effet, la température de transition se situe approximativement à la température du pic. Le glissement des dislocations $\langle 111 \rangle$ observé à basse température devrait être facilité à des températures plus élevées, car l'énergie de paroi d'antiphase est plus basse. Or, puisqu'à des températures élevées (supérieures à 600°C), la déformation a lieu grâce au mouvement facile des dislocations $\langle 100 \rangle$, il faut envisager que le glissement des dislocations $\langle 111 \rangle$ est rendu difficile à des températures intermédiaires (entre 400 et 600°C) par un mécanisme de friction-blocage. Plusieurs hypothèses sont avancées pour expliquer le mécanisme de blocage des dislocations $\langle 111 \rangle$:

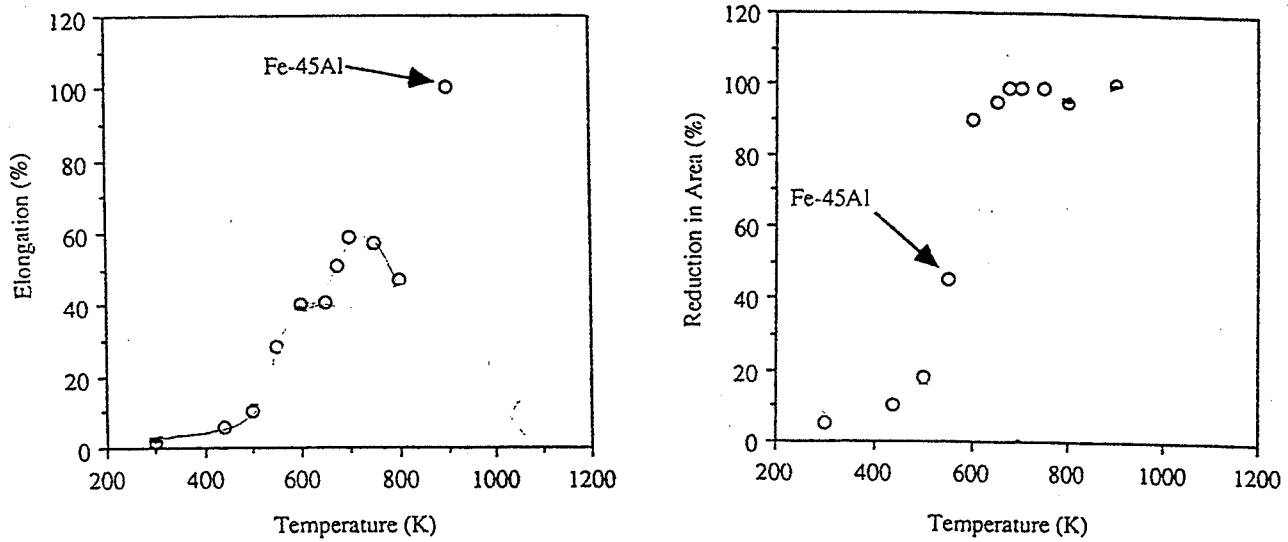
- * Dans β -CuZn, la présence du pic, situé à une température proche de la transition ordre - désordre, a été expliquée par une diminution de l'ordre aux parois d'antiphase [45]. Celle-ci provoque une diminution de l'énergie du défaut. A cause de cette « relaxation » des parois d'antiphase, le passage de la deuxième partielle ne supprime pas complètement le désordre créé par le glissement de la première partielle. Cet effet induit une force de friction s'opposant au glissement des superdislocations, et provoquant éventuellement leur blocage. Ce mécanisme peut être envisagé dans FeAl, dans la mesure où Morris et Leboeuf [46] ont observé un élargissement des parois d'antiphase au voisinage de la température du pic.
- * Un autre mécanisme pouvant conduire au blocage des dislocations $\langle 111 \rangle$ implique la montée des superpartielles hors de leur plan de glissement dans une configuration sessile. La montée peut avoir lieu par transfert de défauts ponctuels sur de très faibles distances [47].
- * Le blocage des dislocations $\langle 111 \rangle$ peut aussi être provoqué par l'activation de glissement dévié entre les plans $\{110\}$ et $\{112\}$ [48], plans sur lesquels elles sont épinglées. Puisque le glissement dévié est thermiquement activé, la densité des points d'épinglage augmente avec la température, causant une augmentation de la limite d'élasticité avec la température. Cependant, d'après Morris et Morris [49], le glissement dévié ne semble pas jouer un rôle important dans le blocage des dislocations $\langle 111 \rangle$.

Plutôt que d'envisager un blocage des dislocations $\langle 111 \rangle$, certaines explications du durcissement sont fondées sur l'observation de la décomposition des dislocations $\langle 111 \rangle$ en dislocations $\langle 100 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$ ou en trois $\langle 100 \rangle$. Au stage initial de la décomposition, il peut être envisagé que le glissement d'aucun des trois types de dislocations n'est facile, ce qui produit le durcissement [49].

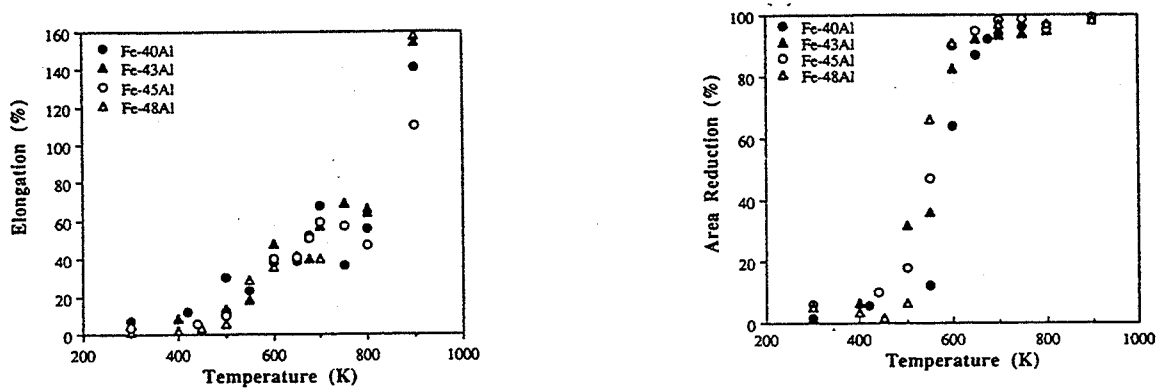
Enfin, un modèle récent [50, 51] suggère que l'anomalie de la limite élastique est due à la présence de lacunes. Les auteurs constatent que si les expériences sont réalisées sur un matériau recuit (ne contenant plus de lacunes thermiques en excès), lors du chauffage jusqu'à la température de test, de nouvelles lacunes thermiques sont créées. La concentration de ces



a) Allongement à la rupture. Fe-40Al. [40] b) Allongement à la rupture. Fe-40Al [41]



c) Allongement à la rupture et réduction d'aire. Fe-45Al. [42]



d) Allongement à la rupture et réduction d'aire. Teneur en Al variable. [37]
 Figure 20 : Evolution de la ductilité en fonction de la température pour différentes teneurs en aluminium : allongement à la rupture et réduction d'aire.

lacunes thermiques augmente avec la température d'essai. Si les lacunes épinglent les dislocations (mécanisme de durcissement par solution solide), il en résultera une augmentation de la limite d'élasticité avec la température. Ce modèle, même s'il peut être valable dans les alliages FeAl, présente l'inconvénient de ne pas pouvoir être généralisé à d'autres alliages intermétalliques présentant une anomalie mais ne contenant pas autant de lacunes thermiques que FeAl.

B.3-c) Comportement à la rupture. Mode de rupture

La figure 20 regroupe des courbes, tirées de plusieurs travaux, montrant l'évolution du comportement à la rupture d'alliages FeAl avec la température.

Les alliages FeAl présentent une transition fragile-ductile lorsque la température augmente. Malheureusement, la température de transition est élevée : elle se situe aux environs de 200°C. A température ambiante, FeAl présente ainsi une rupture fragile. Son comportement à la rupture diffère selon la teneur en aluminium [52]. Si l'alliage stoechiométrique rompt de façon intergranulaire et totalement fragile, la proportion de clivage augmente avec l'écart à la stoechiométrie. Cependant, seuls les alliages contenant une faible teneur en aluminium (environ 35 % at.) présentent une faible ductilité et un mode de rupture mixte (intergranulaire et intragranulaire par clivage).

L'apparition possible d'une ductilité à température ambiante dans les alliages hypostoechiométriques dépend de l'environnement, une atmosphère sèche augmentant l'allongement à la rupture [53]. Le problème de sensibilité à l'environnement et de fragilité à l'ambiante de FeAl sera abordé plus en détail au paragraphe C.2.

Avec l'augmentation de la température, le mode de rupture des alliages s'uniformise : pour des températures supérieures à l'ambiante, nous parlerons donc de la rupture des alliages FeAl en général.

Pour des températures inférieures à 220°C, la rupture a lieu de façon mixte, intergranulaire et intragranulaire par clivage ; la proportion de clivage augmente avec la température et la teneur en fer [41, 42, 37, 54]. La ductilité est très faible et la rupture a lieu après une déformation homogène.

Au-delà de 400°C, la rupture est ductile à cupules pour tous les alliages et une striction importante apparaît avant la rupture. La température de transition fragile-ductile augmente avec la teneur en aluminium (voir figure 20-d), [37]. L'augmentation de la ductilité entre 220°C et 400°C peut être reliée à l'apparition du glissement de faibles quantités de dislocations $\langle 100 \rangle$, qui produisent des modes supplémentaires de glissement. Elle ne peut être attribuée à une plus grande mobilité des dislocations $\langle 111 \rangle$, puisque leur contrainte critique de cisaillement augmente avec la température dans ce domaine (cf. §B.3-b).

A des températures encore plus élevées ($>450^\circ\text{C}$), les cupules sur les surfaces de rupture sont si profondes qu'on ne peut discerner leur fond en microscopie électronique à balayage [37]. Tous les alliages se comportent de la même façon, l'allongement à la rupture augmentant rapidement avec la température (voir figure 20). Cependant, une légère chute de la ductilité apparaît aux environs de 450-500 °C. Parallèlement, la réduction d'aire au niveau de la striction présente une brusque augmentation vers 450-500 °C (voir figure 20) [42, 37]. La diminution de l'allongement à la rupture dans ce domaine de température n'est donc en fait qu'un artefact dû à l'instabilité de la striction.

Cette augmentation rapide de la ductilité au-delà de 450°C peut surprendre dans la mesure où, à des températures supérieures à 400°C (correspondant à la valeur maximale de la limite d'élasticité), seul opère le glissement des dislocations $\langle 100 \rangle$ qui ne produit que trois systèmes de glissement indépendants, ce qui n'est pas suffisant pour une déformation homogène. Cependant, des phénomènes assistés par la diffusion, tels que la montée des dislocations peuvent produire des mécanismes de déformation supplémentaires pour permettre une déformation plastique homogène.

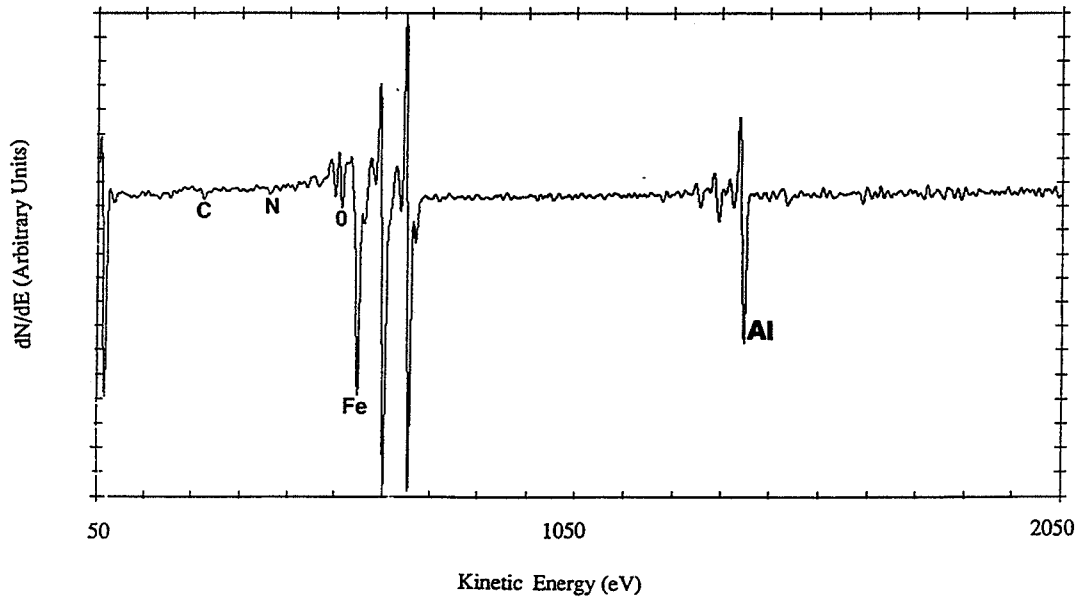


Figure 21 : Spectre Auger d'une facette intergranulaire dans Fe-40Al [52]

C. FRAGILITE A TEMPERATURE AMBIANTE DE FEAL

L'étude du comportement mécanique de FeAl (voir paragraphe B.3) montre qu'à l'ambiante, les alliages FeAl rompent essentiellement de façon fragile (intergranulaire ou intragranulaire par clivage) et présentent une très faible ductilité à l'air (nulle pour l'alliage stoechiométrique, 2 à 3 % pour l'alliage Fe-40Al à grains fins).

La fragilité à l'ambiante de FeAl est similaire à celle observée dans de nombreux autres intermétalliques. Elle présente deux origines : *intergranulaire* et *intragranulaire*. Dans les deux paragraphes suivants, nous allons exposer les différents mécanismes avancés pour expliquer cette fragilité. Puisque ce phénomène est commun à de nombreux intermétalliques, les mécanismes généraux envisagés pour un type d'alliages peuvent être étendus à d'autres structures. Nous ne nous restreignons donc pas aux articles traitant uniquement de FeAl, mais examinons aussi les travaux concernant, en particulier, les alliages de structure $L1_2$ de type Ni_3Al , abondamment étudiés.

C.1- Origines de la fragilité intergranulaire

Contrairement à ce qui est observé dans de nombreux alliages métalliques, la fragilité intergranulaire de FeAl ne semble pas être due à la présence aux joints de grains d'impuretés fragilisantes. Par des analyses en spectrométrie d'électrons Auger, Nagpal et Baker [52] n'ont mesuré que de faibles niveaux de carbone et d'oxygène sur des surfaces intergranulaires d'alliages hypostoechiométriques (figure 21), qui ne peuvent être rendus responsables de la fragilité. Selon les auteurs précédents, celle-ci a donc une origine *intrinsèque*.

Les origines de la fragilité intrinsèque ne sont pas clairement identifiées. Cependant, deux types d'hypothèses ont été proposés :

- * D'une part, certains auteurs attribuent la fragilité intergranulaire à une faible cohésion des joints de grains. Leurs modèles décrivent la chimie et la structure intrinsèque du joint de grains en faisant intervenir des notions de différences électrochimiques entre les constituants (différence de valence, d'électronégativité, ...).
- * D'autre part, certains auteurs expliquent ce phénomène par l'influence de la structure ordonnée du matériau sur le mode de déformation plastique, en expliquant qu'elle rend plus difficile la transmission du glissement à travers le joint de grains.

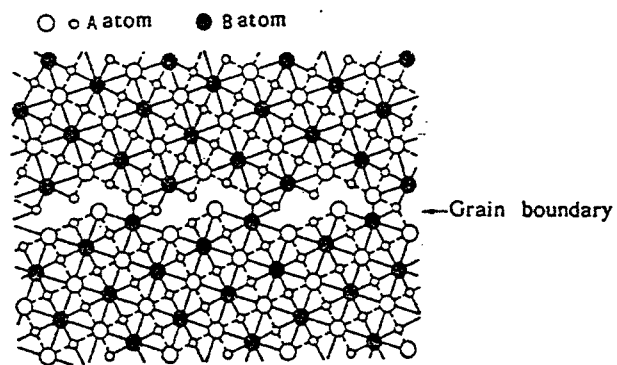


Figure 22 : Représentation schématique des liaisons aux joints de grains dans un alliage A_3B de type $L1_2$ [56]

C.1-a) Différences électrochimiques entre les constituants

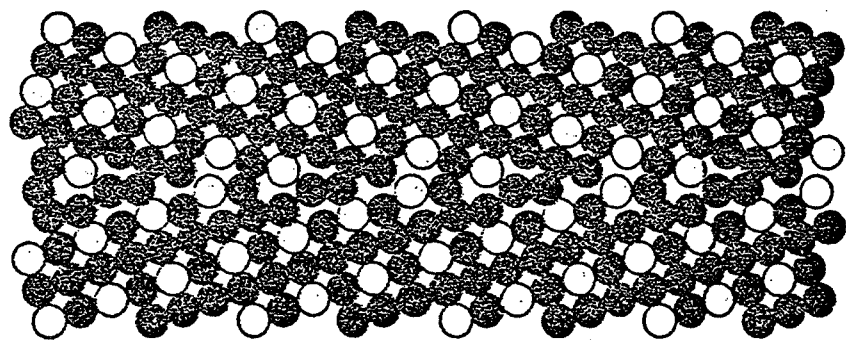
Takasugi et Izumi [55, 56] ont étudié de façon systématique le mode de rupture d'alliages de structure $L1_2$ de type A_3B et ont mis en évidence un rapport entre la fragilité intergranulaire et les caractéristiques des éléments constituants. Si la différence de taille entre les deux atomes A et B est un facteur important, ce sont surtout les paramètres électroniques tels que la différence de valence ou l'électronégativité relative des deux atomes qui semblent gouverner la tendance à la rupture intergranulaire : plus la différence de valence est grande et plus l'alliage présente une fragilité intergranulaire.

Dans les alliages fortement ordonnés, la contribution des liaisons covalentes entre A et B à la cohésion est également importante. Elle peut être caractérisée par deux grandeurs : la directionnalité et l'hétéropolarité de la distribution des charges électroniques. Ces deux paramètres aident à comprendre ce qui se passe dans le voisinage immédiat du joint de grains.

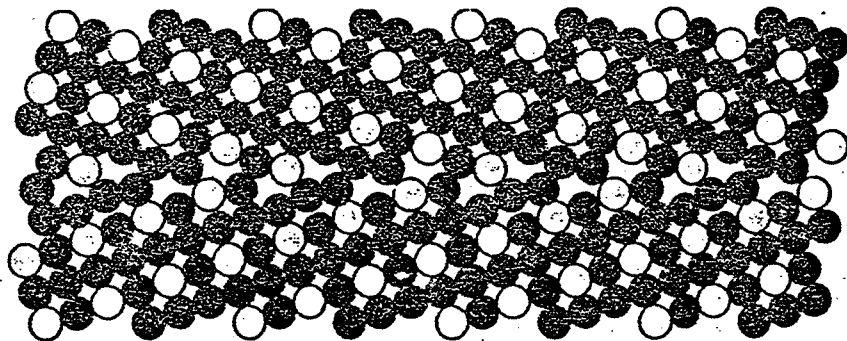
La directionnalité de la densité de charge sous-entend que, pour obtenir la meilleure stabilité de la liaison covalente A-B, celle-ci tend à former un angle bien précis. Cela est possible dans la structure du monocristal parfait, mais plus difficile au joint de grains, si les liaisons A-B sont formées entre deux atomes A et B situés dans des grains différents. Il ne se forme donc au joint de grains que peu de liaisons covalentes stables. Or ce sont les liaisons les plus solides, celles qui assurent la meilleure cohésion. La rareté de ces liaisons covalentes au joint de grains pourrait être à l'origine de la fragilité intergranulaire [56].

L'hétéropolarité résulte d'une différence élevée d'électronégativité entre les atomes A et B. Dans ce cas, les atomes B diminuent la densité de charges des liaisons métalliques A-A (et donc les affaiblissent) pour former les liaisons A-B. La réduction de la densité de charges des liaisons A-A entraîne une baisse de la force de cohésion du joint de grains [56].

Ainsi, en raison de la directionnalité des liaisons covalentes A-B, celles-ci sont rares dans le plan du joint de grains. Par ailleurs, leur hétéropolarité prononcée affaiblit les liaisons A-A. La concordance de ces deux facteurs diminue la cohésion intergranulaire comme le montre la figure 22.



(a)



(b)

Figure 23 : Structure du joint de grains $\Sigma 5(310)$ dans les alliages faiblement ordonnés (Cu_3Au en *a*) et dans les alliages fortement ordonnés (Ni_3Al en *b*) [57]

C.1-b) Effet de la structure ordonnée

La fragilité intergranulaire intrinsèque des intermétalliques est, selon Vitek et Chen [57], directement liée à l'ordre chimique de ces alliages. Par des techniques de simulations numériques, ils montrent que dans les alliages fortement ordonnés, la structure chimique de chaque grain est maintenue jusqu'au joint de grains, alors que dans les alliages faiblement ordonnés ou désordonnés, la distribution des atomes dans la région intergranulaire est plus homogène et l'ordre chimique n'y est pas forcément respecté (voir figure 23). Les auteurs avancent alors que, dans le premier cas, des cavités colonnaires apparaissent aux joints de grains, qui peuvent servir de germes pour des fissures intergranulaires.

King et Yoo [58], par des considérations géométriques, étudient l'interaction entre le joint de grains et les dislocations. Ils expliquent que, dans les alliages ordonnés, peu de réactions de dislocations sont permises au joint de grains. La transmission du glissement d'un grain à l'autre à travers le joint de grains est difficile et la rupture intergranulaire est favorisée. Cela est confirmé par les observations *in situ* faites par Lee *et al.* [59] par microscopie électronique en transmission dans un alliage Ni₃Al. Ils observent que le glissement s'initie dans le grain et que les dislocations s'empilent aux joints de grains : ils constatent que ni elles ne se dissocient en dislocations du joint de grains, ni elles ne se déplacent dans celui-ci, et ce, même si la contrainte augmente. Aucune dislocation n'est par ailleurs émise dans le grain voisin pour diminuer la concentration de contraintes induite par l'empilement des dislocations. La concentration de contraintes se relaxe alors par la germination d'une fissure en tête de l'empilement des dislocations. La fissure se propage ensuite le long du joint de grains, provoquant la rupture intergranulaire.

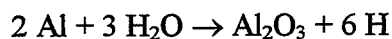
C.2- Fragilité intragranulaire

En 1989, Liu *et al.* [53] ont constaté que l'alliage Fe-36,5Al de structure B2, qui présente une faible ductilité s'il est testé à l'air ambiant (2,2 %), rompt après 11,3% d'allongement dans une atmosphère sèche d'oxygène. Gaydosch et Nathal [60] obtiennent des résultats similaires dans Fe-40Al qui rompt avec 2% d'allongement à l'air et présente 10% de ductilité sous vide. Launois et Fraczkiwicz [61], dans un alliage Fe-40Al renforcé par une fine

dispersion d'oxydes d'yttrium, observent le même effet de la vapeur d'eau : en traction, l'allongement sous air ne vaut que 35% de celui obtenu sous atmosphère sèche.

Cette fragilisation d'origine *extrinsèque* est appelée fragilisation par *effet d'environnement* causée par la présence de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. Elle se manifeste par une rupture intragranulaire par clivage et est visible dans les alliages ne présentant pas une fragilité intergranulaire trop sévère.

Le mécanisme de fragilisation par la vapeur d'eau est le même que celui observé dans les alliages d'aluminium. La réaction qui se produit à la surface libre du matériau entre l'aluminium et la vapeur d'eau est la suivante :



L'hydrogène dégagé présente une fugacité élevée : il pénètre facilement dans le métal et le fragilise en affaiblissant les liaisons mixtes Fe-Al entre premiers voisins [62], ce qui a pour conséquence de diminuer la résistance au clivage des plans {100} [53].

La fragilisation par effet d'environnement a été observée aussi dans d'autres alliages intermétalliques : Ni₃Al, en particulier, y est sensible. Dans l'alliage Ni-23,4Al, par exemple, l'allongement à la rupture passe de 3% à l'air à 23% sous ultravide (10⁻⁸ torr) [63]. Mais, contrairement à FeAl, la fragilisation par effet d'environnement a lieu essentiellement aux joints de grains.

Les alliages FeAl sont également sensibles à une fragilisation dans une atmosphère d'hydrogène gazeux [53, 64]. On observe une diminution importante de ductilité avec l'augmentation de la pression de H₂. Cette fragilisation provient du fait que la dissociation de l'hydrogène gazeux H₂ en hydrogène atomique H, responsable de la fragilisation, se fait facilement à la surface de FeAl. Ce phénomène n'est pas observé dans Ni₃Al, la dissociation de H₂ étant difficile à sa surface [65].

D. EFFET DU BORE SUR FeAl ET D'AUTRES INTERMETALLIQUES

D.1- Caractéristiques de l'effet du bore sur la fragilité intergranulaire

La synthèse bibliographique du paragraphe précédent montre que les alliages FeAl présentent à température ambiante une fragilité intergranulaire, due à la faiblesse intrinsèque des joints de grains et une fragilité intragranulaire d'origine extrinsèque, due à l'environnement. Ces phénomènes, communs à la plupart des aluminures, expliquent la quantité d'études qui visent à y remédier.

D.1-a) Effet du bore dans Ni₃Al

Dès 1978, Aoki et Izumi [66] ont constaté qu'un dopage de Ni₃Al par de faibles quantités de bore résolvait le problème de fragilité intergranulaire. D'autres études ont suivi pour déterminer plus précisément l'effet du bore sur Ni₃Al. De très faibles teneurs en bore suffisent pour renforcer l'alliage. D'ailleurs, la solubilité du bore dans Ni₃Al est faible : elle ne dépasse pas 0,3 % at. dans un alliage coulé de façon traditionnelle ; elle peut atteindre 1,5 % at. grâce à des procédés de solidification rapide [67]. Le dopage en bore de Ni₃Al change le mode de rupture d'intergranulaire à intragranulaire par clivage. Mais son effet varie en fonction de la composition de l'alliage : l'effet du bore n'est sensible que pour des alliages hypostoechiométriques, c'est-à-dire contenant moins de 25 % at. d'aluminium [68].

L'effet du bore a été imputé à sa ségrégation intergranulaire. La teneur en bore détectée aux joints de grains varie entre 0,5 et 2,5 % at. [69]. Elle augmente si la teneur en aluminium de l'alliage diminue et si la teneur nominale en bore augmente.

Il a été observé que le bore supprime la sensibilité à l'environnement de Ni₃Al [70], qui se manifeste dans cet alliage par une fragilisation intergranulaire : la ductilité de l'alliage dopé par 500 ppm at. B est de 22% à l'air et de 28% sous oxygène.

Un effet du bore sur le mode de rupture, analogue à celui décrit dans Ni₃Al, a été constaté dans d'autres intermétalliques de structure L1₂ comme Ni₃Ga, Ni₃Si, Co₃Ti,

D.1-b) Effet du bore dans FeAl

Les études concernant l'effet du bore sur le comportement des alliages FeAl de structure B2 restent qualitatives et relativement peu nombreuses. Cependant, certains phénomènes ont pu être clairement définis.

Effet sur le mode de rupture

Il a été constaté qu'un ajout de faibles quantités de bore dans FeAl (contenant entre 40 et 50 % at. Al) change le mode de rupture de l'alliage d'intergranulaire à mixte (intergranulaire et intragranulaire par clivage), la proportion des deux modes de rupture variant avec la teneur en aluminium.

Ce phénomène a été, tout d'abord, observé en 1986 par Crimp et Vedula [43] dans l'alliage stoechiométrique dopé par 0,78 % at. de bore. Dans les alliages hypostoechiométriques, l'effet du bore sur le mode de rupture a été mis en évidence par de nombreux auteurs : par Gaydosh *et al.* [71] dans un alliage Fe-40Al contenant du carbone, du zirconium ou de l'hafnium et dopé par 0,41% de bore ; par Liu et George [72] dans Fe-40Al dopé par 0,12 % at. de bore ; par Webb *et al.* [73] dans Fe-40Al dopé par 48 ppm at. de bore ; par Klein *et al.* dans l'alliage Fe-45Al dopé par 500 ppm at. de bore [42, 74].

Effet sur l'allongement à la rupture

Le changement du mode de rupture est accompagné de l'apparition d'une certaine ductilité de l'alliage à température ambiante. Cet effet n'est visible que dans les alliages hypostoechiométriques [42, 72, 74], l'alliage Fe-50Al demeurant fragile [43]. Webb *et al.* [73] conditionnent l'effet du bore sur la ductilité de l'alliage à sa teneur volumique : l'alliage Fe-40Al dopé par 320 ppm at. rompt de façon intergranulaire fragile, alors que l'alliage dopé par seulement 48 ppm at. de bore présente une ductilité. Ce résultat est contredit par les travaux de Kim *et al.* [75] qui montrent un effet bénéfique de l'ajout de 1,2 % at. B dans un alliage Fe-40Al coulé : un allongement à la rupture à l'air de 8% a été obtenu en traction. Nous reparlerons en détail de l'effet de la teneur volumique en bore au chapitre suivant.

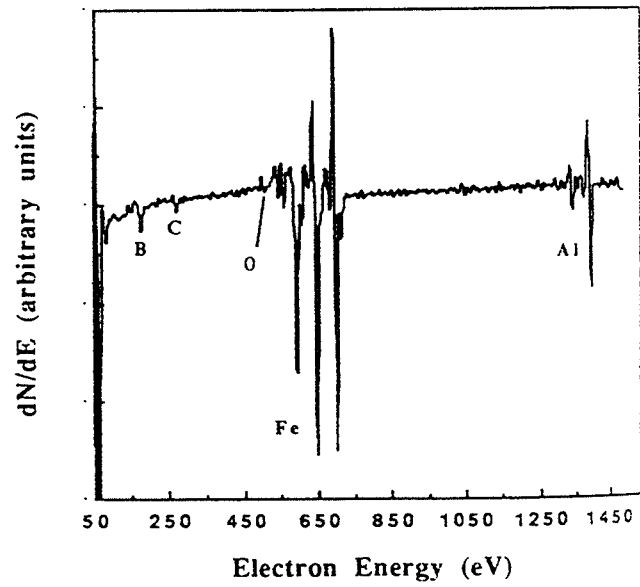


Figure 24 : Spectre Auger obtenu sur une facette intergranulaire dans Fe-40Al-0,12%B [72]

Liu et George [72] montrent que l'allongement à la rupture de Fe-40Al-0,12B passe de 4,3 à 16,8% selon que la sollicitation en traction a lieu sous air ou sous oxygène, révélant ainsi que les alliages FeAl dopés au bore sont sensibles à l'effet d'environnement.

Ségrégation intergranulaire du bore

Comme dans les alliages Ni₃Al, l'effet du bore sur le renforcement des joints de grains est attribué à sa ségrégation. Les concentrations intergranulaires en bore, mesurées par spectrométrie d'électrons Auger dans les alliages hypostoéchiométriques (voir figure 24), sont faibles : dans l'alliage Fe-40Al dopé par 0,12% de bore [72], la teneur intergranulaire en bore est voisine de 5 % at., ce qui correspond à un taux d'enrichissement (rapport entre la teneur intergranulaire en élément ségrégué et sa teneur volumique) voisin de 50. Dans l'alliage Fe-45Al dopé par 500 ppm B [74], une teneur intergranulaire en bore voisine de 4,3 % at. est détectée, correspondant à un enrichissement proche de 100.

Aucun auteur ne s'est intéressé à l'étude du mécanisme de ségrégation du bore dans les alliages FeAl. Dans Ni₃Al, Choudhury *et al.* [69] ont conclu pour une ségrégation d'équilibre en constatant que la teneur intergranulaire en bore augmente si la température du recuit diminue.

Effet du bore sur des propriétés de la matrice

Ajoutons enfin que quelques effets du bore sur les propriétés de la matrice de FeAl ont aussi été signalés. Webb *et al.* [73] ainsi que Crimp et Vedula [43] parlent d'un effet de durcissement par solution solide si la quantité volumique de bore est trop élevée.

Crimp et Vedula [43], dans Fe-50Al-0,78B, notent aussi une augmentation de la température de transition fragile-ductile en comparant des alliages sans et avec bore. Munroe *et al.* [76] observent que le dopage de Fe-45Al par 500 ppm B augmente la température de transition des systèmes de glissement actifs. Ils expliquent ce phénomène en avançant que la contrainte de cisaillement résolue critique du glissement selon <100> diminuerait moins vite avec la température en présence de bore. De plus, la cinétique de recristallisation de l'alliage

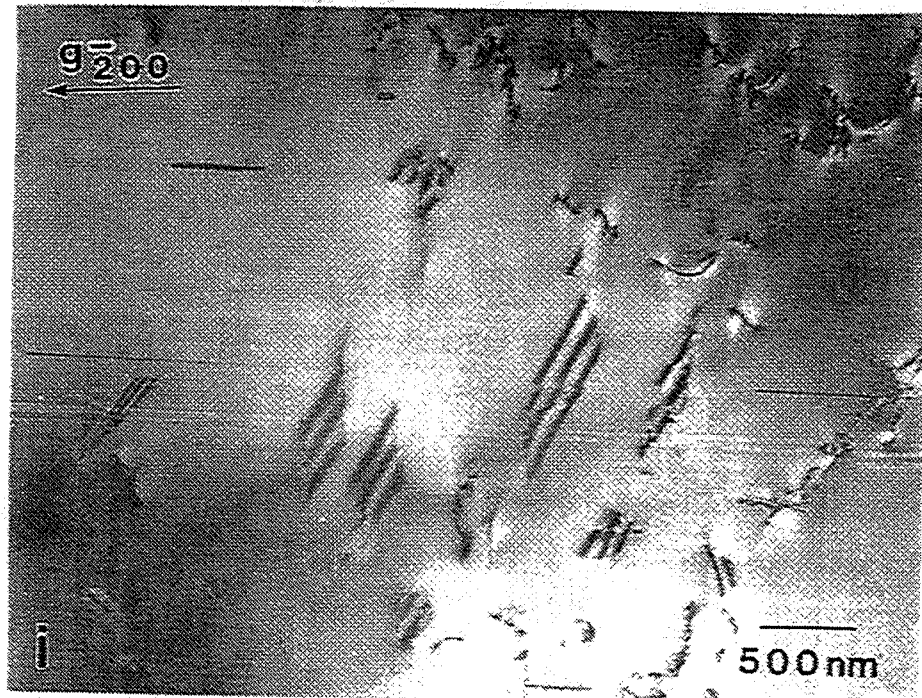


Figure 25 : Défauts complexes dans Fe-35Al-0,5B. Images en champ sombre utilisant des diffractions de surstructure [77]

dopé est nettement ralentie par rapport à celle de l'alliage pur, ce qui serait dû au bore ségrégué sur les coeurs de dislocations (diminuant ainsi leur mobilité).

Par ailleurs, des observations au microscope électronique en transmission montrent que la structure des dislocations est modifiée dans Fe-50Al-0,78B [43] : elles sont moins rectilignes que dans l'alliage pur, la quantité de parois d'antiphase est augmentée. En étudiant les défauts de condensation créés lors de l'élimination des lacunes thermiques dans Fe-35Al-0,5B faiblement ordonné DO₃, Yoshimi *et al.* [77] constatent la présence de défauts d'empilement complexes (figure 25) en plus des parois d'antiphase observées dans l'alliage pur.

Ce sont tous les éléments dont nous disposons concernant le rôle éventuel du bore sur les propriétés de la matrice.

D.2- Hypothèses sur le mode d'action du bore sur le renforcement des joints de grains

De même que deux hypothèses ont été proposées pour expliquer la fragilité intergranulaire des intermétalliques, deux approches différentes, fondées sur des observations expérimentales ou des simulations numériques, coexistent pour rendre compte de l'effet bénéfique de la ségrégation intergranulaire du bore sur la résistance des joints de grains. George *et al.* [78] ont fait une synthèse de ces points de vue et les ont résumés par le schéma de la figure 26. Nous allons les décrire en détail.

D.2-a) Augmentation de l'énergie de cohésion

Le premier mécanisme envisage que la force de cohésion des joints de grains est augmentée par la présence de bore. Cette approche [78] s'appuie sur la théorie de la rupture de Griffith, où le travail idéal pour rompre le joint de grains γ_{id} , est reliée à l'énergie de surface γ_s , et à l'énergie du joint de grains γ_{jdg} , par la formule :

$$\gamma_{id} = 2\gamma_s - \gamma_{jdg}$$

Ce modèle ne prend pas en compte une déformation plastique accompagnant la rupture et considère qu'il s'agit seulement de créer deux surfaces libres à partir d'un joint de grains.

La thermodynamique de Gibbs prévoyant qu'une ségrégation intergranulaire diminue à la fois γ_s et γ_{jdg} , son effet sur l'énergie de rupture du joint de grains demeure donc incertain. Dans

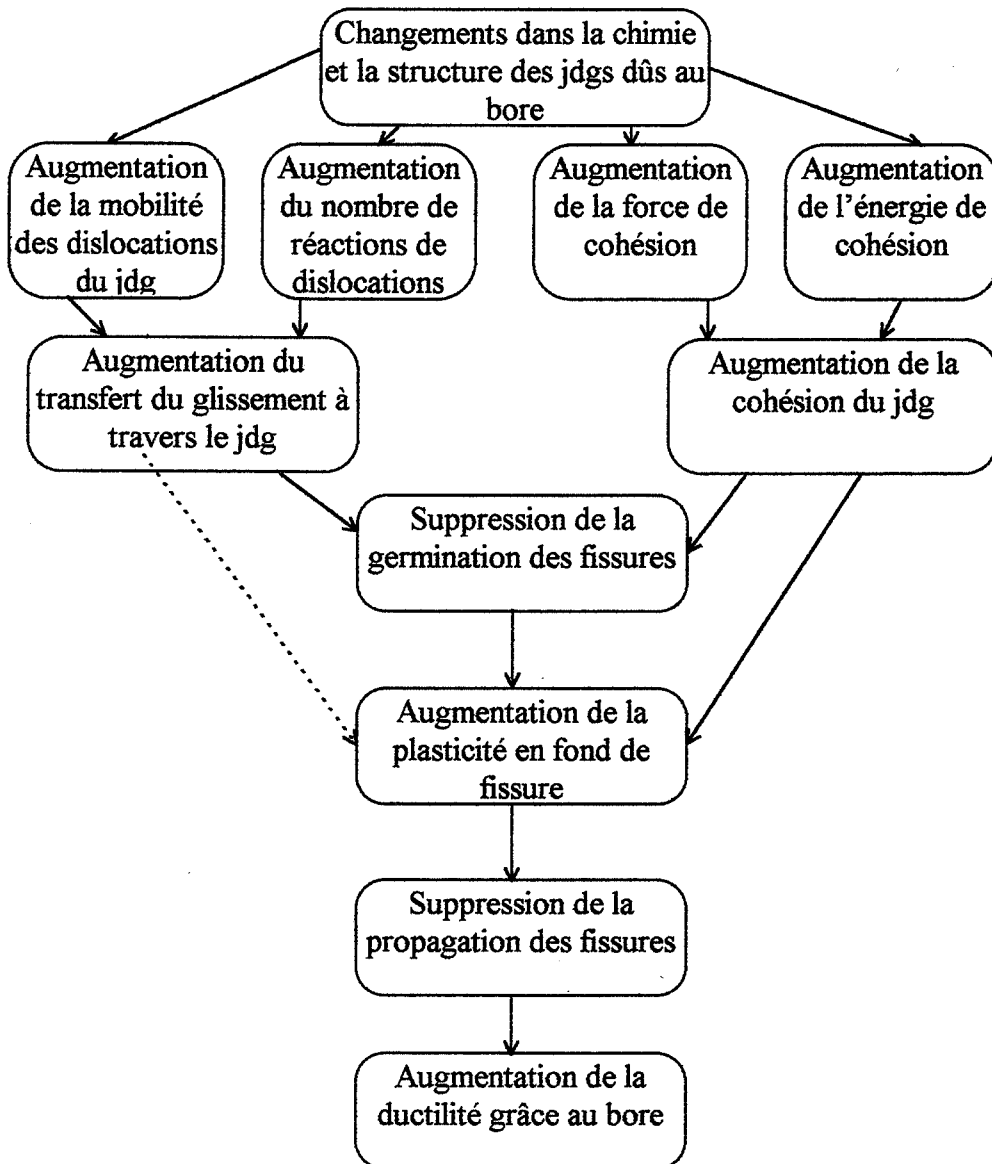


Figure 26 : Diagramme schématisant les relations possibles entre les divers mécanismes proposés pour expliquer l'effet du bore, d'après [78]

son étude sur les éléments fragilisants [79], Rice prédit que l'on peut déterminer l'effet nocif ou bénéfique d'une ségrégation en comparant les importances respectives de la ségrégation intergranulaire et de la ségrégation superficielle. Ainsi, un élément ségrégeant plus fortement à la surface qu'au joint fragilise ce dernier (il diminue γ_s) alors que les éléments qui ségrégent plus fortement aux joints de grains qu'aux surfaces libres ont un effet bénéfique sur l'énergie de cohésion intergranulaire (ils augmentent γ_{jdg}). Une étude du comportement du bore et du soufre dans Ni_3Al [80] a confirmé la théorie de Rice : le bore ségrége davantage aux joints de grains qu'aux surfaces libres (figure 27) et augmente la cohésion intergranulaire, alors que le soufre, qui ségrége plus aux surfaces libres qu'aux joints de grains, diminue fortement la cohésion intergranulaire.

Messmer et Briant [81], sur l'appui de considérations électrochimiques, soutiennent aussi l'hypothèse que la ségrégation du bore renforce la cohésion intergranulaire. D'après leurs calculs, les éléments fragilisants sont des éléments fortement électronégatifs par rapport aux métaux de base de l'alliage : un transfert de charges a lieu depuis les liaisons métal-métal vers ces éléments, les liaisons métal-métal (qui maintiennent la cohésion des joints de grains) sont alors affaiblies. En revanche, les éléments bénéfiques sont moins électronégatifs par rapport aux métaux de base et n'affaiblissent pas les liaisons métal-métal : les liaisons à caractère homopolaire qu'ils créent avec les atomes de l'alliage renforcent la cohésion intergranulaire. Le bore étant moins électronégatif que le fer ou l'aluminium appartient à cette deuxième famille d'éléments.

D.2-b) Modification des conditions du glissement à travers le joint de grains

Plusieurs auteurs avancent que le transfert du glissement à travers le joint de grains est facilité par la présence du bore : la relaxation de la concentration de contraintes au joint de grains se fait alors plus facilement et il n'y a pas germination de fissures intergranulaires. Ce phénomène a été observé *in situ* par microscopie électronique en transmission par Lee *et al.* [82] qui ont comparé le comportement de dislocations aux joints de grains dans des alliages Ni_3Al pur ou dopé en bore. Pour de faibles sollicitations, les dislocations se comportent de la même façon dans les deux alliages : elles s'empilent au joint de grains. Mais, lorsque la contrainte appliquée augmente, une fissure apparaît en tête d'empilement dans l'alliage pur,

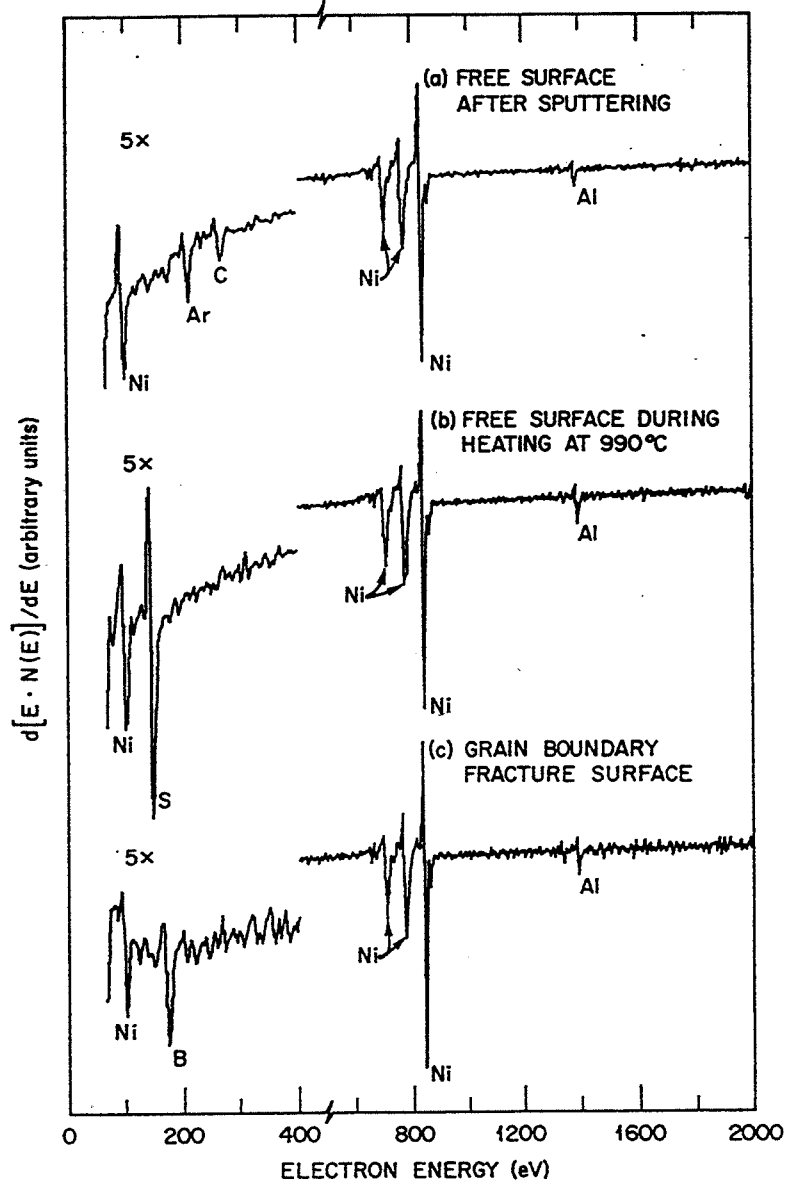


Figure 27 : Spectre Auger d'une surface externe de Ni-24Al-0,2B après abrasion (a) ; puis recuit à 990°C (b). La courbe (c) montre un spectre Auger d'une surface intergranulaire. [80]

alors qu'il y a émission de dislocations dans le grain voisin dans l'alliage dopé au bore. La transmission du glissement à travers le joint de grains est donc favorisée en présence de bore.

Cette idée suppose la création d'une zone intergranulaire désordonnée, ou d'un degré d'ordre moindre. Ce désordre pourrait résulter soit de la présence du bore lui-même, soit d'une co-ségrégation bore-métal de transition. Celle-ci, provoquant une modification locale de la composition chimique de l'alliage, induirait ainsi une diminution du degré d'ordre. King *et al.* [83] ont montré, par des simulations numériques d'un alliage Ni_3Al que, du fait du plus grand nombre possible d'interactions entre les dislocations et le joint de grains, la plasticité est plus élevée dans un joint de grains désordonné que dans un joint de grains ordonné. Il est donc beaucoup plus facile de relaxer une contrainte en présence d'une zone désordonnée. Les mêmes auteurs se sont intéressés à l'étendue de désordre nécessaire pour que le matériau soit rendu ductile : il suffit que la zone désordonnée corresponde à la largeur stricte du joint de grains, soit une couche de 2 ou 3 atomes de large. L'étroitesse de cette zone est tout à fait compatible avec la largeur d'une ségrégation.

De nombreux auteurs ont étudié expérimentalement la structure des joints de grains dans Ni_3Al dopé au bore afin de confirmer ou infirmer la présence d'une zone intergranulaire désordonnée. Les résultats sont très partagés :

- * Des analyses en spectrométrie d'électrons Auger comparent les concentrations en nickel mesurées sur des surfaces intergranulaires dans Ni_3Al pur ou dopé en bore [84] : les deux alliages présentent le même enrichissement intergranulaire en nickel, ce qui invalide l'hypothèse d'une co-ségrégation bore/nickel conduisant à l'enrichissement en nickel d'une large zone autour du joint de grains.
- * McKenzie et Sass [85] observent par microscopie électronique en transmission à haute résolution une zone désordonnée aux joints de grains de 1,5 à 2,5 nm de large enrichie en nickel. La présence d'une zone très étroite (2 nm) enrichie en nickel est confirmée par Brenner et Ming-Jian [86] qui l'observent par microscopie ionique à effet de champ. Néanmoins, ils n'observent pas de zone désordonnée dans une largeur de 1 nm autour du joint de grains et postulent qu'elle est plus étroite, si elle existe.
- * Schulson et Baker [87] observent une zone désordonnée large de 20 nm et enrichie en nickel autour des joints de grains. Ils en déduisent que le bore co-ségrège aux joints

de grains avec le nickel et que l'enrichissement intergranulaire en nickel induit un désordre local. Ils ajoutent que, la composition de l'alliage Ni-24Al se situant à la limite du domaine biphasé γ/γ' , la phase observée aux joints de grains pourrait être simplement la phase désordonnée γ dont la formation aux joints de grains serait favorisée par la ségrégation du bore.

CHAPITRE II
EFFET DU BORE
SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DE FEAL

CHAPITRE II

EFFET DU BORE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DE FeAl

Il ressort de l'étude bibliographique, que nous venons de présenter, que le dopage en bore permet de remédier au problème de fragilité intergranulaire des alliages FeAl. L'efficacité du dopage en bore doit, *a priori*, être influencée par trois paramètres : la teneur en aluminium de l'alliage, la concentration en bore et le traitement thermique appliqué au matériau. Une connaissance de leur influence sur l'effet bénéfique du dopage en bore dans les alliages FeAl permettrait, d'une part, de déterminer les conditions expérimentales pour un renforcement optimal des alliages et, d'autre part, de mieux comprendre le mode d'action du bore. Néanmoins, aucune analyse détaillée de l'influence de ces facteurs n'a été entreprise jusqu'à présent.

Un des objectifs de notre étude est de faire apparaître le rôle de ces trois facteurs sur l'effet du dopage en bore.

Dans une première partie, nous présenterons rapidement les alliages utilisés tout au long de notre travail ainsi que leurs principales caractéristiques (pureté, taille de grains). Deux traitements thermiques différents ont été appliqués aux alliages, afin de pouvoir étudier des alliages contenant soit une forte quantité de lacunes, soit très peu de lacunes. Les paramètres permettant d'obtenir ces deux états ont été déterminés à partir de données bibliographiques et d'essais de microdureté.

Dans la deuxième partie, nous étudierons l'effet de la teneur en bore sur le comportement mécanique de l'alliage Fe-40Al. Nous commencerons par situer la limite de solubilité du bore dans Fe-40Al à 500°C et nous nous interrogerons sur l'influence de la présence d'une seconde phase sur la ductilité de l'alliage.

Enfin, nous nous intéresserons à l'effet du bore sur le comportement à la rupture d'alliages FeAl dans une large gamme de composition correspondant au domaine B2 : nous

Désignation de l'alliage	% at. Al	ppm at. B
Fe-40Al	40,7	/
Fe-40Al-40B	40,1	38
Fe-40Al-80B	40,3	84
Fe-40Al-200B	40,7	216
Fe-40Al-400B	40,5	392
Fe-40Al-800B	40,2	808
Fe-40Al-2000B	40,5	2000
Fe-46Al	46,7	/
Fe-46Al-200B	46,3	196
Fe-50Al	50,9	/
Fe-50Al -200B	50,8	192

Tableau 1 : Composition chimique des alliages étudiés.

choisirons trois alliages contenant respectivement 40, 46 ou 50 % at. Al et nous examinerons la dépendance de l'effet du bore vis-à-vis de l'écart à la stoechiométrie de l'alliage.

A. PREPARATION DES ECHANTILLONS

A.1- Procédure d'élaboration des alliages

Lors de l'étude préliminaire sur ce sujet, réalisée dans le cadre de notre stage de DEA [88], nous avons travaillé sur des alliages élaborés par coulée à l'air. Ils se présentaient sous forme de lingots de 15 millimètres de diamètre. Nous avons rencontré de nombreuses difficultés pour en extraire des éprouvettes de flexion, principalement à cause d'une porosité importante sur pratiquement toute la longueur du barreau. De plus, vu le faible diamètre des lingots, le découpage des éprouvettes s'est avéré difficile.

Nous nous sommes donc rapidement orientés vers des alliages réalisés sous atmosphère contrôlée en nacelle horizontale, dont nous décrivons ici la procédure d'élaboration.

Le fer électrolytique purifié (contenant peu d'impuretés : C < 10 ppm, S < 10 ppm, O < 10 ppm, N < 16 ppm) et l'aluminium de pureté 99,99% sont utilisés comme matières premières. Le procédé d'élaboration comporte six fusions, afin d'obtenir une bonne homogénéisation de l'alliage. Les premières fusions se font sous un balayage à débit constant d'hydrogène. L'étape d'homogénéisation terminée, du bore pur est introduit dans le cas d'élaboration d'alliages dopés. Suivent alors une ou deux autres fusions d'homogénéisation sous balayage d'argon. La dernière fusion se fait dans une nacelle rectangulaire qui donne une forme oblongue au lingot.

A.2- Composition chimique des alliages

Les méthodes de dosage des éléments sont présentées en ANNEXE 1.

Le procédé d'élaboration en nacelle sous atmosphère permet de réaliser des alliages ne contenant que de très faibles teneurs en éléments traces (O < 10 ppm, N < 20 ppm, C < 10 ppm, S < 5 ppm). Il permet donc d'étudier l'effet du bore sur des alliages FeAl « propres », en s'affranchissant de problèmes annexes éventuels liés à la présence d'impuretés : fragilisation, formation de précipités, interaction avec le bore...

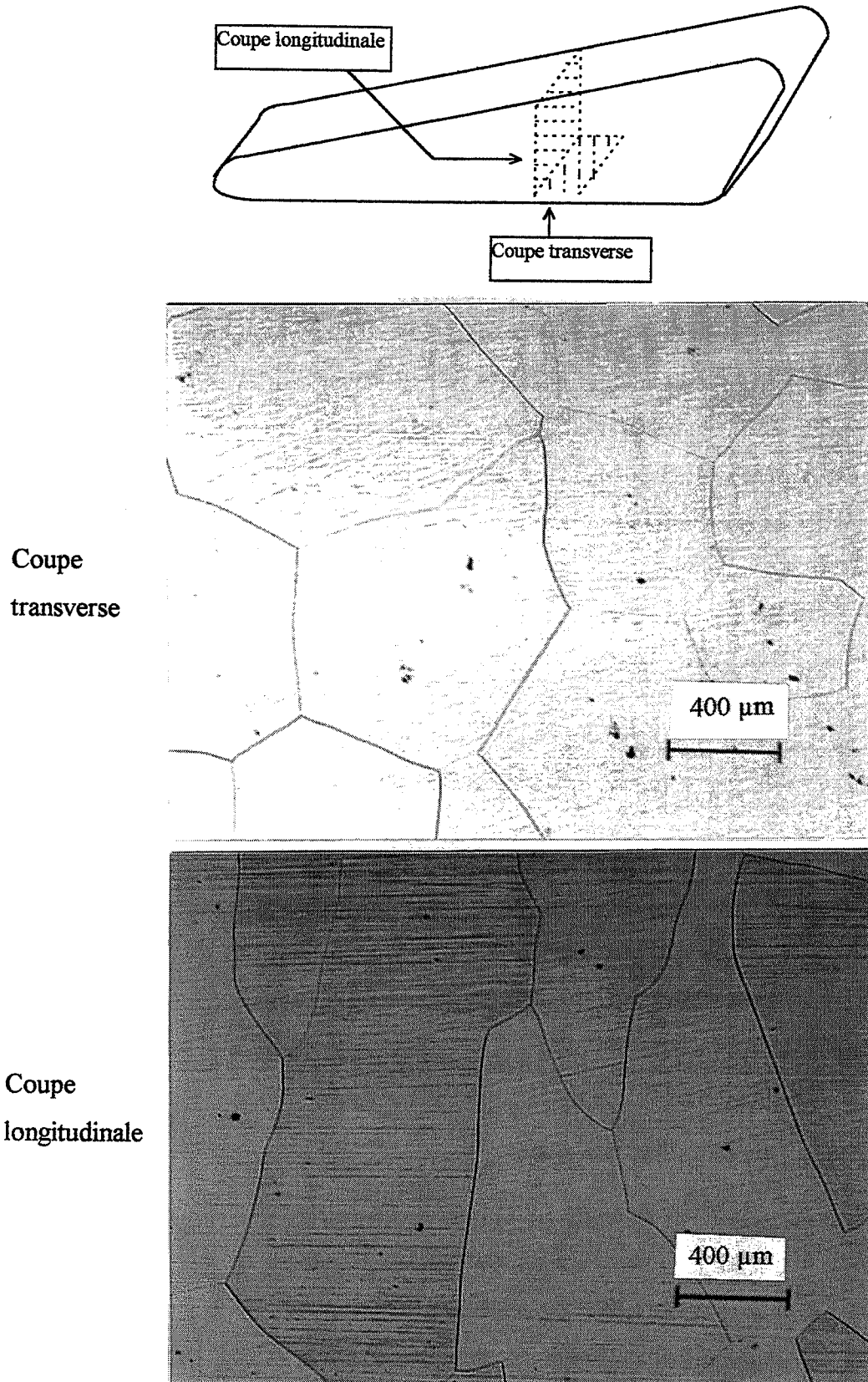


Planche 2 : Taille des grains des alliages fondus en nacelle : schéma du sens d'observation, observations en microscopie optique.

Nous n'avons pas observé d'hétérogénéité de composition en aluminium le long du barreau ou dans une même section. En revanche, nous avons parfois observé des disparités de composition en bore. La non-reproductibilité des mesures selon les lingots n'a pas permis de mettre en évidence une explication pour ces hétérogénéités. Néanmoins, nous en avons tenu compte en prenant soin de repérer la partie du lingot d'où sont extraits les échantillons afin d'avoir des teneurs en bore semblables pour toutes les expériences.

Le tableau 1 présente les résultats des analyses de composition chimique réalisées dans les différents alliages étudiés. Il nous permet également d'introduire les notations que nous utiliserons par la suite pour désigner les alliages.

A.3- Structure granulaire

Les échantillons destinés aux observations métallographiques sont enrobés et polis avec une polisseuse automatique Mecapol. Afin de révéler les joints de grains, ils subissent une attaque de quelques secondes à température ambiante dans une solution composée de : 50% HNO₃, 17% HF et 33% H₂O. Ils sont ensuite soigneusement rincés à l'alcool.

Le procédé d'élaboration utilisé procure aux alliages une taille de grains très élevée (> 500 µm). De plus, les grains sont allongés (dans le sens de la hauteur) (voir planche 2).

Aucune étape de mise en forme (qui permettrait d'affiner la taille des grains) n'a suivi l'élaboration, la fragilité des alliages sans bore ne permettant pas de procéder à un traitement thermomécanique, sous peine d'introduire une fissuration. Dans le but de comparer les alliages purs et dopés dans le même état microstructural, nous avons donc choisi d'étudier les alliages bruts de coulée.

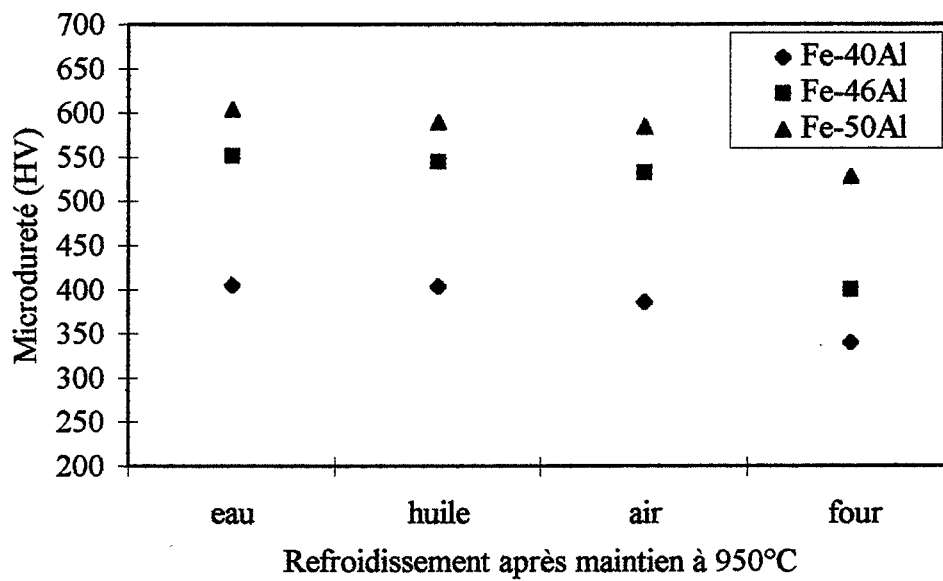


Figure 28 : Evolution de la microdureté en fonction du type de refroidissement après le maintien à 950°C.

A.4- Influence de la vitesse de trempe et de la durée du recuit sur la concentration de lacunes thermiques

A.4-a) Procédure expérimentale

Traitements thermiques

Les traitements thermiques sont réalisés dans de petits fours tubulaires ADAMEL sous balayage d'argon. Les éprouvettes de petites dimensions sont scellées dans des ampoules en quartz avant de subir les traitements thermiques, afin d'éviter toute oxydation.

Microdureté

Les lacunes étant responsables du durcissement du matériau [23], des mesures de microdureté nous permettent d'estimer la quantité de lacunes retenues dans l'alliage. Les essais de microdureté Vickers sont réalisés avec un microduromètre MATZUKAWA avec une charge de 50 grammes appliquée pendant 13 secondes. Pour chaque échantillon, une vingtaine de mesures est effectuée. Après avoir vérifié que la distribution des valeurs suit une loi gaussienne, la moyenne et l'écart-type des mesures sont calculés. La dispersion des résultats étant faible et similaire pour tous les échantillons étudiés, nous ne reportons pas l'écart-type sur les courbes.

A.4-b) Résultats

Vitesse de trempe

Pour choisir le traitement thermique permettant d'obtenir un alliage contenant une quantité importante de lacunes, nous nous sommes inspirés des travaux de Rieu et Goux [18] : ils ont mis en évidence qu'un maintien à 950 °C permet de créer un maximum de lacunes (cf. chapitre I) et que ces lacunes peuvent être retenues dans le matériau par une trempe. Or, les alliages FeAl étant, à cause de leur dilatation thermique importante, sensibles aux chocs thermiques, les conditions de trempe doivent résulter d'un compromis : d'un côté, la trempe ne doit pas être trop violente pour éviter une fissuration du matériau ; d'un autre côté, une trempe trop lente risquerait de permettre l'élimination d'une partie des lacunes.

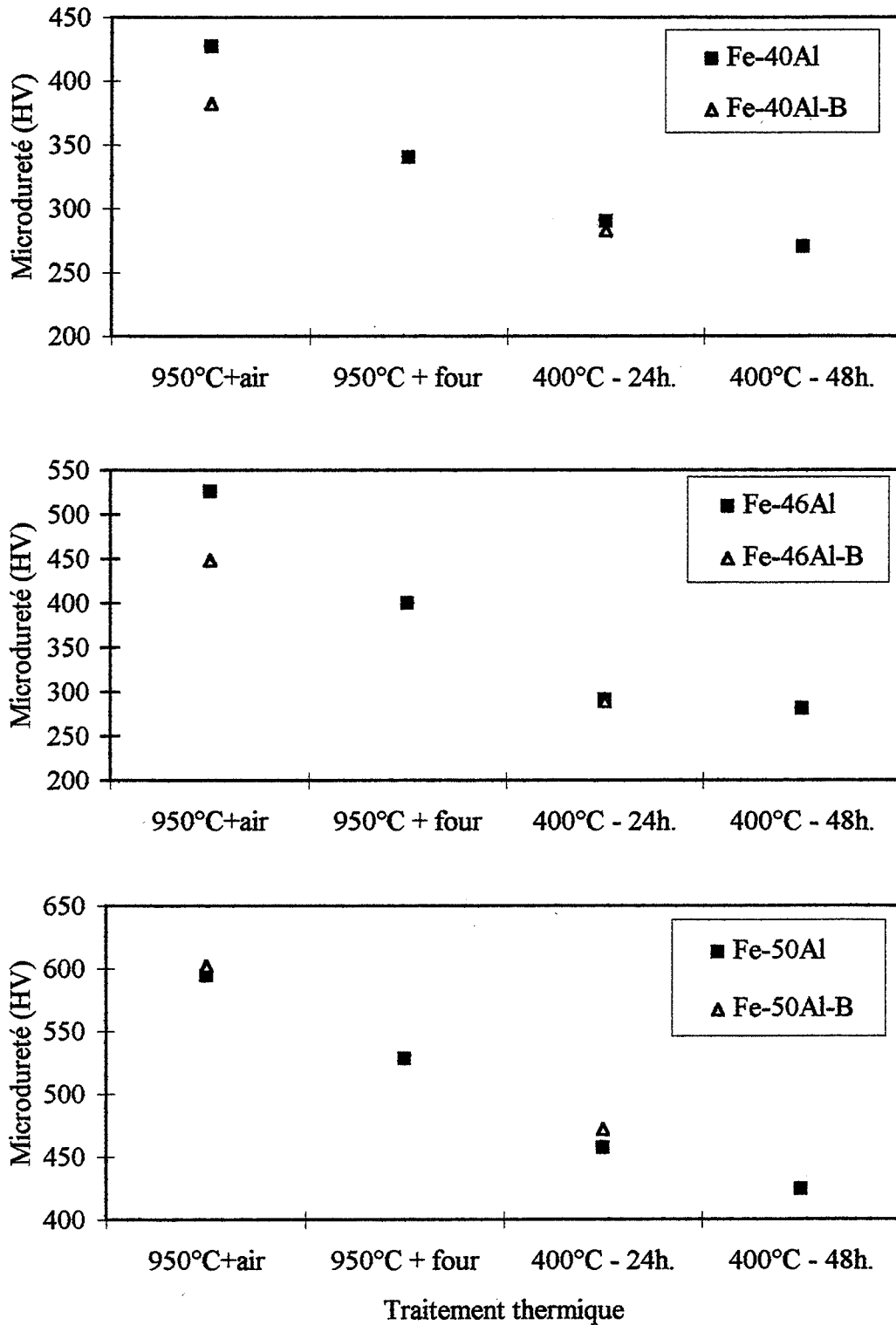


Figure 29 : Evolution de la microdureté d'alliages FeAl en fonction du traitement thermique d'élimination des lacunes : refroidissement lent depuis 950°C ou recuit à 400°C.

Une étude de l'évolution de la microdureté en fonction de la vitesse de refroidissement a ainsi permis de choisir le type de trempe à effectuer. Pour les alliages Fe-40Al, Fe-46Al et Fe-50Al, nous avons mesuré la dureté d'échantillons trempés à l'eau, à l'huile ou à l'air ou refroidis dans le four. Les résultats sont regroupés sur la figure 28. Les alliages refroidis lentement au four présentent une dureté nettement plus faible que les alliages trempés. En revanche, quel que soit le type de trempe réalisée (eau, huile ou air), la microdureté varie peu.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Nagpal et Baker [23] (figure 16) qui ont montré qu'il n'y a pas de différence de dureté entre les échantillons trempés à l'eau ou à l'air et qu'un refroidissement au four diminue la microdureté de l'alliage, sans que soit atteint le faible niveau obtenu après un recuit à 400°C.

Pour la suite de notre étude, nous avons adopté la trempe à l'air qui, sans introduire de fissures dans le matériau, est assez efficace pour empêcher l'élimination des lacunes lors du refroidissement.

Durée du recuit

Pour obtenir un alliage contenant très peu de lacunes, il faut lui faire subir un recuit permettant d'éliminer les lacunes créées durant le maintien à 950°C et retenues par trempe. Rieu et Goux [18] ont montré que 400°C est la température optimale pour une élimination efficace des lacunes. Par des essais de microdureté, nous avons déterminé la durée du recuit à 400°C nécessaire pour éliminer la totalité des lacunes retenues par trempe. La figure 29 montre l'influence de la durée du recuit à 400°C sur la dureté des alliages étudiés. La dureté des échantillons recuits est aussi comparée à celle des échantillons trempés à l'air ou refroidis dans le four. Le fait que la dureté de ces derniers soit supérieure à celle des alliages recuits montre qu'un refroidissement lent n'est pas suffisant pour éliminer totalement les lacunes.

En nous appuyant sur les graphes de la figure 29, nous avons décidé d'appliquer un recuit de 24 heures aux alliages Fe-40Al et Fe-46Al et de 48 heures à l'alliage Fe-50Al.

Sur la figure 29, sont également reportées les valeurs de microdureté mesurées sur les alliages dopés au bore. La dureté des alliages Fe-40AlB et Fe-46AlB trempés est plus faible que celle des alliages purs. Cette différence s'atténue après le recuit. Deux hypothèses sont envisageables : soit la quantité de lacunes créées est plus faible dans les alliages au bore, soit

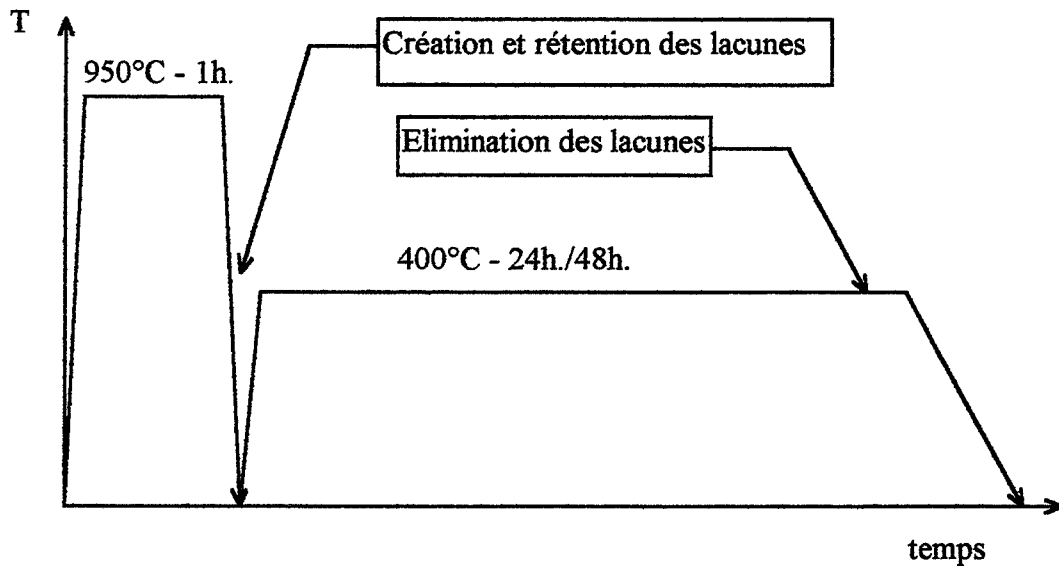


Figure 30 : Schéma représentatif des traitements thermiques.

l'élimination des lacunes commence durant la trempe dans ces alliages. Notre étude de la cinétique d'élimination des lacunes, présentée ultérieurement (chapitre IV), indique que c'est la deuxième hypothèse qui doit être retenue. En bref, la trempe à l'air n'est peut-être pas aussi efficace dans les alliages dopés que dans les alliages purs pour retenir les lacunes. Néanmoins, par souci de cohérence, nous avons également appliqué ce type de trempe aux alliages au bore.

Récapitulatif

Grâce aux deux traitements thermiques définis précédemment et représentés sur la figure 30, nous disposons d'alliages dans deux états microstructuraux différents :

- * Des alliages « trempés », ayant subi un maintien à 950°C pendant une heure suivi d'une trempe à l'air, contenant une forte quantité de lacunes et présentant une dureté élevée.
- * Des alliages « recuits », ayant subi une trempe à l'air depuis 950°C suivie d'un recuit de 24 ou 48 heures à 400°C, contenant une quantité de lacunes négligeable et présentant une dureté plus faible que les alliages « trempés ».

B. LIMITE DE SOLUBILITE DU BORE DANS FE-40AL A 500°C.

B.1- Revue bibliographique

La limite de solubilité du bore dans les alliages FeAl est faible (ce qui explique sa tendance à ségréger aux interfaces) mais elle n'est pas connue de manière précise. Dans la littérature, plusieurs études mentionnent la présence d'une précipitation de borures, signe que la limite de solubilité a été dépassée. Hélas, ces travaux étant réalisés sur des matériaux différant par leur composition, leur pureté, leur mode d'élaboration ou leurs traitements thermiques, les résultats sont difficiles à comparer, voire parfois contradictoires.

Crimp et Vedula [43] qui, les premiers, ont mis en évidence l'effet du bore sur le mode de rupture de FeAl, observent une précipitation de borures dans un alliage contenant 50 % at. Al et 0,78 % at. B, élaboré par métallurgie des poudres et ayant subi un recuit à 1150°C. Les précipités ont été observés par microscopie optique et leur structure cristallographique n'a pas été identifiée.

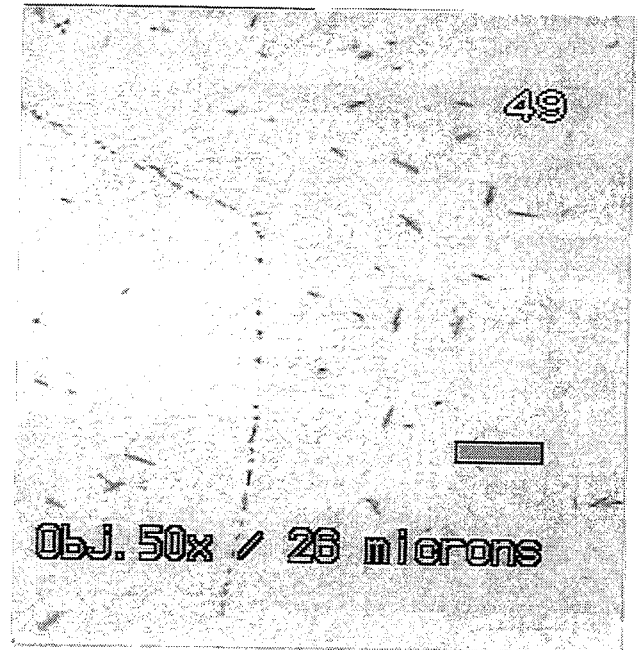
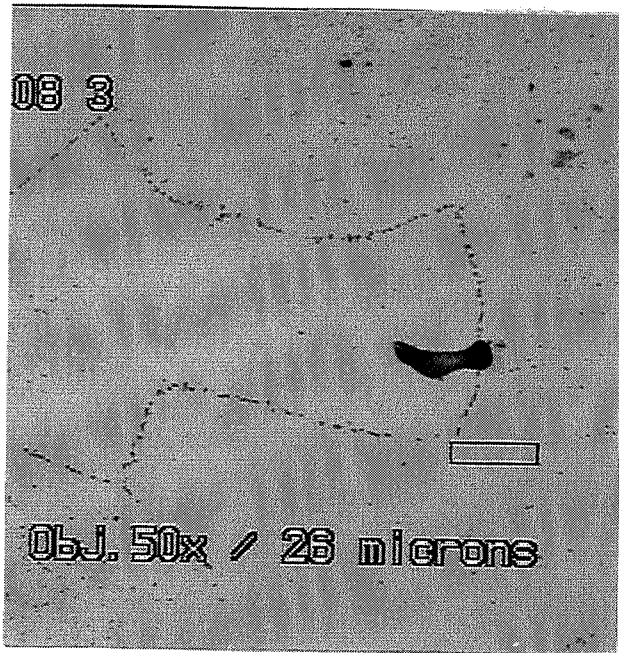


Planche 3 : Précipités observés par microscopie optique dans Fe-40Al-2 000B recuit à 400°C.

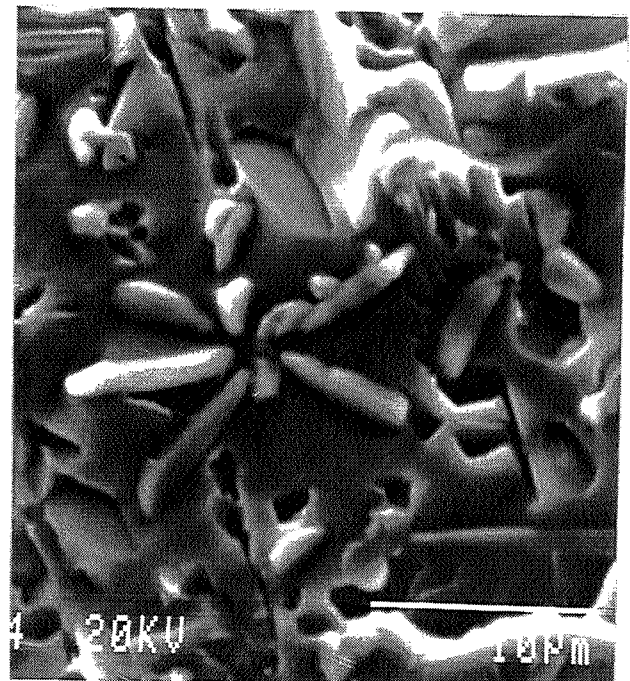
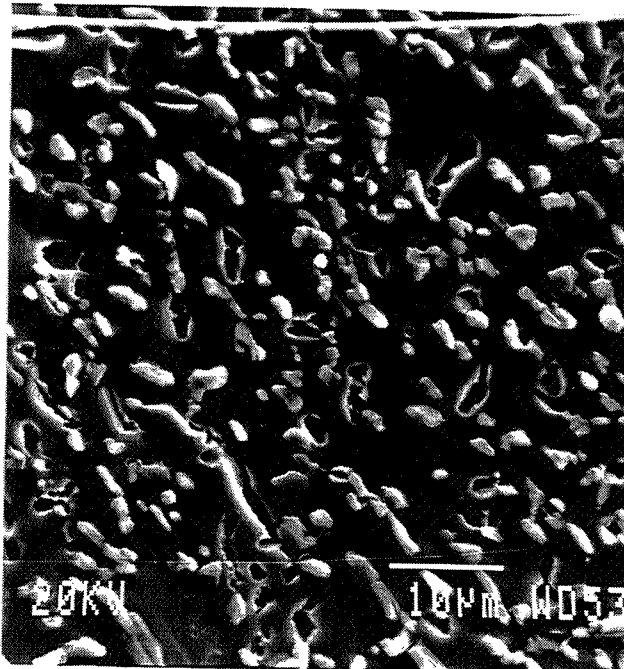


Planche 4 : Précipités observés par microscopie électronique à balayage sur une surface de rupture intergranulaire dans Fe-40Al-2000B.

Gaydosh *et al.* [71, 89], dans un alliage Fe-40Al-500 ppm at. B élaboré par métallurgie des poudres et extrudé à 950°C, observent des précipités sphériques de 1 µm de diamètre identifiés comme Fe₂B. Leur fraction volumique atteint environ 2 % et leur répartition est uniforme.

Webb *et al.* [73] ont étudié par SIMS la microstructure de deux alliages Fe-40Al réalisés par métallurgie des poudres puis extrudés à 1150°C, contenant respectivement 48 ou 320 ppm at. B. Dans Fe-40Al-48B, aucune précipitation d'une seconde phase n'a été observée. En revanche, dans Fe-40Al-320B, des particules de 1 µm de diamètre sont présentes : elles sont supposées être des borures. Par ailleurs, Webb *et al.* constatent que la présence de borures nuit aux propriétés mécaniques de l'alliage : l'allongement à la rupture qui vaut 2,5% dans Fe-40Al-48B est nul dans Fe-40Al-320B. Une modification du mode de rupture accompagne cette perte de ductilité : la rupture mixte dans Fe-40Al-48B devient intergranulaire dans Fe-40Al-320B.

Munroe *et al.* [76] dans Fe-45Al-500 ppm at. B, observent des borures sous forme d'aiguilles de 1 µm de long et 50 nm d'épaisseur. Notons que les alliages utilisés pour cette étude ont été extrudés à partir d'alliages coulés (et non à partir de poudres comme dans les autres cas cités). Un double traitement thermique (un maintien à 950°C, suivi d'un recuit de 120 heures à 400°C) leur a été appliqué.

Kim *et al.* [75] ont récemment comparé les propriétés mécaniques d'alliages Fe-40Al-1,2 % at. B préparés par métallurgie des poudres, ou coulés et extrudés à 1050°C. Ils constatent que le dopage en bore ne modifie pas le comportement mécanique de l'alliage préparé par métallurgie des poudres mais améliore la ductilité de l'alliage coulé. La différence peut être due à la différence de taille de grains obtenue par les deux procédés. Ils concluent que, pour les alliages coulés, un dopage par 1,2 % at. B n'est pas préjudiciable. Ils ne font aucune référence aux précipités présents dans l'alliage : néanmoins, au vu des autres études, il est difficile d'envisager que les alliages étudiés ne contiennent pas de borures.

Récemment, Deevi *et al.* [90] ont étudié l'effet de la teneur en bore sur la dureté d'alliages Fe-45Al coulés. Dans les alliages contenant plus de 1000 ppm at. B (ayant subi un maintien à 950°C pendant 2 heures et un recuit de 120 heures à 400°C), ils observent, en

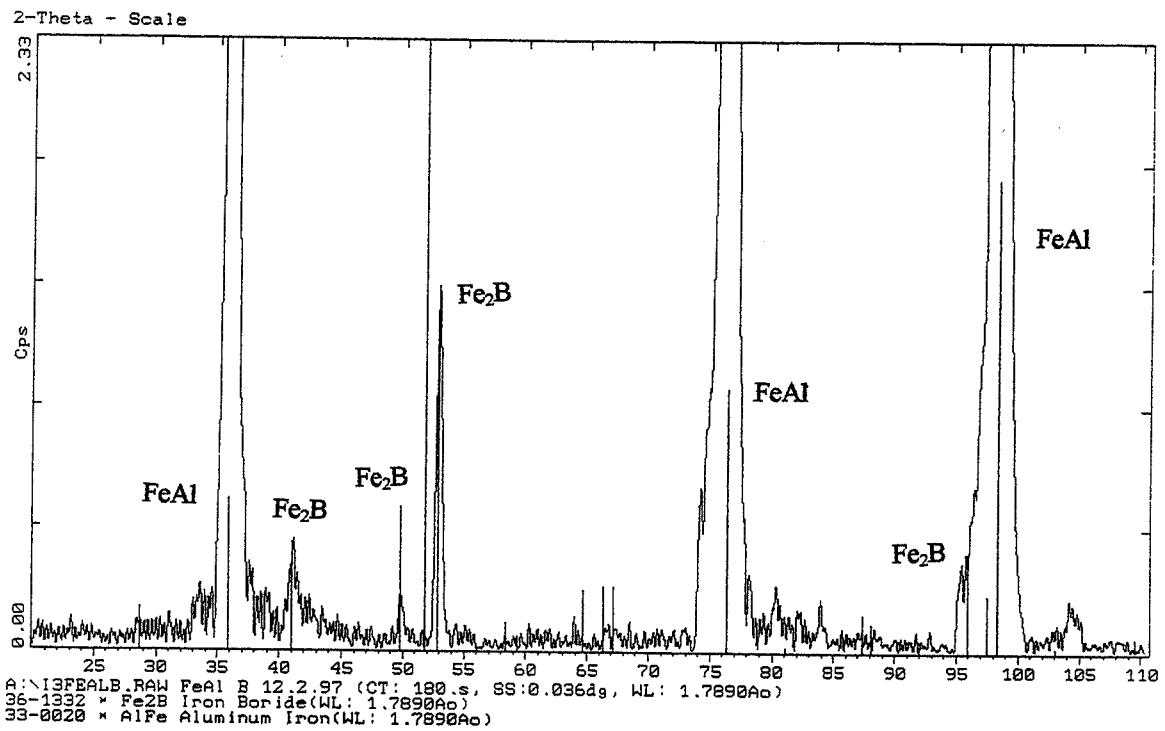


Figure 31 : Spectre de diffraction des rayons X pour l'alliage Fe-40Al- 2000B.

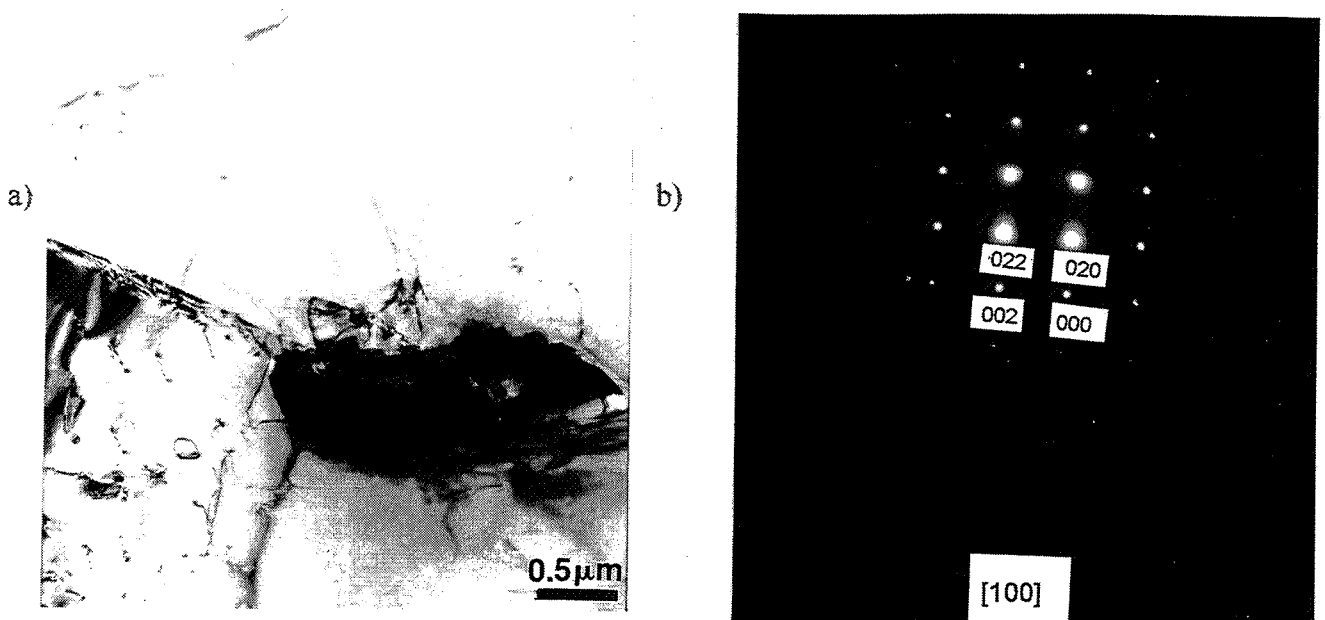


Planche 5 : Précipités Fe_2B observés par microscopie électronique en transmission dans Fe-40Al-2000B : a) image ; b) diagramme de diffraction.

microscopie électronique en transmission, la présence de précipités sous forme d'aiguilles. Par contre, l'alliage Fe-45Al contenant seulement 500 ppm at. B ne contient pas de précipités.

B.2- Détermination de la limite de solubilité du bore dans Fe-40Al à 500°C

Nous avons examiné une série d'alliages Fe-40Al, dopés par 80, 200, 400, 800 ou 2 000 ppm at. de bore, ayant subi une trempe à l'air depuis 950°C suivie d'un recuit de 24 heures à 500°C. Nous avons choisi cette température plutôt que la température standard de 400°C afin de favoriser la cinétique de précipitation des borures.

Dans un premier temps, des observations en microscopie optique sur des surfaces d'éprouvettes polies, ou en microscopie électronique à balayage sur des faciès de rupture intergranulaire ont permis de situer de façon grossière la teneur en bore à partir de laquelle des précipités (de taille micrométrique, vu la résolution spatiale des techniques utilisées) apparaissent.

Pour les alliages contenant 800 ou 2 000 ppm de bore, nous observons des précipités aussi bien intergranulaires qu'intragranulaires. Les particules de la seconde phase se présentent sous la forme d'aiguilles, dont la longueur peut atteindre 10 μm (planches 3 et 4).

Une analyse en diffraction des rayons X (figure 31) effectuée sur l'alliage Fe-40Al-2000B nous a permis d'identifier les précipités comme étant Fe_2B . La structure des précipités est donc conforme à ce qui a été observé dans Fe-40Al-5000B par Gaydos *et al.* [89] ; en revanche, les précipités n'ont pas la même forme : ceux que nous avons observés sont plus allongés.

Des observations en microscopie électronique en transmission ont complété l'étude. Pour les alliages Fe-40Al contenant 800 ou 2000 ppm B, nous avons confirmé la présence de précipités inter- et intragranulaires. La microscopie électronique en transmission nous a permis d'observer des précipités plus petits (inférieurs au micron) que les deux autres techniques de microscopie (voir planche 5). Le diagramme de diffraction (planche 5) provenant d'un des précipités a pu être dépouillé et correspond à la phase Fe_2B (tétraгонаle de paramètres de maille $a = 5,11 \text{ \AA}$ et $c = 4,25 \text{ \AA}$), conformément à ce que nous avons trouvé par diffraction des rayons X.

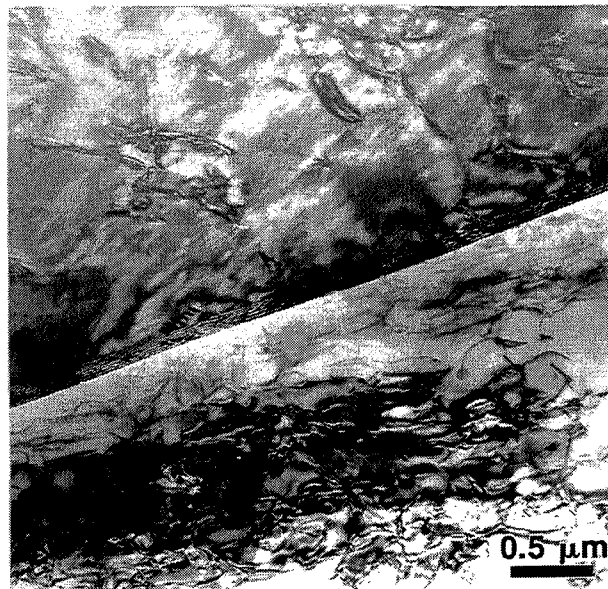


Planche 6 : Joint de grains sans précipitation observé par microscopie électronique en transmission dans Fe-40Al-400B.

Dans l'alliage Fe-40Al-400B ayant subi le même traitement thermique à 500°C, aucune précipitation d'une seconde phase, inter- ou intragranulaire, n'a pu être observée par microscopie électronique en transmission (planche 6). Cette quantité de bore semble donc pouvoir être entièrement dissoute dans la matrice.

B.3- Discussion

Nos observations en microscopie électronique en transmission nous permettent de situer la limite de solubilité du bore dans Fe-40Al à 500°C entre 400 et 800 ppm at. . Signalons que les précipités présents dans l'alliage Fe-40Al-800B sont de taille importante (supérieure au micromètre), ce qui laisse présager que la limite de solubilité du bore est largement dépassée. Celle-ci serait donc plus proche de 400 ppm. Cette valeur est globalement conforme à ce qui a été précédemment observé, à l'exception du travail de Webb *et al.* [73], qui observent une précipitation dans un alliage ne contenant que 320 ppm B. Il nous est difficile de nous prononcer sur les origines de cette différence. Toutefois, elle peut provenir du procédé d'élaboration lui-même : les alliages élaborés par métallurgie des poudres, tels que ceux utilisés par Webb *et al.*, peuvent contenir des impuretés modifiant légèrement la limite de solubilité du bore et favorisant la précipitation de borures pour des teneurs en bore inférieures à sa limite de solubilité dans des alliages coulés, plus propres.

La structure cristallographique de la phase apparaissant au-delà de la limite de solubilité a été identifiée. Il s'agit du composé Fe₂B, conformément aux observations antérieures [89]. La forme allongée de précipités n'est pas tout à fait identique à ce qu'a observé Gaydosch *et al.*. Elle est plus proche de celle des précipités observés par Munroe *et al.* [76] et Deevi *et al.* [90] sans que nos précipités soient véritablement des aiguilles. Notons que ces auteurs sont, par ailleurs, les seuls dans ceux cités précédemment à avoir étudié, comme nous, des alliages coulés.

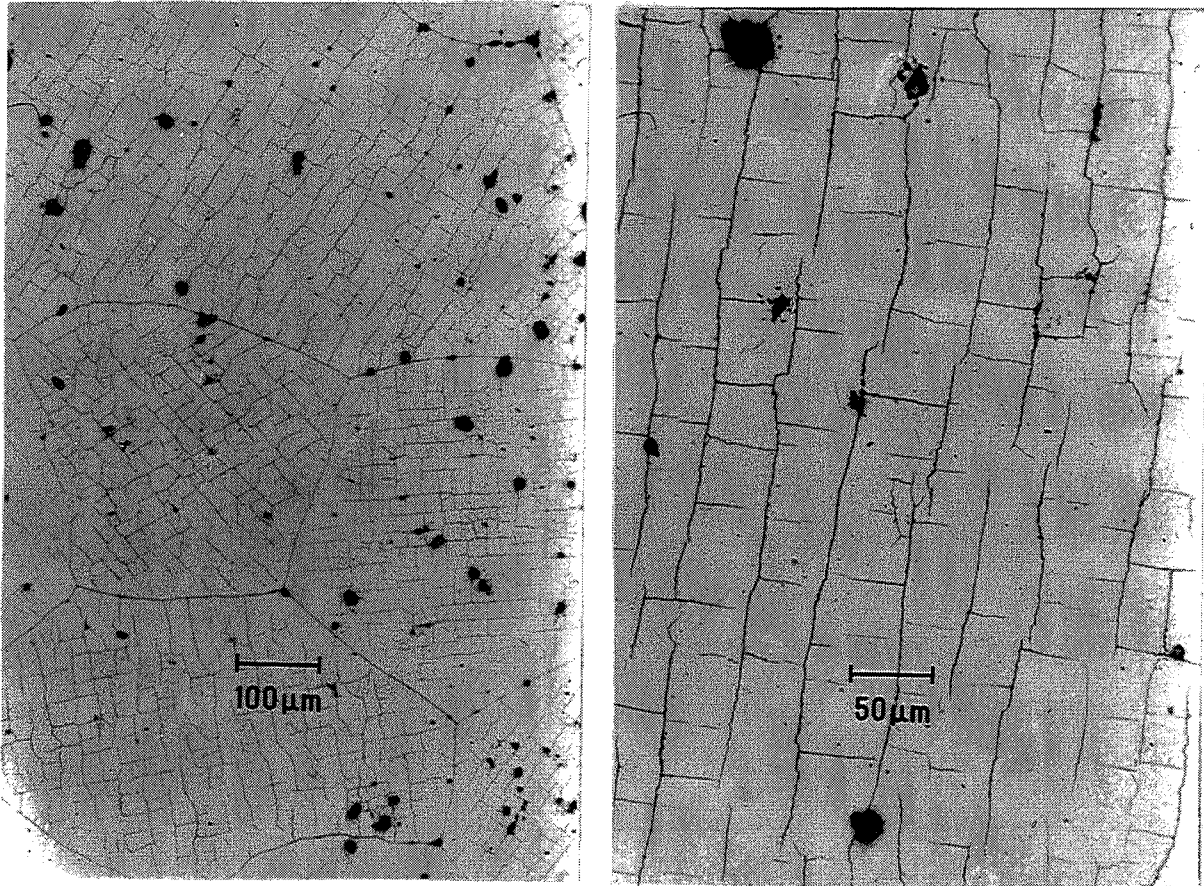


Planche 7 : Fissures provoquées par le découpage par électroérosion, observées par microscopie optique.

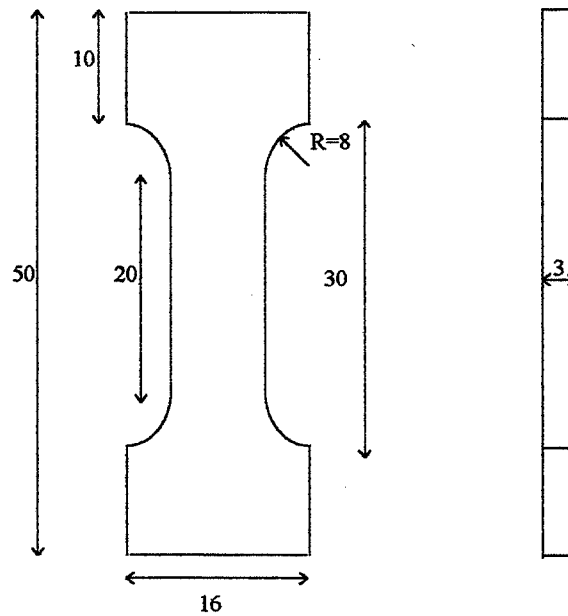


Figure 32 : Dimensions des éprouvettes de traction (en mm)

C. COMPORTEMENT EN FLEXION DES ALLIAGES FEAL

C.1- Procédure expérimentale

Les alliages FeAl, présentant une dureté élevée et étant fragiles, sont difficiles à découper. Afin d'étudier leur comportement mécanique, nous avons donc opté pour des essais de flexion, les éprouvettes, parallélépipédiques, étant relativement facilement usinables. Nous avons choisi la flexion quatre points, car elle fournit des résultats plus fiables que la flexion trois points, la contrainte demeurant constante entre les couteaux supérieurs.

C.1-a) Découpage et préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de flexion se présentent sous forme de parallélépipèdes de dimensions 3x5x30 mm³. Pour les trois alliages purs étudiés (Fe-40Al, Fe-46Al, Fe-50Al), elles sont découpées par électroérosion. En effet, ces alliages sont extrêmement fragiles et nous n'avons pas réussi à découper des éprouvettes par tronçonnage. La découpe par électroérosion produit une fissuration superficielle comme c'est visible sur les photos de la planche 7. Ces fissures profondes d'une centaine de micromètres disparaissent ensuite lors du polissage. Dans le cas des alliages dopés au bore, nettement moins fragiles, les éprouvettes de flexion ont pu être découpées par tronçonnage.

Les éprouvettes de traction, dont les dimensions sont données sur le schéma de la figure 32, sont usinées par électroérosion. Compte tenu de la taille des lingots bruts disponibles, leur taille n'est pas normalisée, mais convient cependant pour obtenir les renseignements souhaités, à savoir quantifier la ductilité des alliages.

Avant essai, les éprouvettes de flexion et de traction sont polies, tout d'abord, avec une succession de papiers abrasifs de granulométries 320, 500 puis 1000, puis, avec deux solutions diamantées de 6 puis 3 µm.

C.1-b) Essais de flexion

Description de l'essai

Les essais de flexion quatre points sont réalisés par une machine de traction-compression INSTRON avec une vitesse de déplacement de la traverse de 0,1 mm / min. Les éprouvettes à

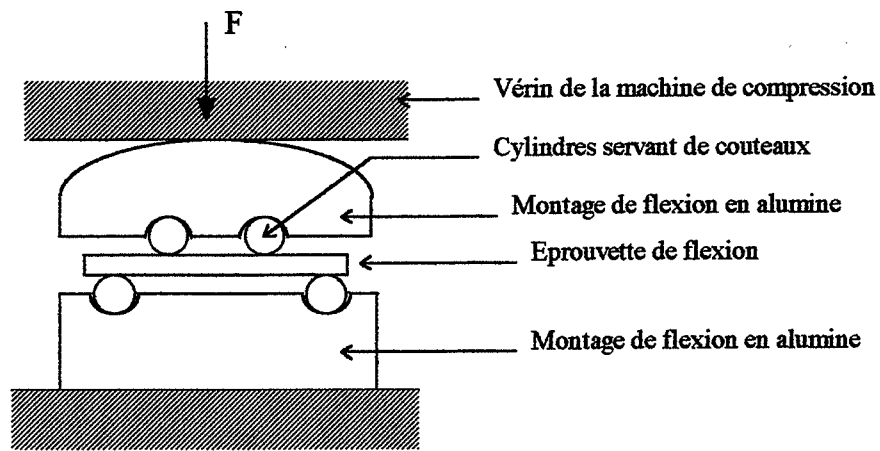


Figure 33 : Montage des essais de flexion

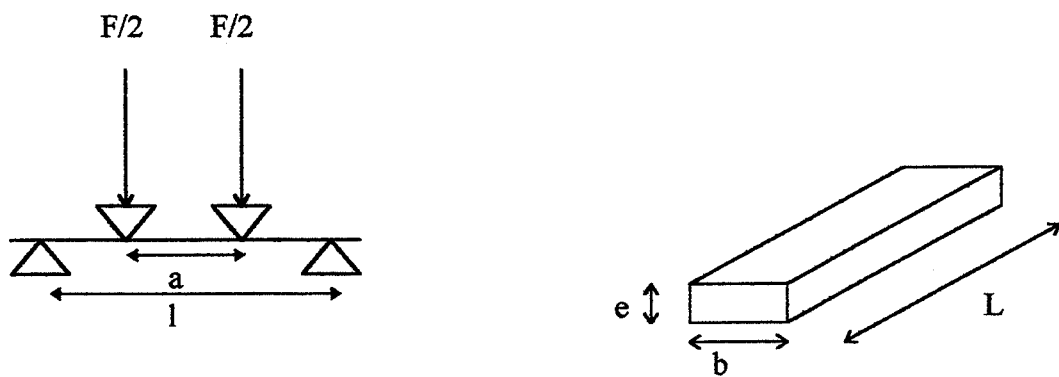


Figure 34 : Schéma de l'essai de flexion et de l'éprouvette

rompre sont placées dans un petit dispositif de flexion en alumine qui est « écrasé » par le plateau de la machine travaillant en compression. Le schéma du montage utilisé est montré sur la figure 33. Chaque essai a été reproduit trois fois et, d'une façon générale, la dispersion faible des résultats a montré que trois essais sont suffisants pour conclure : les écarts entre les essais étant faibles et proches pour les différentes séries d'échantillons, ils ne sont pas reportés sur les courbes.

Calcul de la contrainte de rupture

Les essais de flexion enregistrent la force exercée par la machine de compression en fonction du déplacement vertical du plateau. A partir des courbes obtenues, on peut facilement déduire la contrainte exercée sur l'éprouvette.

La contrainte maximale de traction exercée vaut : $\sigma = -M \frac{y}{I}$

où : M, le moment fléchissant vaut : $M = -\frac{F \cdot (1 - a)}{4}$

I, le moment d'inertie vaut : $I = \frac{b e^3}{12}$

y, la cote de la fibre moyenne vaut : $y = e/2$

La figure 34 indique la signification de a, l, b et e.

$$\text{D'où : } \sigma = \frac{3(1 - a) \cdot F}{2b \cdot e^2}$$

Calcul de l'allongement à la rupture

Il est plus difficile d'estimer la déformation du matériau durant l'essai de flexion. Une telle estimation n'est possible que si l'allongement à la rupture est faible, ce qui est le cas de nos alliages.

Pour calculer l'allongement relatif de la face en traction (face inférieure de l'éprouvette) en fonction du déplacement vertical du centre de l'éprouvette, nous faisons l'hypothèse que, lors de l'essai, la déformation est uniforme et localisée entre les deux couteaux supérieurs. La partie déformée de l'éprouvette forme alors un arc de cercle : cette approximation permet

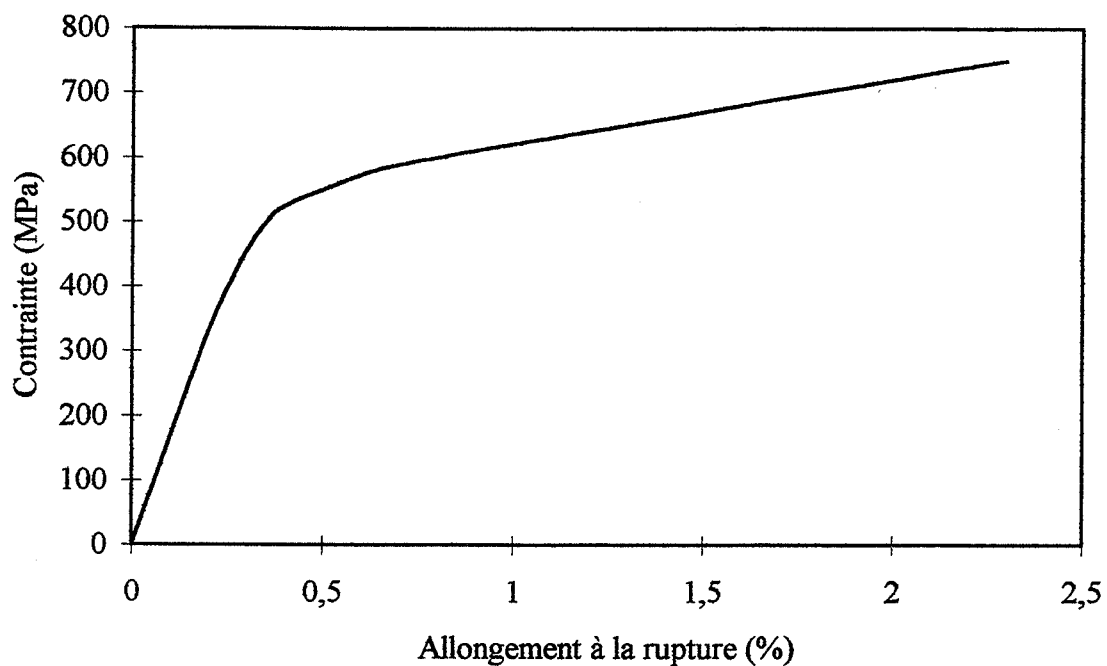


Figure 35 : Courbe contrainte-déformation, en traction, de l'alliage Fe-40Al-200B : 950°C-1h + 400°C-24h

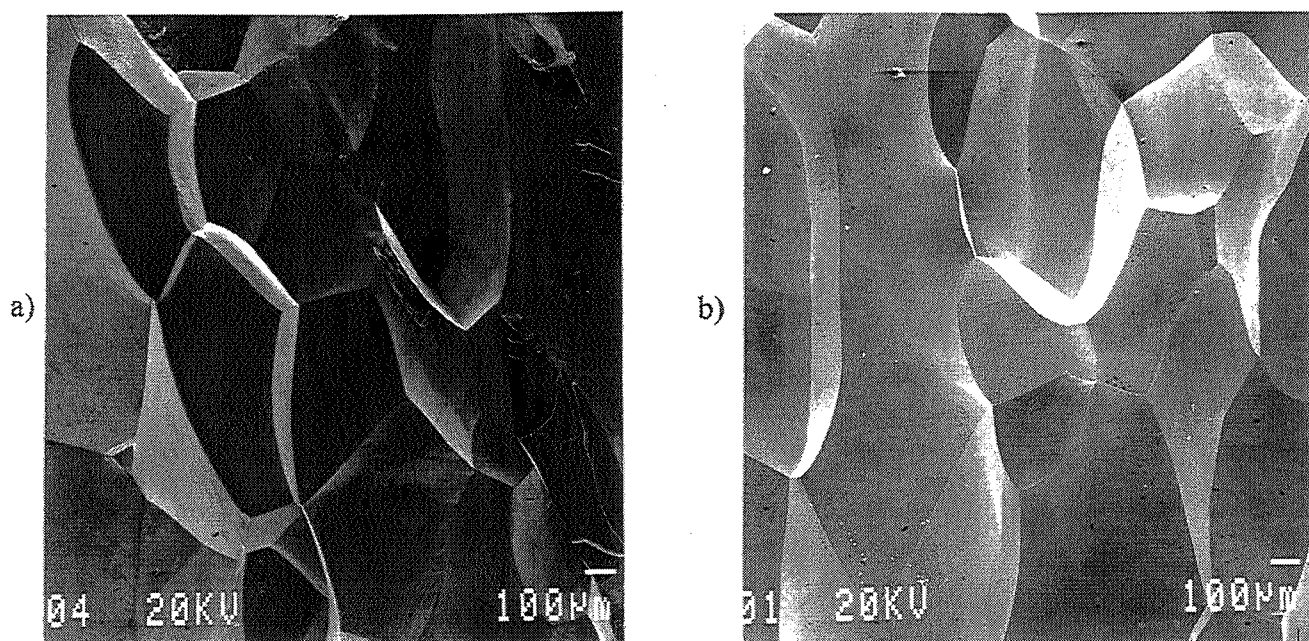


Planche 8 : Faciès de rupture de l'alliage Fe-40Al pur : a) 950°C - 1 h ; b) 950°C - 1 h + 400°C-24 h

d'appliquer la théorie de l'élasticité. Ensuite, des considérations géométriques permettent de relier l'allongement relatif de la face inférieure de la poutre au déplacement vertical des couteaux supérieurs (cf. ANNEXE 2) :

La déformation plastique de l'éprouvette vaut :
$$\varepsilon = \frac{da}{a} = 2 \frac{dy^2}{a(1-a)}$$

où dy est le déplacement vertical des couteaux supérieurs.

L'allongement est proportionnel au carré du déplacement vertical.

C.1-c) Essais de traction

Pour valider ce calcul et estimer de façon plus fiable la ductilité de Fe-40Al-B, nous avons comparé les valeurs déduites des essais de flexion par la formule ci-dessus avec celles obtenues par des essais de traction réalisés sur le même alliage Fe-40Al-200B ayant subi la trempe et le recuit à 400°C pendant 24 heures.

Les essais de traction ont été réalisés par une machine SCHENK avec une vitesse de déplacement de 0,1 mm/min. Une des courbes de traction de l'alliage Fe-40Al-200B est présentée sur la figure 35. Les essais de traction confirment ce que nous avons estimé par les essais de flexion : ils montrent un allongement à la rupture de l'ordre de 2%. Dorénavant, nous considérerons donc que la valeur de ductilité que nous calculons à partir des essais de flexion est valable.

C.1-d) Observation des faciès de rupture en microscopie électronique à balayage

Les observations des faciès de rupture des éprouvettes de traction ou de flexion ont été réalisées grâce à un microscope électronique à balayage JEOL 840, en travaillant avec une tension accélératrice de 20 kV et en mode d'électrons secondaires afin de visualiser la topologie de la surface.

C.2- Alliages FeAl purs

Lors d'essais de flexion, tous les alliages FeAl purs contenant 40, 46 ou 50 % at. Al rompent pour de très faibles valeurs de contraintes, typiquement inférieures à 100 MPa. Leur

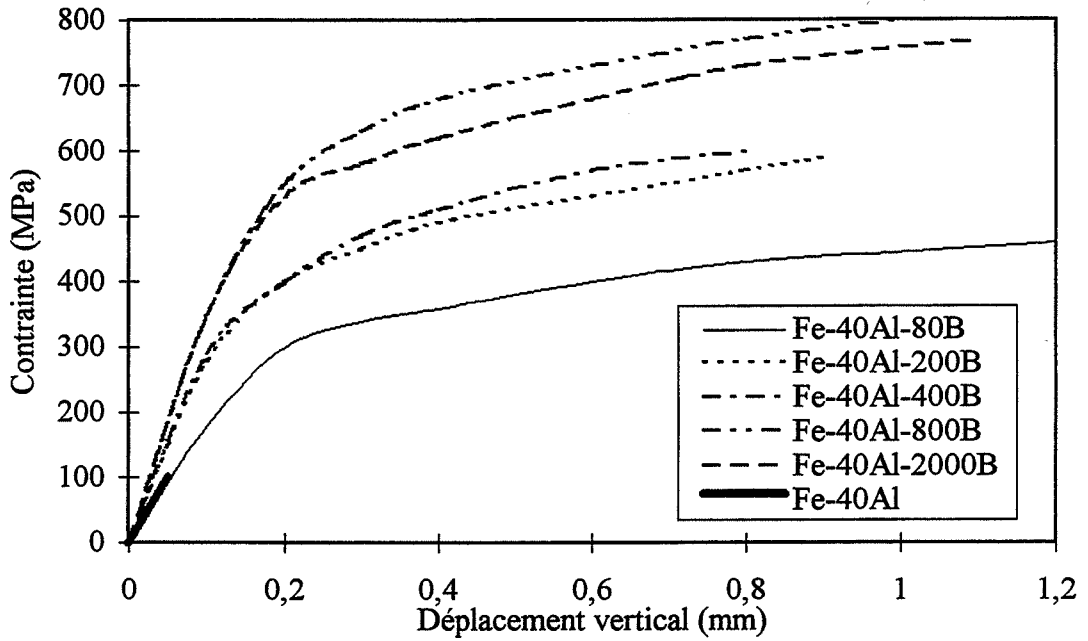


Figure 36 : Courbes contrainte-déplacement vertical, en flexion quatre points, dans Fe-40Al pur ou dopés en bore.

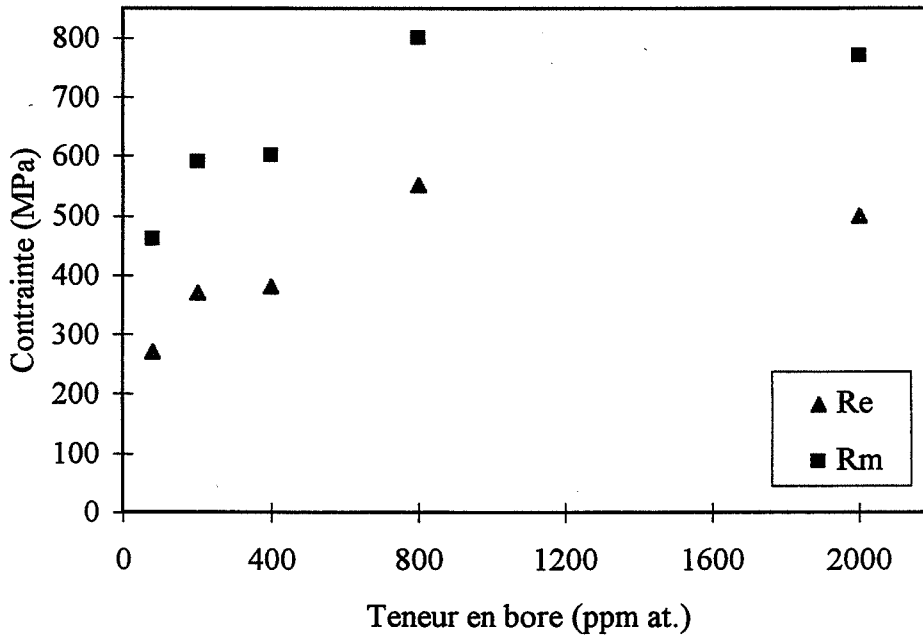


Figure 37 : Evolution de la limite d'élasticité et de la contrainte à la rupture de Fe-40AlB en fonction de la teneur en bore.

faciès de rupture est de type intergranulaire fragile. A titre d'exemple, la planche 8 montre le faciès de rupture de l'alliage Fe-40Al (trempé à 950°C et recuit à 400°C pendant 24 heures) ; le même type de rupture a été observé dans les alliages Fe-46Al et Fe-50Al. Les surfaces de rupture ne présentent ni une précipitation (visible en microscopie électronique à balayage), ni une ségrégation (résultat obtenu en spectrométrie d'électrons Auger) qui pourraient être à l'origine de la fragilité intergranulaire. Ce mode de rupture résulte donc de la faiblesse intrinsèque des joints de grains, conformément à ce qui est trouvé dans la littérature [23].

Il faut cependant préciser que la taille de grains importante peut nuire aux propriétés mécaniques des alliages que nous avons étudiés. Par exemple, Gaydosch et Draper [91] ont réalisé des essais de traction sur des alliages FeAl purs et mesurent des contraintes à la rupture de l'ordre de 600 MPa [91] même si les alliages demeurent fragiles. La différence résulte du fait qu'ils ont étudié des alliages élaborés par métallurgie des poudres et extrudés, dont la taille de grains micrométrique permet d'atteindre des contraintes de rupture plus élevées.

C.3- Effet de la teneur en bore

Nous voulons ici mettre en évidence l'effet de la teneur volumique en bore (et d'une précipitation éventuelle de borures) sur le comportement à la rupture des alliages FeAl.

Nous avons donc comparé le comportement en flexion d'alliages Fe-40Al dopés par 80, 200, 400, 800 ou 2 000 ppm at. B et ayant subi une trempe à l'air après un maintien d'une heure à 950°C, suivie d'un recuit de 24 heures à 500°C (température choisie pour favoriser, d'un point de vue cinétique, la précipitation des borures). Nous avons caractérisé le comportement du matériau par les valeurs de la contrainte et de l'allongement à la rupture et par son mode de rupture. Le détail de ce travail est décrit dans [92], nous ne reprendrons ici que les principaux résultats.

Les courbes contrainte-déplacement vertical pour les différents alliages étudiés sont présentées sur la figure 36. Le tableau 2 rassemble les principales valeurs déduites des courbes de flexion. L'évolution de la limite d'élasticité (R_e) et de la contrainte à la rupture (R_m) en fonction de la teneur en bore est reportée sur la figure 37.

Alliage	Limite d'élasticité (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Fe-40Al	>100	<100	0
Fe-40Al-80B	270	460	1,3
Fe-40Al-200B	370	590	0,8
Fe-40Al-400B	380	600	0,8
Fe-40Al-800B	550	800	1
Fe-40Al-2000B	500	770	1,2

Tableau 2 : Limite d'élasticité, contrainte à la rupture et allongement à la rupture des alliages Fe-40Al pur ou dopés en bore.

Pour des teneurs en bore supérieures à 80 ppm, les alliages dopés au bore présentent un allongement à la rupture d'environ 1 % (à peu près identique pour tous les alliages). Les différences entre les valeurs d'allongement à la rupture présentées dans le tableau 2 ne sont pas significatives.

La limite d'élasticité et la contrainte à la rupture augmentent avec la teneur en bore jusqu'à ce que celle-ci atteigne 800 ppm. Au-delà de cette valeur, c'est-à-dire lorsque la limite de solubilité du bore est dépassée, elles restent relativement constantes. Il est à noter que l'écart entre la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture demeure constant (voisin de 200 MPa) quelle que soit la teneur en bore. Cela, ajouté au fait que tous les alliages présentent le même allongement à la rupture, tend à montrer qu'une teneur très faible en bore (80 ppm) suffit pour procurer à l'alliage une certaine ductilité. Cet effet du bore pourrait être associé à son rôle bénéfique sur la fragilité intergranulaire : en y remédiant, il permet à l'alliage dopé de rompre pour des contraintes plus élevées que l'alliage pur, après une faible déformation plastique. Un dopage par des quantités plus élevées en bore n'apporte aucun gain en déformation mais contribue seulement à augmenter la limite d'élasticité de l'alliage, certainement par un mécanisme de durcissement par solution solide. L'augmentation de la limite d'élasticité avec la teneur en bore a été observée dans Ni₃Al par d'autres auteurs [67, 68] qui ont conclu que le durcissement est dû à la présence de bore en solution solide dans le matériau : le bore, en position interstitielle dans la matrice, possède un fort potentiel durcissant.

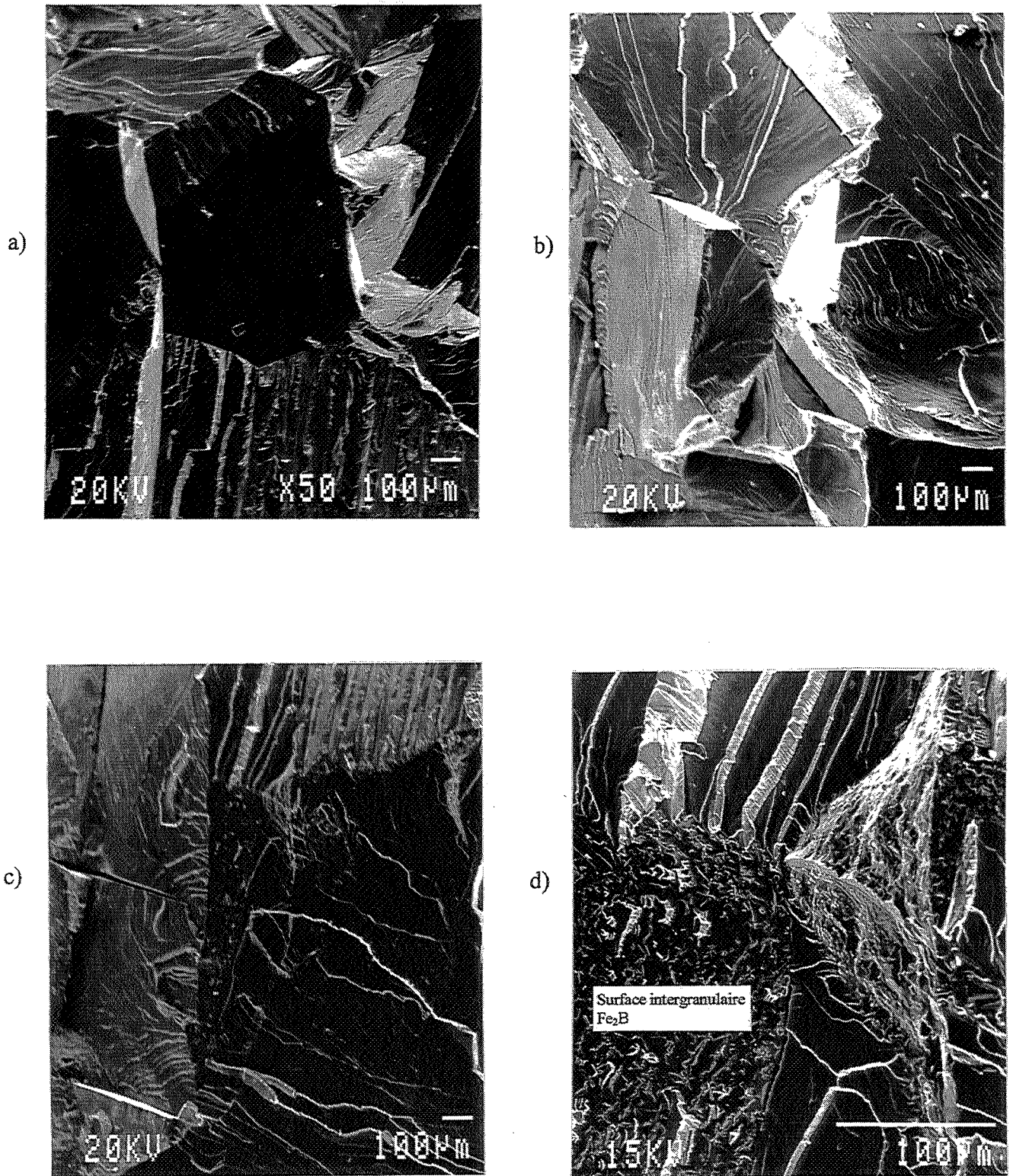


Planche 9 : Faciès de rupture des alliages Fe-40Al contenant différents teneurs en bore :
a) 80 ppm B, b) 400 ppm B, c et d) 2 000 ppm B

Les valeurs de limite d'élasticité que nous avons mesurées sont du même ordre de grandeur, tout en étant légèrement supérieures, que celles trouvées dans la littérature. A titre d'exemple, citons les travaux de Liu et George [72] ou Klein et Baker [42] qui mesurent respectivement une limite d'élasticité de 391 MPa dans Fe-40Al-1200B recuit à 400°C et de 408 MPa dans Fe-45Al-500B recuit à 400°C. L'effet de taille des grains ne peut expliquer la différence entre les valeurs de limite d'élasticité mesurées. Nos alliages présentant de plus gros grains que les alliages utilisés par Liu et George [72] ou Klein et Baker [42] devraient avoir une limite d'élasticité plus faible. Si on considère que l'écart entre les températures de recuit pratiquées par les uns et les autres ne peut en être l'origine, la différence pourrait être imputée à la durée du recuit. Il est de 120 heures pour les alliages de Liu et Klein et seulement de 24 heures pour nos alliages. Un recuit plus long peut permettre une meilleure restauration de la structure après l'élimination des lacunes (cf. chapitre V), et produire ainsi un adoucissement du matériau.

Les faciès de rupture d'alliages dopés par différentes teneurs en bore sont rassemblés sur la planche 9. Pour tous les alliages étudiés, le mode de rupture est mixte (intergranulaire et intragranulaire par clivage). Par contre, les proportions respectives de rupture inter- et intragranulaire dépendent de la teneur en bore. L'alliage Fe-40Al-80B présente de nombreuses surfaces intergranulaires. Au-delà de cette teneur, la rupture est très majoritairement intragranulaire. Toutefois, pour Fe-40Al-2000 B, nous avons observé une plus grande proportion de rupture intergranulaire : les précipités de Fe₂B (observés à la surface des joints rompus) pourraient en être responsables.

C.4- Effet de la teneur en aluminium

Nous avons étudié l'effet de la teneur en aluminium sur le comportement mécanique des alliages Fe-40Al, Fe-46Al et Fe-50Al contenant 200 ppm at. de bore. Ces alliages ont subi deux traitements thermiques : un maintien à 950°C pendant une heure, suivi d'un recuit à 400°C pendant 6 ou 24 heures.

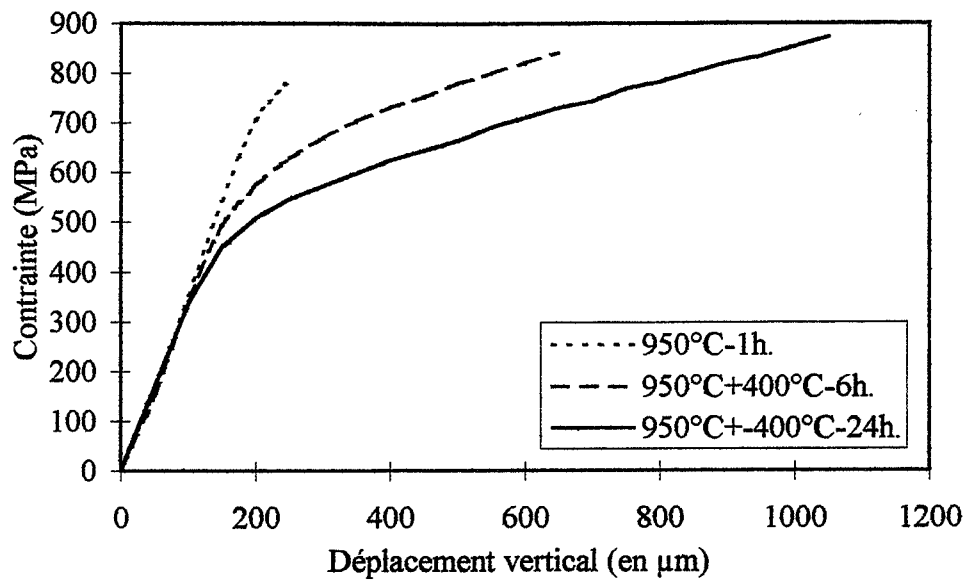


Figure 38 : Courbe contrainte-déplacement vertical en flexion 4 points de Fe-40Al-200B.

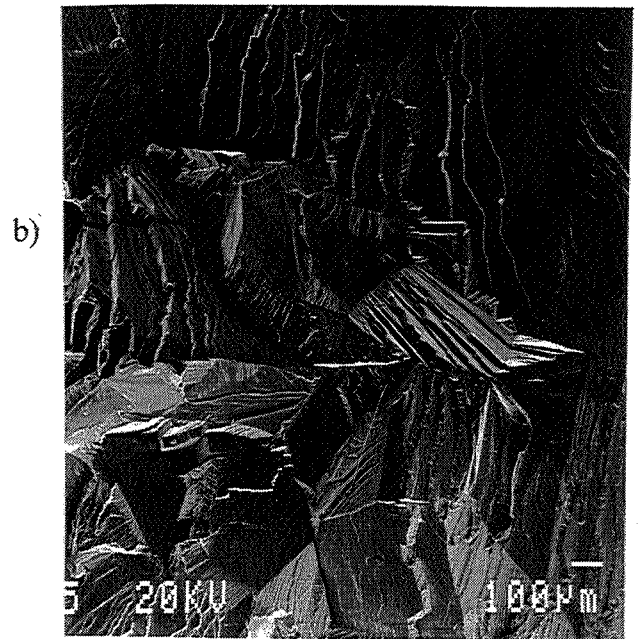
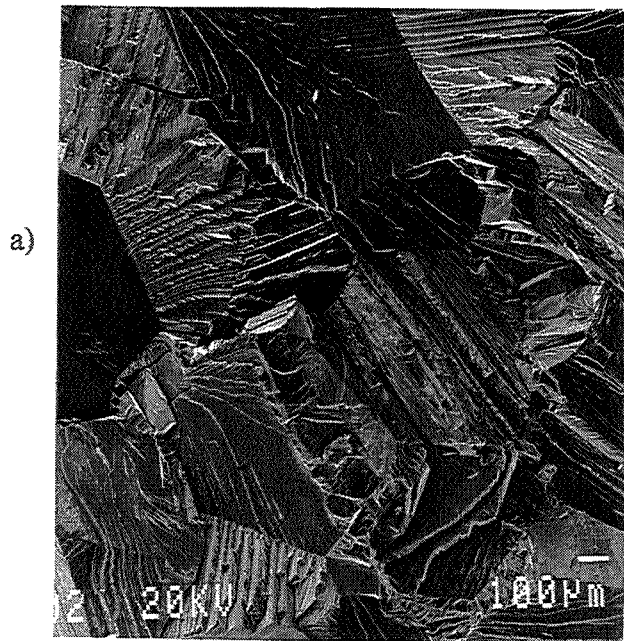


Planche 10 :Faciès de rupture de l'alliage Fe-40Al-200B : a) 950°C - 1h,
b) 950°C - 1h + 400°C - 24 h

C.4-a) Résultats

Les courbes contrainte-déplacement vertical (obtenues lors d'essais de flexion) reportées sur la figure 38 concernent l'alliage Fe-40Al-200B trempé à partir de 950°C ou recuit 6 ou 24 heures à 400°C. Les courbes équivalentes correspondant aux alliages Fe-46Al-200B et Fe-50Al-200B sont présentées en ANNEXE 2. Le tableau 3 rassemble les principaux résultats qui peuvent être obtenus à partir de ces courbes.

Alliage	Durée du recuit à 400°C	Limite d'élasticité (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Mode de rupture
Fe-40Al-200B	0	650	790	≈ 0,2	Cl. >> *
	6 h.	560	830	≈ 1,2	Cl. >> *
	24 h.	380	870	≈ 2	Cl. >> *
Fe-46Al-200B	0	≥ 650	650	0	Cl. >> *
	24 h.	440	770	≈ 0,5	IG >> **
Fe-50Al-200B	24 h.	≥ 360	360	0	IG >> **

* : Cl. >> : clivage majoritaire

** : IG >> : intergranulaire majoritaire

Tableau 3 : Valeurs de limite d'élasticité, contrainte à la rupture et allongement à la rupture ; mode de rupture des alliages Fe-40AlB, Fe-46AlB et Fe-50AlB.

Rappelons que les valeurs de l'allongement à la rupture que nous donnons ici ont été calculées à partir des courbes de flexion et validées par des essais de traction.

Il convient aussi de comparer les valeurs de contraintes obtenues ici pour l'alliage Fe-40Al-200B recuit 24 heures à 400°C avec celles obtenues dans le même alliage recuit à 500°C, résultats présentés dans le paragraphe précédent. Nous ne constatons pas de différence dans la valeur de la limite d'élasticité, elle vaut environ 370-380 MPa : nous pouvons penser que l'effet du bore en solution solide ne dépend pas de la température du recuit. En revanche, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture sont plus faibles dans les alliages recuits à 500°C. La différence entre les contraintes atteint 280 MPa. Puisque nous avons associé (au

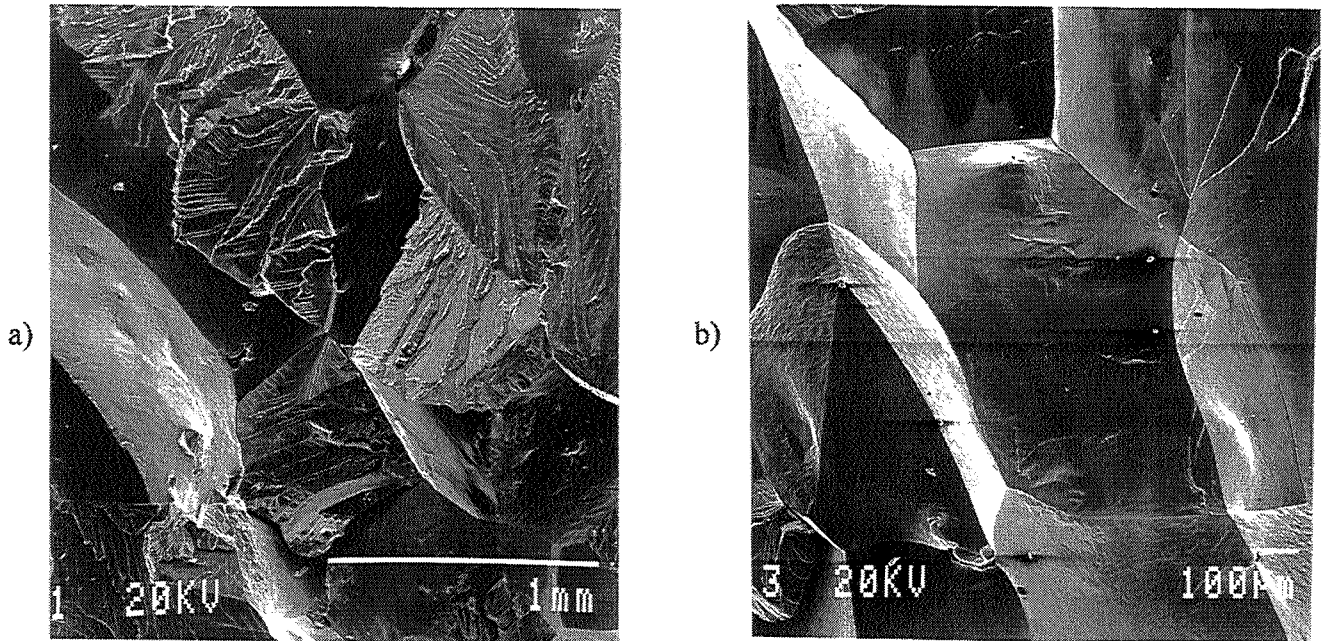


Planche 11 :Faciès de rupture de l'alliage Fe-46Al-200B : a) 950°C - 1h,
b) 950°C - 1h + 400°C - 24 h

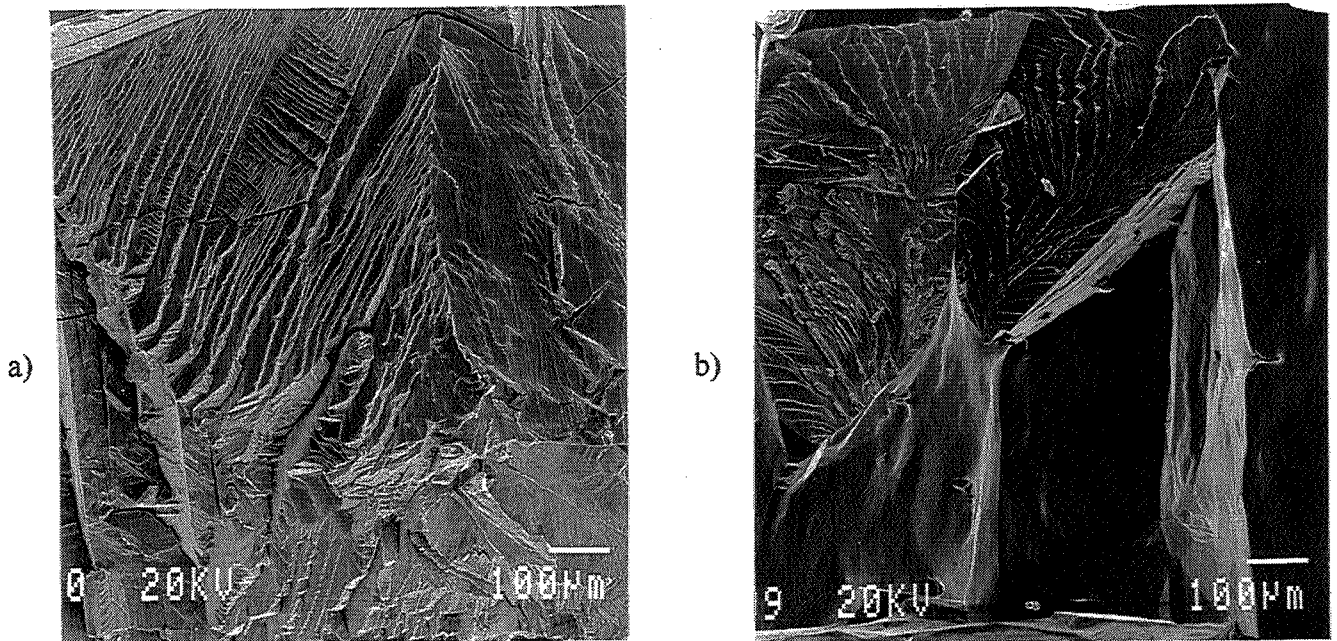


Planche 12 :Faciès de rupture de l'alliage Fe-50Al-200B: a) 950°C - 1h,
b) 950°C - 1h + 400°C - 48 h

§ C.3) l'effet du bore à son rôle sur le renforcement des joints de grains, nous pouvons envisager qu'après un recuit à 500°C, l'efficacité du bore est plus faible qu'après un recuit à 400°C.

Les faciès de rupture des différents alliages étudiés et cités ci-dessus sont montrés sur les planches 10 à 12. La rupture a toujours lieu de façon fragile. Le mode de rupture est mixte : intragranulaire par clivage et intergranulaire ? De plus, aucune précipitation n'a été relevée sur les surfaces intergranulaires.

La planche 13 rassemble des faciès de clivage typiquement observés dans les différents alliages. L'inclinaison à 90° entre les marches créées par le clivage laisse à penser que les surfaces observées sont de type {100} ou {110}. Cette observation n'est pas en contradiction avec les données bibliographiques, indiquant que, dans les alliages FeAl, le clivage se produit sur des plans {100}[93].

C.4-b) Interprétation

Contrainte et allongement à la rupture

L'examen des courbes contrainte-déplacement vertical montre qu'il existe des similitudes dans le comportement mécanique des alliages dopés au bore, indépendamment du traitement thermique et de la teneur en aluminium. Nous constatons que le dopage en bore améliore sensiblement la résistance à la rupture des alliages. Selon la composition de l'alliage, la contrainte à la rupture varie entre 360 et 870 MPa, alors que les alliages purs rompent pour des contraintes inférieures à 100 MPa. L'amélioration des caractéristiques mécaniques de FeAl, indépendamment du traitement thermique, peut être imputée à une ségrégation intergranulaire du bore [72, 74].

Le comportement à la rupture des alliages FeAl dépend aussi fortement du traitement thermique appliqué. Dans les alliages riches en fer (Fe-40Al-200B et Fe-46Al-200B), le recuit à 400°C provoque une forte baisse de la limite d'élasticité : dans Fe-40Al-200B, par exemple, sa valeur passe de 650 MPa dans l'alliage trempé à 380 MPa dans l'alliage recuit. Cette diminution peut être associée à l'élimination des lacunes pendant le recuit qui provoque un adoucissement du matériau.

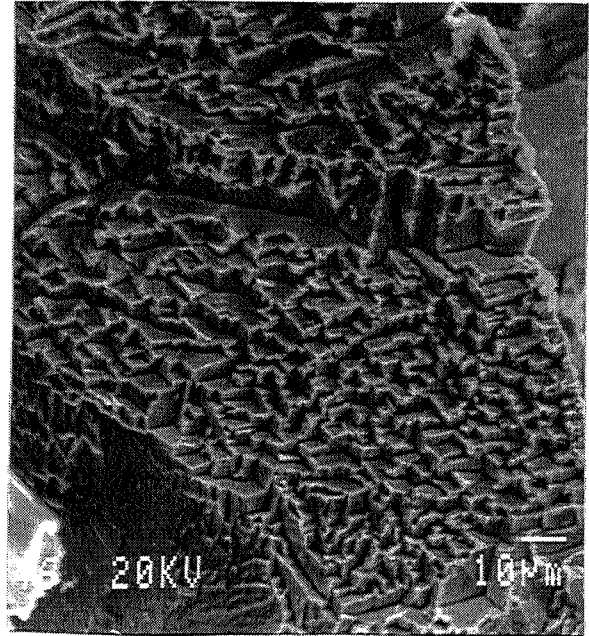
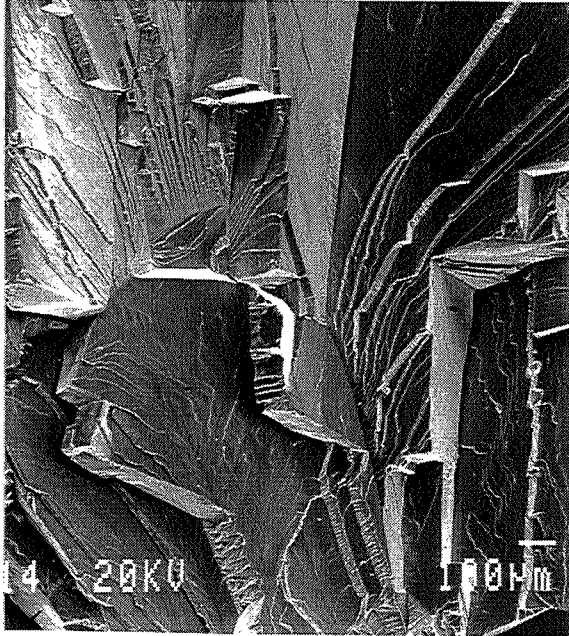


Planche 13 : Détails de rupture par clivage dans Fe-40Al-200B.

Le recuit à 400°C a également un effet sur l'allongement à la rupture de l'alliage : nul dans l'alliage trempé, sa valeur atteint 2% dans l'alliage Fe-40Al-200B recuit. Nos résultats rejoignent ceux obtenus par Klein *et al.* [42] sur l'alliage Fe-45Al-500B. Ils observent qu'un long recuit à 400°C permet de diminuer la limite d'élasticité et d'augmenter l'allongement à la rupture de l'alliage. L'augmentation de l'allongement à la rupture après le recuit peut être imputée soit à l'élimination des lacunes, soit à la présence du bore, dont l'effet aux joints de grains, déjà existant dans l'alliage trempé, peut être accru par le recuit, en particulier si nous envisageons que la ségrégation du bore augmente pendant le maintien à 400 °C.

Le comportement mécanique de FeAl dopé au bore dépend également de la teneur en aluminium de l'alliage. Plus on s'éloigne de la stoechiométrie, plus l'alliage dopé est ductile et résistant à la rupture. Cet effet peut être attribué soit à un effet du bore plus important dans les alliages riches en fer, soit aux qualités intrinsèques de ces alliages potentiellement plus ductiles et moins durs que l'alliage stoechiométrique.

Mode de rupture

Le faciès de rupture des alliages dopés au bore est changé : il passe d'intergranulaire fragile à un mode mixte (intergranulaire et intragranulaire par clivage). Même l'alliage Fe-50Al-200B trempé, qui rompt pour une contrainte très faible, présente une rupture mixte.

Une différence importante a été observée concernant le mode de rupture des alliages étudiés. Dans l'alliage Fe-40Al-200B, la rupture se fait majoritairement par clivage, que l'alliage soit trempé ou recuit, ce qui signifie que, dans les deux cas, la contrainte de clivage est inférieure à celle de rupture des joints de grains. En revanche, dans Fe-46Al-200B ou Fe-50Al-200B, la rupture a lieu par clivage dans l'alliage trempé et de façon intergranulaire dans l'alliage recuit : la contrainte de clivage est donc inférieure à celle de rupture des joints de grains dans l'alliage trempé, elle lui est supérieure dans l'alliage recuit. Comme la rupture a lieu pour une contrainte plus élevée dans l'alliage recuit, ce phénomène ne peut être expliqué par une diminution de la contrainte de rupture des joints de grains à la suite du recuit, mais par une augmentation de la contrainte de clivage : elle devient supérieure à la contrainte à la rupture intergranulaire, ce qui conduit à la rupture intergranulaire.

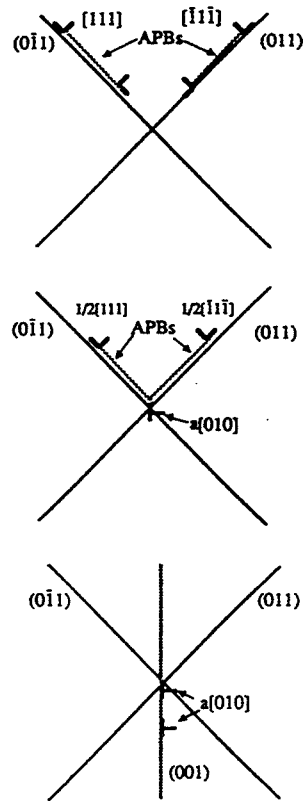
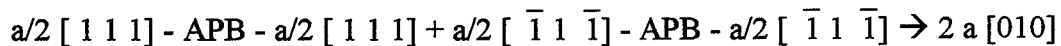


Figure 39 : Illustration schématique de la formation de dislocations $a\langle 100 \rangle$ à partir de superdislocations $a\langle 111 \rangle$ [93].

Deux questions se posent alors. Dans un premier temps, par quel mécanisme la contrainte de clivage augmente-t-elle à la suite du recuit de 24 heures à 400°C ? Ensuite, pourquoi observe-t-on ce phénomène dans les alliages Fe-46Al-B et Fe-50Al-B et non dans Fe-40Al-B ?

Pour pouvoir expliquer par quel mécanisme la contrainte de clivage peut être augmentée, il convient tout d'abord de faire quelques rappels sur le mécanisme de clivage dans FeAl. Celui-ci a été proposé par Munroe et Baker [93]. Sous l'effet de la déformation, les superdislocations $a \langle 111 \rangle$ interagissent pour former des dislocations $\langle 100 \rangle$ selon le schéma :



Le mécanisme de formation des dislocations $\langle 100 \rangle$ est illustré sur la figure 39. Les dislocations $\langle 100 \rangle$ sont sessiles à température ambiante et, d'après Cottrell [94], elles servent de site d'amorçage pour la rupture par clivage sur les plans $\{100\}$. Cette interaction entre superdislocations peut être envisagée d'un point de vue énergétique. L'énergie par unité de longueur des deux superdislocations $a \langle 111 \rangle$ vaut : $3Ga^2/4\pi + 2\gamma$, où G est le module de cisaillement et γ l'énergie de paroi d'antiphase, celle des deux dislocations $a \langle 100 \rangle$ vaut $3Ga^2/4\pi$. La formation des dislocations $a \langle 100 \rangle$ est donc énergétiquement favorable : le gain est le double de la valeur de l'énergie de paroi d'antiphase. Elle est d'autant plus favorable que les alliages sont moins riches en fer car l'énergie de paroi d'antiphase est fonction décroissante de la teneur en fer.

La rupture par clivage est fortement liée au phénomène de fragilisation par effet d'environnement, le mécanisme de Cottrell étant favorisé par la présence d'hydrogène [95] : à la fois, la formation de dislocations-coin $\langle 100 \rangle$ et leur combinaison (qui crée des fissures) sont facilitées par l'hydrogène. Son effet est imputé, entre autres, à sa ségrégation sur le cœur des dislocations.

Pour comprendre comment la contrainte de clivage peut augmenter pendant le recuit à 400°C, nous pouvons envisager un mécanisme permettant au bore d'empêcher le clivage, de la même façon que l'hydrogène le favorise. Le recuit à 400°C peut conduire à la ségrégation du bore sur les dislocations $\langle 111 \rangle$, bloquant leur réaction de recombinaison pour former des



dislocations $\langle 100 \rangle$. Le recuit peut également entraîner la ségrégation du bore sur les parois d'antiphase. Par un effet similaire à l'effet Suzuki, qui se produit par ségrégation sur des fautes d'empilement, l'énergie des parois d'antiphase serait diminuée. Les dislocations $\langle 111 \rangle$ seraient stabilisées, limitant la tendance au clivage.

Indirectement, le bore peut aussi agir en diminuant l'effet néfaste de l'hydrogène, soit en ségrégeant sur les sites généralement occupés par l'hydrogène qui ne peut plus y exercer son action fragilisante, soit en piégeant l'hydrogène (sous forme d'hydrures) qui ne peut plus ségréger sur les dislocations.

Quelle que soit l'hypothèse retenue, la conséquence de la présence de bore est qu'il se forme moins de dislocations $\langle 100 \rangle$ sessiles et de sites d'amorçage du clivage, de sorte que la contrainte de clivage augmente.

En partant de l'hypothèse que la contrainte de clivage est augmentée par diminution de l'énergie de paroi d'antiphase, le gain d'énergie varie avec la stoechiométrie. En effet, dans FeAl, l'énergie de paroi d'antiphase décroît si la teneur en fer augmente. Le gain d'énergie est plus faible dans Fe-40Al-B et la contrainte de clivage reste inférieure à la contrainte de rupture des joints de grains. En revanche, dans Fe-46Al-B et Fe-50Al-B, où l'énergie de paroi d'antiphase est élevée, le recuit peut conduire à une diminution importante de l'énergie de paroi d'antiphase et donc à un gain important en contrainte de clivage, qui devient supérieure à la contrainte de rupture intergranulaire.

D. CONCLUSION PARTIELLE

Une teneur aussi faible que 80 ppm at. de bore suffit pour augmenter la contrainte et l'allongement à la rupture de FeAl et pour changer son mode de rupture d'intergranulaire à mixte (intergranulaire et intragranulaire par clivage). Un dopage par de plus fortes quantités de bore provoque un durcissement de l'alliage (par solution solide).

La limite de solubilité du bore dans Fe-40Al à 500°C se situe entre 400 et 800 ppm. Au-delà de 800 ppm de bore, une précipitation inter- et intragranulaire apparaît, identifiée comme Fe₂B. Cependant, la présence de précipités n'est pas néfaste pour la ductilité de FeAl.

Il est important de remarquer que le bore n'agit pas seulement sur la cohésion intergranulaire, mais qu'il est aussi susceptible de modifier certaines propriétés de la matrice telles que la contrainte de clivage ou l'énergie de paroi d'antiphase.

CHAPITRE III
COMPOSITION CHIMIQUE DES JOINTS DE GRAINS -
MECANISME DE SEGREGATION DU BORE

CHAPITRE III

COMPOSITION CHIMIQUE DES JOINTS DE GRAINS - MECANISME DE SEGREGATION DU BORE

Même si l'effet du bore sur le comportement mécanique de FeAl est imputé à sa ségrégation intergranulaire, les études menées jusqu'à présent se contentent de montrer la présence de bore aux joints de grains de l'alliage et de justifier ainsi l'amélioration de ses propriétés mécaniques.

Un des objectifs de notre travail est d'approfondir l'étude de la ségrégation du bore. En particulier, nous souhaitons comprendre le mécanisme qui la gouverne, ainsi qu'appréhender les paramètres qui peuvent l'influencer : teneurs en aluminium et en bore de l'alliage, traitements thermiques, ...

Ce chapitre comporte trois parties. Nous rappellerons tout d'abord les mécanismes d'équilibre ou hors d'équilibre gouvernant les phénomènes de ségrégation, ce qui nous permettra de déterminer les paramètres à étudier.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons rapidement la spectrométrie d'électrons Auger, technique expérimentale que nous avons utilisée pour étudier la ségrégation du bore. Puis, nous insisterons sur la méthode de quantification des spectres que nous avons choisie afin de déduire les concentrations intergranulaires des intensités des pics Auger.

Dans la troisième partie, nous présenterons les résultats de notre étude sur la composition des joints de grains dans les alliages FeAl dopés au bore, ainsi que les conclusions concernant le mécanisme de ségrégation du bore.

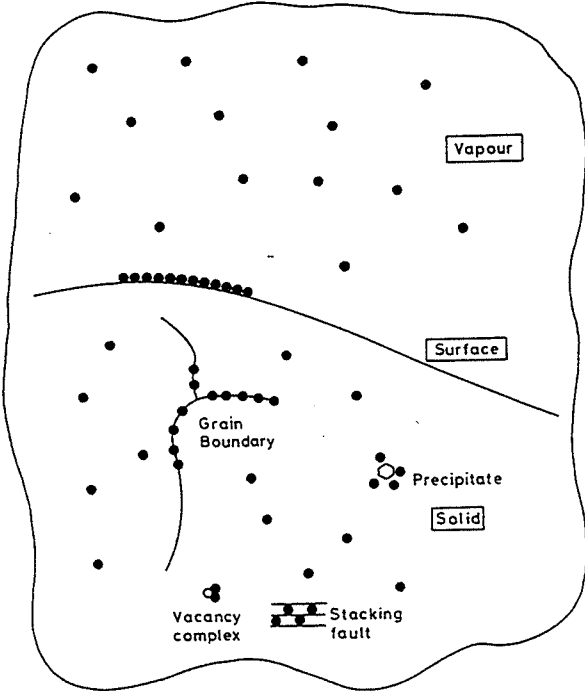


Figure 40 : Schéma représentant les interfaces, sites de ségrégation [97].

A. THEORIE DE LA SEGREGATION

A.1- Définition de la ségrégation

Le terme « ségrégation » traduit les variations de concentration d'éléments survenant durant la solidification ou les traitements thermiques, et, plus généralement, les effets produits par des changements locaux de concentrations aux interfaces, par exemple aux joints de grains.

L'existence d'une ségrégation dans un matériau peut être à l'origine de nombreux phénomènes métallurgiques (corrosion intergranulaire, fragilisation par hydrogène). Elle peut également modifier la cohésion interne des joints de grains : dans la plupart des cas, les éléments ségrégeants sont nocifs (les ségrégations du soufre ou du phosphore sont ainsi responsables de la rupture de certains aciers [96]) ; dans de plus rares cas, les éléments ségrégeants sont bénéfiques à la cohésion du joint de grains (le bore qui ségrége dans les aciers ferritiques [101] et de nombreux intermétalliques en est une illustration).

Les mécanismes pouvant conduire à la ségrégation du soluté sont regroupés en deux types. On parle soit d'un mécanisme dit « d'équilibre » résultant de la diffusion des atomes isolés de soluté vers les interfaces, soit d'un phénomène de ségrégation « hors d'équilibre » où les atomes de soluté sont entraînés par les défauts ponctuels retenus en excès dans le matériau.

A.2- La ségrégation d'équilibre

La redistribution des éléments de l'alliage aux interfaces par ségrégation d'équilibre est un phénomène réversible, décrit par l'équilibre thermodynamique du soluté [97]. Les éléments ségrégent sur tous les types d'interfaces, sites où leur énergie est plus faible qu'en solution solide : surfaces libres, joints de grains, joints interphases, fautes d'empilement, ... (voir figure 40). Les dislocations peuvent également être des sites de ségrégation.

La concentration d'équilibre en soluté dépend du type d'interface concerné par la ségrégation et de la température de traitement thermique. Le niveau d'équilibre est atteint pour une durée infinie, avec une vitesse contrôlée par la diffusion du soluté.

Une caractéristique essentielle de la ségrégation d'équilibre est que l'étendue de matière concernée par la ségrégation est du même ordre de grandeur que celle de l'interface. Ainsi, une

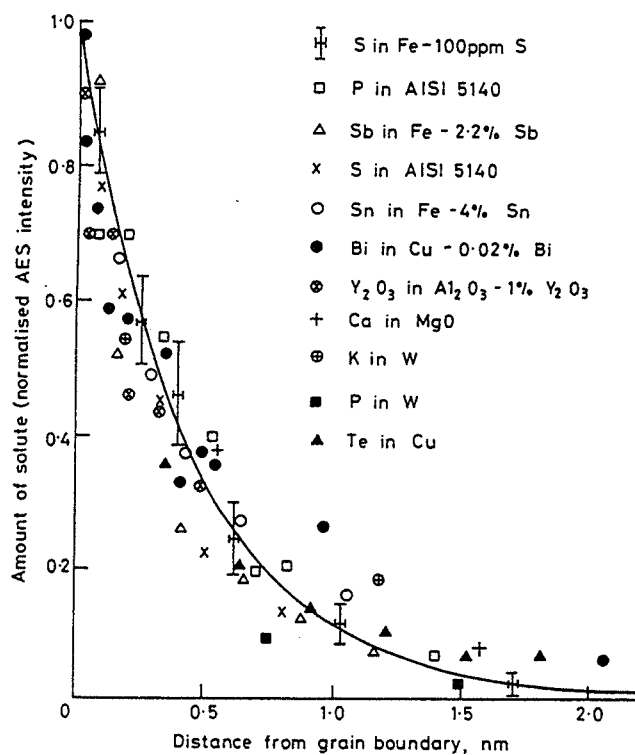


Figure 41 : Localisation des atomes ségrégeant aux joints de grains dans de nombreux systèmes, mesurée par spectrométrie d'électrons Auger [128].

ségrégation intergranulaire d'équilibre est localisée au maximum sur quelques couches atomiques autour du joint de grains. Elle décroît fortement au-delà pour atteindre rapidement la concentration du soluté dans la matrice. La figure 41 représente une compilation de résultats expérimentaux montrant la localisation des atomes ségrégeant aux joints de grains.

Les modèles thermodynamiques présentant les lois gouvernant la ségrégation d'équilibre sont analogues aux modèles existant dans le domaine de l'adsorption des gaz sur des surfaces libres de solide. Les principaux (McLean, BET, Fowler) sont présentés en annexe 3.

A.3- La ségrégation hors d'équilibre

Dans certaines conditions, il a été observé que les distances concernées par la ségrégation intergranulaire varient entre quelques nanomètres et plusieurs microns autour du joint de grains, ce qui est incompatible avec un modèle de ségrégation d'équilibre. La ségrégation est alors attribuée à un mécanisme hors d'équilibre. Celle-ci se manifeste dans les matériaux qui contiennent des défauts en excès : ce peut être des dislocations à la suite d'une déformation plastique ou des lacunes après une trempe depuis une haute température, ou encore une irradiation [97]. Lors du retour à l'équilibre du matériau, les lacunes en excès tendent à s'éliminer pour atteindre leur concentration d'équilibre. Les puits, ou sites d'élimination, sont les interfaces et les défauts du matériau, tels que la surface libre, les joints de grains, les dislocations, ... Les modèles de ségrégation hors d'équilibre prévoient que durant leur migration vers les puits, les lacunes peuvent interagir avec les atomes de soluté pour former des complexes lacune-soluté. La migration des complexes vers les puits conduit alors à l'élimination des lacunes et à un enrichissement des puits en soluté [98]. Lorsque le matériau a atteint son état d'équilibre (c'est-à-dire lorsqu'il ne contient plus de lacunes en excès), ce type de ségrégation ne peut plus apparaître. Il ne s'agit en fait que d'un phénomène transitoire qui peut, dans certains cas, être relayé par une ségrégation d'équilibre.

De nombreux cas de ségrégation hors d'équilibre ont été recensés dans la littérature. Westbrook et Aust, en 1963 [99], ont été les premiers à mettre en évidence ce phénomène dans du plomb contenant quelques ppm d'étain, d'indium, d'argent ou d'or. Citons également la ségrégation du bore dans des aciers austénitiques (type 316L) pendant le refroidissement (elle a été étudiée par autoradiographie du trajet des particules par Williams *et al.*[100], par

microscopie ionique à effet de champ et SIMS par Karlsson *et al.* [101]), ou la ségrégation du chrome et de l'étain dans des aciers austénitiques et ferritiques lors de trempe [102].

Anthony [103], Williams *et al.* [100] et Faulkner *et al.* [104], à la suite de Westbrook [99] et Aust [98], ont mis en évidence les paramètres conditionnant l'existence d'un mécanisme de ségrégation hors d'équilibre. Ils considèrent que la ségrégation produite par le flux de lacunes fait intervenir deux mécanismes opposés : d'une part, l'entraînement du soluté par les lacunes et d'autre part, un flux inverse d'atomes de soluté s'opposant au flux de lacunes. L'amplitude relative de ces deux phénomènes détermine si le joint de grains sera enrichi ou non en soluté, la condition pour que la ségrégation ait lieu étant évidemment que les complexes diffusent plus rapidement que les atomes de soluté isolés.

Cette compétition entre les phénomènes de ségrégation et de déségrégation est arbitrée par la valeur des paramètres suivants : la concentration des trois espèces (lacunes isolées, atomes de soluté et complexes), la diffusion du soluté et du solvant dans le grain, l'amplitude du gradient de lacunes, le signe et la valeur de l'énergie de liaison entre lacunes et atomes de soluté. Les cas envisagés concernant essentiellement la ségrégation pendant la trempe, Williams *et al.* [100] introduisent les facteurs importants que sont la température et la vitesse de trempe.

La limitation principale pour la quantification de la ségrégation hors d'équilibre est le manque de connaissance et de moyen de mesure de l'énergie de liaison lacune-soluté, ainsi que des coefficients de diffusion des différentes espèces.

A.4- Comparaison entre les deux mécanismes de ségrégation

Pour résumer les principales caractéristiques des deux types de ségrégation, nous avons dressé un tableau (tableau 4) permettant une comparaison facile des deux mécanismes.

	Equilibre	Hors d'équilibre
Sites de ségrégation	Interfaces, défauts	
Largeur de ségrégation	Quelques couches atomiques	Quelques nanomètres à quelques micromètres
Force motrice	Potentiel chimique du soluté	Elimination des lacunes en sursaturation
Cinétique de ségrégation	Hétérodiffusion du soluté	Diffusion des complexes soluté-lacune
Dépendance vis-à-vis de la température de maintien	La ségrégation décroît si la température augmente	Inconnue, a priori.
Dépendance temporelle	La ségrégation augmente avec le temps jusqu'à atteindre le niveau d'équilibre	Le niveau de ségrégation hors d'équilibre atteint un maximum puis décroît en tendant vers le niveau d'équilibre.

Tableau 4 : *Comparaison des mécanismes de ségrégation d'équilibre et hors d'équilibre.*

Le tableau 4 met en évidence des critères permettant, à partir de résultats expérimentaux, de déterminer le mécanisme de ségrégation. En particulier, sa largeur, sa cinétique ou sa dépendance de la température peuvent être établies expérimentalement et permettre de trancher entre un mécanisme de ségrégation d'équilibre ou hors d'équilibre.

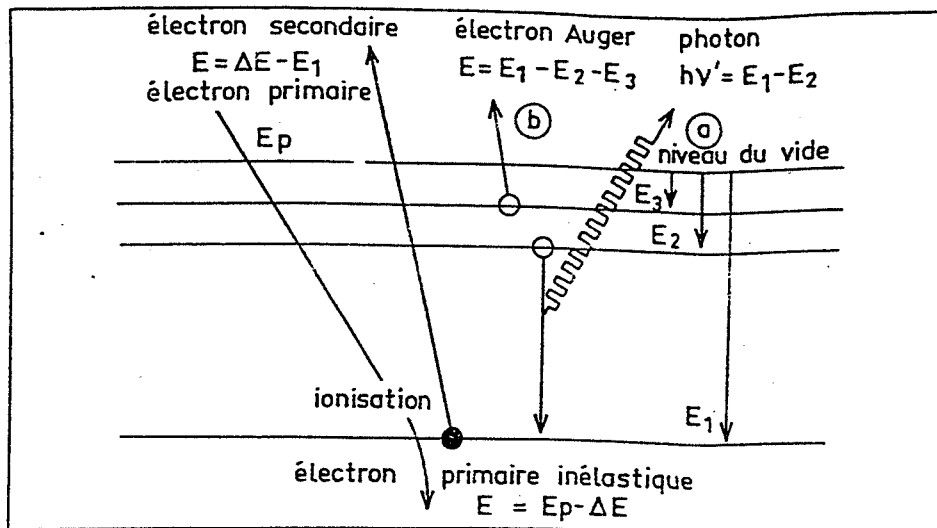


Figure 42 : Mécanismes de relaxation d'un atome après ionisation :
 a) Emission d'un photon X - b) Emission d'un électron Auger [105].

B. MESURE DE LA SEGREGATION INTERGRANULAIRE PAR SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER

B.1- Principe et appareillage

B.1-a) Principe de la spectrométrie d'électrons Auger

L'émission d'un électron Auger résulte d'un processus complexe [105]. Lors de leur parcours dans la matière, les électrons subissent plusieurs types de perturbations. En particulier une collision inélastique individuelle peut provoquer l'ionisation d'un atome : l'électron incident perd une énergie ΔE supérieure à celle du niveau électronique E_1 avec lequel il a interagi. L'excès d'énergie ($\Delta E - E_1$) est communiqué à l'électron émis (électron secondaire). Après ionisation, le trou du niveau de coeur (E_1) est comblé par un électron plus externe (E_2). Deux modes de relaxation sont alors possibles : soit l'émission d'un photon X d'énergie ($E_1 - E_2$), soit l'émission d'un électron Auger appartenant à un niveau E_3 plus externe que E_2 (voir figure 42). L'énergie cinétique E de l'électron Auger est caractéristique des trois niveaux électroniques qui ont participé à sa naissance : $E = E_1 - E_2 - E_3$ (en première approximation, en négligeant les énergies de relaxation) et est donc propre à chaque élément. On parle de transition $N_1N_2N_3$, du nom des trois niveaux concernés.

La spectrométrie d'électrons Auger fait partie des nombreuses techniques fondées sur l'ionisation des atomes par un faisceau d'électrons. Or, les électrons Auger sont de basse énergie, ils présentent donc un libre parcours moyen dans la matière très faible. Ceux qui sont analysés ne peuvent donc provenir que des premières couches superficielles du matériau [106] : il s'agit ainsi d'une très bonne technique d'analyse de surface. Sa résolution spatiale varie selon les canons : actuellement, elle est comprise entre 500 Å et 1 micron. La plupart des appareils permettent la visualisation de la zone analysée par une image en électrons secondaires.

La spectrométrie d'électrons Auger offre de nombreuses possibilités d'analyse. Ainsi, à partir des spectres d'énergie, les concentrations des éléments présents dans la zone analysée peuvent être calculées. La limite de détection dépend des éléments mais elle est voisine de 1%. Cette technique présente d'ailleurs l'avantage d'être très sensible aux éléments légers : elle les détecte tous sauf l'hydrogène et l'hélium. Grâce à un dispositif de bombardement ionique, il est

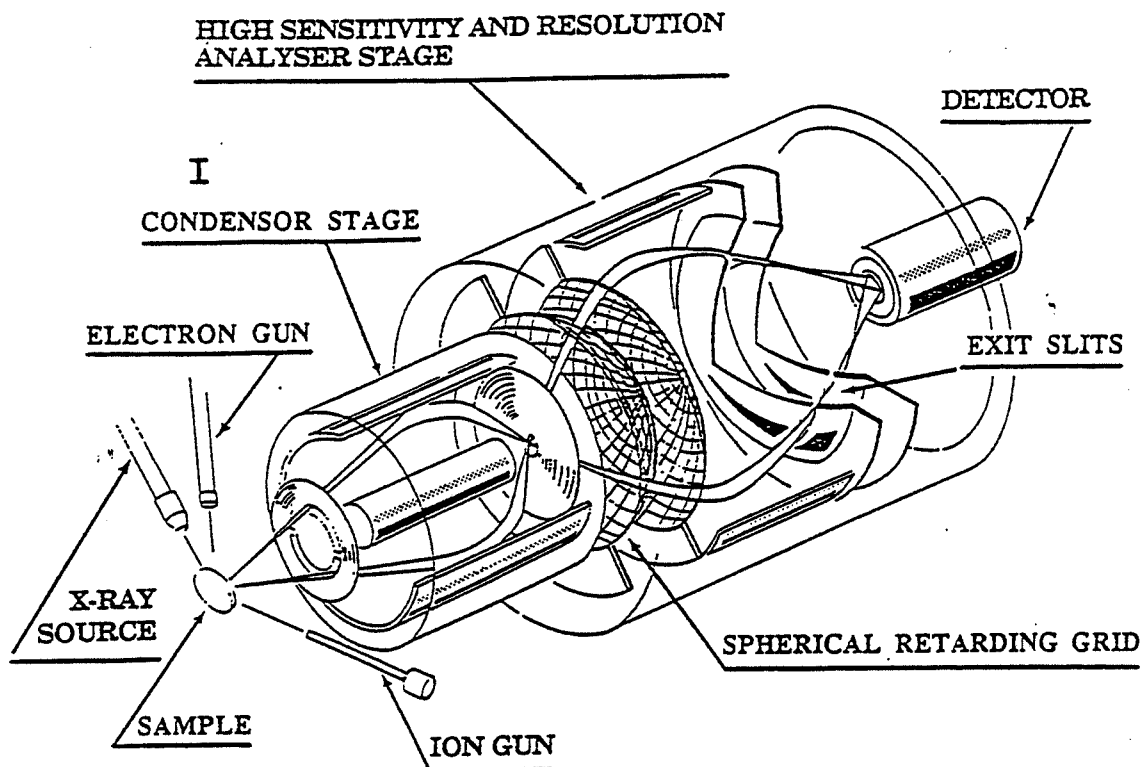


Figure 43 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur MAC 3.

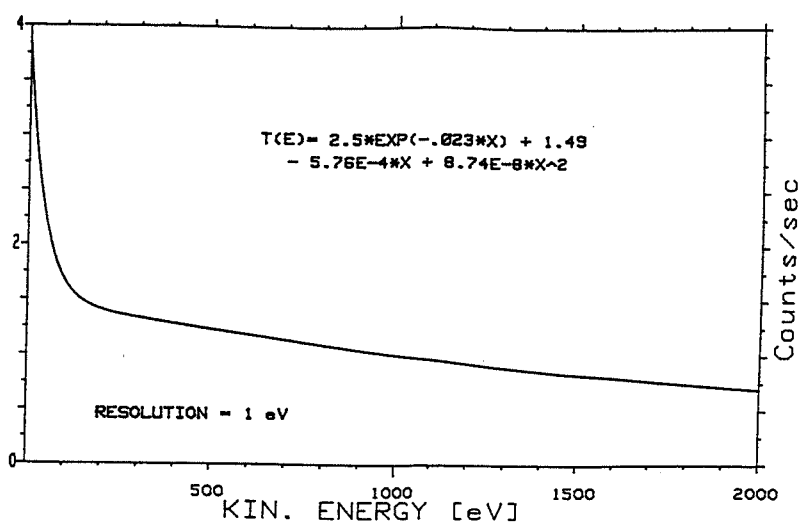


Figure 44 : Fonction de transmission pour l'analyseur MAC 2 [108].

possible d'effectuer une abrasion de la surface et ainsi, par des analyses successives, de réaliser un profil de concentrations.

La limitation principale de la spectrométrie d'électrons Auger comme technique d'analyse de ségrégation intergranulaire provient de la nécessité de rompre l'échantillon aux joints de grains dans l'enceinte du spectromètre. L'analyse d'une surface intergranulaire produite à l'extérieur de l'enceinte sous ultravide pourrait être compliquée par la présence d'une couche superficielle de contamination. Il ressort de cette remarque que cette technique s'applique essentiellement aux matériaux présentant une fragilité intergranulaire. Il existe cependant des méthodes de fragilisation (paragraphe C.1) permettant de rompre de façon fragile, aux joints de grains, des matériaux naturellement ductiles.

B.1-b) Appareillage utilisé

Le spectromètre d'électrons Auger que nous avons utilisé pour nos analyses comporte un canon à électrons VG équipé, pour cette étude, d'un filament en tungstène et pouvant travailler à 10 kV. Le diamètre de la sonde est d'environ 1 μm . Un système de pompage permet d'assurer des conditions d'ultravide dans l'enceinte. Le vide poussé (10^{-10} torr) a pour but, d'une part, d'éviter une pollution de la surface analysée et, d'autre part, de permettre aux électrons émis d'atteindre l'analyseur sans risque d'être dispersés par une collision avec une molécule de gaz résiduelle.

L'analyseur MAC 3 (figure 43), dont le spectromètre CAMECA est équipé, est de type *semi-dispersif* [107] : il disperse les électrons selon leur énergie et ceux-ci sont refocalisés en une image non ponctuelle, d'où son nom. Il fonctionne selon le principe d'un filtre passe-bande. Tout d'abord, une lentille d'entrée (étage condensateur) permet de focaliser la source sur un diaphragme qui sert de source pour l'analyseur, comportant trois étages. Les électrons incidents sont, dans un premier temps, retardés par un champ électrostatique sphérique, ils sont ensuite sélectionnés en énergie par un champ électrostatique cylindrique, avant d'être focalisés sur une fente. Enfin, ils sont refocalisés sur l'entrée du multiplicateur d'électrons. L'analyseur MAC 3 qui permet une acquisition des spectres d'énergie en mode direct offre une résolution en énergie constante pour tout le spectre, variable entre 0,3 eV et 4 eV. Il présente, par ailleurs, un bon rapport signal sur bruit. En revanche, il possède une mauvaise résolution

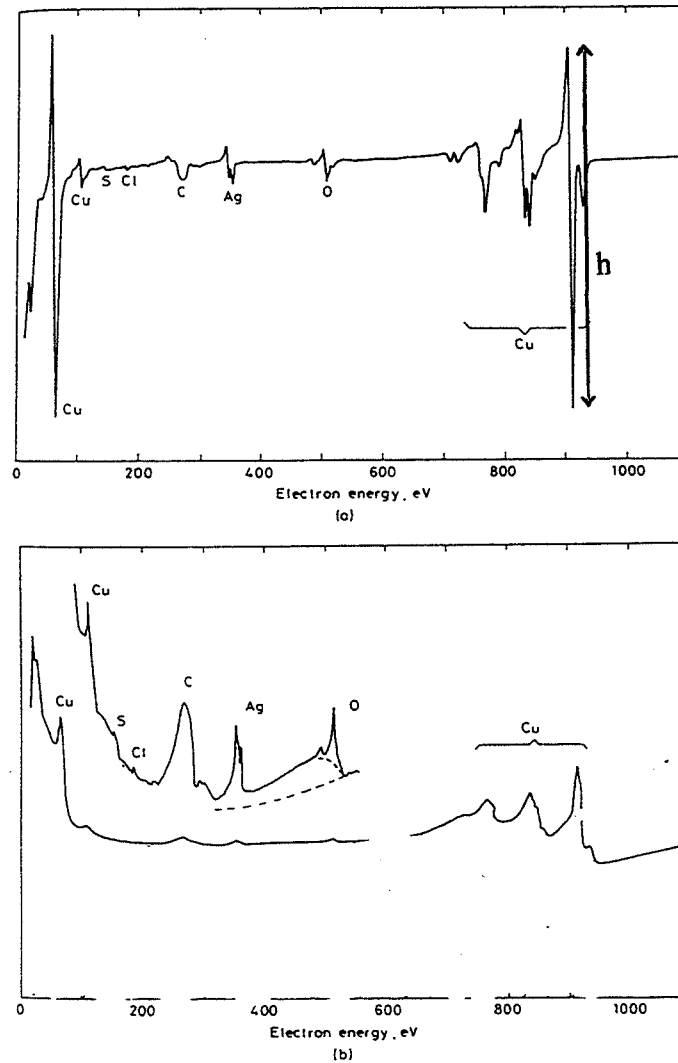


Figure 45 : Spectres Auger d'une surface de cuivre contaminée : a) Spectre dérivé ; b) spectre direct [145].

angulaire, conséquence de son grand angle d'acceptance (angle sous lequel est vu l'échantillon par l'analyseur). Enfin, sa tolérance vis-à-vis de la position de l'échantillon est faible (± 3 mm).

La fonction de transmission de l'analyseur MAC 3 est proche de celle du MAC 2, représentée sur la figure 44. Elle est la somme d'un terme exponentiel et d'un terme polynomial [108]. Pour de faibles énergies, le terme exponentiel est prépondérant, si bien que le facteur de transmission peut être, pour des énergies inférieures à 100 eV, jusqu'à quatre fois plus élevé que dans le reste du spectre.

B.2- Mesure de l'intensité des pics Auger

Pour calculer les concentrations superficielles des éléments présents dans la zone analysée, il faut mesurer l'intensité de leur pic Auger. Nous allons, dans ce paragraphe, décrire la démarche suivie.

D'une façon générale, l'acquisition des spectres Auger se fait soit en mode direct, soit en mode dérivé (figure 45). Le mode dérivé permet de s'affranchir du fond continu ; de plus, dans ces conditions, les intensités des pics Auger peuvent être déterminées directement à partir des hauteurs de pic h (voir figure 45). Toutefois, les pics en mode dérivé, très sensibles aux effets chimiques, ne traduisent pas la forme réelle du pic. Le développement des méthodes de comptage, ainsi que l'essor de l'utilisation d'ordinateurs pour saisir et traiter les données, font que le mode direct d'acquisition des spectres est de plus en plus utilisé. Dans ce mode, les pics Auger se superposent au fond continu dont l'intensité est très forte pour les basses énergies, surtout pour l'analyseur MAC 3 (paragraphe B.1-b). En revanche, on observe la forme réelle des pics : celle-ci peut être modifiée par des effets chimiques qui, toutefois, ne changent pas l'aire totale sous le pic (équivalente à son intensité).

B.2-a) Description du spectre Auger en mode direct

Le spectre d'énergie, traduisant la distribution en énergie des électrons émis par l'échantillon (comprise entre l'énergie incidente E_p et zéro), est composé des contributions de plusieurs types d'électrons qui se superposent (voir figure 46) [108]. Certains des électrons primaires sont réfléchis par l'échantillon après des collisions élastiques ou inélastiques : leur énergie s'étend entre 0 et E_p et leur distribution en énergie peut être modélisée par une loi

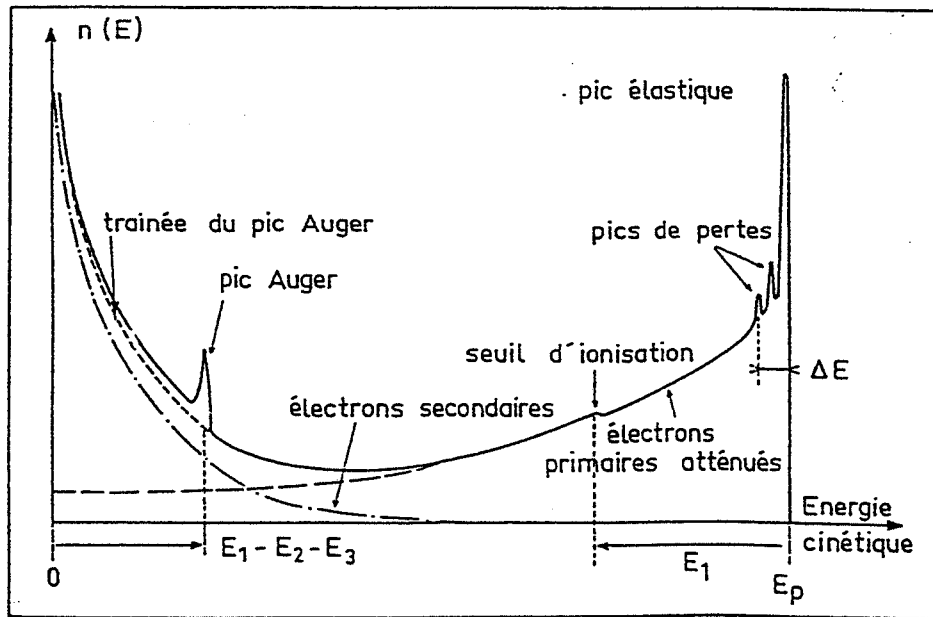


Figure 46 : Représentation schématique d'un spectre d'électrons Auger [105].

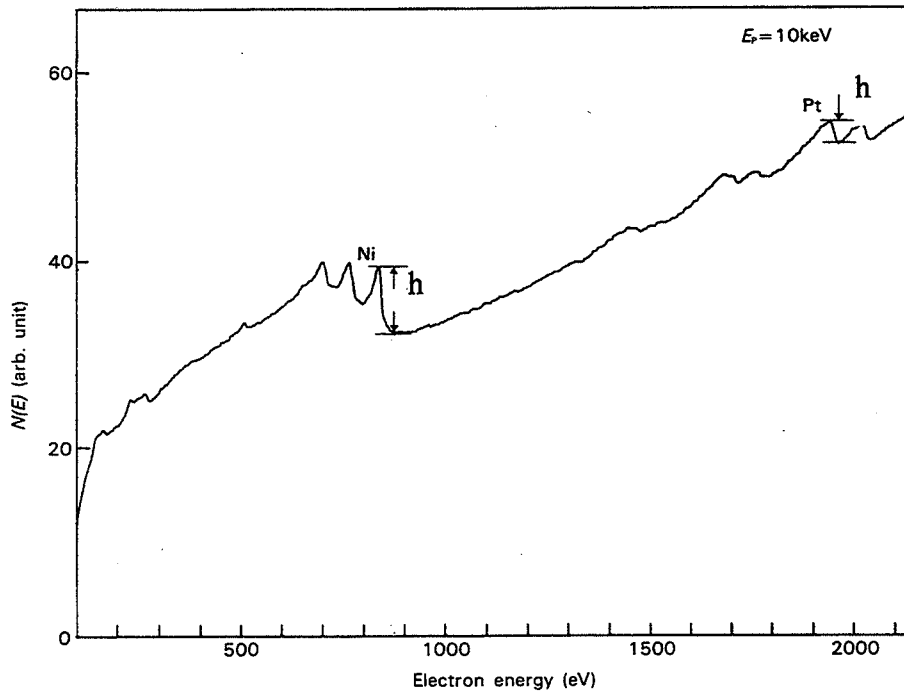


Figure 47 : Mesure de la hauteur h du pic au-dessus du fond continu : alliage Ni-Pt [110].

exponentielle décroissante. Des électrons secondaires sont produits par ionisation : leur contribution est faible pour des énergies supérieures à $E_p/2$, leur distribution en énergie ne peut théoriquement pas être décrite par une loi simple, car elle est la somme des contributions d'électrons provenant de différents niveaux électroniques ionisés. Enfin, l'échantillon émet des électrons Auger caractéristiques des éléments dont il est composé (de leur énergie caractéristique à 0) : leur distribution énergétique correspond à une gaussienne, centrée sur l'énergie caractéristique de l'élément émetteur, mais le *pic Auger* est déformé vers les basses énergies, car certains des électrons Auger recueillis ont perdu de l'énergie par collision entre les atomes émetteurs et la surface [109]. Cette partie est appelée la *traînée* du pic.

B.2-b) Méthodes de mesure des intensités Auger

Plusieurs méthodes plus ou moins simples et plus ou moins rigoureuses permettent d'accéder à l'intensité des pics Auger en mode direct.

La méthode la plus simple consiste à ne pas chercher à modéliser et soustraire le fond continu et à mesurer la hauteur du pic Auger au-dessus du fond continu pris à une énergie supérieure (pris à une énergie juste inférieure, il serait amplifié de la valeur de la traînée du pic Auger) (voir figure 47) [110]. Le pic Auger étant de forme gaussienne, sa surface est proportionnelle au produit de sa hauteur par sa largeur aux points d'inflexion, la hauteur du pic est donc une bonne mesure de l'intensité Auger pour autant que sa largeur reste constante.

D'autres auteurs suggèrent de faire une combinaison linéaire de spectres des éléments purs, acquis dans les mêmes conditions, et de l'ajuster pour qu'elle se superpose au spectre mesuré. Signalons que cette méthode ne tient pas compte du fait que le libre parcours moyen des électrons Auger dépend de la matrice [108].

La méthode la plus rigoureuse consiste à mesurer l'aire du pic Auger, qui est, elle, réellement proportionnelle à l'intensité du pic. La difficulté réside dans le fait qu'il faille au préalable soustraire le fond continu sous le pic.

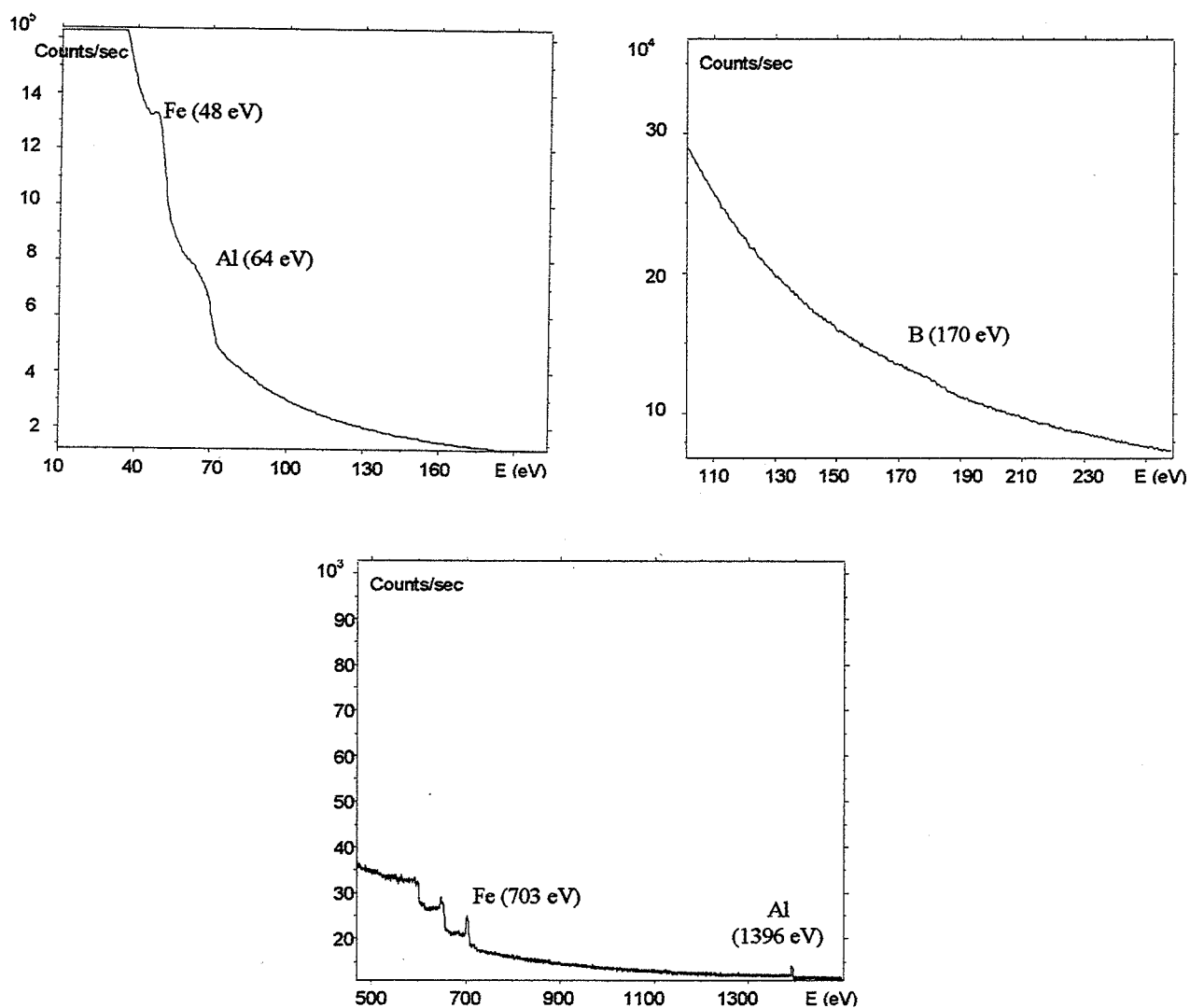


Figure 48 : Intervalles du spectre d'énergie obtenu dans l'alliage Fe-40Al-400B.

B.2-c) Méthodes de soustraction du fond continu

Sickafus [111] a le premier présenté une modélisation de la contribution des électrons secondaires au fond continu d'un spectre Auger, en utilisant une loi puissance :

$$N(E) = A E_p^n E^{-m}$$

où : A, m et n sont des constantes.

Ce modèle s'inspire du travail de Wolff [112] décrivant le transport des électrons et est conforme aux résultats expérimentaux. Cette méthode présente l'avantage d'être valable pour de très faibles énergies ($E < E_p/10$). Cette décroissance en loi puissance décrit la cascade d'électrons secondaires au-delà de tous les pics Auger. La présence d'un pic Auger modifie la pente de la cascade d'électrons secondaires : pour des énergies inférieures au pic, la cascade peut aussi être décrite par une loi puissance, mais avec des paramètres A et m supérieurs aux valeurs précédentes. La cascade d'électrons secondaires sur un spectre comportant plusieurs pics Auger est donc la somme de lois puissance ajustées dans les intervalles d'énergie entre les pics. La soustraction du fond continu se fait par étapes successives : on ajuste une loi puissance dans le domaine d'énergie supérieur au plus haut pic Auger, on le soustrait à tout le spectre. Puis, on ajuste une autre loi puissance entre les deux pics de plus haute énergie, on le soustrait à tout le spectre, et ce jusqu'au dernier pic.

Langeron [108] propose de commencer par supprimer le fond continu dû aux électrons rétrodiffusés (contribution aux hautes énergies essentiellement), en l'approximant par une loi exponentielle ajustée pour $E > E_p/2$ et extrapolée jusqu'à zéro. Ensuite, il soustrait la contribution des électrons secondaires simulée par une loi exponentielle et ajustée dans la région allant de 600 à 1800 eV. Mais à cause de la traînée inélastique des pics Auger, l'extrapolation jusqu'à zéro est en-dessous de la courbe expérimentale. Il conclut que la loi exponentielle n'est pas valable pour des énergies inférieures à 200 eV.

Peacock [113] préconise aussi l'emploi de la méthode de Sickafus, c'est-à-dire des soustractions successives du fond continu simulé par des lois puissances. Il la développe en proposant un calcul visant à ajuster la traînée inélastique sous le pic.

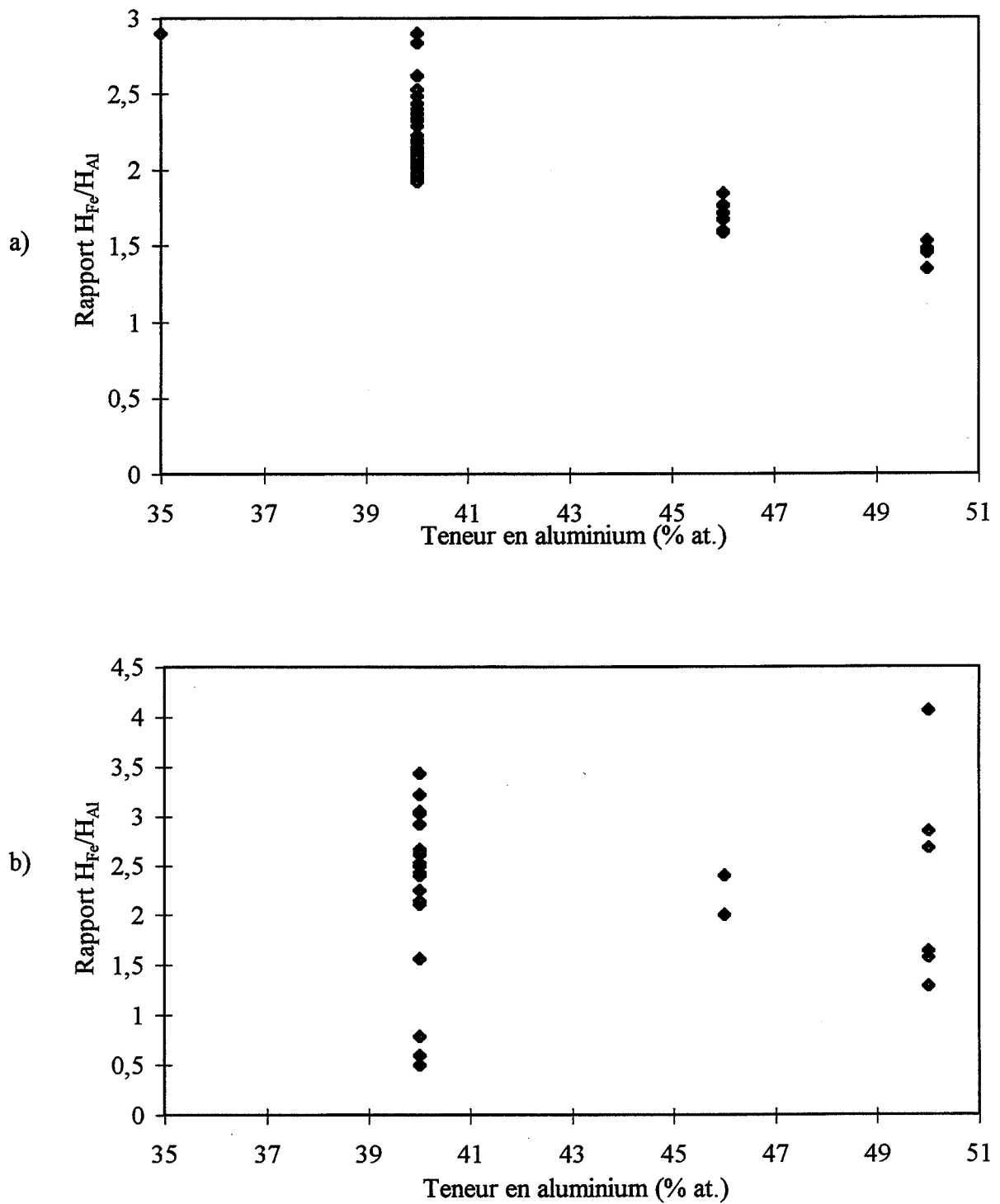


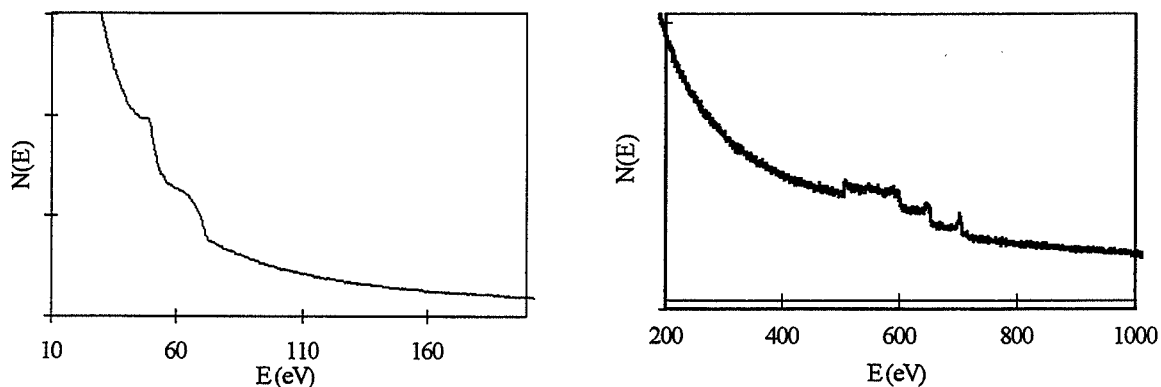
Figure 49 : Rapport des hauteurs de pics entre Fe et Al a) basse énergie b) haute énergie.

B.2-d) Application à l'analyse d'alliages FeAlB :

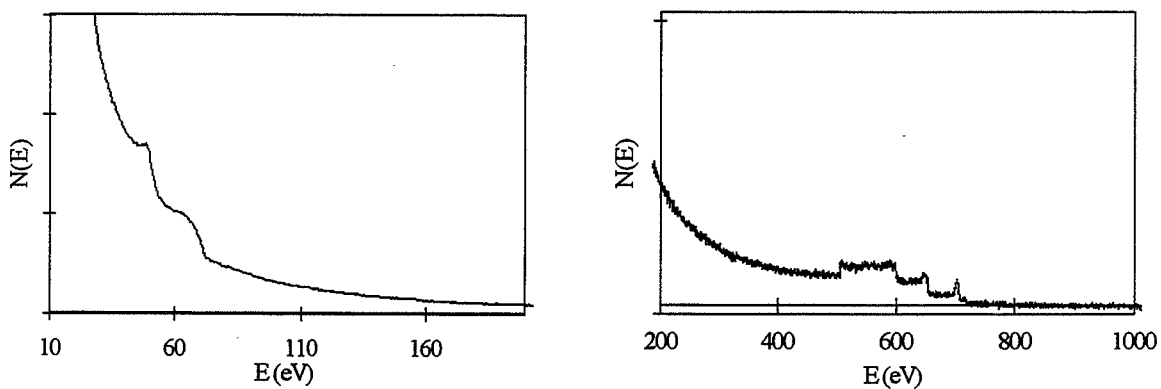
Les échantillons analysés contiennent du *fer*, dont les principaux pics Auger sont situés à 48 eV et 703 eV, de l'*aluminium*, dont les pics se trouvent à 64 eV et 1396 eV et enfin du *bore*, qui possède un pic Auger à 170 eV. La figure 48 montre des intervalles du spectre d'énergie, contenant des pics Auger, obtenus dans l'alliage Fe-40Al-400B : les pics du fer et de l'aluminium de basses énergies et le pic du bore sont superposés à un fond continu très important. Nous observons également que les pics Fe et Al sont très proches, celui du bore est peu intense. Les pics de haute énergie du fer et de l'aluminium, situés dans un intervalle d'énergie où le fond continu est faible, sont peu intenses. Le pic à 703 eV du fer est celui de plus forte intensité d'un groupe de trois pics d'énergies proches.

Nous pourrions envisager de travailler avec les pics de haute énergie de l'aluminium (1396 eV) et du fer (703 eV). Cette méthode permet de s'affranchir du problème induit par la pollution de surface par l'oxygène qui déplace le pic de basse énergie de l'aluminium. De plus, les pics de haute énergie du fer et de l'aluminium ne sont pas convolués, contrairement à ceux de basse énergie. Leurs hauteurs ou leurs aires sont donc facilement mesurables après soustraction du fond continu. Mais, dans la pratique, leur intensité est faible : une petite erreur dans leur mesure entraîne donc de grandes fluctuations pour des calculs de rapports d'intensités par exemple. La figure 49 permet de comparer les rapports des hauteurs de pics du fer et de l'aluminium pour les pics de basse et de haute énergies. La dispersion est beaucoup plus importante pour les hautes énergies. De plus, compte tenu du fait que les pics du fer et de l'aluminium de haute énergie sont éloignés l'un de l'autre, les coefficients de rétrodiffusion et le libre parcours moyen des électrons sont très différents. Des approximations ou erreurs sur le calcul de ces valeurs se répercutent sur la valeur des concentrations en fer et en aluminium davantage que dans le cas où l'on utilise les pics de basse énergie qui ont des valeurs proches. Nous avons donc choisi de travailler avec les pics Auger de basse énergie du fer et de l'aluminium.

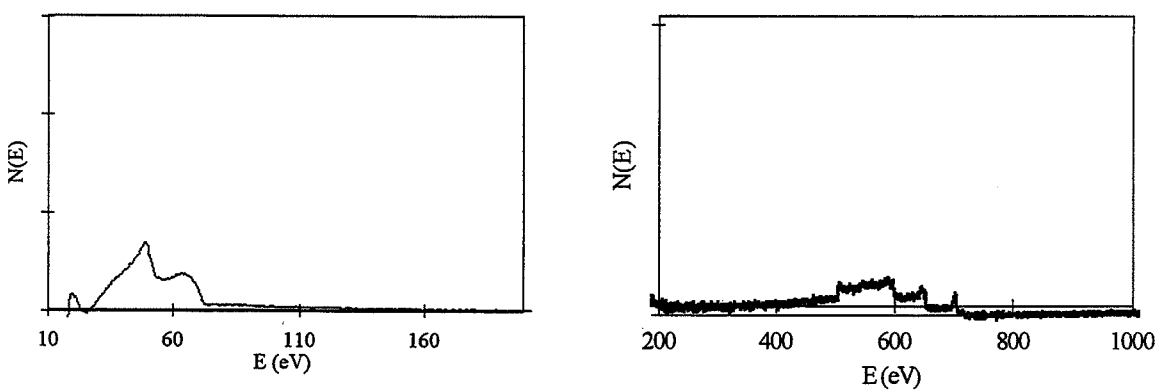
Compte tenu des éléments présents dans l'alliage et de la position de leurs pics, nous allons examiner quelle est la meilleure méthode pour calculer les intensités des pics Auger. Au vu de ce que nous venons de présenter, deux solutions s'offrent à nous : mesurer directement



Intervalles du spectre d'énergie sans soustraction du fond continu.



Intervalles du spectre d'énergie après la 1^{ère} soustraction du fond continu (750-1000 eV).



Intervalles du spectre d'énergie après la 2^{ème} soustraction du fond continu (100-500 eV).

Figure 50 : Etapes des soustractions successives du fond continu.

sur le spectre d'énergie les hauteurs des pics Auger ou soustraire le fond continu puis mesurer les intensités Auger.

i. Mesure de la hauteur du pic au-dessus du fond continu

Mesurer la hauteur des pics sans soustraire le fond continu peut convenir si, d'une part, les pics Auger considérés sont suffisamment distants les uns des autres pour que la mesure du fond continu d'un pic ne soit pas entachée de la traînée d'un autre pic d'énergie proche, légèrement supérieure et si, d'autre part, le fond continu est peu intense dans la partie du spectre où se situe le pic.

Les pics de basse énergie du fer et de l'aluminium, dont nous souhaitons mesurer l'intensité, sont convolués, la traînée du pic de l'aluminium (à 64 eV) se superposant au pic Auger du fer (à 48 eV) (voir figure 48) : la mesure du fond continu pris à une énergie supérieure au pic du fer inclut une partie du pic de l'aluminium. Par ailleurs, pour des faibles énergies, la cascade d'électrons secondaires présente une forte intensité : il est difficile de déterminer à quelle valeur d'énergie mesurer le fond continu. Pour la même raison, la forte intensité du fond continu rend également compliquée la mesure de la hauteur du pic du bore.

ii. Soustraction du fond continu

La partie du spectre dans laquelle se situent les pics Auger nous intéressant se trouve à des énergies inférieures à 200 eV. Dans ce domaine, la contribution des électrons rétrodiffusés au fond continu est suffisamment faible pour pouvoir être négligée.

Concernant les méthodes de soustraction de la cascade d'électrons secondaires, nous ne pouvons pas appliquer celle préconisée par Langeron [108], car elle n'est pas valable pour de faibles énergies. Nous devons appliquer la méthode de Sickafus [111] de soustractions successives du fond continu simulé par des lois puissance. La figure 50 illustre l'application de cette méthode à un spectre Auger de l'alliage Fe-40Al. La méthode de Sickafus prévoit de commencer par soustraire le fond continu dans la zone au-delà de tous les pics Auger. Dans nos alliages, le pic de plus haute énergie est celui de l'aluminium (1396 eV). Dans cette région, la contribution des électrons secondaires étant très faible, voire nulle, nous nous contentons de soustraire le fond continu à partir d'ajustements faits dans le domaine d'énergie situé en-

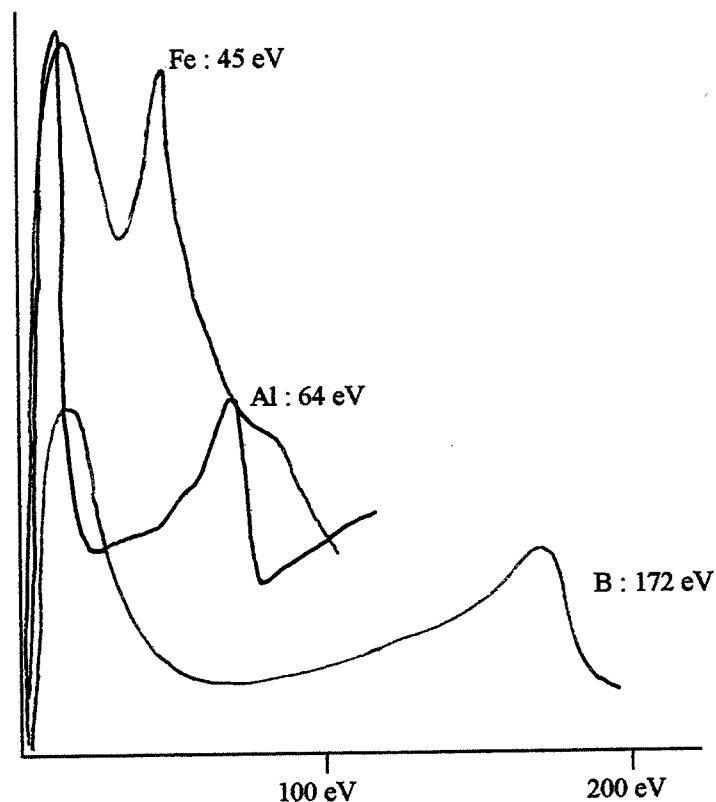


Figure 51 : Allures des pics Auger de Fe, Al et B, spectres directs bruts acquis sur des échantillons de métaux purs [110].

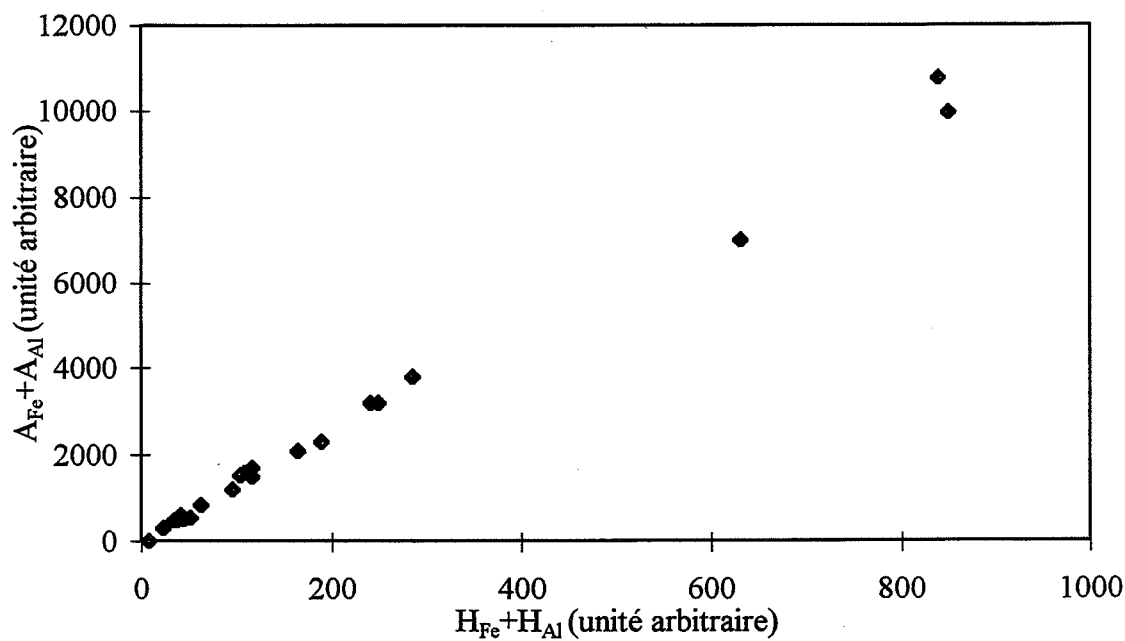


Figure 52 : Somme des aires des pics Fe et Al en fonction de la somme de leurs hauteurs.

dessous de 1000 eV. Nous avons tout d'abord simulé le fond continu par une première loi puissance ajustée dans un domaine d'énergie compris entre 750 eV et 1000 eV. Cette courbe calculée est soustraite au spectre complet. Ensuite, le fond continu situé dans le domaine d'énergie entre le pic Auger du fer à 703 eV et le pic Auger de l'aluminium à 64 eV doit être modélisé par une autre loi puissance : elle est ajustée pour les énergies allant de 100 à 500 eV et est soustraite.

Une fois le fond continu soustrait, deux solutions existent pour connaître l'intensité des pics Auger.

Mesure de la hauteur du pic Auger

Puisque le fond continu a été soustrait, les hauteurs de pic peuvent maintenant être facilement mesurées. Comme nous l'avons dit au paragraphe B.2-b, la mesure des hauteurs de pics est une bonne estimation de leurs intensités, à condition que les pics aient la même largeur. Nous avons constaté que les pics de basse énergie du fer et de l'aluminium sont tous les deux étroits mais que le pic du bore est beaucoup plus large (figure 51) : comparer les hauteurs des trois pics entraînerait une sous-estimation de l'intensité du bore. Cette méthode n'est pas satisfaisante dans notre cas.

Mesure des aires sous les pics Auger

Le pic Auger du bore étant isolé, la mesure de son aire est aisée.

Une difficulté survient pour mesurer les aires des pics Auger du fer et de l'aluminium car ils sont convolués. Le logiciel de dépouillement des spectres Auger que nous utilisons (KERNEL) permet d'effectuer une déconvolution des pics mais la méthode est plutôt destinée à l'ESCA : en particulier, les pics à déconvoluer sont supposés symétriques, ce qui n'est pas le cas des pics Auger.

Nous avons observé que l'aire totale des deux pics Auger convolués est proportionnelle à la somme de leurs hauteurs (figure 52). Comme les deux pics ont sensiblement la même largeur, nous obtenons la valeur de l'aire de chaque pic en multipliant la valeur de l'aire totale par le rapport des hauteurs des deux pics.

iii. Récapitulatif

1. Acquisition du spectre pour un large intervalle d'énergie : entre 10 et 1500 eV pour avoir la totalité de la contribution des électrons secondaires au fond continu.
2. Soustraction à tout le spectre du fond continu simulé par une loi puissance ajustée dans le domaine 750 - 1 000 eV.
3. Soustraction à tout le spectre du fond continu simulé par une loi puissance ajustée dans le domaine 100-500 eV.
4. Mesure de l'aire sous le pic du bore
5. Mesure des hauteurs de pics du fer et de l'aluminium de basse énergie.
6. Mesure de l'aire sous les deux pics du fer et de l'aluminium.
7. Calcul des aires respectives du fer et de l'aluminium.

Les valeurs des aires ainsi obtenues sont considérées comme les intensités Auger des différents éléments et servent au calcul des concentrations. Pour obtenir la valeur des concentrations, nous avons appliqué la méthode des « étalons polyconstitués », décrite par Simonetta-Perrot *et al.* [131], que nous présentons en ANNEXE 4.

C. CARACTERISATION DE LA SEGREGATION INTERGRANULAIRE DU BORE

C.1- Remarques préliminaires

C.1-a) Conditions expérimentales des analyses en spectrométrie d'électrons Auger

Nous travaillons avec une énergie primaire de 5 keV et une intensité voisine de 30 nA. La pression régnant dans l'enceinte pendant l'analyse se situe entre 10^{-10} et 10^{-9} torr. Afin de visualiser les pics des différents éléments présents et pour pouvoir dépouiller les spectres selon la méthode que nous avons mise au point, nous enregistrons l'ensemble du spectre d'énergie compris entre 10 et 1 500 eV. Pour travailler avec un pas et un nombre de cycles (10) permettant d'obtenir une bonne résolution en énergie, le temps d'acquisition de chaque spectre est long (environ 30 minutes).

Malgré les conditions de vide poussé, une pollution en oxygène et carbone de la surface analysée apparaît au cours de la manipulation : pour cette raison, seules 4 ou 5 plages peuvent être analysées pour chaque échantillon. Sur les plages suivantes, la pollution en oxygène entraîne un décalage du pic à basse énergie de l'aluminium qui se confond avec celui du fer. Afin d'obtenir une bonne représentation statistique des données calculées à partir des spectres, au moins 2 ou 3 échantillons ont été analysés pour chaque lot (caractérisé par la même composition chimique et le même traitement thermique).

Les échantillons, sous forme d'allumettes de dimensions $1,5 \times 1,5 \times 15 \text{ mm}^3$, sont rompus dans l'enceinte du spectromètre à l'aide d'un fractureur. Les analyses Auger sont réalisées sur les plages intergranulaires présentes sur la surface de rupture. Celles-ci sont repérées relativement facilement grâce à l'imagerie en électrons secondaires. Cependant, une vérification de la nature de la rupture des plages analysées est effectuée *a posteriori* au microscope électronique à balayage, offrant une qualité d'image nettement supérieure.

Les analyses en spectrométrie d'électrons Auger nécessitent de rompre *in situ* l'échantillon aux joints de grains. Cette technique semble donc peu adaptée à l'étude de la ségrégation intergranulaire du bore, dans la mesure où la présence de bore aux joints de grains

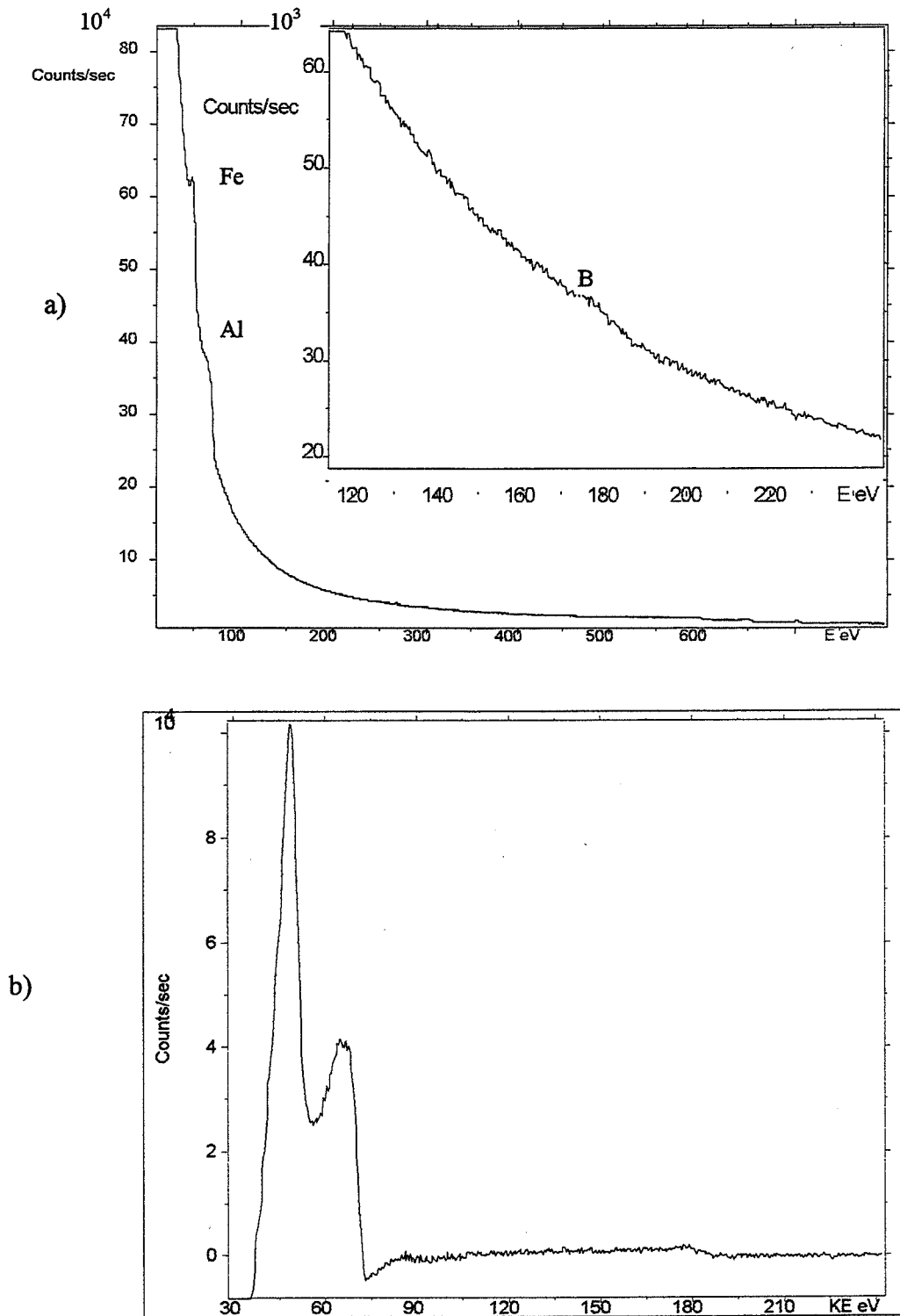


Figure 53 : Spectre d'énergie en mode direct obtenu par spectrométrie d'électrons Auger. Alliage Fe-40Al-200B : a) spectre brut ; b) après soustraction du fond continu.

de FeAl les renforce et induit une rupture intragranulaire par clivage. Nous avons donc cherché à fragiliser les alliages FeAl, essentiellement en faisant subir aux échantillons un chargement cathodique en hydrogène, avant leur introduction dans le spectromètre. Le détail de la procédure est décrite en ANNEXE 5. Malheureusement, le chargement cathodique en hydrogène n'a pas permis d'augmenter la proportion de rupture intergranulaire de l'alliage : la zone périphérique présente bien un mode de rupture différent de la zone centrale, mais la rupture y est de type intragranulaire. Il est reporté dans la littérature que le chargement cathodique en hydrogène est très efficace dans les alliages Ni₃Al. La différence de sensibilité vis-à-vis de cette méthode de fragilisation entre ces deux alliages est à rapprocher de leur comportement envers la fragilisation par l'hydrogène par effet d'environnement : Ni₃Al fragilisé présente une rupture intergranulaire alors que FeAl fragilisé rompt par clivage. Le mécanisme de fragilisation par l'hydrogène semble donc indépendant de son mode d'introduction et il est différent entre Ni₃Al et FeAl, ce qui explique l'échec de nos essais de fragilisation par chargement cathodique.

Nous devons donc nous contenter de la proportion de rupture intergranulaire produite « naturellement » par les alliages : elle varie selon leur composition mais est globalement de l'ordre de 20 à 30%. Les joints de grains que nous allons analyser sont donc les plus fragiles et certainement les moins riches en bore.

C.1-b) Enrichissement intergranulaire en bore

La figure 53 montre un spectre Auger obtenu par analyse en spectrométrie d'électrons Auger dans l'alliage Fe-40Al-200B sur une surface intergranulaire rompue *in situ*. Ce type de spectre, sur lequel le pic Auger du bore est peu intense, est typique de tous ceux enregistrés au cours de notre étude. La teneur intergranulaire en bore calculée à partir de l'intensité des pics de la figure 53 correspond à quelques pourcents atomiques. Elle ne dépasse que de peu la limite de détection du spectromètre, voisine de 1%.

Ces faibles valeurs de la teneur intergranulaire en bore, néanmoins tout à fait conformes aux observations faites par d'autres auteurs [72, 74], ont augmenté la complexité de notre étude. En effet, il a été difficile de mettre en évidence les variations de la ségrégation du bore en fonction des différents paramètres que nous voulions étudier. En particulier, dans les cas où

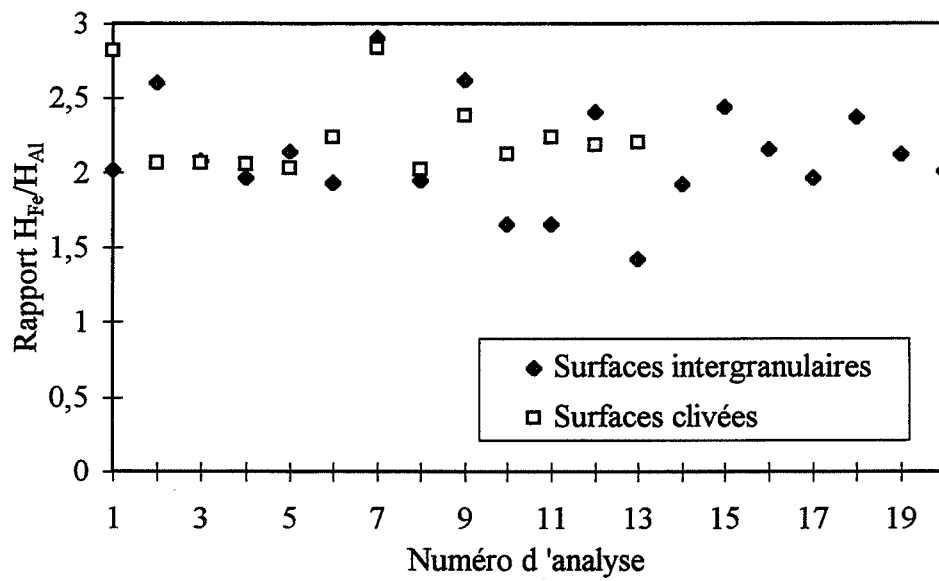


Figure 54 : Rapport entre les hauteurs de pics Fe et Al de basses énergies mesurées sur des surfaces clivées ou intergranulaires dans Fe-40Al-200B.

nous ne détectons pas de bore sur une surface intergranulaire, il était délicat de savoir si, effectivement, il n'y avait pas de ségrégation du tout ou si elle était faible (inférieure à 1%).

C.1-c) Choix de la formule de calcul de la concentration intergranulaire en bore

Une ségrégation intergranulaire peut soit être localisée sur une monocouche dans le cas d'une ségrégation d'équilibre, soit s'étendre sur plusieurs couches autour du joint de grains (quelques dizaines à quelques milliers) dans le cas d'une ségrégation hors d'équilibre. Or, le calcul des concentrations intergranulaires à partir des intensités Auger nécessite la connaissance de la répartition en profondeur des éléments présents.

Dans le cas qui nous intéresse, nous ne connaissons pas *a priori* la répartition spatiale du bore autour du joint de grains. Nous avons donc arbitrairement choisi une méthode de calcul des concentrations que nous appliquerons durant toute cette étude, en la commentant le cas échéant. Nous considérons que la ségrégation du bore résulte d'un mécanisme d'équilibre et qu'elle ne s'étend donc pas au-delà d'une monocouche. Nous supposons que la rupture du joint de grains provoque un partage statistiquement équilibré de l'élément ségrégeant entre les deux surfaces de rupture. Ainsi, la concentration intergranulaire en bore c_j est le double de la concentration calculée à partir de l'intensité Auger mesurée sur la surface de rupture (annexe 4).

C.2- Existe-t-il une co-ségrégation bore-fer ?

Une question importante qui ressort de la littérature concerne une possible co-ségrégation entre le bore et le métal de transition. La co-ségrégation du bore et du nickel aux joints de grains de Ni_3Al est un sujet controversé : Baker *et al.* [114] observent un enrichissement en nickel de 6 % environ dans les joints de grains d'alliages dopés au bore, alors que George *et al.* [115] ne constatent aucune différence dans la teneur en nickel mesurée sur des surfaces clivées ou intergranulaires dans des alliages purs ou dopés.

Nous avons comparé le rapport entre les hauteurs de pics du fer et de l'aluminium de basse énergie mesurées sur des surfaces intergranulaires ou clivées de l'alliage Fe-40Al-200B. Les résultats sont reproduits sur la figure 54. Nous notons que la composition aux joints de

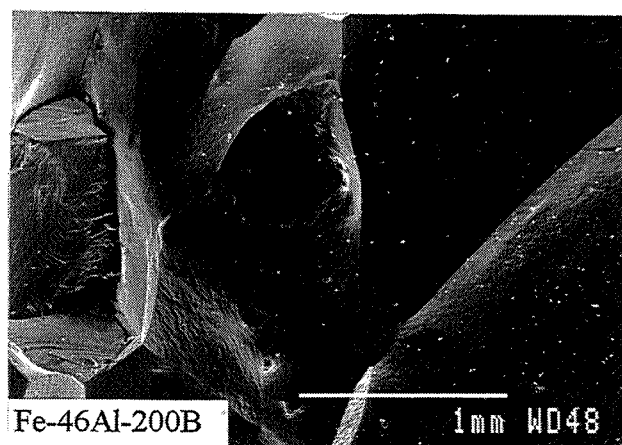
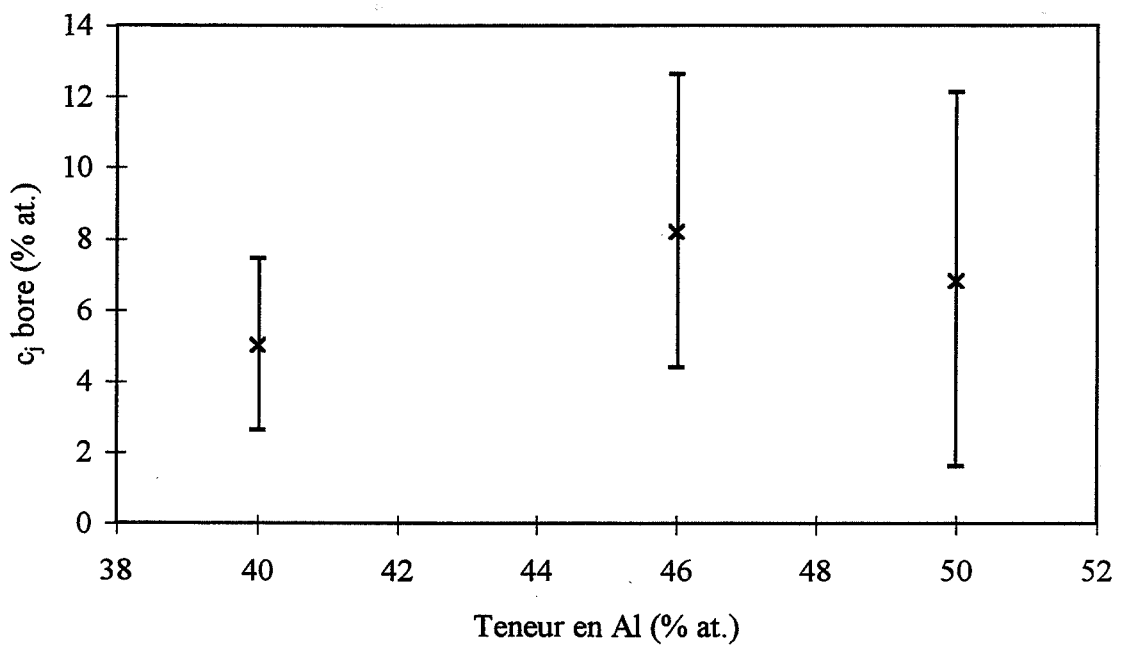
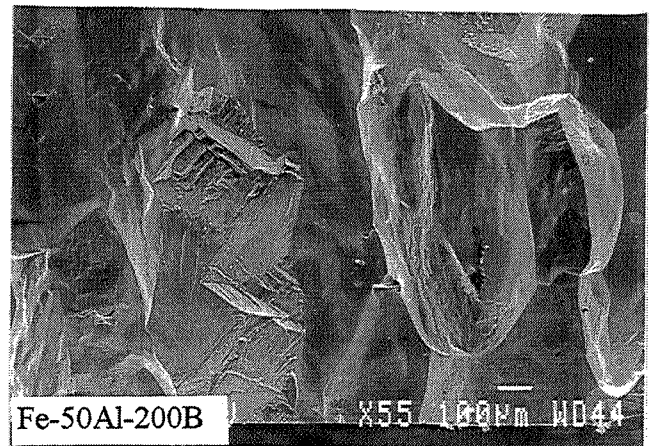
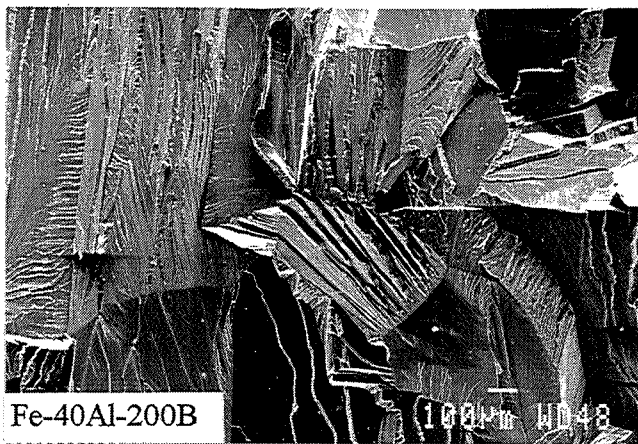


Figure 55 : Evolution de la ségrégation intergranulaire de bore en fonction de la teneur en Al de FeAl pour des échantillons « recuits ». Analyses en spectrométrie d'électrons Auger. La barre-d'erreur correspond à l'écart-type, le symbole x à la moyenne des valeurs mesurées. Faciès de rupture correspondants.

grains est proche de celle de la matrice : nous ne constatons pas d'enrichissement intergranulaire en fer. Ces mesures n'étant pas en faveur d'une co-ségrégation entre le bore et le fer, nous n'avons pas jugé nécessaire de comparer le rapport entre les hauteurs de pics Fe et Al, mesurées sur des surfaces intergranulaires entre des alliages purs et dopés.

C.3- Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore en fonction de la teneur en aluminium

Nous avons comparé la ségrégation intergranulaire de bore dans trois alliages FeAl de teneurs en aluminium différentes, à savoir Fe-40Al, Fe-46Al et Fe-50Al, tous dopés par 200 ppm at. de bore. Les échantillons ont subi le même traitement thermique : une trempe à l'air après un maintien d'une heure à 950°C, suivie d'un recuit de 24 heures à 400°C. Pour chaque alliage, environ dix mesures par spectrométrie d'électrons Auger sur des plages intergranulaires ont été réalisées, afin d'obtenir un résultat statistiquement satisfaisant.

La ségrégation intergranulaire de bore est détectée pour les trois alliages FeAl étudiés (figure 55). Son niveau de ségrégation est faible : en considérant une ségrégation limitée à une couche atomique au niveau du joint de grains, le bore ségrégé représente au maximum 12% des espèces présentes au joint. Notons que ces faibles teneurs intergranulaires en bore sont tout de même suffisantes pour améliorer le comportement mécanique des alliages, en modifiant leur mode de rupture. Par ailleurs, compte tenu de la faible teneur en bore dans la matrice, le taux d'enrichissement β (rapport entre la teneur intergranulaire c_j et la teneur nominale c_v) est élevé : calculé à partir des teneurs intergranulaires maximales mesurées, sa valeur atteint 700.

En nous reportant aux deux études s'intéressant à la ségrégation du bore dans FeAl, nous constatons que Liu et George [72] mesurent un niveau de ségrégation de 5% dans Fe-40Al-0,12 % at. B auquel a été appliqué le traitement thermique : 900°C-1h + 700°C-2h. De leur côté, Baker *et al.* [74] mesurent une ségrégation de 4,3% dans Fe-45Al-0,05 % at. B ayant subi un recuit de 120h à 400°C. Les valeurs que nous obtenons sont du même ordre de grandeur que celles observées dans la littérature. Alors que nos alliages contiennent moins de bore, nos mesures de ségrégation donnent des valeurs supérieures à celles provenant de la littérature. Cette différence provient certainement de la méthode de quantification des spectres

Auger, les auteurs cités travaillant avec des spectres Auger en mode dérivé : la comparaison de résultats obtenus par des appareils et des modes d'acquisition différents demeure toujours délicate.

Au vu de la figure 55, il est difficile de mettre en évidence une évolution de la ségrégation avec la teneur en aluminium. La rupture des alliages Fe-46Al-200B et Fe-50Al-200B a lieu de façon entièrement intergranulaire. La teneur en bore mesurée sur les surfaces intergranulaires de ces alliages traduit donc réellement le niveau de ségrégation en bore dans ces alliages. Il convient de noter la grande dispersion des résultats, signe que la répartition du bore est hétérogène entre les différents joints de grains.

Pour l'alliage Fe-40Al-200B, la rupture est mixte et survient essentiellement par clivage. Les surfaces intergranulaires analysées correspondent aux joints de grains présentant une faible résistance mécanique. Il est licite de penser qu'ils contiennent une teneur en bore plus faible que les joints de grains non rompus. Le niveau de ségrégation du bore dans Fe-40Al-200B est donc certainement sous-estimé par nos mesures. Il n'y a pas de raison de le supposer moins élevé que dans les alliages Fe-46Al-200B et Fe-50Al-200B.

Si nous comparons ces résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs dans Ni_3Al , nous constatons que, dans les alliages Ni_3Al , trempés depuis 1000°C , la teneur en bore aux joints de grains décroît si la teneur en aluminium augmente, à tel point que dans Ni_3Al stoechiométrique [68], aucune ségrégation de bore n'est détectée et celui-ci ne voit pas son mode de rupture changé par le dopage en bore. Cet effet est beaucoup moins sensible dans FeAl : le niveau de ségrégation varie peu avec la teneur en aluminium de l'alliage et le dopage en bore permet également une augmentation de la contrainte de rupture de l'alliage FeAl stoechiométrique.

C.4- Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore en fonction de sa teneur dans la matrice

Nous avons comparé le niveau de ségrégation intergranulaire en bore pour des alliages Fe-40Al contenant respectivement 80, 200, 400, 800 ou 2 000 ppm at. de bore. Nous nous sommes limités à l'analyse d'échantillons ayant subi un « recuit » (trempe après maintien d'une

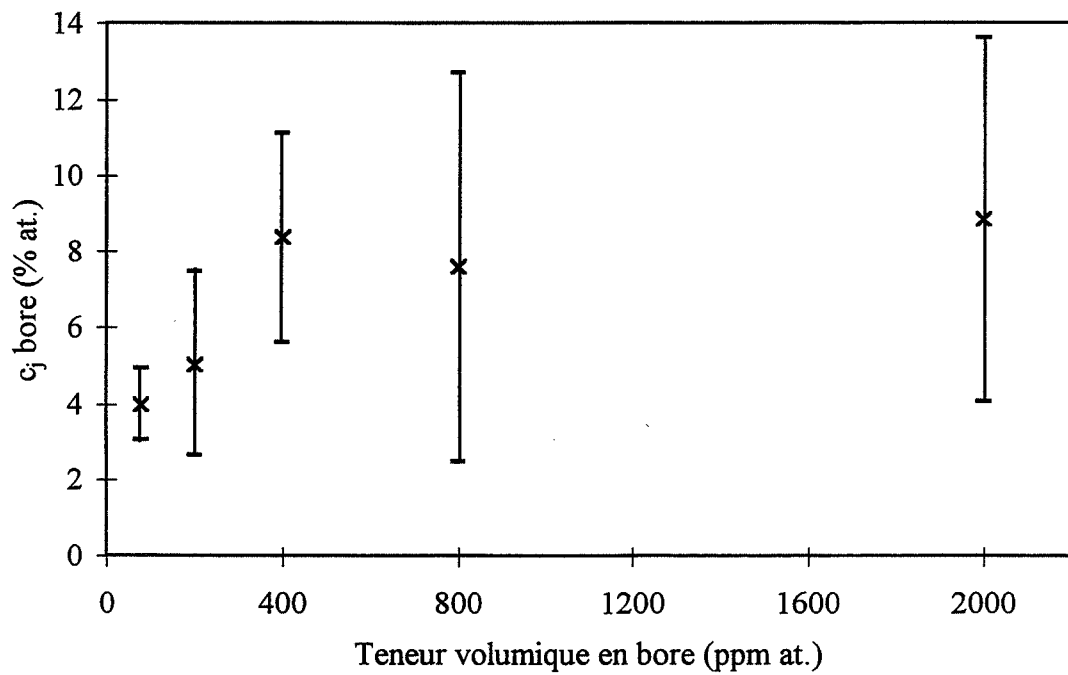


Figure 56 : Evolution de la ségrégation intergranulaire de bore en fonction de la teneur volumique en bore de Fe-40Al pour des échantillons « recuits ». Analyses en spectrométrie d'électrons Auger.

heure à 950°C, suivie d'un recuit de 24 heures à 400°C). Sur la figure 56, est reportée la variation de la concentration intergranulaire en bore en fonction de sa teneur volumique.

Nous remarquons que le niveau de ségrégation augmente pour des teneurs volumiques en bore comprises entre 80 et 400 ppm. Pour des teneurs en bore plus élevées (supérieures à 800 ppm), le niveau de ségrégation demeure constant, faible, ne dépassant pas 12%. Le fait que la teneur intergranulaire en bore atteigne un palier à partir de 400 ppm at. de bore indique que la limite de solubilité du bore dans Fe-40Al à 400°C doit se situer près de 400 ppm. A 500°C, nous l'avons située entre 400 et 800 ppm, lors de notre étude du comportement mécanique de FeAl (chapitre II). L'apparition d'un palier dans le niveau de concentration intergranulaire pour la valeur de la limite de solubilité correspond aux prédictions théoriques de la ségrégation, puisque seul le bore en solution solide peut ségréger.

C.5- Estimation de l'énergie de ségrégation, dans l'hypothèse d'une ségrégation d'équilibre

La courbe expérimentale de l'évolution de la teneur intergranulaire en bore en fonction de sa teneur dans la matrice (figure 56) peut nous permettre de calculer l'énergie de ségrégation d'équilibre du bore dans l'alliage Fe-40Al, si nous supposons que dans les conditions de traitement thermique appliquées (24 heures à 400°C), l'équilibre est atteint. Dans la suite, nous considérerons la courbe reliant les valeurs maximales de ségrégation : ce sont des concentrations réellement mesurées, qui nous semblent plus significatives que les valeurs moyennes. Deux modèles classiques de ségrégation d'équilibre seront utilisés : le modèle de McLean et celui de Fowler (décrits en ANNEXE 3). Ces modèles ont été établis à l'origine pour des solutions binaires substitutionnelles. Dans notre cas, les alliages sont ternaires, mais on peut considérer qu'ils sont composés d'une seule espèce d'atomes de solvant, constituée du fer et de l'aluminium et d'une espèce de soluté, le bore. Nous ne disposons pas d'information concernant la position du bore dans la matrice, néanmoins par analogie avec ce qui a été observé dans Ni₃Al et NiAl [116], nous pouvons considérer qu'il s'y trouve en position interstitielle. Par extension, le modèle de ségrégation d'équilibre de McLean s'écrit alors :

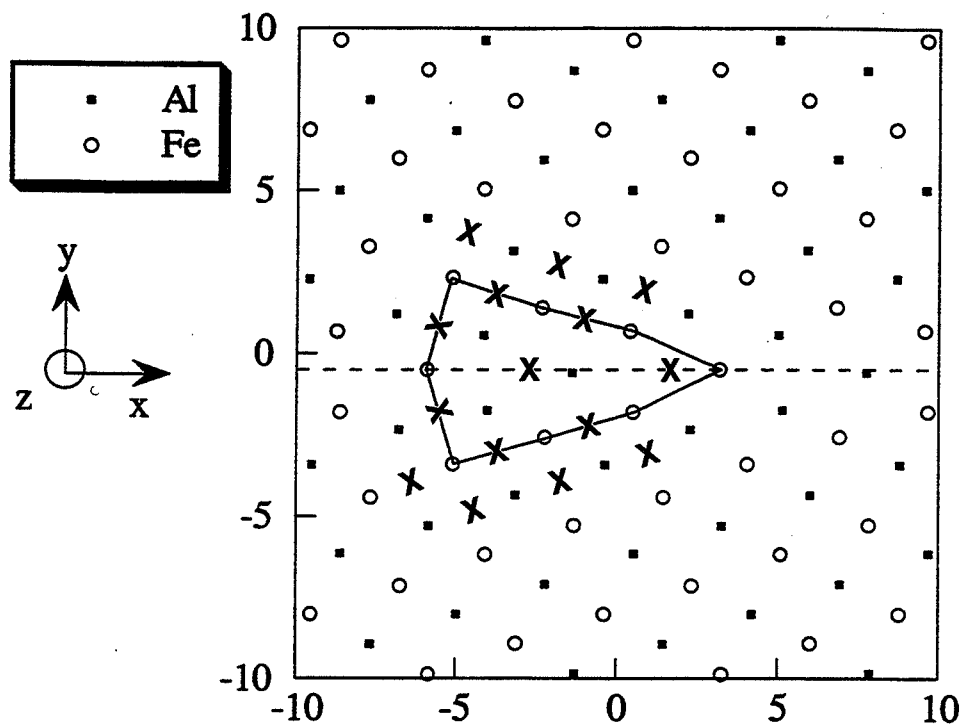


Figure 57 : Structure du joint de flexion $[001](310)$ d'après Besson [119] : les cercles vides (○) et les carrés pleins (■) sont les projections des sites substitutionnels et d'une partie des sites interstitiels, les croix (x) correspondent aux autres sites interstitiels du joints de grains.

$$\frac{c_j^*}{c_j^{0*} - c_j^*} = \frac{c_v^*}{1 - c_v^*} \exp\left(-\frac{\Delta G_{segr}}{kT}\right)$$

où c_j^* : rapport entre le nombre d'atomes de bore au joint de grains et le nombre de sites interstitiels intergranulaires

c_j^{0*} : valeur de saturation du joint de grains, c'est-à-dire fraction de sites interstitiels intergranulaires disponibles pour les atomes de soluté

c_v^* : rapport entre le nombre d'atomes de bore dans la matrice et le nombre de sites interstitiels en volume

ΔG_{segr} : énergie de ségrégation.

Il convient de relier les concentrations volumiques (c_v) et intergranulaires (c_j) en bore aux valeurs ramenées au nombre de sites interstitiels (c_v^* et c_j^*). Dans un réseau cubique centré, il existe deux types de sites interstitiels : les sites octaédriques et les sites tétraédriques. Nous ne connaissons pas le type de site occupé par le bore. D'un point de vue géométrique [117] et énergétique [118], les sites octaédriques sont généralement plus favorables dans une structure cubique centrée. De plus, des simulations par atome immergé ont montré que le bore se place sur les sites octaédriques dans NiAl ; nous considérerons donc que le bore occupe les sites interstitiels octaédriques de la matrice de FeAl. On en compte 6 par maille, qui contient 2 atomes du réseau : la concentration volumique en bore ramenée à la quantité de sites interstitiels c_v^* est donc le tiers de sa teneur volumique c_v calculée par rapport aux sites substitutionnels.

Aux joints de grains, le nombre de sites interstitiels est *a priori* différent de celui dans la matrice. Afin d'estimer le rapport entre le nombre de sites interstitiels et substitutionnels, nous nous sommes fondés sur le travail de Besson [119], qui a simulé la structure du joint de grains symétrique de flexion autour de l'axe [001], de plan (310). En nous aidant du travail de Bacia [118] sur la ségrégation du carbone et de l'oxygène dans le molybdène, nous avons placé dans ce joint de flexion des sites interstitiels octaédriques : sur la figure 57, chaque cercle vide (o) ou carré plein (■) correspond aux sites substitutionnels et à une partie des sites interstitiels (la moitié dans le volume) ; les croix (x) correspondent uniquement à des sites interstitiels. Pour

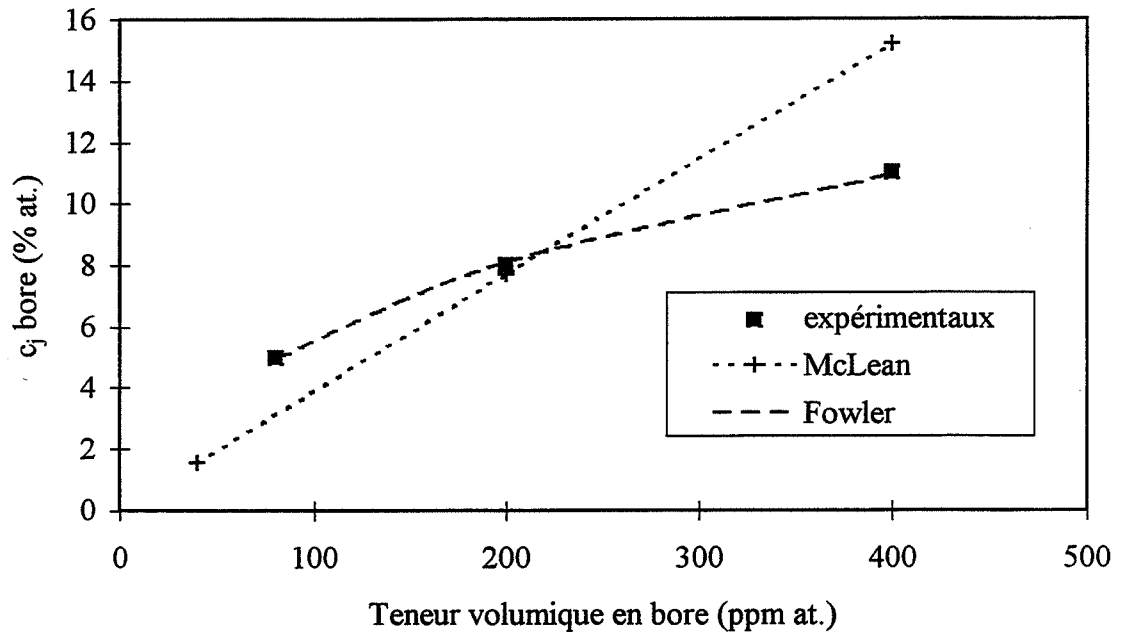


Figure 58 : Evolution de la ségrégation intergranulaire de bore en fonction de la teneur volumique en bore de Fe-40Al pour des échantillons « recuits » : points expérimentaux et courbes calculées avec les modèles de McLean et Fowler.

compter la proportion de sites interstitiels aux joints de grains par rapport aux sites substitutionnels, il convient de définir la zone intergranulaire : nous avons choisi d'y inclure les atomes ayant un nombre de premiers voisins différent de ceux de la matrice (situés à l'intérieur de la zone limitée par la ligne sur le schéma) ainsi que leurs voisins immédiats (substitutionnels ou interstitiels). Le rapport entre les sites interstitiels et substitutionnels dans cette zone vaut 2,6, au lieu de 3 dans la matrice : il y a moins de sites octaédriques au joint de grains que dans la matrice. En faisant l'approximation que la teneur en bore mesurée par spectrométrie d'électrons Auger c_j (calculée comme le rapport du nombre d'atomes de bore sur le nombre total d'atomes) correspond au nombre d'atomes de bore présents au joint de grains divisé par le nombre de sites substitutionnels, alors $c_j^* = c_j / 2,6$.

Enfin, pour mener à bien le calcul de l'énergie de ségrégation, nous avons besoin d'estimer la valeur de saturation des joints de grains. Dans le cadre de notre étude de la ségrégation du bore dans FeAl, nous n'avons observé que des valeurs d'enrichissement intergranulaire faibles, ne dépassant pas 12%. Cependant, il n'y a *a priori* pas de raisons cristallographiques empêchant un enrichissement intergranulaire plus important dans les alliages FeAl. Nous considérons donc que la valeur de saturation du joint de grains correspond à la monocouche entière : $c_j^{0*} = 1$.

Sur la figure 58, nous avons représenté la courbe déduite du modèle de McLean qui correspond le mieux à la courbe expérimentale reliant la concentration intergranulaire *maximale* en bore en fonction de sa teneur volumique. Une énergie de ségrégation de l'ordre de -0,3 eV lui est associée.

Contrairement au modèle de McLean, celui de Fowler tient compte des interactions entre les atomes de soluté ségrégeants. Ces interactions, si elles sont répulsives, peuvent être à l'origine d'une limitation de l'enrichissement intergranulaire, conformément à ce que nous observons dans le cas qui nous intéresse. Avec les mêmes notations que précédemment, le modèle de Fowler (détaillé en annexe 3) s'écrit :

$$\frac{c_j^*}{c_j^{0*} - c_j^*} = \frac{c_v^*}{1 - c_v^*} \exp\left(\frac{-\Delta G_{segr} - w \cdot c_j^* / c_j^{0*}}{kT}\right)$$

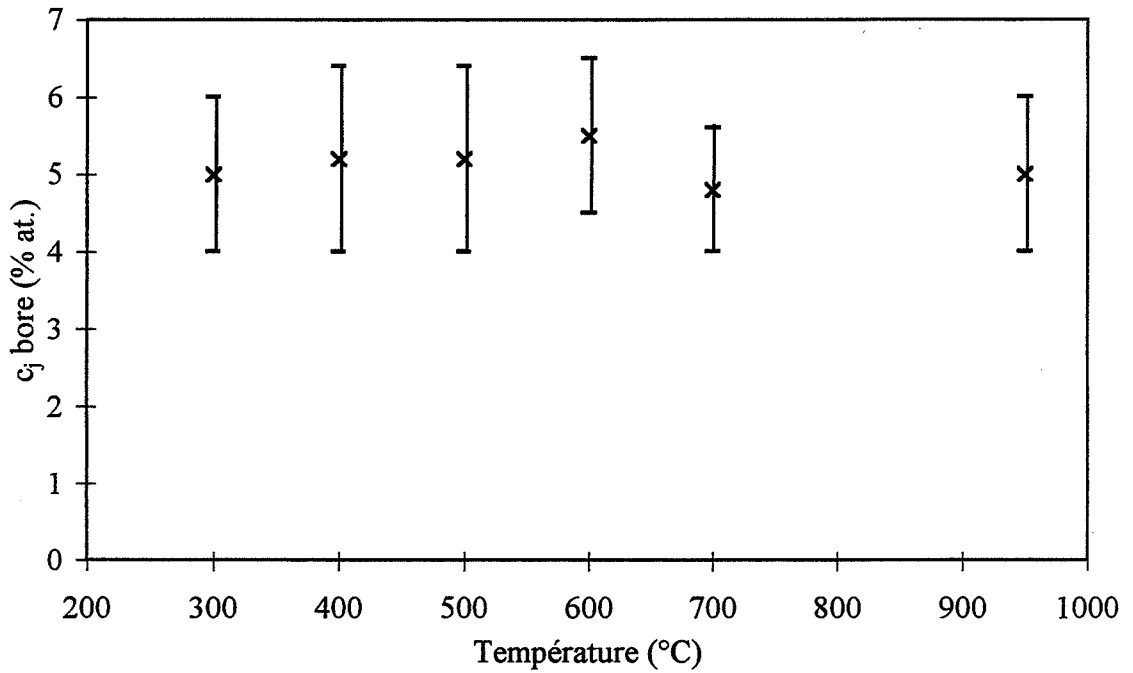


Figure 59 : Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore dans Fe-46Al-400B en fonction de la température. Analyses en spectrométrie d'électrons Auger.

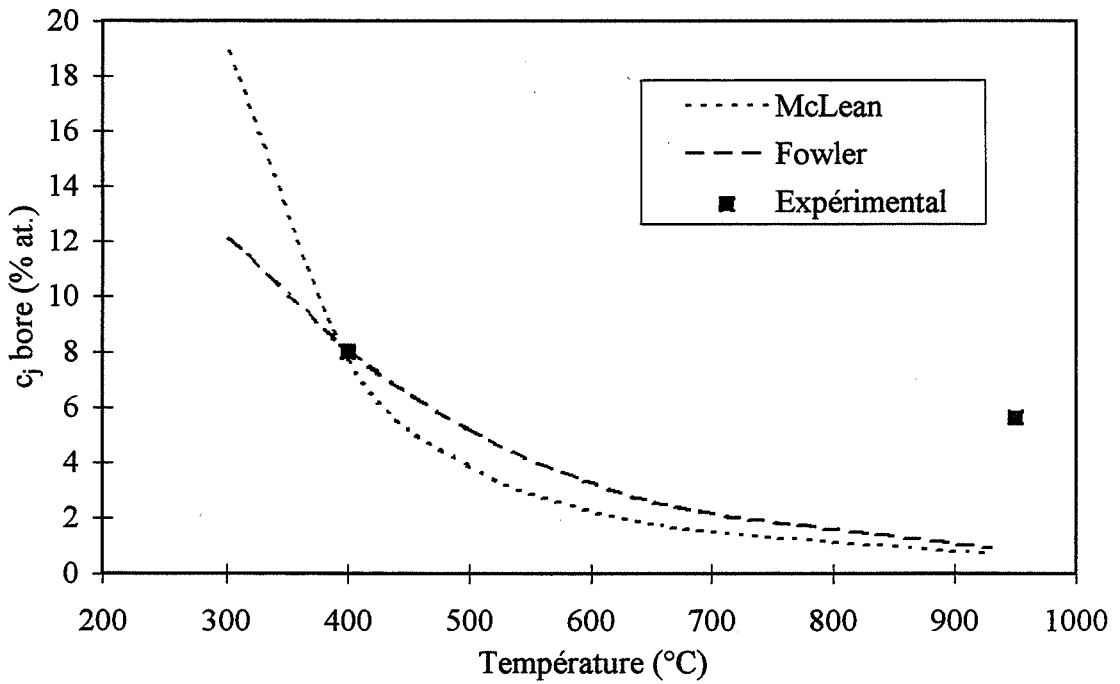


Figure 60 : Calcul de l'évolution de la ségrégation intergranulaire du bore avec la température dans Fe-40Al-200B selon les modèles de McLean et Fowler.

en introduisant w l'énergie d'interaction entre atomes de soluté ségrégés.

En prenant la valeur de saturation du joint de grains toujours égale à une monocouche (c'est-à-dire en considérant que tous les sites interstitiels intergranulaires sont occupés par le bore), nous trouvons que les paramètres du modèle de Fowler permettant la meilleure interpolation des résultats expérimentaux sont : $\Delta G_{\text{segr}} = -0,4 \text{ eV}$ et $w = 2 \text{ eV}$. La courbe $c_j = f(c_v)$ obtenue pour ces valeurs est reportée sur la figure 58. Nous constatons que le modèle de Fowler reproduit l'évolution de la teneur intergranulaire du bore en fonction de sa teneur volumique de façon plus satisfaisante que le modèle de McLean, signe que les interactions entre atomes de bore ségrégés ne doivent pas être négligées ; par ailleurs, la valeur élevée de w indique de très fortes répulsions de type élastique entre atomes de bore présents aux joints de grains, ce qui peut expliquer le faible niveau de ségrégation intergranulaire du bore.

C.6- Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore en fonction de la température

Les résultats présentés dans cette partie concernent l'évolution de la teneur intergranulaire en bore en fonction de la température de recuit pour l'alliage Fe-46AlB-400B. Ce travail a constitué un travail préliminaire à notre étude. Hélas, la teneur en aluminium de cet alliage diffère de celle de l'alliage Fe-40Al, utilisé pour estimer l'énergie de ségrégation du bore. De plus, la méthode de quantification utilisée pour calculer les concentrations intergranulaires en bore n'est pas la même que celle utilisée pour le reste de l'étude : elle consiste en une comparaison des hauteurs de pics mesurées sur des spectres Auger dérivés. Nous ne pouvons donc pas comparer directement les valeurs de concentrations présentées ici et celles obtenues dans le reste de l'étude ; en revanche, l'évolution de la teneur intergranulaire du bore en fonction des conditions de traitement thermique ne dépend pas de la méthode de quantification. Sur la figure 59, sont présentés les résultats des mesures de la concentration intergranulaire en bore en fonction de la température du recuit de 24 heures appliqué au matériau, l'intervalle allant de 300 à 950°C : il est clair que la teneur intergranulaire en bore est indépendante de la température.

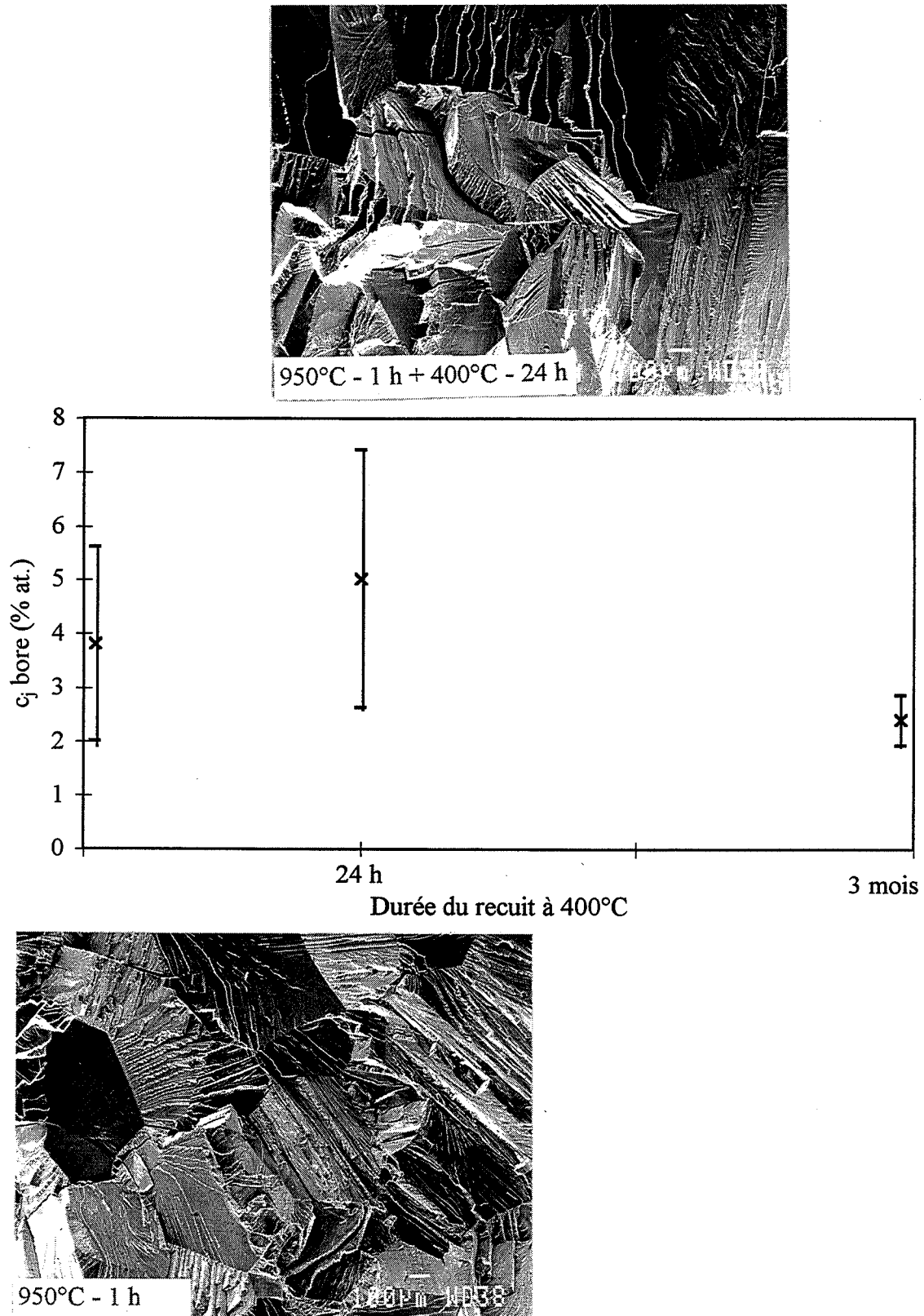


Figure 61 : Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore dans Fe-40Al-200B en fonction de la durée du recuit à 400°C. Analyses en spectrométrie d'électrons Auger.

Sur la figure 60, nous avons tracé l'évolution avec la température de la concentration intergranulaire maximale en bore calculée dans l'alliage Fe-40Al-200B en utilisant les modèles de McLean et Fowler avec les valeurs de paramètres trouvées précédemment ; y figurent également les deux points expérimentaux dont nous disposons pour cet alliage. Nous pouvons comparer l'allure des courbes des figures 59 et 60. Les courbes déduites des modèles théoriques montrent un enrichissement relativement fort dans le domaine des basses températures, ce qui ne se retrouve pas expérimentalement. La différence peut s'expliquer par des phénomènes purement cinétiques : la diffusion du bore à basse température est beaucoup trop faible pour qu'un recuit de 24 heures permette d'atteindre la valeur prédite par la théorie (voir paragraphe C.7).

A haute température (au-dessus de 600°C), les niveaux de ségrégation observés dans les alliages Fe-40AlB ou Fe-46AlB sont nettement plus élevés que ceux calculés à partir des modèles de ségrégation d'équilibre. En particulier, nous ne remarquons pas la décroissance de la ségrégation avec la température, que prédit la thermodynamique. Ainsi, il semble qu'aucun des deux modèles de ségrégation d'équilibre utilisés ne permet de traduire l'évolution de la concentration intergranulaire en bore avec la température que nous avons observée, signe que la ségrégation du bore ne résulte pas d'un mécanisme d'équilibre, mais plutôt d'un phénomène hors d'équilibre, ce qui sera confirmé par la suite.

C.7- Cinétique de la ségrégation intergranulaire du bore à 400°C

Nous avons suivi la variation de la concentration intergranulaire de bore avec la durée du recuit à 400°C, dans les alliages Fe-40Al-200B et Fe-46Al-200B (figures 61 et 62).

Déjà dans les alliages trempés, une ségrégation intergranulaire en bore est présente. Le recuit de 24 heures à 400°C suivant la trempe a pour effet d'augmenter légèrement la concentration intergranulaire en bore. Le phénomène est moins prononcé dans Fe-40Al-200B que dans Fe-46Al-200B, ce qui peut être lié à la mesure faussée en spectrométrie d'électrons Auger par la différence de mode de rupture des alliages. En effet, dans l'alliage Fe-46Al-200B trempé, la rupture se produisant majoritairement par clivage, les rares plages intergranulaires analysées correspondent certainement à des joints de grains qui ne sont pas suffisamment renforcés par le bore : la concentration intergranulaire en bore réelle est donc sous-estimée par

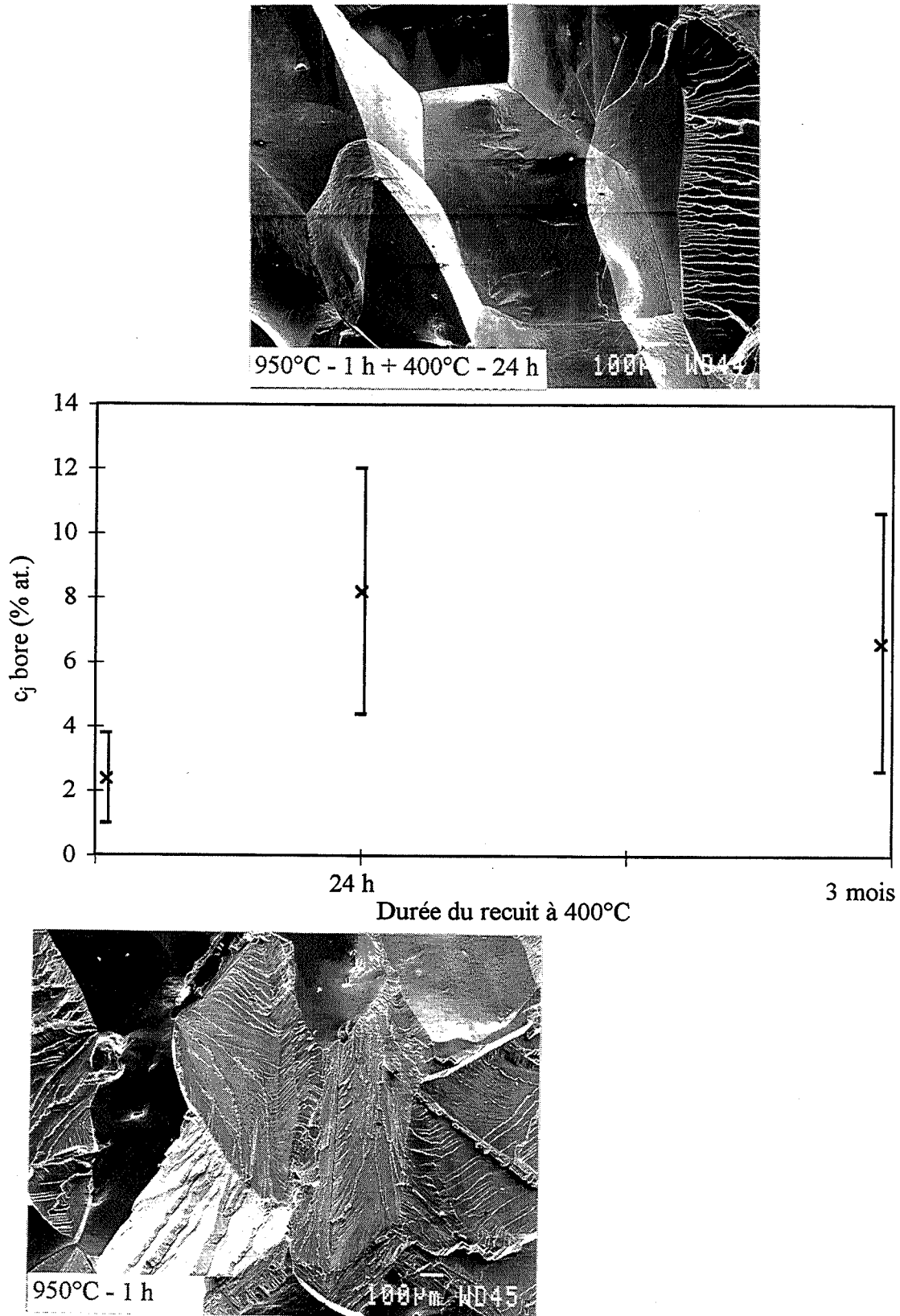


Figure 62 : Evolution de la ségrégation intergranulaire du bore dans Fe-46Al-200B en fonction de la durée du recuit à 400°C. Analyses en spectrométrie d'électrons Auger.

les mesures faites sur ces plages. En revanche, le même alliage recuit rompt de façon intergranulaire, rendant possible l'analyse de toutes les surfaces intergranulaires. Dans Fe-40Al-200B, la rupture est mixte, essentiellement par clivage et identique pour les deux traitements thermiques.

Après trois mois de recuit, il y a maintien d'une concentration en bore aux joints de grains. Cette teneur intergranulaire en bore, qui peut être considérée comme une teneur d'équilibre (le recuit étant très long) est le signe qu'il existe tout de même une ségrégation d'équilibre du bore dans les alliages FeAl. Dans Fe-40Al-200B, cette teneur d'équilibre est plus faible que la concentration mesurée après un recuit de 24 heures seulement. Il semble donc qu'il y ait un phénomène de déségrégation.

Au paragraphe précédent, nous avons vu que le niveau de ségrégation mesuré dans les alliages trempés (ayant subi un maintien d'une heure à 950°C et trempés à l'air) ne peut être thermodynamiquement expliqué par un mécanisme de ségrégation d'équilibre.

Examinons maintenant si un recuit de 24 heures à 400°C suffit pour atteindre un niveau proche de celui d'équilibre. En utilisant le modèle de cinétique de McLean (ANNEXE 3), nous allons calculer le coefficient de diffusion nécessaire pour y parvenir.

$$D = 30,8 \frac{\beta^2 d^2}{4t_{90}^s}$$

avec $d = 1 \text{ nm}$

$c_j = 8\%$, d'où $\beta = 400$

$t_{90}^s < 86\,400 \text{ s}$

Ces valeurs conduisent à $D > 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Nous ne disposons pas de données concernant le coefficient de diffusion du bore dans Fe-40Al : à notre connaissance, seule la mesure du coefficient de diffusion du bore dans Fe-26Al [120] a été réalisée. L'alliage Fe-26Al est ordonné de structure B2 à haute température et ordonné de structure DO₃ à basse température. Le coefficient de diffusion du bore dans l'alliage ordonné B2 est donné entre 550°C et 740°C par : $D_0 = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $Q_B = 1,5 \text{ eV}$.

En utilisant ces paramètres, on obtient que le coefficient de diffusion à 400°C est égal à :
 $D = 5,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Ce coefficient de diffusion expérimental est de plusieurs ordres de grandeur inférieur à celui que nous avons estimé à partir de nos résultats. Cela signifie que la cinétique de ségrégation à 400°C est beaucoup plus rapide dans l'alliage Fe-40Al-200B que ce que peut permettre le modèle cinétique de ségrégation d'équilibre.

On peut donc envisager qu'une ségrégation gouvernée par un mécanisme hors d'équilibre s'installe pendant la trempe et/ou au début du recuit à 400°C. La ségrégation est alors due, rappelons-le, au bore qui migre vers les joints de grains, entraîné par les lacunes qui s'éliminent. Les observations sont compatibles avec le comportement des lacunes thermiques dans FeAl [18]. Par trempe depuis 950°C, elles sont retenues dans le matériau. Si la trempe n'est pas assez rapide, on peut envisager qu'une certaine quantité de lacunes peut tout de même migrer vers les joints de grains, en entraînant du bore, expliquant la ségrégation observée dans l'alliage trempé. Ensuite, les lacunes thermiques s'éliminent en quelques heures lors d'un recuit à 400°C. Dans leur migration, elles entraînent encore des atomes de bore. La teneur intergranulaire en bore est augmentée lors du recuit, elle atteint son maximum en quelques heures, conformément aux observations.

Le niveau de ségrégation atteint par le mécanisme hors d'équilibre n'est pas un niveau stable. D'ailleurs, si le recuit à 400°C est prolongé plusieurs mois, nous observons une légère diminution de la ségrégation du bore. Le mécanisme de ségrégation hors d'équilibre, qui permet d'atteindre rapidement le niveau maximal de ségrégation, est relayé par la ségrégation d'équilibre, caractérisée par un niveau d'enrichissement un peu plus faible.

Dans Fe-46Al-200B, le phénomène de déségrégation n'est pas visible. Le niveau de ségrégation atteint au bout de trois mois est très proche de celui obtenu après 24 heures. Nous pensons cependant que les mêmes mécanismes de ségrégation ont lieu dans les deux alliages. Si la déségrégation n'est pas visible, c'est que le recuit de 24 heures ne permet peut-être pas d'atteindre le niveau maximal de ségrégation hors d'équilibre, ou bien que l'effet d'interaction entre les lacunes et le bore est plus faible dans l'alliage Fe-46AlB que dans l'alliage Fe-40AlB :

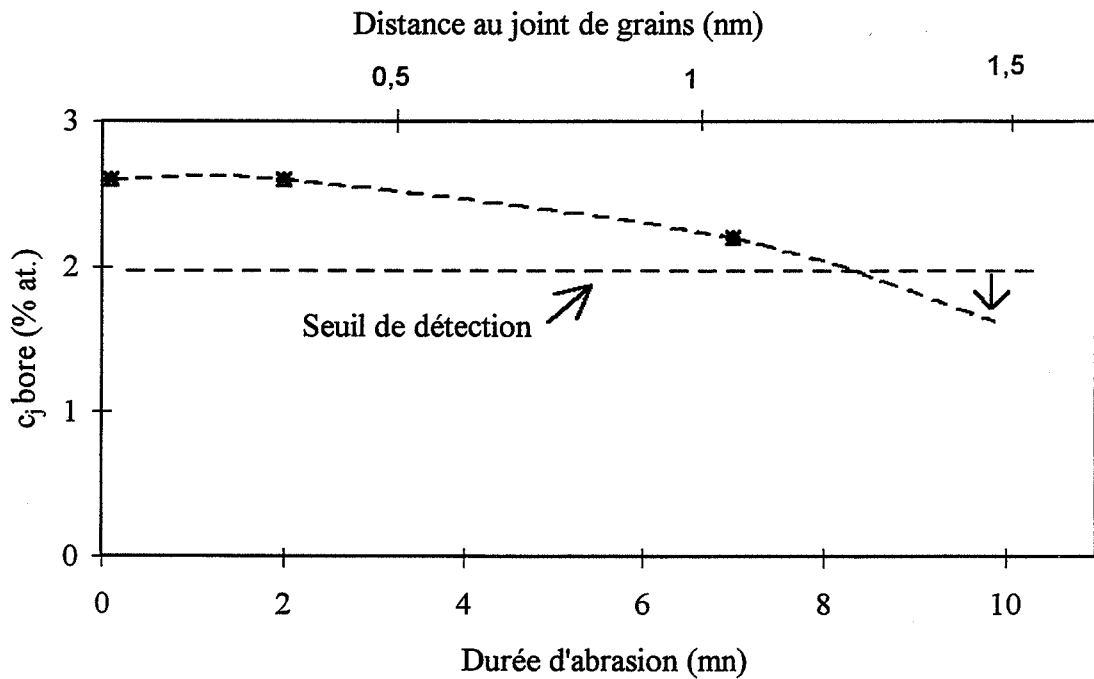


Figure 63 : Profil de ségrégation intergranulaire dans un bicristal Fe-46Al-80B recuit 24 heures à 400°C.

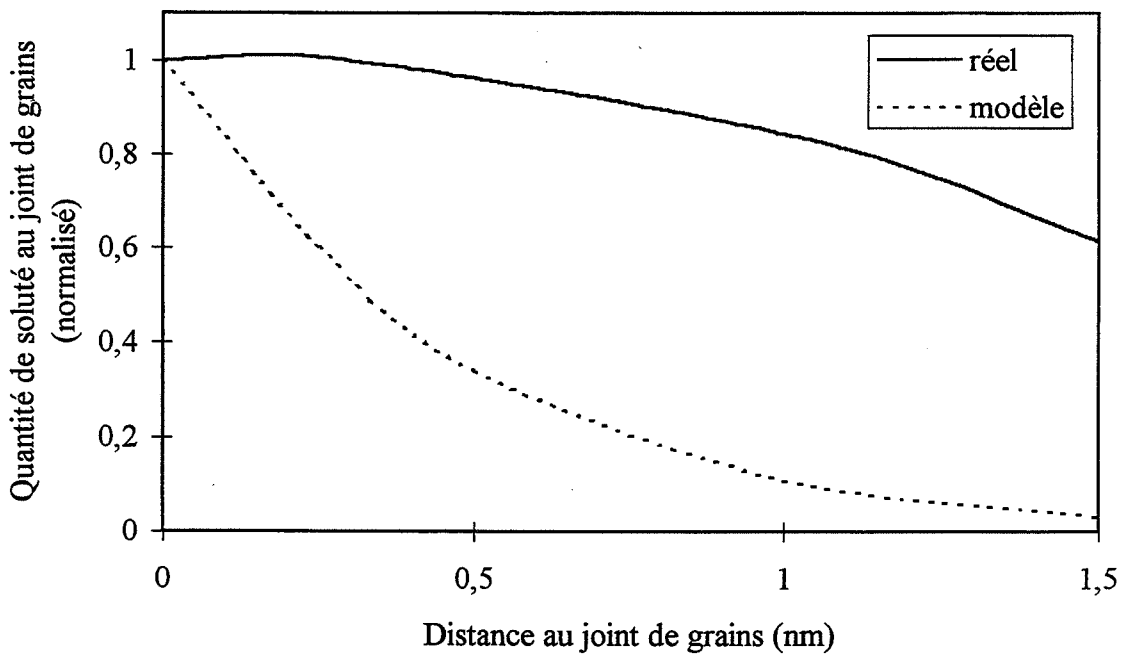


Figure 64 : Comparaison entre le profil de ségrégation du bore dans FeAl et le profil de ségrégation d'équilibre.

le niveau maximal produit par la ségrégation hors d'équilibre est proche de la concentration d'équilibre.

C.8- Estimation de la largeur de ségrégation

La largeur de ségrégation est un des paramètres qui permet de différencier les deux types de ségrégation : très faible dans le cas d'un phénomène d'équilibre, elle peut être très élevée pour un mécanisme hors d'équilibre. Nous avons donc souhaité estimer sa valeur, afin de confirmer l'hypothèse de l'existence d'une ségrégation hors d'équilibre conduisant aux niveaux de ségrégation élevés observés après trempe ou après un court recuit (24 heures) à 400°C.

Pour disposer de surfaces de rupture planes, nous avons choisi de réaliser cette partie de notre étude sur un bicristal orienté. Le joint de grains analysé est un joint de flexion symétrique, de désorientation 37°, d'axe <100> et de plan (012). Le seul bicristal dont nous disposons est de composition Fe-46Al-80B. Sa teneur en bore est malheureusement faible, si bien que les teneurs intergranulaires détectées (avant même abrasion) sont peu élevées. Le profil de concentration en bore au joint de grains du bicristal recuit 24 heures à 400°C est montré sur la figure 63. A partir d'un étalonnage sur une couche de SnO₂, nous avons pu estimer la vitesse d'abrasion à 1,5 Å/min.

Pendant les 7 premières minutes d'abrasion correspondant à une distance au joint d'environ 10 Å, le niveau intergranulaire de bore demeure constant, voisin de 2,5 %. Au bout de 17 minutes d'abrasion, le bore est encore présent sur le spectre, mais sous forme de trace : sa teneur intergranulaire est difficile à quantifier, elle est certainement inférieure à 2 %. Après 30 minutes d'abrasion, on ne détecte plus de bore.

La ségrégation intergranulaire du bore, d'un niveau faible, est donc localisée au plus sur quelques nanomètres autour du joint de grains, ce qui correspond à une dizaine de couches atomiques. Sur la figure 64, nous avons superposé le profil typique d'une ségrégation d'équilibre (obtenu par compilation de résultats expérimentaux et déjà présenté sur la figure 41) au profil que nous avons mesuré. La ségrégation du bore dans FeAl semble s'étendre sur une distance plus large qu'une ségrégation d'équilibre : ces mesures sont plutôt en faveur d'une ségrégation hors d'équilibre, sans en être toutefois une preuve flagrante, en égard aux faibles concentrations détectées. Cependant, comparé à d'autres cas de ségrégation hors

d'équilibre, la distance de ségrégation est faible. Cela peut être dû au fait qu'ici la ségrégation hors d'équilibre s'établit lors du recuit ; l'intervalle de temps pendant lequel a lieu la ségrégation est plus long que dans des cas de ségrégation pendant trempe. Le flux inverse de bore peut alors se superposer au flux de complexes, diminuant ainsi la largeur concernée par la ségrégation.

C.9- Conclusion partielle

Nous rappellerons tout d'abord que la ségrégation intergranulaire du bore dans FeAl a été observée pour des alliages contenant entre 40 et 50 % at. Al. Le niveau de ségrégation, bien que faible, est suffisant pour améliorer le comportement mécanique des alliages FeAl, notamment en changeant leur mode de rupture d'intergranulaire à mixte. De faibles teneurs volumiques en bore suffisent pour observer une ségrégation intergranulaire (80 ppm at. de bore conduisent à une teneur intergranulaire de 5%). La ségrégation augmente avec la teneur en bore jusqu'à une teneur de 400 ppm. La limite de solubilité du bore dans Fe-40Al (estimée entre 400 et 800 ppm à 500°C après observations en microscopie électronique en transmission) doit se situer peu au-dessus de 400 ppm à 400°C.

Plusieurs expériences ont dû être réalisées avant de pouvoir proposer un mécanisme de ségrégation du bore dans FeAl, fondé sur la coexistence (ou succession) de deux phénomènes. La cinétique rapide de ségrégation lors de la trempe depuis une haute température et/ou au début du recuit à 400°C doit résulter d'un mécanisme de ségrégation hors d'équilibre. Les atomes de bore sont entraînés par les lacunes vers les joints de grains (puits pour l'élimination des lacunes) ; ils restent dans une zone autour du joint, dont l'épaisseur est certainement supérieure au nanomètre. Cette ségrégation ne correspondant pas à l'état d'équilibre du matériau, une déségrégation, dont la force motrice est le retour vers l'équilibre des atomes de bore, doit normalement se produire, à condition que la diffusion volumique du bore le permette. Or, un traitement thermique de 3 mois à 400°C n'entraîne pas de déségrégation complète : la ségrégation hors d'équilibre est relayée par une ségrégation d'équilibre. Le faible niveau d'enrichissement dû à la ségrégation d'équilibre doit certainement s'expliquer par des interactions répulsives entre atomes de bore, ségrégeant aux joints de grains.

L'existence des deux mécanismes de ségrégation fait que, quels que soient les traitements thermiques appliqués au matériau, la ségrégation intergranulaire du bore est observée et contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage. Il n'est donc pas nécessaire de faire subir aux alliages de FeAl un « traitement de ségrégation » particulier.

CHAPITRE IV
INTERACTION ENTRE LE BORE ET LES LACUNES
EN ELIMINATION

CHAPITRE IV

INTERACTION ENTRE LE BORE ET LES LACUNES EN COURS D'ELIMINATION

Au chapitre précédent, nous avons déduit de nos résultats expérimentaux que les caractéristiques de la ségrégation du bore dans les alliages FeAl peuvent s'expliquer par un mécanisme de ségrégation hors d'équilibre : les atomes de bore seraient entraînés vers les joints de grains par les lacunes thermiques en migration.

Le cas de ségrégation hors d'équilibre que nous étudions est très différent de ceux généralement rencontrés dans la littérature [100 à 102]. En effet, dans la plupart des travaux, les lacunes, responsables de l'entraînement des atomes de soluté, s'éliminent vers les puits durant la trempe, leur annihilation étant facile et rapide. Les méthodes utilisées pour mettre en évidence le mécanisme hors d'équilibre sont en principe celles permettant de visualiser la ségrégation, telles que la spectrométrie d'électrons Auger, le SIMS, la microscopie ionique à effet de champ, ... Elles permettent d'examiner la teneur intergranulaire en fonction des paramètres influençant la ségrégation, tels que la température et la vitesse de trempe.

Dans les alliages FeAl, les lacunes se comportent différemment. Les lacunes thermiques créées à haute température ne s'annihilent pas pendant la trempe : un recuit ultérieur est nécessaire pour que leur élimination soit complète. Cette caractéristique présente des avantages et des inconvénients pour notre étude de la ségrégation hors d'équilibre du bore. L'inconvénient est que les modèles développés dans la littérature (décrivant la ségrégation pendant la trempe) ne s'appliquent pas à notre système. L'avantage est que la cinétique de migration des lacunes est suffisamment lente pour pouvoir être mesurée expérimentalement : nous avons donc choisi de vérifier l'existence d'une ségrégation hors d'équilibre du bore en examinant si la présence de bore modifie la cinétique de migration des lacunes, ce qui traduirait une interaction entre les atomes de bore et les lacunes thermiques.

A. METHODES EXPERIMENTALES DE SUIVI DE LA CINETIQUE D'ELIMINATION DES LACUNES

Trois méthodes sont généralement utilisées pour suivre l'élimination des lacunes lors d'un recuit isotherme : la dilatométrie, la microdureté et la résistivité. Les mesures de résistivité présentent la meilleure précision. Malheureusement, le laboratoire n'étant pas équipé pour ce type de mesures, nous n'avons pu développer cette voie. Nous avons donc seulement réalisé des mesures de microdureté et de dilatométrie. Les résultats obtenus par ces deux méthodes ont ensuite été confrontés.

A.1- Essais de microdureté

Nous avons mesuré la microdureté d'échantillons ayant subi des recuits à 400°C pendant des durées différentes. Les lacunes étant responsables du durcissement du matériau, la courbe reliant la dureté à la durée du recuit permet de suivre l'élimination des lacunes. Des essais de microdureté ont permis de montrer que le durcissement ΔH est relié à la concentration en lacunes c_L par la formule [121] :

$$\Delta H = \alpha \cdot \sqrt{c_L} \quad \text{où } \alpha \text{ est une constante de proportionnalité}$$

A.2- Essais de dilatométrie

Les expériences de dilatométrie ont été effectuées dans un dilatomètre ADAMEL composé d'un four tubulaire horizontal en SiC, d'un support et d'une tige-poussoir en alumine. Nos essais ont été réalisés avec des échantillons parallélépipédiques de dimensions 30 x 5 x 5 mm³. Les deux extrémités touchant le support et la tige ont été soigneusement découpées et polies afin d'obtenir le meilleur parallélisme possible et ainsi d'augmenter la précision des mesures.

Le cycle thermique programmé correspond à une montée à la température d'essai avec une vitesse de 5 K/min, suivie d'un palier de plusieurs heures à une température proche de 400°C, puis d'une descente en température (à 5 K/min) jusqu'à l'ambiante.

Afin de s'assurer que la contraction mesurée pendant le palier correspond uniquement à celle de l'échantillon, nous avons effectué un essai préliminaire avec un échantillon en alumine,

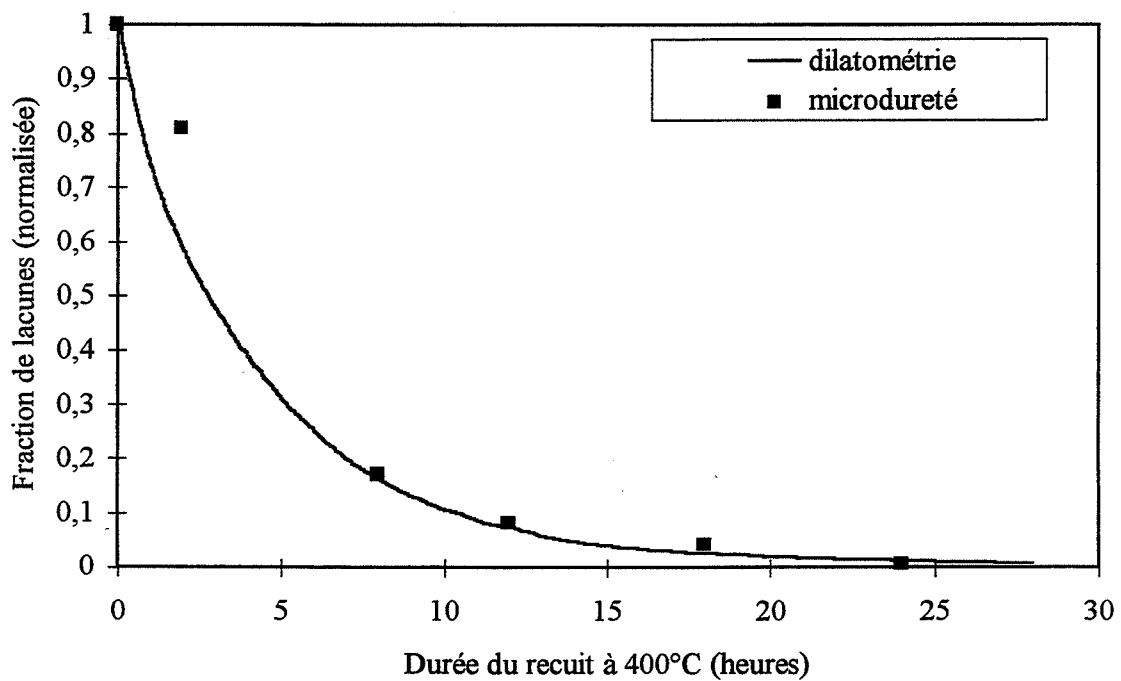


Figure 65 : Comparaison des cinétiques d'élimination des lacunes à 400°C mesurées par dilatométrie et microdureté dans Fe-46Al. Pour les résultats de dilatométrie, la contraction de l'échantillon est normalisée par sa contraction totale. Pour les résultats de microdureté, le carré du durcissement est normalisé par le carré de l'écart total de dureté.

de mêmes dimensions que nos éprouvettes. Aucune variation dimensionnelle de l'alumine n'a été constatée : la contraction mesurée correspond donc à celle de l'échantillon de FeAl.

La concentration de lacunes en excès s'éliminant pendant le recuit (dN/N) est proportionnelle à la contraction de l'échantillon (dl/l) [18]:

$$\frac{dN}{N} = 3 \cdot \left(\frac{dl}{l} - \frac{da}{a} \right),$$

le terme da/a correspondant à la variation du paramètre cristallin. Celui-ci demeurant constant si les mesures sont réalisées en conditions isothermes, la formule précédente peut être simplifiée sous la forme :

$$\boxed{\frac{dN}{N} = 3 \cdot \frac{dl}{l}}$$

La contraction de l'échantillon permet d'estimer la quantité de lacunes éliminées dans les différents alliages. Cette quantité correspond à l'écart entre la concentration de lacunes à l'équilibre à 950°C et leur concentration d'équilibre à 400°C. Notons que, l'énergie de formation des lacunes sur le site du fer étant estimée à 0,9 eV par Besson [119], la concentration d'équilibre en lacunes à 400°C est 1000 fois inférieure à celle à 950°C.

A.3- Comparaison des méthodes

Sur la figure 65, nous avons reporté les courbes d'élimination des lacunes au cours d'un recuit à 400°C, obtenues par des mesures de microdureté et de dilatométrie pour l'alliage Fe-46Al. Les deux courbes se superposent bien, les deux méthodes sont donc équivalentes pour suivre l'élimination des lacunes. Comme les mesures de microdureté sont fastidieuses, nous n'avons tracé la courbe que pour un seul alliage. Pour la suite de l'étude, nous avons uniquement utilisé la technique de la dilatométrie, plus facile à mettre en place que la microdureté.

B. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE D'ÉLIMINATION DES LACUNES DANS DES ALLIAGES FEAL PURS OU DOPES EN BORE

B.1- Migration des lacunes dans un alliage pur

Les courbes dilatométriques ne permettent de suivre que la cinétique d'élimination *globale* des lacunes. Elles ne distinguent pas le type de lacune présent dans le matériau ni le mécanisme par lequel elles s'éliminent (par exemple, par formation d'amas). Par leur modélisation, on ne peut donc accéder qu'à une énergie de migration apparente des lacunes qui est en fait le cumul des contributions des différents types de lacune éventuellement présents dans le matériau.

Conscients des limites de cette technique, nous avons tout de même cherché à caractériser de façon quantitative la cinétique d'élimination des lacunes. Nous avons adapté le modèle développé par Damask et Dienes [122], les hypothèses sur lesquelles il se fonde nous semblant compatibles, d'une part avec la méthode expérimentale utilisée et, d'autre part avec le mécanisme d'élimination des lacunes supposé dans les alliages FeAl :

- * Le modèle repose sur le fait qu'il n'existe qu'un type de lacune dans le matériau ou du moins qu'un type de défaut prédomine largement. Cette hypothèse est fondée dans la mesure où elle est conforme aux résultats de Paris [20], qui a montré qu'un type de défaut prédomine largement dans FeAl : la lacune sur le site Fe entourée de huit atomes de Al. Besson et Morillo [17] ont confirmé que la lacune de fer est nettement plus favorable que celle d'aluminium.
- * Il considère que l'élimination des lacunes se fait par monolacunes uniquement. Il n'y a donc pas formation d'amas de lacunes, ce qui sous-entend que la quantité de lacunes est relativement faible ou que l'énergie de formation des complexes de lacunes est basse. Cette hypothèse risque d'être trop simpliste car il a été montré [123] que l'énergie de liaison des bilacunes est élevée (0,57 eV), ce qui traduit une forte tendance à la formation d'amas. Nous retenons cependant le modèle, faute d'éléments pour construire un modèle plus réaliste.

A partir de ces hypothèses, le modèle prévoit que les lacunes retenues en sursaturation dans le matériau migrent seules vers les puits. Leur nature n'est pas précisée : ce sont les joints

de grains, la surface libre, les dislocations, Compte tenu que les échantillons sont dans le même état métallurgique et ont la même taille de grains, nous pouvons considérer que les puits de lacunes sont identiques pour tous les alliages.



La réaction étant supposée d'ordre 1 (un seul mécanisme de migration), la fraction atomique totale en lacunes en excès varie avec le temps selon la loi suivante :

$$N = N_0 \cdot \exp(-K_{\text{pur}} t) , \text{ avec } K_{\text{pur}} = \frac{1}{n\tau} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$

où n est le nombre moyen de sauts avant élimination : $1/n = c \cdot \lambda^2$ où c est la concentration en puits et λ la distance de saut.

$1/\tau$ est la fréquence de vibration atomique (estimée à 10^{13} sec^{-1}).

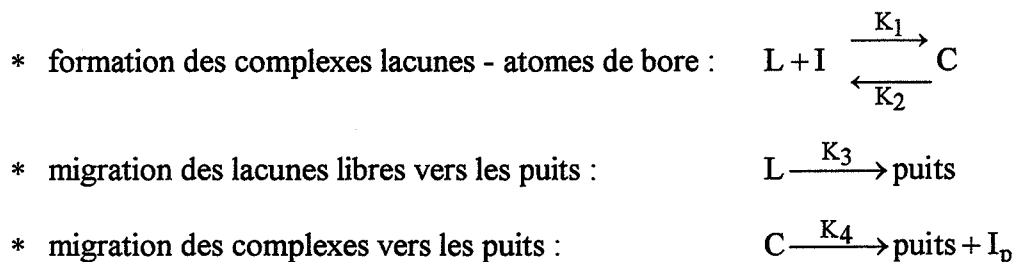
E_m est l'énergie de migration des lacunes, égale à l'énergie d'activation de la diffusion des lacunes.

B.2- Migration des lacunes dans un alliage dopé au bore

Dans le cas des alliages dopés, nous avons adapté le modèle de Damask et Dienes [122] pour quantifier la cinétique d'élimination des lacunes ; en plus de la réaction envisagée dans le cas de l'alliage pur, nous avons introduit la possibilité d'un couplage entre les lacunes et les atomes de bore [124]. La mise en équation devient alors plus compliquée. Le modèle prévoit que, au début du recuit, les lacunes (L) migrent préférentiellement à proximité des atomes de bore (I) (situés uniformément en position interstitielle dans le réseau). Cette configuration peut être énergétiquement favorable, car elle permet une meilleure relaxation du réseau qui compense sa distorsion (due à la taille de l'atome de bore). Un complexe (C) se forme alors entre la lacune et l'atome de bore, d'énergie de liaison E_l négative. Les lacunes migrant vers les puits, entraînent alors avec elles les atomes de bore. Ceux-ci se déposent alors aux puits (I_p) dont l'enrichissement en bore correspond au phénomène de ségrégation hors d'équilibre. Notons que la nature des puits n'est pas précisée, ce qui signifie que cette ségrégation peut se

manifester non seulement aux joints de grains , bien sûr, mais aussi sur tous les autres défauts ou interfaces du matériau : sur les dislocations, les défauts plans, la surface,

Trois réactions sont alors à prendre en compte :



La concentration en bore étant d'un ordre de grandeur inférieure à celle des lacunes, nous considérons que tous les atomes de bore se retrouvent sous forme de complexes : la ségrégation des atomes de bore seuls a donc été négligée. Par ailleurs, nous supposons que la cinétique de diffusion des atomes de bore est lente à la température considérée (400°C) et donc que la migration inverse du bore (qui conduirait à la déségrégation) peut être négligée.

Les constantes de vitesse de réaction s'écrivent :

$$K_1 = \frac{\alpha z}{\tau} \exp\left(-\frac{E_m + E_1}{kT}\right) \qquad K_2 = \frac{\alpha}{\tau} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$$

avec z : coordinence (=8 pour un cc),

α : nombre de possibilités de saut pour qu'une lacune attachée à une impureté s'en libère,

$$K_3 = \frac{1}{n\tau} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) = K_{\text{pur}} \qquad K_4 = \frac{1}{n'\tau'} \exp\left(-\frac{E_m^c}{kT}\right)$$

E_m est l'énergie de migration des lacunes seules. Elle est identique à celle dans l'alliage pur.

E_m^c est l'énergie de migration des complexes.

E_1 est l'énergie de liaison entre un atome de bore et une lacune.

n' est le nombre moyen de sauts avant élimination

$1/\tau'$ est la fréquence de vibration atomique (estimée à 10^{13} sec^{-1}).

En régime permanent :

$$\begin{cases} \frac{dC}{dt} = K_1LI - K_2C - K_4C & \text{avec } I = I_0 - C & (1) \\ \frac{dL}{dt} = K_1LC - K_1LI_0 + K_2C - K_3L & & (2) \end{cases}$$

où : C correspond à la concentration en complexes, L en lacunes isolées, L_0 en lacunes isolées à l'instant initial, I en atomes de bore et I_0 en atomes de bore à l'instant initial.

En conséquence de (1) et (2),
$$\frac{dN}{dt} = \frac{d(C+L)}{dt} = -K_3L - K_4C \quad (3)$$

où N est la concentration totale en lacunes : $N = C + L$.

L'équilibre local des espèces se traduit par :
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C}{L(I_0 - C)} = z \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \quad (4)$$

En intégrant (3), compte tenu de (4) :

$$N = L_0 \left(1 + I_0 \frac{K_1}{K_2}\right) \exp(-K_{\text{dopé}} \cdot t) \quad (5)$$

$$\text{avec: } K_{\text{dopé}} = \frac{K_3K_2 + K_1K_4I_0}{K_2 + K_1I_0} = K_{\text{pur}} \frac{1 + 8 \cdot I_0 \frac{n\tau}{n'\tau'} \exp\left(\frac{E_m - E_m^c - E_1}{kT}\right)}{1 + 8 \cdot I_0 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}$$

Pour simplifier cette équation, nous pouvons faire l'hypothèse que les facteurs pré-exponentiels $n\tau$ et $n'\tau'$ sont égaux, conformément à ce qui est envisagée par d'autres auteurs décrivant une ségrégation hors d'équilibre [102]. Par ailleurs, nous posons $\Delta E_m = E_m - E_m^c$, écart entre les énergies de migration des lacunes seules et des complexes.

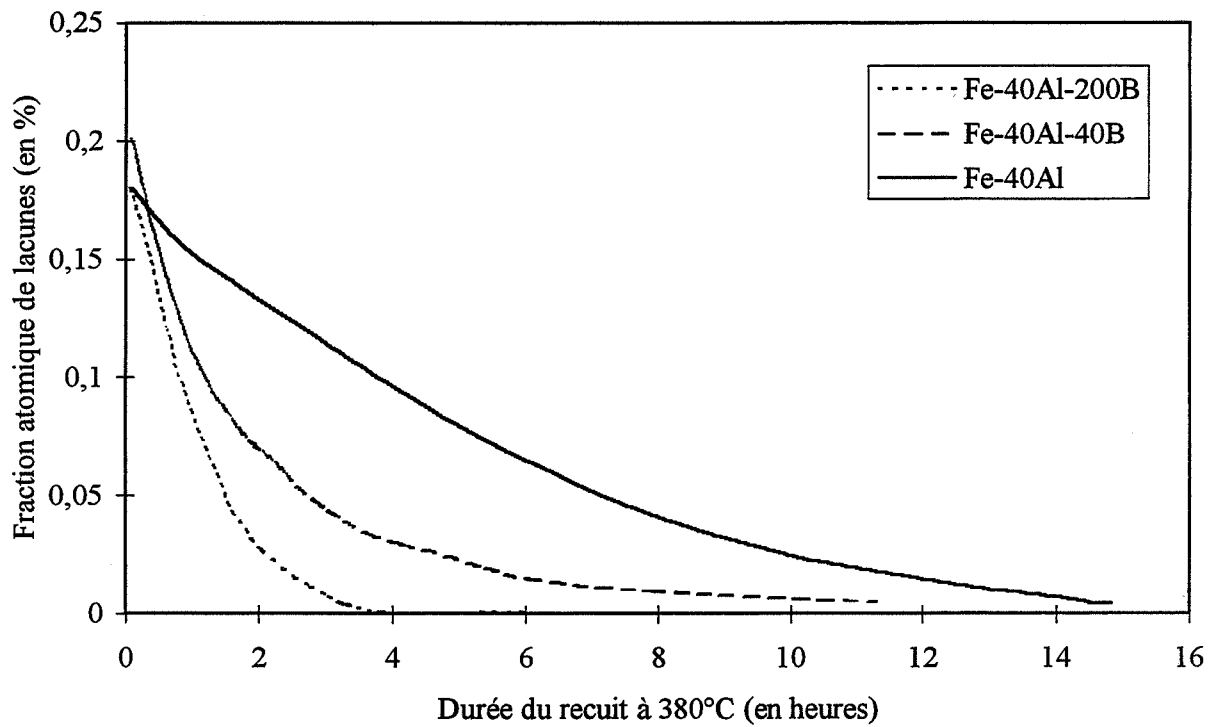


Figure 66 : Cinétique d'élimination des lacunes à 380°C dans Fe-40Al pur ou dopé par 40 ou 200 ppm de bore. Courbes de dilatométrie.

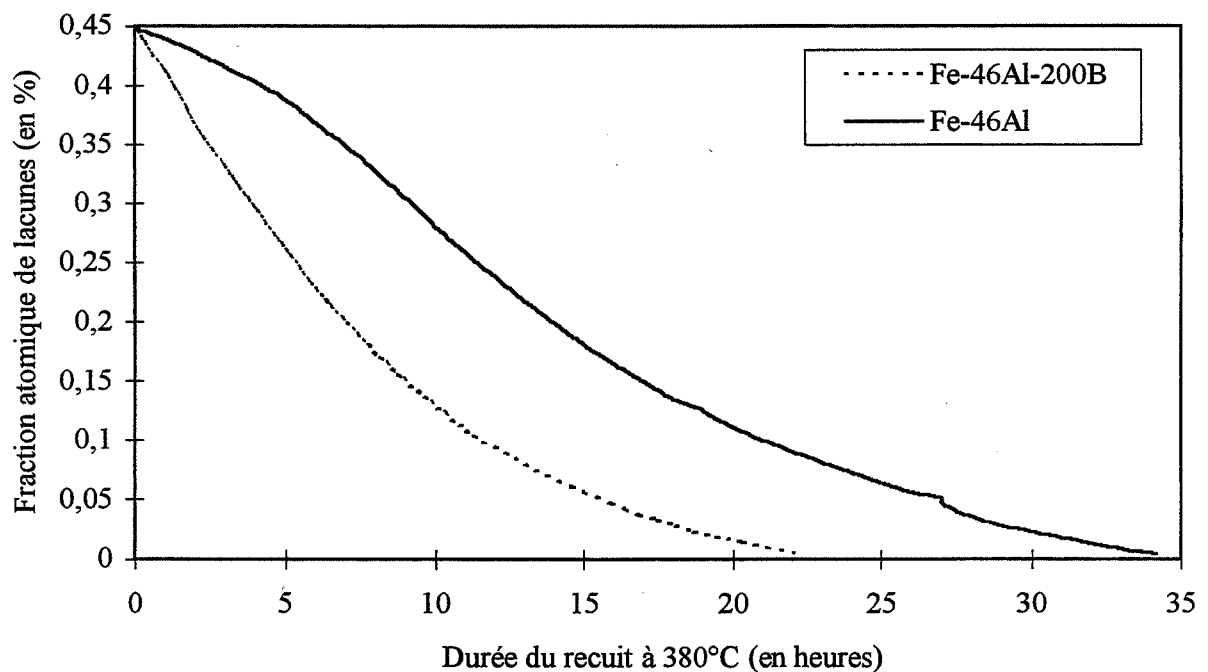


Figure 67 : Cinétique d'élimination des lacunes à 380°C dans Fe-46Al pur ou dopé par 200 ppm de bore. Courbes de dilatométrie.

$$D'o\grave{u} : K_{\text{dopé}} = K_{\text{pur}} \frac{1 + 8.I_0 \exp\left(\frac{\Delta E_m - E_1}{kT}\right)}{1 + 8.I_0 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)} \quad (6)$$

Une accélération de la cinétique d'élimination des lacunes dans l'alliage dopé au bore se traduit par $K_{\text{dopé}} > K_{\text{pur}}$. Compte tenu que le modèle stipule que l'attraction entre atome de bore et lacune se traduit par une énergie de liaison (E_1) négative, on en déduit que $\Delta E_m > 0$, c'est-à-dire que les complexes migrent plus rapidement que les lacunes.

C. INTERPRETATION DES RESULTATS

C.1- Résultats expérimentaux

Les figures 66 à 68 montrent l'évolution de la quantité de lacunes en excès en fonction de la durée du recuit à 380°C, mesurée par dilatométrie dans les alliages Fe-40Al, Fe-46Al et Fe-50Al dopés par différents teneurs en bore. Ces courbes traduisent ainsi la cinétique d'élimination des lacunes.

Nous constatons tout d'abord que la quantité de lacunes retenues en sursaturation après trempe depuis 950°C ne varie pas avec la teneur en bore pour une même teneur en aluminium ; par contre, elle dépend fortement de la concentration en aluminium de l'alliage (figure 69). A titre de comparaison, nous y avons également reporté les valeurs mesurées par Rieu et Goux [18]. Si les résultats des deux études sont proches pour Fe-40Al et Fe-46Al, elles diffèrent pour l'alliage stoechiométrique Fe-50Al. Cette divergence est facile à expliquer : une trempe à l'huile [18] est certainement plus efficace pour retenir les lacunes que la trempe à l'air que nous avons réalisée et cet effet est accentué dans l'alliage stoechiométrique qui contient beaucoup de lacunes.

Si nous nous contentons de comparer les courbes correspondant aux alliages purs, nous observons également que le temps nécessaire pour une élimination complète des lacunes augmente avec la quantité de lacunes retenues et donc avec la teneur en aluminium de l'alliage.

Qualitativement, nous constatons que le processus d'élimination des lacunes est plus rapide dans les alliages dopés que dans les alliages purs. En utilisant les équations présentées

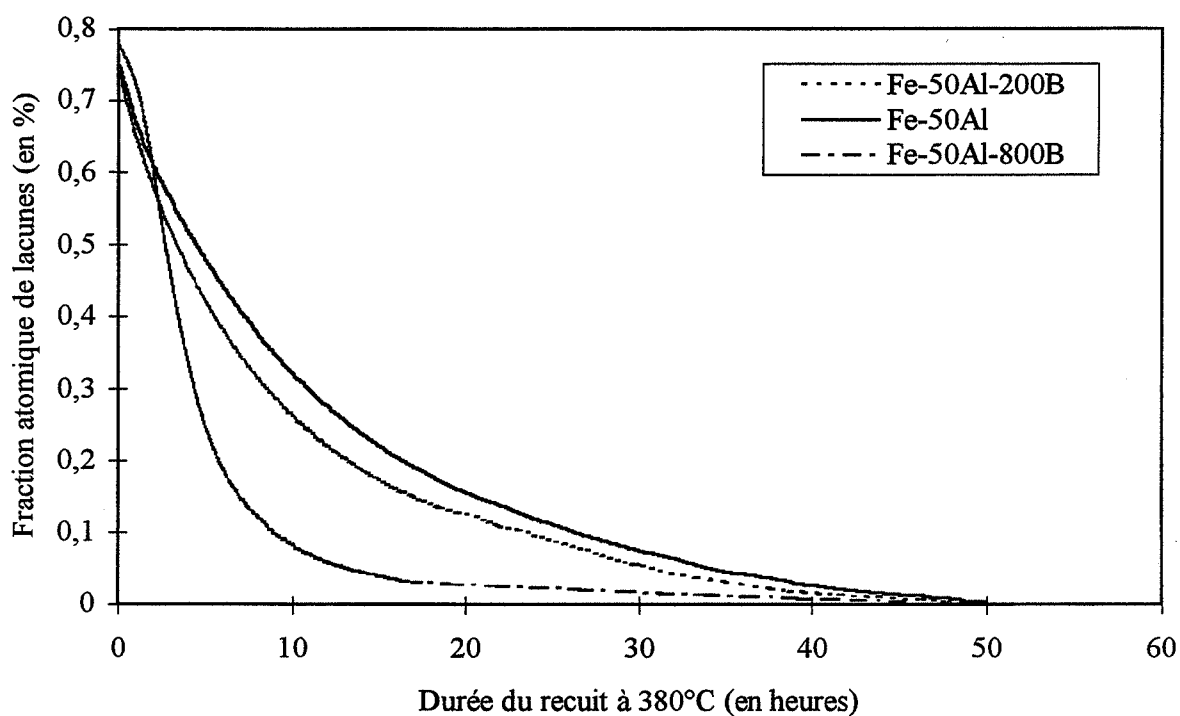


Figure 68 : Cinétique d'élimination des lacunes à 380°C dans Fe-50Al pur ou dopé par 200 ou 800 ppm de bore. Courbes de dilatométrie.

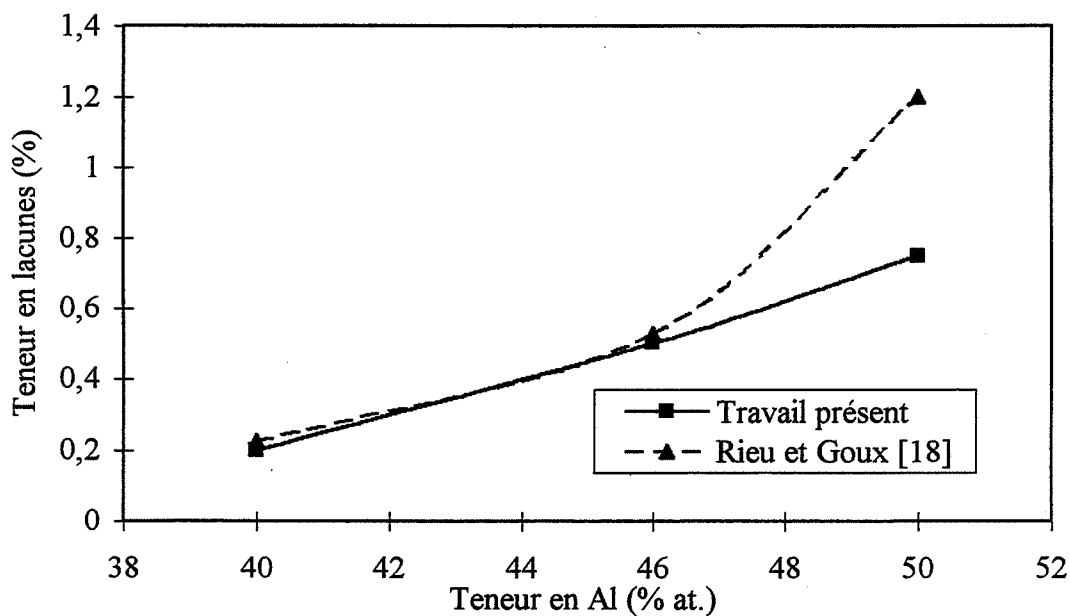


Figure 69 : Evolution de la teneur en lacunes en sursaturation en fonction de la teneur en aluminium de l'alliage.

précédemment, nous allons maintenant essayer de quantifier l'effet du bore sur la cinétique d'élimination des lacunes.

C.2- Calcul des constantes de vitesse de réaction

Pour estimer les énergies de migration et de liaison à partir des équations déduites du modèle de Damask et Dienes, il nous est nécessaire de connaître les constantes de vitesse de réaction pour les alliages purs et dopés. Nous les avons déduites des courbes expérimentales de dilatométrie, celles-ci pouvant être interpolées par la loi : $N = N_0 \cdot \exp(-K.t)$. Les tableaux 5 à 7 résument les valeurs de la constante de vitesse de réaction obtenues pour les différents alliages étudiés.

		Fe-40Al	Fe-40Al-40B	Fe-40Al-200B
Rapport des teneurs en B et lacunes		0	0,02	0,1
K	350°C	0,0381	/	0,3092
	380°C	0,222	0,3708	0,9856
	400°C	0,5127	/	1,3598

Tableau 5 : Constantes de vitesse de réaction pour les alliages Fe-40Al pur ou dopés en bore.

		Fe-46Al	Fe-46Al-200B
Rapport des teneurs en B et lacunes		0	0,04
K à 380°C		0,1051	0,1621

Tableau 6 : Constantes de vitesse de réaction pour les alliages Fe-46Al pur ou dopé en bore.

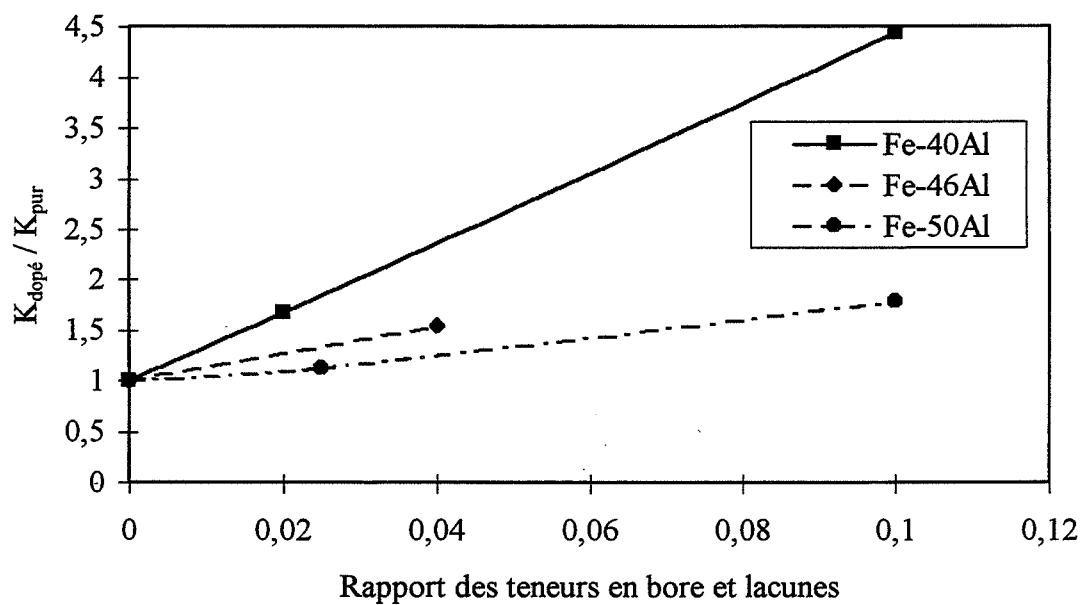


Figure 70 : Evolution de la constante de réaction avec la teneur en bore dans Fe-40Al, Fe-46Al et Fe-50Al.

	Fe-50Al	Fe-50Al-200B	Fe-50Al-800B
Rapport des teneurs en B et lacunes	0	0,025	0,1
K à 380°C	0,082	0,0927	0,146

Tableau 7 : Constantes de vitesse de réaction pour les alliages Fe-50Al pur ou dopés en bore.

Afin de comparer l'effet du bore sur la migration des lacunes à 380°C entre les différents alliages, nous avons reporté les valeurs des constantes de vitesse de réaction en fonction de la teneur en bore (figure 70). Pour faciliter la comparaison, nous avons normalisé les valeurs à comparer :

- * La constante de vitesse de réaction est normalisée par celle dans l'alliage pur. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les vitesses de migration des lacunes dépendent très fortement de la stoechiométrie et les valeurs brutes sont donc difficiles à comparer.
- * La teneur en bore est normalisée par la concentration en lacunes en sursaturation dans l'alliage, qui varie, elle aussi, nettement avec la teneur en aluminium de l'alliage. Ce facteur nous semble significatif, car il permet d'estimer la proportion de complexes pouvant se former dans l'alliage.

La figure 70 confirme ce que nous avons déduit, qualitativement, de l'observation des courbes de dilatométrie : la présence de bore accélère le processus d'élimination des lacunes dans FeAl. Ce premier constat est en faveur de l'existence d'une interaction entre les atomes de bore et les lacunes thermiques migrant vers leurs puits.

Nous constatons que l'effet du bore est fortement dépendant de la teneur en aluminium de l'alliage : il est très prononcé dans Fe-40Al et diminue ensuite avec l'écart à la stoechiométrie. A titre d'exemple, un dopage par 800 ppm at. de bore ne parvient pas à multiplier par deux la constante de réaction dans l'alliage stoechiométrique, alors qu'elle est multipliée par 4 dans l'alliage Fe-40Al par un ajout de 200 ppm at. de bore (signalons que ces deux teneurs en bore conduisent au même rapport de concentrations entre le bore et les lacunes). Les seuls résultats dont nous disposons (ceux fournis par la dilatométrie) ne nous renseignent que sur le mécanisme global d'élimination des lacunes. Il est donc difficile

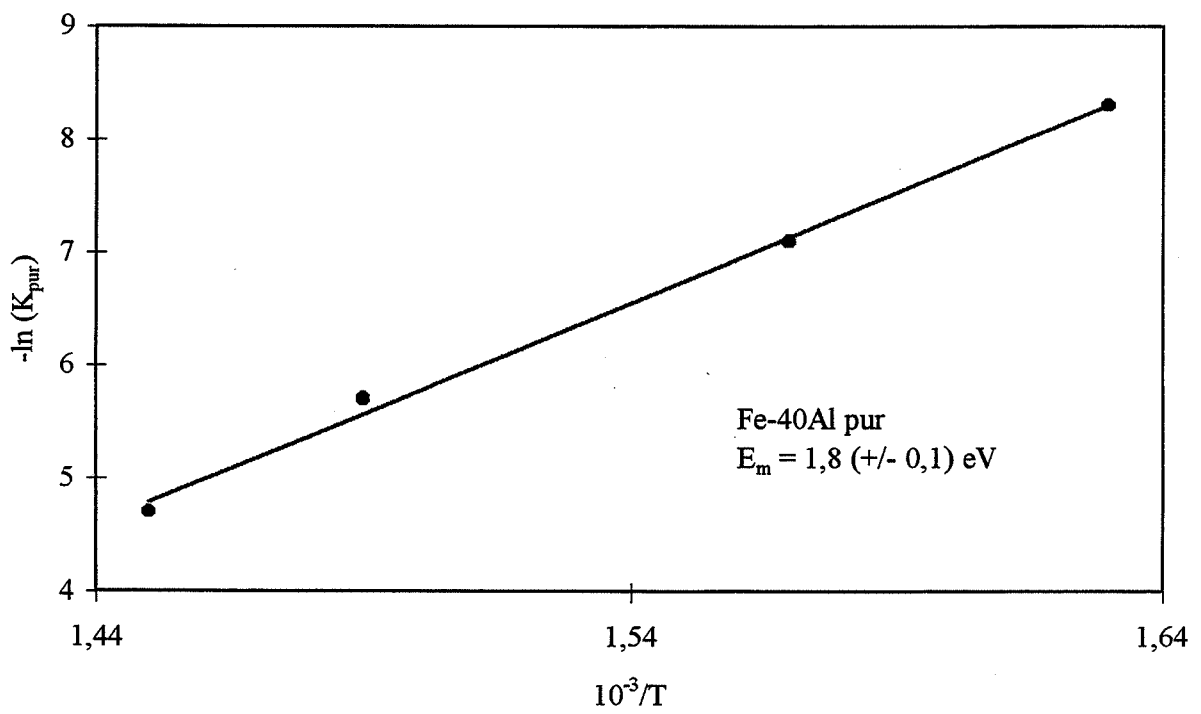


Figure 71 : Estimation de l'énergie de migration dans Fe-40Al.

d'interpréter l'origine de l'influence de la composition de l'alliage sur l'efficacité du bore. Elle doit peut-être s'expliquer par des différences dans le sous-réseau occupé par les lacunes ou par la concentration de lacunes présentes dans le matériau selon sa composition.

Toujours sur la figure 70, nous observons que l'influence du bore sur le rapport des constantes de vitesse de réaction est proportionnelle à sa teneur volumique. Il convient de remarquer que la pente très forte de la courbe correspondant à l'alliage Fe-40Al indique que des concentrations très faibles (40 ppm at.) suffisent pour modifier de façon importante la cinétique d'élimination des lacunes dans cet alliage.

C.3- Estimation des énergies de migration et de liaison

Alliage Fe-40Al pur

Dans l'alliage Fe-40Al pur, nous avons calculé l'énergie de migration des lacunes : pour cela, nous avons réalisé des mesures de dilatométrie à différentes températures. Les constantes de vitesse de réaction associées à chacune de ces températures sont présentées au paragraphe précédent. A partir de la loi $K_{\text{pur}} = \exp(-E_m/kT)$, nous pouvons calculer l'énergie de migration des lacunes, en mesurant la pente de la droite reliant $\ln(K_{\text{pur}})$ à l'inverse de la température absolue $1/T$ (figure 71). Nous trouvons $E_m = 1,8 (\pm 0,1)$ eV [124]. Cette valeur est proche de la valeur de 1,6 eV trouvée par d'autres auteurs [18 et 19].

Alliages Fe-40Al dopés

La relation (6) entre les constantes de vitesse de réaction des alliages purs ou dopés permet d'estimer les énergies de migration des complexes et de liaison bore-lacune. Pour une température et une teneur en bore données, nous ne pouvons pas déterminer les valeurs exactes de E_1 et ΔE_m mais seulement définir des couples $(E_1, \Delta E_m)$ vérifiant le rapport entre $K_{\text{dopé}} / K_{\text{pur}}$, mesuré à partir des courbes de dilatométrie. Ils sont représentés par la courbe de la figure 72. Sur cette figure, nous avons également calculé la valeur de $\Delta E_m + E_1$, qui représente, en quelque sorte, le gain énergétique induit par la formation et la migration des complexes par comparaison à la migration des lacunes seules.

Nous pensions déterminer les valeurs précises des énergies de liaison bore-lacune et de migration des complexes en réalisant les mêmes expériences à une autre température.

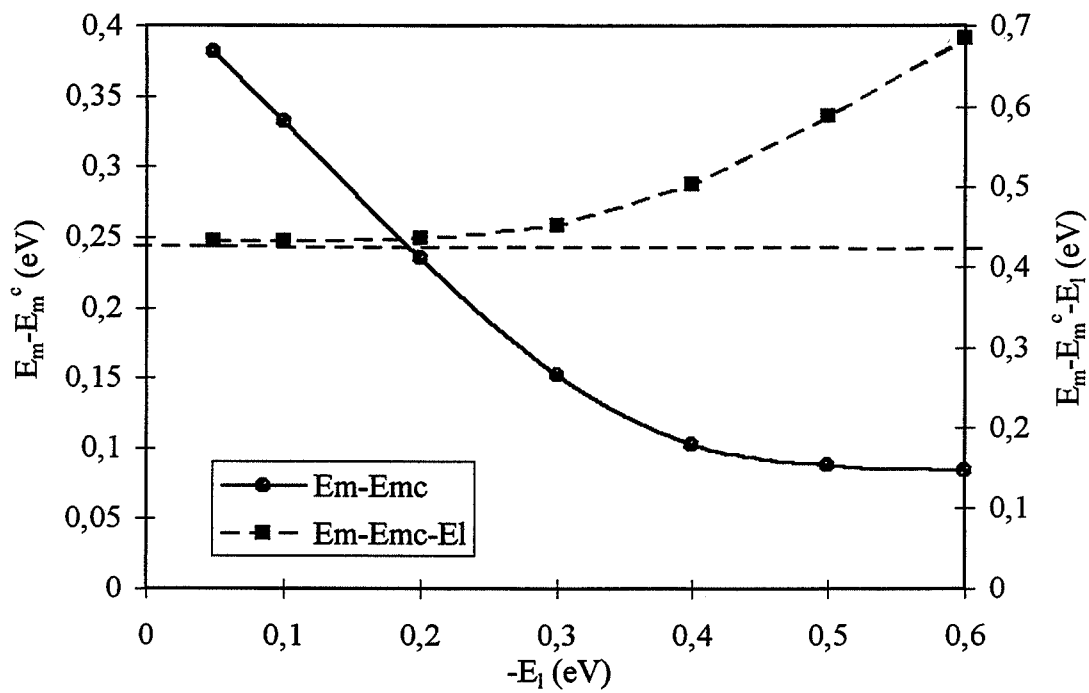


Figure 72 : Estimation des énergies de liaison bore-lacune et de migration des complexes satisfaisant le rapport $K_{dopé}/K_{pur}$ mesuré à 380°C dans Fe-40Al-200B.

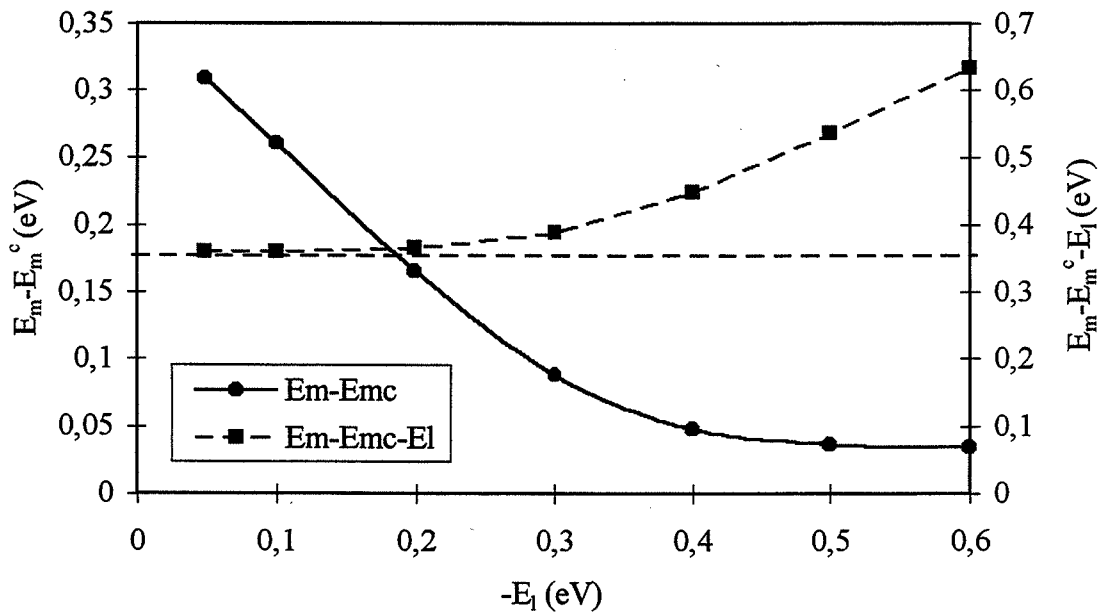


Figure 73 : Estimation des énergies de liaison bore-lacune et de migration des complexes satisfaisant le rapport $K_{dopé}/K_{pur}$ mesuré à 380°C dans Fe-50Al-800B

Malheureusement, la courbe $\Delta E_m = f(E_l)$ correspondant à une température d'essai de 400°C est trop proche de celle à 380°C pour permettre de discriminer les résultats.

Nous aurions alors pu utiliser la relation entre le rapport $K_{\text{dopé}}/K_{\text{pur}}$ et la concentration en bore I_0 pour déterminer les valeurs exactes des énergies de liaison et de migration. Cependant, pour l'alliage Fe-40Al-40B, la proportion entre la quantité de bore et de lacunes est certainement trop faible pour que le modèle soit encore valide : le nombre de complexes est alors beaucoup plus faible que le nombre de lacunes migrant seules. De crainte de donner des valeurs erronées, nous nous sommes abstenus de modéliser la variation du rapport des constantes de réaction avec la teneur en bore.

Sur la figure 72, nous observons que la courbe $\Delta E_m = f(E_l)$ reliant les couples $(E_l, \Delta E_m)$ satisfaisant le rapport $K_{\text{dopé}}/K_{\text{pur}}$ mesuré est décroissante : si l'énergie de liaison bore-lacune est faible, peu de complexes se forment, l'écart entre les énergies de migration des lacunes et des complexes est élevé et les complexes migrent beaucoup plus facilement que les lacunes. En revanche, si l'énergie de liaison est forte, il se forme beaucoup de complexes dont l'énergie de migration est proche de celle des lacunes.

De la figure 72, nous pouvons également déduire que l'élimination des lacunes par l'intermédiaire de complexes bore-lacune est énergétiquement favorable par rapport à la migration des lacunes seules : le gain est supérieur à 0,45 eV. La condition nécessaire à la formation étant que l'énergie de liaison bore-lacune soit négative, la figure 72 montre que ΔE_m est également positif, c'est-à-dire que les complexes migrent plus facilement que les lacunes. Cela explique que l'élimination des lacunes, mesurée par dilatométrie, est plus rapide dans les alliages Fe-40Al dopés que dans l'alliage pur.

Alliages Fe-50Al dopés

Nous avons également essayé d'estimer les énergies de liaison et de migration des complexes dans Fe-50Al, en comparant les alliages pur ou dopé par 800 ppm B. Sur la figure 73, nous avons tracé la courbe correspondant à l'ensemble des couples $(E_l, \Delta E_m)$ permettant d'obtenir la valeur de $K_{\text{dopé}}/K_{\text{pur}}$, mesurée à partir des essais de dilatométrie. La courbe a la même allure que celle obtenue dans l'alliage Fe-40Al. En revanche, le gain énergétique, supérieur à 0,35 eV, est moins élevé dans l'alliage stoechiométrique, d'environ 0,1 eV.

L'élimination des lacunes par l'intermédiaire de complexes est moins favorable dans l'alliage Fe-50Al, ce qui peut expliquer que l'accélération de l'élimination des lacunes en présence de bore y est moins prononcée que dans l'alliage Fe-40Al.

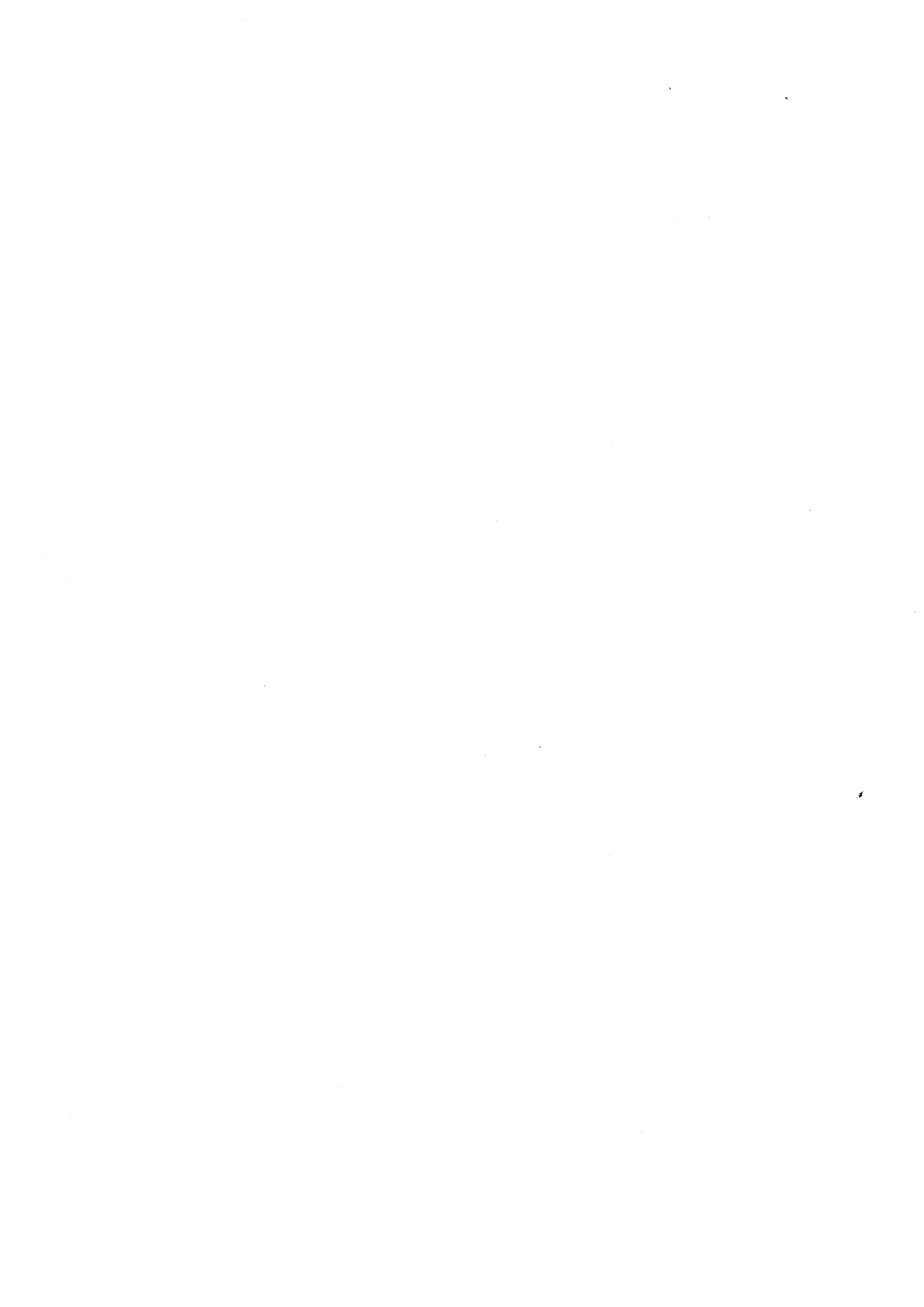
D. CONCLUSION PARTIELLE

La comparaison des cinétiques de migration des lacunes entre des alliages FeAl purs ou dopés par différentes quantités de bore montre que la présence de bore accélère l'élimination des lacunes. L'effet du bore est très fort dans l'alliage Fe-40Al et est nettement moins prononcé dans l'alliage Fe-50Al. En particulier, rappelons que 40 ppm at. de bore suffisent pour doubler la constante de vitesse de réaction d'élimination dans Fe-40Al.

Cette accélération de la cinétique doit s'expliquer par la formation de complexes entre les lacunes migrant vers les interfaces et les atomes de bore. Le gain énergétique induit par la migration des lacunes sous forme de complexes vaut environ 0,45 eV dans Fe-40Al, et environ 0,35 eV dans Fe-50Al. La différence observée entre les deux alliages provient certainement du fait que la quantité de lacunes est très élevée dans l'alliage stoechiométrique, compliquant le mécanisme d'élimination. La présence de complexes bore-lacune ne doit alors pas intervenir autant que dans l'alliage Fe-40Al, dans lequel la quantité de lacunes est plus faible. Signalons à ce propos que le modèle de Damask et Dienes, que nous avons appliqué, suppose que le mécanisme d'élimination des lacunes est simple et n'implique que des monolacunes : il présente certainement des faiblesses pour décrire correctement l'élimination des lacunes dans l'alliage Fe-50Al.

La migration des complexes vers les puits de lacunes conduit d'une part à l'annihilation des lacunes et d'autre part à un enrichissement des puits en bore : elle entraîne donc l'apparition d'une ségrégation en bore aux joints de grains, mais également sur les autres puits de lacunes, tels que la surface, les défauts plans, les dislocations, ...

CHAPITRE V
EFFET DU BORE SUR LA MICROSTRUCTURE
DE LA MATRICE DE FeAl



CHAPITRE V

EFFET DU BORE SUR LA MICROSTRUCTURE DE LA MATRICE DE FeAl

En étudiant l'effet du bore aux joints de grains dans les alliages FeAl, nous avons mis en évidence certains phénomènes qui ne peuvent pas s'expliquer uniquement par la ségrégation intergranulaire du bore. En particulier, l'accélération très nette de l'élimination des lacunes dans les alliages dopés au bore nous a obligé à nous interroger sur l'existence d'un effet du bore sur certaines propriétés de structure de FeAl.

Pour étudier les modifications de structure dues au bore, nous suivrons deux voies. Tout d'abord, nous comparerons le degré d'ordre à longue distance, mesuré par diffraction des rayons X, entre des alliages purs et dopés au bore. Ensuite, nous étudierons, par microscopie électronique à transmission, l'évolution de la structure des dislocations au cours de l'élimination des lacunes, à la fois dans des alliages purs et dopés en bore.

A. INFLUENCE DU BORE SUR LE DEGRE D'ORDRE DE FeAl

A.1- Mesure du paramètre d'ordre par diffraction de rayons X

A.1-a) Principe

L'ordre à longue distance est défini par le paramètre d'ordre S. Dans un alliage stoechiométrique FeAl, contenant autant d'atomes de fer que d'aluminium, le paramètre d'ordre est défini comme ceci :

$$S = 2(\text{Fe}/\text{Fe} - x_{\text{Fe}}) = 2(\text{Al}/\text{Al} - x_{\text{Al}})$$

où : Fe/Fe (resp. Al/Al) est la fraction d'atomes de fer sur le site fer (resp. d'atomes d'aluminium sur le site aluminium), x_{Fe} et x_{Al} sont les fractions atomiques en fer et aluminium de l'alliage.

Le paramètre d'ordre varie entre 0 pour un alliage totalement désordonné et 1 si l'ordre est parfait. Cette définition n'est valable que pour les alliages de composition strictement stoechiométrique : il est évident qu'un écart à la stoechiométrie induit la présence de défauts

(antisites, lacunes, ...) modifiant sa valeur. Ainsi, pour un alliage FeAl hypostoéchiométrique, riche en fer, la valeur maximale du paramètre d'ordre s'exprime en fonction de la fraction atomique en aluminium par :

$$S^{\max} = 2 \cdot X_{Al}$$

Expérimentalement, le paramètre d'ordre peut être mesuré par diffraction des rayons X. En effet, dans une structure cristalline, la présence d'un ordre atomique à longue distance se traduit par une modification du facteur de structure et par l'apparition de pics de diffraction supplémentaires aux pics dits *fondamentaux* observés dans une structure désordonnée : ces pics, interdits dans la même structure à l'état désordonné, sont appelés *pics de surstructure*. La répartition plus ou moins ordonnée des atomes dans le réseau ne modifie que l'intensité des raies de surstructure. L'intensité pour chaque angle de réflexion sur un spectre de diffraction des rayons X peut être écrite de la façon suivante :

$$I = \beta |F|^2$$

où β est un facteur de proportionnalité et F le facteur de structure, qui peut être calculé en fonction des facteurs de rétrodiffusion f_i des espèces atomiques et des occupations des sites. Les intensités sont regroupées en deux types, les intensités fondamentales I_F et les intensités de surstructure I_S , qui s'expriment de la manière suivante :

$$I_F = 4\beta \cdot |X_{Fe} \cdot f_{Fe} + X_{Al} \cdot f_{Al}|^2$$

$$I_S = \beta \cdot |(f_{Fe} - f_{Al}) \cdot S|^2$$

De ces relations, il se déduit que :

$$S^2 = \alpha I_S / I_F$$

où α est une constante de proportionnalité.

Le paramètre d'ordre est donc proportionnel à la racine carrée du rapport de l'intensité d'un pic de surstructure et de celle d'un pic fondamental. La connaissance de sa valeur absolue nécessitant l'utilisation d'étalons de degré d'ordre connu, nous nous sommes contentés du calcul du rapport des intensités. Nous avons choisi d'étudier un pic fondamental de type (2h 2k 2l) et le pic de surstructure de type (hkl) correspondant, les familles de plans diffractants ayant la même direction cristallographique, ce qui permet de s'affranchir de l'orientation cristallographique des échantillons. Ainsi, nous avons décidé de comparer le rapport entre le pic de surstructure (100) et le pic fondamental (200).

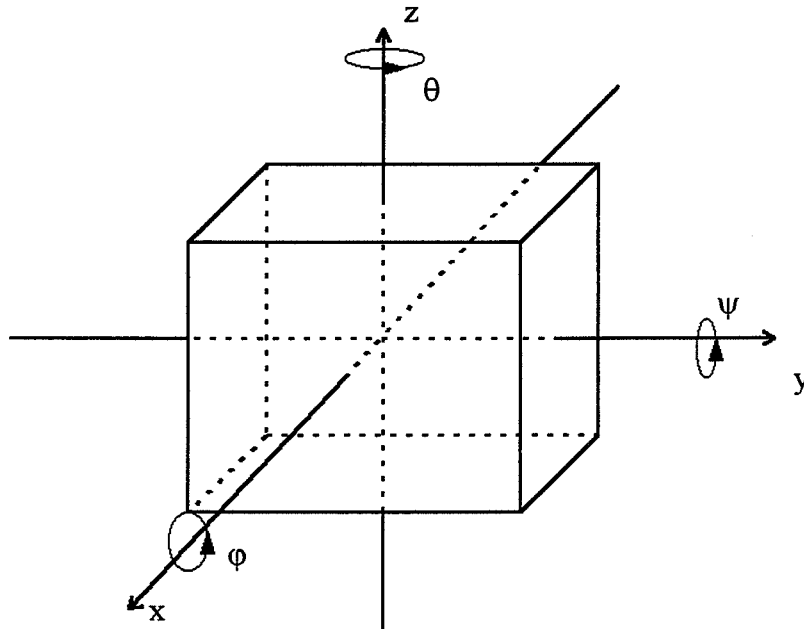


Figure 74 : Schéma des rotations permises par le porte-échantillon DOSOPHATEX.

A.1-b) Procédure expérimentale

Au cours de cette étude, nous avons rencontré de nombreuses difficultés expérimentales liées au fait que les alliages dont nous disposons présentent une taille de grains élevée (environ 500 micromètres). En raison de la géométrie du dispositif expérimental (à savoir le porte-échantillon DOSOPHATEX [125]), la zone analysée n'est pas la même pour le pic (100) et le pic (200) et comme peu de grains sont analysés pour chaque orientation, nos résultats ne sont statistiquement pas valables. Deux voies sont alors possibles : utiliser pour cette étude soit des matériaux à grains fins (ou une poudre), soit des monocristaux orientés.

Si le matériau présente des grains fins orientés de façon aléatoire, le nombre de grains analysés pour chaque angle de diffraction est suffisamment élevé pour que la comparaison entre les intensités des pics (100) et (200) soit statistiquement satisfaisante. De même, si le matériau est monocristallin, les zones analysées pour les deux pics présentent la même orientation et le problème de la surface analysée ne se pose pas.

Nous ne pouvons préparer, au laboratoire, d'alliages FeAl à grains fins. Nous avons essayé de fabriquer, par broyage mécanique, de la poudre : des essais préliminaires ayant montré que le broyage introduit un désordre important dans le matériau, cette démarche a été abandonnée. Nous nous sommes donc orientés vers des analyses de monocristaux. Tous les échantillons étudiés présentent la même orientation (100) et ne contiennent qu'une faible sous-structure.

Les mesures ont été effectuées avec un diffractomètre Philips, équipé d'une anticathode de chrome et d'un porte-échantillon DOSOPHATEX [125], prévu pour réaliser des analyses de texture. Grâce aux mouvements de rotations procurés par le système (figure 74), le signal de diffraction émis dans tout l'espace est récupéré en faisant varier φ entre 0 et 360° et ψ entre 0 et 90°. Les mesures ont été réalisées avec un pas très faible ($\Delta\varphi = 0,056^\circ$, $\Delta\psi = 0,045^\circ$), pour des angles proches de l'angle de diffraction des plans (100) et (200) dans FeAl. Les résultats se présentent sous forme de figures de pôles (100) et (200). L'intensité correspondant à chacun des deux pics est intégrée en mesurant l'aire de la tache correspondante sur la figure de pôles.

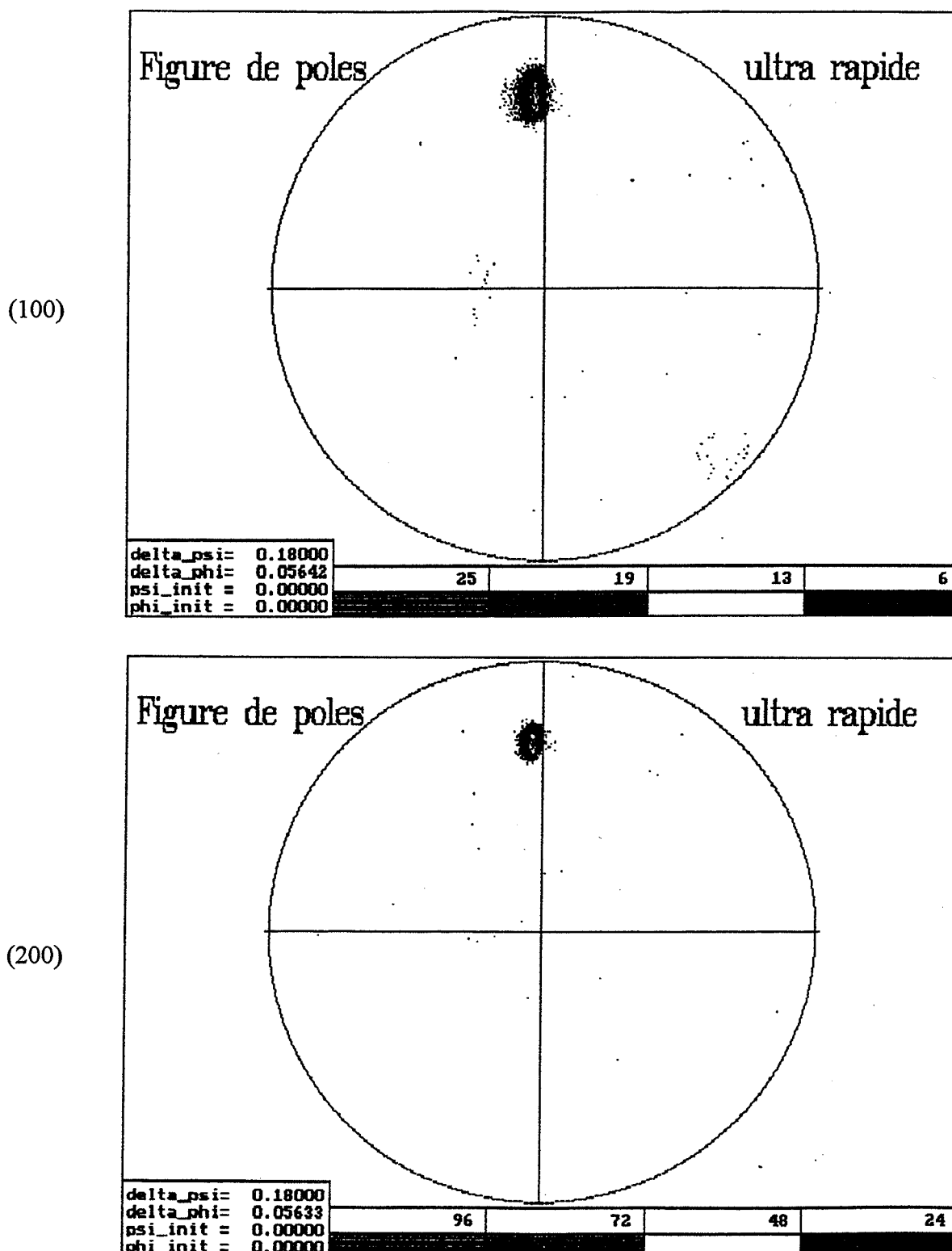


Figure 75 : Figures de pôles (100) et (200) mesurées dans Fe-46Al par diffraction des rayons X.

A.2- Résultats

Les mesures du paramètre d'ordre ont été effectuées sur des monocristaux orientés (100) de composition Fe-40Al, Fe-40Al-80B, Fe-46Al et Fe-46Al-400B. Pour chaque alliage, deux analyses ont été réalisées : une d'un échantillon « trempé » (ayant subi un maintien d'une heure à 950°C, suivi d'une trempe à l'air), une d'un échantillon « recuit » (ayant subi, après la trempe, un recuit de 24 heures à 400°C).

A titre d'exemple, la figure 75 montre les figures de pôles (100) et (200) mesurées dans l'alliage Fe-46Al. Les taches de diffraction obtenues sur ces deux figures ont la même allure : elles sont très peu étendues et sont localisées à de faibles inclinaisons en φ et ψ . Aucune tache supplémentaire, même de faible intensité, n'est présente sur la figure de pôles, signe que le monocristal utilisé ne contient pas de sous-structure. Le tableau 8 présente les résultats des mesures, à savoir le rapport des intensités des pics (100) sur (200) mesurées par intégration des aires des taches sur les figures de pôle correspondantes. La dernière colonne donne la racine carrée du rapport des intensités, proportionnelle, rappelons-le, au paramètre d'ordre.

Alliage	Traitement thermique	I(100)/I(200)	$\sqrt{[I(100)/I(200)]}$
Fe-40Al	trempé	0,78	0,88
	recuit	0,49	0,7
Fe-40Al-80B	trempé	0,25	0,5
	recuit	0,15	0,39
Fe-46Al	trempé	0,82	0,9
	recuit	0,80	0,89
Fe-46Al-400B	trempé	0,39	0,62
	recuit	0,43	0,66

Tableau 8 : Rapport des intensités des pics (100) sur (200).

Avant d'examiner l'effet du bore sur le degré d'ordre des alliages FeAl, il convient de faire une première remarque. Dans l'alliage Fe-46Al, nous n'observons pas d'influence du traitement thermique sur le paramètre d'ordre. Le degré d'ordre mesuré après trempe est

conservé après le recuit à 400°C : l'élimination des lacunes ne semble pas avoir d'effet sur l'ordre à longue distance du matériau. En revanche, dans Fe-40Al, une diminution très nette (d'environ 25 %) de la valeur du paramètre d'ordre de l'alliage trempé apparaît à la suite du recuit. Ce résultat est *a priori* surprenant, puisqu'il n'est observé dans aucun des autres alliages étudiés : nous ne sommes pas en mesure de l'expliquer.

Pour en venir au point essentiel de cette étude, ce travail nous a permis de mettre en évidence un effet très net du dopage en bore sur l'ordre de tous les alliages analysés, qu'ils soient dans l'état « trempé » ou « recuit ». La présence du bore se manifeste par une diminution importante du paramètre d'ordre : cette baisse, d'environ 30% dans Fe-46Al, atteint 45% dans Fe-40Al. Ce phénomène est d'autant plus remarquable que les quantités de bore contenues dans les alliages étudiés sont très faibles (seulement 80 ppm at. dans Fe-40Al et 400 ppm dans Fe-46Al).

A.3- Discussion

Il convient maintenant de nous interroger sur la microstructure possible du matériau dopé au bore, de degré d'ordre plus faible que l'alliage pur. Dans l'hypothèse où l'alliage dopé est partiellement désordonné de façon homogène, il faut considérer que les atomes de bore, répartis uniformément dans la matrice, modifient sa structure. La teneur volumique en bore étant faible, il faut alors envisager que le rayon d'action de chaque atome de bore est élevé : dans l'alliage Fe-40Al, un atome de bore doit modifier le comportement d'un volume correspondant à 12 500 atomes de matrice, ce qui implique que le rayon d'action du bore doit être de 3,5 nm (en considérant que le volume atomique moyen dans FeAl est 11,7 Å³).

L'alternative à cette question est que le désordre se crée par des « clusters » autour des atomes de bore : le matériau serait alors biphasé à l'échelle du nanomètre, formé de la matrice FeAl ordonnée et de zones enrichies en bore, de degré d'ordre moindre. Un simple calcul utilisant une loi des mélanges permet d'estimer la proportion de telles zones supposées « désordonnées ». En considérant que ces zones ont un degré d'ordre nul et que les zones ordonnées ont le même degré d'ordre que dans l'alliage pur, on obtient :

$$x \cdot 0 + (1-x) \cdot 0,88 = 0,5 \quad \text{où } x \text{ est la fraction de zones désordonnées, soit } x = 43 \%$$

Le rayon d'action de chaque atome de bore est alors de 2,6 nm dans les zones désordonnées, ce qui est encore très élevé. Imaginons toutefois comment le bore peut induire un désordre dans son voisinage. Le bore, se trouvant en position interstitielle dans la matrice, déforme le réseau, pour cause d'encombrement stérique. Nous pouvons penser qu'en raison de cette distorsion du réseau, la quantité de défauts ponctuels sera augmentée à proximité des atomes de bore par rapport au reste de la matrice. Les défauts qui peuvent exister sont une lacune Fe et une lacune Al, un Fe en antisite sur Al et un Al en antisite sur Fe, deux lacunes sur Fe et un Fe en antisite sur Al (défaut triple Fe) ou deux lacunes sur Al et un Al en antisite sur Fe (défaut triple Al). Or, il a été calculé dans Ni_3Al [126], qu'au voisinage du bore, il se trouve plus de fer ou de lacunes et moins d'aluminium. Par analogie, nous pourrions penser qu'au voisinage du bore, le défaut le plus probable est le défaut triple Fe. Une forte concentration en défauts peut entraîner une diminution de l'ordre dans cette région, causée par une modification locale de la stoechiométrie de l'alliage.

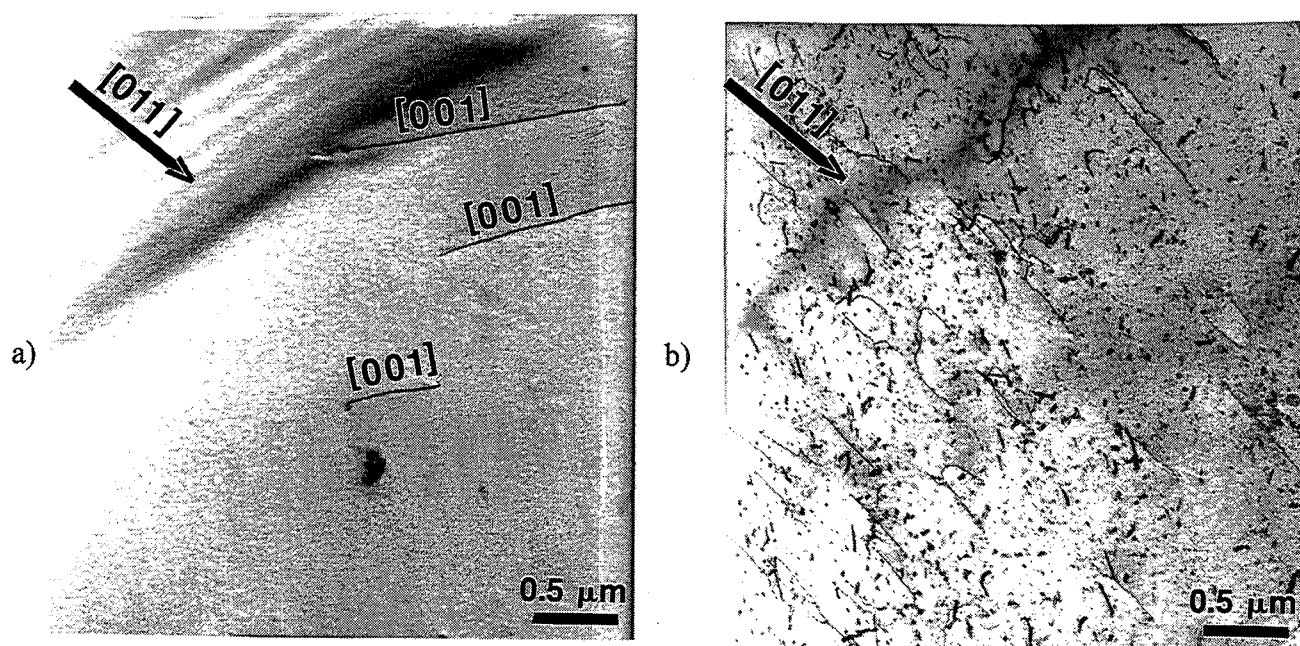


Planche 14 : Dislocations observées en MET dans Fe-40Al trempé.

B. STRUCTURE DES DISLOCATIONS CREEES PAR L'ELIMINATION DES LACUNES

B.1- Observations par microscopie électronique en transmission

Des cylindres de diamètre 3 mm et de longueur 5 mm ont été découpés par électroérosion dans les alliages ayant subi au préalable le traitement thermique souhaité. Des tranches d'épaisseur voisine de 150 μm sont ensuite découpées dans les cylindres grâce à une scie à fil. Les lames sont ensuite préparées à partir de ces tranches par amincissement électrolytique, en utilisant un TENUPOL, appareil commercialisé par STRUERS. L'électrolyte est une solution de 18% HClO_4 , 18% 2-butoxydéthanol, 64 % acide acétique ; la tension est de 15 V et la température de travail est de 3°C.

Les lames minces ainsi obtenues ont été observées grâce à un microscope électronique en transmission Philips CM 200 Super Twin de tension d'accélération de 200 kV, utilisant un cristal LaB_6 comme source lumineuse et équipé d'un porte-échantillon « double-tilt ». Sa résolution « point par point » est de 2,4 Å.

B.2- Alliage Fe-40Al pur

La structure des dislocations a été observée dans deux états microstructuraux différents : dans l'état « trempé » (l'alliage ayant subi un maintien d'une heure à 950°C, suivi d'une trempe à l'air) et dans l'état « recuit » (l'alliage ayant, après trempe, subi un recuit de 24 heures à 400°C).

Dans l'état trempé, la distribution des dislocations présente une forte hétérogénéité (planche 14). Certaines zones (a) ne contiennent que très peu de dislocations (la densité en dislocations de ces zones est nettement plus faible que dans le même alliage recuit). Ces dislocations sont généralement rectilignes et l'analyse de leur vecteur de Burgers, fondée sur le critère d'extinction (annexe 6) indique qu'il s'agit de dislocations de type $\langle 100 \rangle$. Dans le même alliage, il existe d'autres zones (b) présentant une densité de dislocations nettement plus élevée. Après identification de leur vecteur de Burgers, il s'avère qu'il s'agit majoritairement

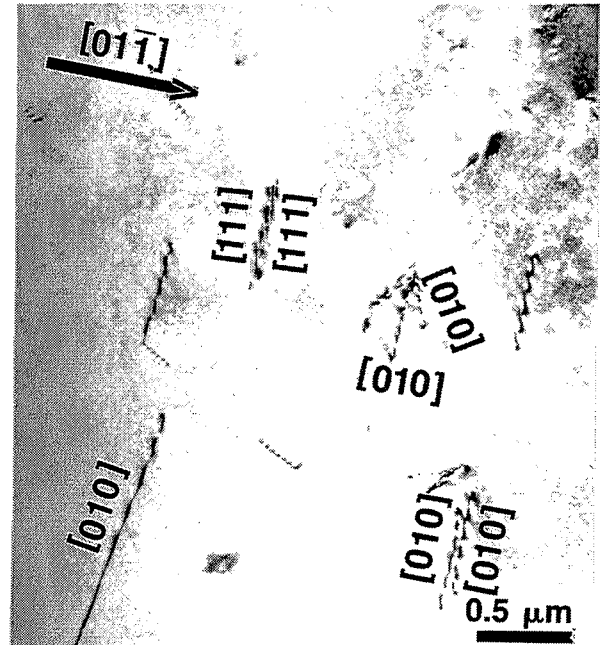
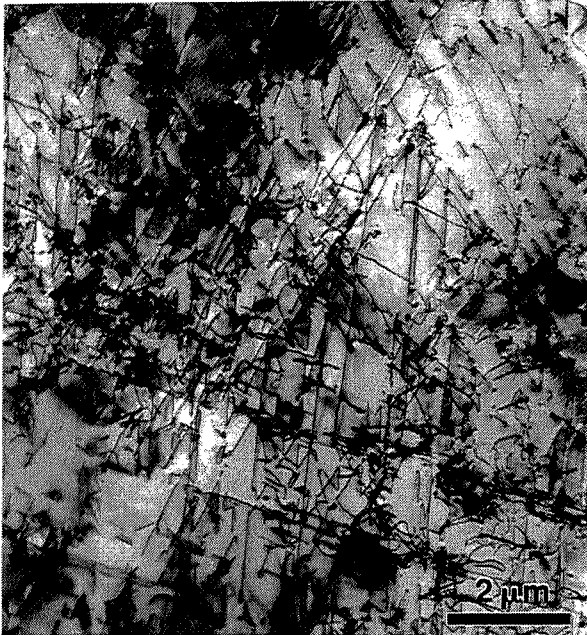


Planche 15 : Dislocations observées en MET dans Fe-40Al recuit.

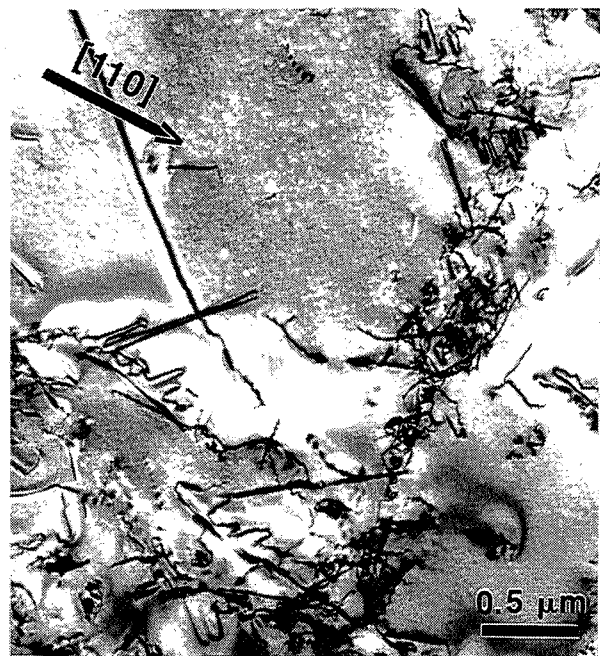


Planche 16 : Dislocations observées en MET dans Fe-40Al-200B trempé.

de dislocations de type $\langle 111 \rangle$. Nous avons également noté la présence de petites boucles de dislocations, typiques de la condensation des lacunes thermiques.

Après un recuit de 24 heures à 400°C, une nette évolution de la structure des dislocations a été observée. L'alliage Fe-40Al recuit présente une distribution uniforme de dislocations (planche 15) de densité élevée. Dans la majorité des cas, le vecteur de Burgers de ces dislocations est de type $\langle 100 \rangle$, même si des dislocations de type $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ sont aussi présentes.

Fourdeux et Lesbats [22] ont observé que l'élimination des lacunes thermiques dans FeAl débute de manière hétérogène, en créant des zones de forte densité de dislocations, se répandant progressivement dans tout l'échantillon. L'élimination des lacunes comporte trois étapes : les dislocations $\langle 100 \rangle$ présentes dans l'alliage trempé se dissocient en dislocations $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$, celles-ci montent avant de se recombiner pour former des dislocations de type $\langle 100 \rangle$ (voir chapitre I, figure 15 et planche 1). Nos observations sont compatibles avec les résultats de leurs travaux. Si les densités de dislocations observées par Fourdeux et Lesbats, surtout dans les premières étapes de l'élimination, sont nettement supérieures aux nôtres, c'est que les auteurs [22] ont étudié un matériau irradié contenant donc une concentration de lacunes très élevée.

La faible densité de dislocations que nous avons observée dans l'alliage trempé correspond à l'état d'équilibre à haute température du matériau. Les zones présentant une forte densité de dislocations $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ sont celles où l'élimination des lacunes a déjà commencé ; leur présence dans l'alliage trempé montre que la trempe à l'air que nous avons réalisé n'empêche pas, localement, le début de l'élimination des lacunes. La structure observée dans ces zones est comparable aux zones de très forte densité de dislocations observées par Fourdeux et Lesbats après 6 heures de recuit à 400°C (planche 1). La structure de notre alliage recuit est similaire à celle identifiée par ces auteurs [22] dans l'alliage recuit 40 heures à 400°C. Qualitativement, nos alliages contiennent davantage de dislocations $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$, car le recuit y est moins prolongé et le matériau n'a donc pas tout à fait atteint son état d'équilibre, caractérisé par une densité uniforme de dislocations de type $\langle 100 \rangle$.

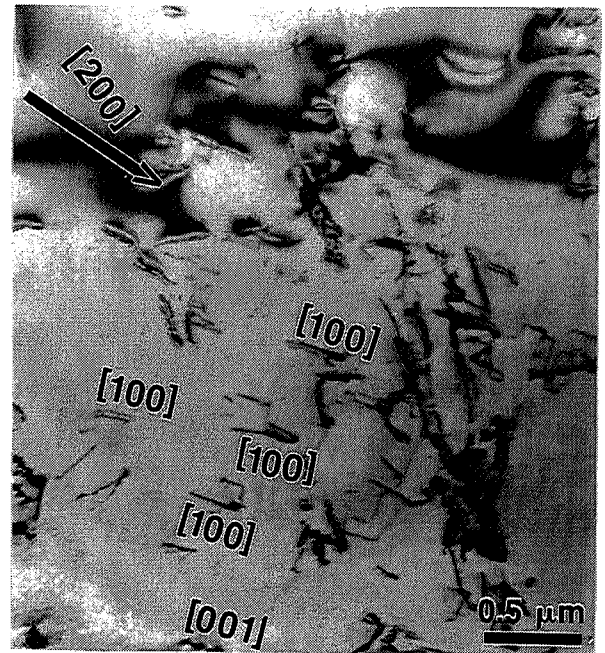
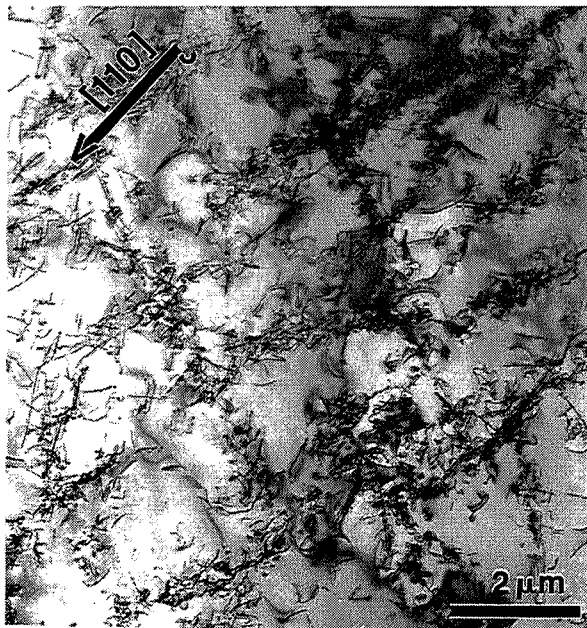


Planche 17 : Dislocations observées en MET dans Fe-40Al-200B recuit.

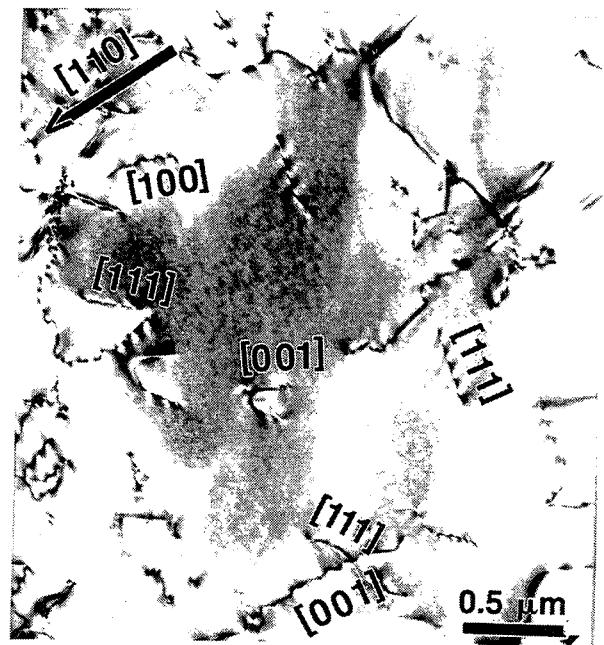


Planche 18 : Dislocations observées en MET dans Fe-40Al-200B recuit 170 heures à 400°C.

B.3- Alliage Fe-40Al-200B

Les observations faites dans l'alliage Fe-40Al-200B ayant subi les mêmes traitements thermiques que l'alliage pur mettent en évidence d'importantes différences microstructurales.

L'alliage dopé au bore trempé présente une structure formée de cellules rectangulaires, de taille régulière d'environ 3 micromètres de large. Leurs parois, d'environ 300 nanomètres d'épaisseur, sont orientées selon des directions proches de $\langle 110 \rangle$. Elles sont constituées de dislocations enchevêtrées (voir planche 16). Du fait de leur forte densité, nos essais d'identification de leur vecteur de Burgers se sont révélés infructueux. Certaines de ces dislocations se présentent sous forme d'hélices. Ce type d'hélices, formées par la condensation des lacunes a été observé précédemment dans d'autres alliages FeAl par Fourdeux et Lesbats [22] et par Junqua *et al.* [127]. Le centre des cellules contient quelques rares dislocations isolées non rectilignes, dont le vecteur de Burgers (annexe 6) est de type $\langle 100 \rangle$.

Le même type de structure cellulaire est conservé dans l'alliage dopé au bore et recuit (voir planche 17). Cependant, les parois de dislocations y sont plus larges et le centre des cellules contient plus de dislocations. Comme dans l'alliage trempé, celles-ci ont été identifiées comme de type $\langle 100 \rangle$.

Il nous a alors semblé nécessaire de vérifier si la structure en cellules correspond à la structure d'équilibre de l'alliage à 400°C. Nous avons donc prolongé le traitement thermique à 400°C jusqu'à 170 heures. L'alliage présente alors une répartition uniforme de dislocations (voir planche 18) ; les deux types de vecteurs de Burgers ($\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$) sont observés. Cette structure est proche de celle observée dans l'alliage sans bore recuit 24 heures.

B.4- Identification des défauts plans

Dans les alliages dopés au bore et recuits 24 ou 170 heures à 400°C, des défauts présentant un contraste en franges dans certaines conditions de diffraction ont été observés. Ils sont présents dans le centre des cellules (voir planche 19).

Aucun contraste n'est visible si seule une tache de diffraction du réseau fondamental est éclairée ; un contraste en franges n'apparaît que si l'axe $\langle 100 \rangle$ est éclairé symétriquement (ce qui signifie que les taches de diffraction sont $[100]$ et $[\bar{1}00]$). Le défaut mis en évidence est dû à la présence d'une surstructure : c'est donc un défaut de type paroi d'antiphase.

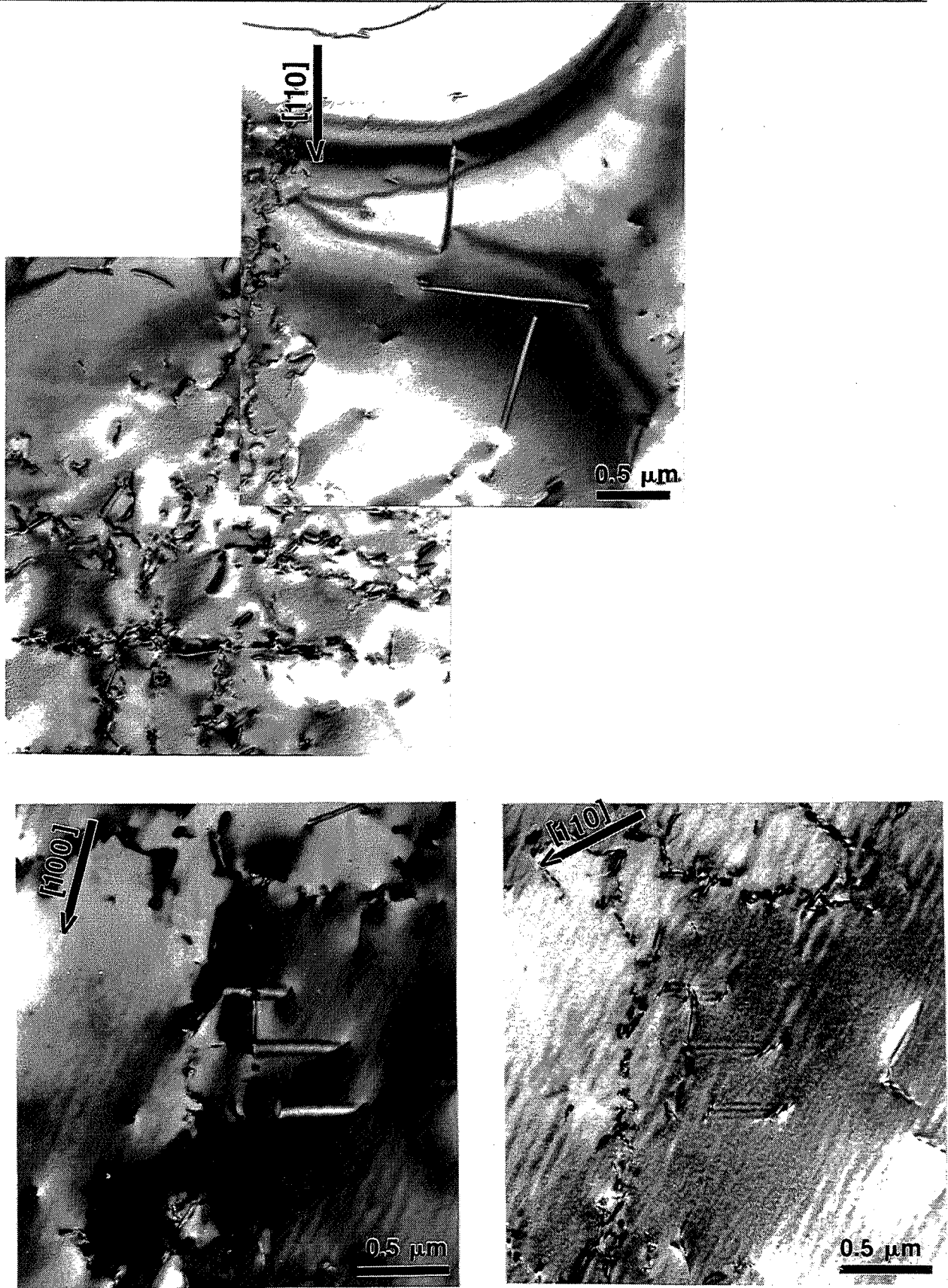


Planche 19 : Défauts plans observés en MET au centre des cellules dans Fe-40Al-200B recuit.

Ces défauts sont délimités par des dislocations visibles pour des vecteurs de diffraction du réseau fondamental. Une identification du vecteur de Burgers de ces dislocations montre qu'elles sont de type $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$. Ces défauts plans sont donc certainement des *parois d'antiphase* $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$. Une étude plus détaillée de la nature de ces défauts est contenue en annexe 6.

Ces parois d'antiphase, présentes dans les alliages recuits et non dans les alliages trempés, doivent sûrement résulter de la condensation des lacunes thermiques. De plus, les alliages purs n'en contiennent pas et leur densité est plus élevée dans l'alliage contenant 400 ppm de bore que dans l'alliage n'en contenant que 200. Leur formation est donc favorisée par la présence de bore, qui les stabilise.

Dans la littérature, il n'existe, à notre connaissance qu'une seule étude mentionnant la présence de défauts plans apparaissant spécifiquement dans des alliages FeAl dopés. Il s'agit de l'étude de Yoshimi *et al.* [77] réalisée dans Fe-35Al-0,5B, faiblement ordonné DO₃. Contrairement à ce que nous observons, les défauts plans contenus dans ce matériau présentent un contraste en franges à la fois avec des taches de diffraction du réseau fondamental ($g = [220]$, $[202]$ ou $[2\bar{2}0]$), indiquant que ce sont des fautes d'empilement, et avec des taches de diffraction de surstructure ($g = [200]$), signe que ce sont des parois d'antiphase ; les auteurs en déduisent que ce sont des fautes d'empilement complexes, localisées sur des plans $\{100\}$. Ces défauts, de vecteur de faute identifié comme $\langle 100 \rangle$, se rapprochent plutôt des fautes d'empilement observées par Song *et al.* [13].

B.5- Conclusion partielle

La présence de bore dans les alliages FeAl a un effet très marqué sur la structure des défauts créés lors de l'élimination des lacunes. Si la répartition des dislocations est plutôt uniforme dans les alliages purs (trempés ou recuits), elle devient hétérogène dans l'alliage dopé, les dislocations étant rassemblées dans les parois de cellules, le centre des cellules ne contenant qu'une très faible densité de dislocations.

Nous avons montré que la présence de bore dans les alliages FeAl entraîne, d'une part, une accélération de la cinétique d'élimination des lacunes (chapitre IV), et d'autre part, une diminution du degré d'ordre à longue distance (chapitre V). Il est alors licite de penser que les

parois de dislocations (cf. paragraphe B.3) sont des zones partiellement désordonnées et enrichies en bore, contenues dans la matrice FeAl ordonnée (correspondant aux zones centrales des cellules). Ces zones désordonnées peuvent ainsi constituer des chemins de diffusion privilégiés pour les lacunes, ce qui expliquerait l'accélération de leur cinétique de migration dans les alliages dopés au bore.

Si la structure en cellules de l'alliage dopé permet d'expliquer l'accélération de la cinétique d'élimination des lacunes et la diminution du degré d'ordre, l'origine de cette structure en cellules demeure, en revanche, incertaine : nous ne savons pas si l'enrichissement en bore des parois a lieu pendant le maintien à 950°C ou pendant la trempe.

Dans le centre des cellules, qui contient moins de bore selon nos hypothèses, la condensation des lacunes forme des défauts plans : elles y drainent le bore. Par un effet similaire à l'effet Suzuki concernant la ségrégation sur des fautes d'empilement, le bore ségrégué sur les parois d'antiphase diminue leur énergie, ce qui augmente leur largeur. Les dislocations $\langle 111 \rangle$ sont stabilisées et se recombinent plus difficilement en dislocations $\langle 100 \rangle$, contrairement à ce que Fourdeux et Lesbats [22] ont observé dans l'alliage pur.

Ainsi, l'élimination des lacunes retenues en excès est plus rapide dans les alliages dopés au bore, mais la structure de dislocations qui en résulte n'est pas un état stable pour les dislocations ; celui-ci est atteint plus lentement que dans les alliages purs.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous avons étudié l'effet du dopage en bore sur les alliages FeAl de structure B2 contenant entre 40 et 50 % at. Al. Nous avons rempli l'objectif que nous nous étions fixé, dans la mesure où nous avons maintenant une vision plus claire des mécanismes de ségrégation du bore et où nous avons examiné l'influence de paramètres tels que la composition de l'alliage et le traitement thermique sur le comportement mécanique des alliages dopés. Par ailleurs, nous avons mis en évidence l'effet du bore sur certaines propriétés de structure de la matrice de FeAl. Nous allons maintenant présenter une synthèse des résultats obtenus.

Il a été confirmé que le dopage en bore modifie le mode de rupture des alliages FeAl de structure B2 (contenant entre 40 et 50 % at. Al) : il passe d'intergranulaire dans les alliages purs à mixte (majoritairement intragranulaire par clivage) dans les alliages dopés. Ce changement du mode de rupture s'accompagne d'une augmentation de la contrainte à la rupture et de l'apparition d'une faible ductilité dans les alliages riches en fer. Un dopage par une faible teneur en bore (80 ppm at.) suffit pour observer une amélioration du comportement à la rupture de Fe-40Al.

La limite de solubilité du bore dans Fe-40Al a été estimée entre 400 et 800 ppm at. à 500°C. Au-delà de cette limite, une précipitation de Fe₂B apparaît, conformément à ce qui est annoncé dans la littérature. Néanmoins, la présence de cette phase, en faible fraction volumique, n'est pas néfaste aux propriétés mécaniques de FeAl.

La ségrégation intergranulaire du bore a été observée, par spectrométrie d'électrons Auger, dans tous les alliages FeAl contenant entre 40 et 50 % at. d'aluminium. La teneur intergranulaire en bore est faible (inférieure à 12 %).

Dans le domaine de solubilité du bore, la concentration intergranulaire en bore augmente avec sa teneur volumique. A partir de ce résultat, une description de la ségrégation du bore par différents modèles de ségrégation d'équilibre a été mise à l'épreuve : si le modèle de McLean ne parvient pas à rendre compte du faible niveau d'enrichissement intergranulaire, le modèle de Fowler permet d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux. La valeur élevée de l'énergie d'interaction ($w = 2$ eV) traduit une forte répulsion entre les atomes de bore ségrégués.

Par contre, aucun des deux modèles de ségrégation d'équilibre ne réussit à décrire l'indépendance vis-à-vis de la température de la ségrégation du bore et sa cinétique très rapide. Ces deux caractéristiques de la ségrégation du bore doivent s'expliquer par un mécanisme de ségrégation hors d'équilibre.

L'existence d'un mécanisme de ségrégation hors d'équilibre a été confirmée par l'observation de l'accélération de la cinétique d'élimination des lacunes par le bore. L'interaction entre les atomes de bore et les lacunes thermiques migrant vers les joints de grains conduit à la formation de complexes migrant plus rapidement que les espèces isolées. La modélisation des courbes de dilatométrie selon un schéma de ségrégation hors d'équilibre permet d'obtenir une relation entre l'énergie de liaison et l'énergie de migration des complexes.

La coexistence des deux mécanismes de ségrégation, d'équilibre et hors d'équilibre, fait qu'aucun traitement thermique spécifique n'est nécessaire pour obtenir un enrichissement intergranulaire en bore, et donc un renforcement des joints de grains.

L'importance de l'effet du bore ne se limite pas à son rôle aux joints de grains. Tout d'abord, nous avons observé une très forte diminution de l'ordre à longue distance dans les alliages dopés au bore. Par ailleurs, l'examen, par microscopie électronique en transmission, de la structure des dislocations créées par l'élimination des lacunes montre que le bore entraîne une modification du mécanisme d'élimination des lacunes. La structure des dislocations qui en résulte est différente de celle observée dans les alliages purs : le bore semble stabiliser les dislocations de type $\langle 111 \rangle$ empêchant leur recombinaison en dislocations $\langle 100 \rangle$. De plus, les alliages dopés au bore ayant subi un recuit présentent de larges parois d'antiphase, certainement créées par la condensation des lacunes et stabilisées par le bore.

En définitive, nous pouvons dire que l'effet du bore dans FeAl est plus prononcé que ce que nous pouvions imaginer au début de l'étude. Non seulement, le bore ségrège aux joints de grains, changeant ainsi le mode de rupture de l'alliage, mais il agit également dans la matrice. Son action résulte certainement de sa ségrégation sur des défauts de la matrice, parois d'antiphase ou dislocations. Les conséquences en sont : une stabilisation des parois d'antiphase, une modification du mécanisme d'élimination des lacunes mais aussi peut-être une modification de l'énergie de clivage.

La combinaison des effets du bore aux joints de grains et dans la matrice permet une meilleure appréhension du mode d'action du bore sur le renforcement de FeAl. Rappelons que deux hypothèses tentent d'expliquer le rôle bénéfique du bore : soit sa présence aux joints de grains augmente l'énergie de cohésion intergranulaire, soit elle facilite la transmission du glissement à travers les joints de grains. Au vu de l'ampleur des modifications microstructurales causées par le bore dans les alliages FeAl, nous pensons que le bore peut entraîner un changement du mode de déformation de FeAl et faciliter le transfert du glissement à travers les joints de grains.



Il ressort de cette étude que le bore interagit fortement avec les défauts de structure du matériau. La nature exacte de cette interaction nécessiterait des analyses à l'échelle atomique, difficilement accessibles expérimentalement. Des simulations numériques, par des méthodes de type dynamique moléculaire, pourraient fournir des renseignements intéressants sur la place du bore dans la matrice de FeAl, son affinité pour les atomes de fer, d'aluminium, les lacunes ou autres défauts ponctuels du matériau. Concernant la ségrégation du bore, des techniques de simulations numériques pourraient permettre de mieux comprendre l'interaction entre le bore et le joint de grains et, en particulier, d'expliquer le faible niveau de ségrégation intergranulaire du bore.

Il conviendrait également d'examiner à une échelle microscopique ou nanométrique l'effet du bore aux joints de grains et dans la matrice de FeAl. Nous pensons en particulier à des analyses de la composition chimique à l'échelle nanométrique. Notre hypothèse mettant en avant l'importance du bore sur le mécanisme d'élimination des lacunes, il serait intéressant d'observer s'il existe une différence de composition (en aluminium ou bore) entre les parois et les centres des cellules de dislocations observées dans les alliages dopés au bore. Des observations en microscopie électronique haute résolution permettraient peut-être d'observer des zones désordonnées dans la matrice de FeAl.

ANNEXES

ANNEXE 1

METHODES DE VERIFICATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

A. L'ALUMINIUM

A l'Ecole des Mines, l'aluminium peut être dosé par deux méthodes différentes :

- par spectrométrie d'émission à étincelles
- par absorption atomique

A.1- Le dosage par spectrométrie d'émission à étincelles.

L'appareil utilisé est un spectromètre à émission d'étincelles Jobin - Yvon JY50E.

Le principe de la méthode est décrit ci-après :

L'échantillon à analyser (de quelques centimètres de côté) est placé sur le statif d'étincelage au-dessus d'une électrode de tungstène. Une série d'étincelles très énergétiques est produite entre l'électrode et l'échantillon, ce qui expulse un ou plusieurs électrons de l'atome et donne des rayonnements caractéristiques de l'atome ionisé. Ceux-ci sont observés au moyen d'un spectrographe qui sépare les différentes fréquences et donne une image du spectre d'émission. Il est composé de raies distinctes, chacune étant la représentation de la longueur d'onde et de l'intensité du rayonnement émis. L'intensité I étant reliée à la concentration C de l'élément correspondant par la formule :

$$\log I = m_0 \cdot \log C + h_0$$

on peut procéder à une analyse quantitative. Celle-ci est fondée sur des mesures comparatives entre l'échantillon à doser et des étalons de compositions voisines et garanties qui permettent de tracer une courbe de calibration, mise en mémoire dans l'appareil.

Avec la plupart des éléments, les écarts-types relatifs sont inférieurs ou voisins de 1%.

Cette méthode a l'avantage d'être rapide. Elle permet donc de vérifier l'homogénéité de composition d'un lingot en effectuant des mesures en différents points ou de comparer la teneur en Al de deux alliages de même composition visée et contenant ou non du bore.

A.2- Le dosage par absorption atomique

Cette méthode est fondée sur l'absorption des radiations lumineuses caractéristiques des atomes à l'état fondamental. L'échantillon est mis en solution et le liquide est pulvérisé dans une flamme (composée de protoxyde d'azote et d'acétylène à 3000°C) traversée par une radiation lumineuse émise par une lampe à une longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser. On détermine la concentration inconnue en mesurant la densité optique de la solution à analyser et en la comparant avec une courbe d'étalonnage.

La comparaison entre les deux méthodes pour le dosage de l'aluminium donne des résultats proches. Nous nous sommes donc contentés du dosage par étincelage.

B. LE BORE

La méthode utilisée est applicable à de faibles teneurs en bore (quelques centaines de ppm maximum). C'est une méthode de colorimétrie. L'échantillon est mis en solution par les acides chlorhydrique et nitrique à température ambiante. L'ensemble est porté à 290°C pour obtenir une désagrégation par les acides chlorhydrique et phosphorique des composés borés non solubilisés. On forme un complexe coloré entre l'acide borique et la curcumine en milieu tamponné acétique. On dose le bore par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à une longueur d'onde de 555 nm, en comparant avec une solution contenant du fluorure de sodium inhibant la formation du complexe coloré avec la curcumine.

C. ELEMENTS TRACES

Le carbone et le soufre sont dosés simultanément par une méthode de fusion oxydante avec un appareil de type LECO CS 244. Les teneurs en C et S sont déterminées en mesurant les quantités de CO₂ et SO₂ produites lors de la combustion de l'échantillon dans l'oxygène.

Pour doser l'oxygène et l'azote, on effectue une fusion réductrice de l'échantillon dans un creuset en graphite sous un gaz vecteur d'hélium. On mesure les teneurs en O et N à partir des dégagements de monoxyde de carbone CO et de gaz azote N₂ qui s'en dégagent.

ANNEXE 2

ESSAIS DE FLEXION

A. CALCUL DE L'ALLONGEMENT A LA RUPTURE OBTENU LORS D'UN ESSAI DE FLEXION

Comme il a été dit au chapitre II §C.1-b, nous faisons l'hypothèse que la déformation est localisée entre les deux couteaux supérieurs et que la partie déformée de l'éprouvette forme une arc de cercle.

Soit $A(0;0)$ le point d'appui d'un des couteau inférieur et un repère cartésien d'origine A dont les deux axes sont horizontal et vertical.

Introduisons le point B situé sur la face inférieure de l'éprouvette, à la verticale du couteau supérieur. Ses coordonnées sont :

$$B(x_B; -dy)$$

où dy est le déplacement vertical des couteaux supérieurs.

Par hypothèse, le segment AB n'est pas déformé, AB vaut donc $(l-a)/2 = 9 \text{ mm}$.

Nous en déduisons x_B :

$$x_B = \sqrt{\left(\frac{(l-a)}{2}\right)^2 - dy^2}$$

L'allongement de l'éprouvette sur la face inférieure correspond à la longueur de l'arc BM :

$$BM = R \cdot \theta$$

où R est le rayon du cercle circonscris à l'arc BMB' et θ est l'angle $(\Omega B, \Omega M)$.

θ étant petit, $\sin \theta \approx \theta$.

$$\sin \theta = BH/R \quad \text{avec } H(l/2 ; y_B)$$

d'où $BM \approx BH$.

$$BM \approx \frac{1}{2} - \sqrt{(1-a)^2 - 4 \cdot dy^2}$$

L'allongement de l'éprouvette correspond à :

$$da = 2 \cdot BM - a = ((1-a) - \sqrt{(1-a)^2 - 4 \cdot dy^2})$$

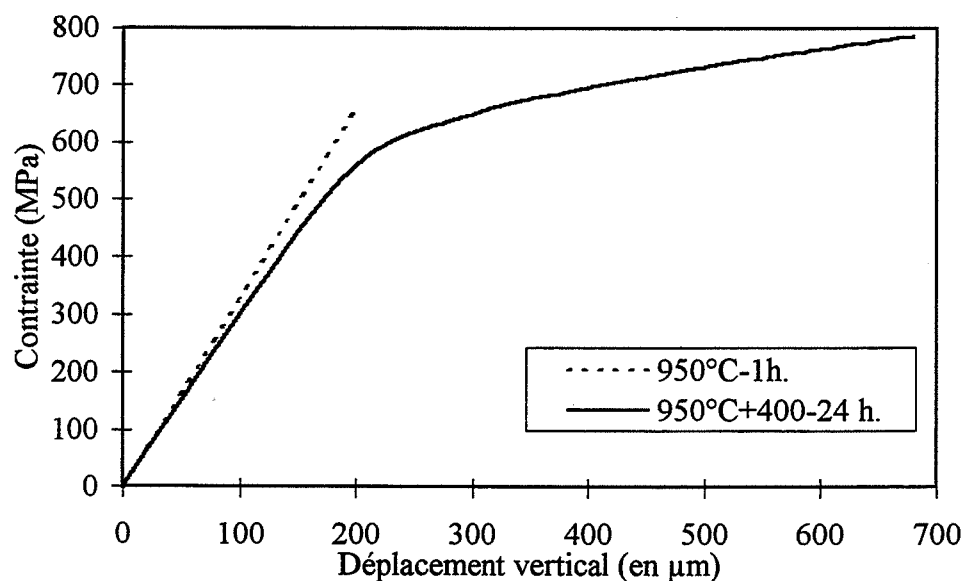
Dans le cas de nos alliages, le déplacement vertical dy ne dépasse pas 1 mm. Il est donc beaucoup plus petit que $(1-a)$ qui vaut 18 mm. On peut simplifier l'expression de da en faisant un développement limité :

$$d'où : da = 2 \frac{dy^2}{(1-a)}$$

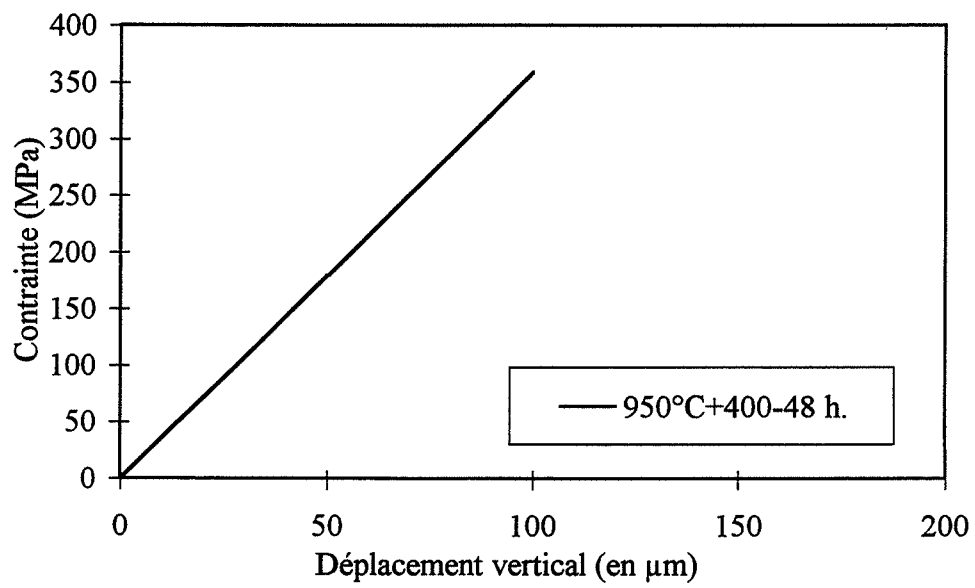
La déformation plastique de l'éprouvette vaut : $\epsilon = da/a = 2 \frac{dy^2}{a \cdot (1-a)}$

B. COURBES DE FLEXION

B.1- Alliage Fe-46Al-200B



B.2- Alliage Fe-50Al-200B



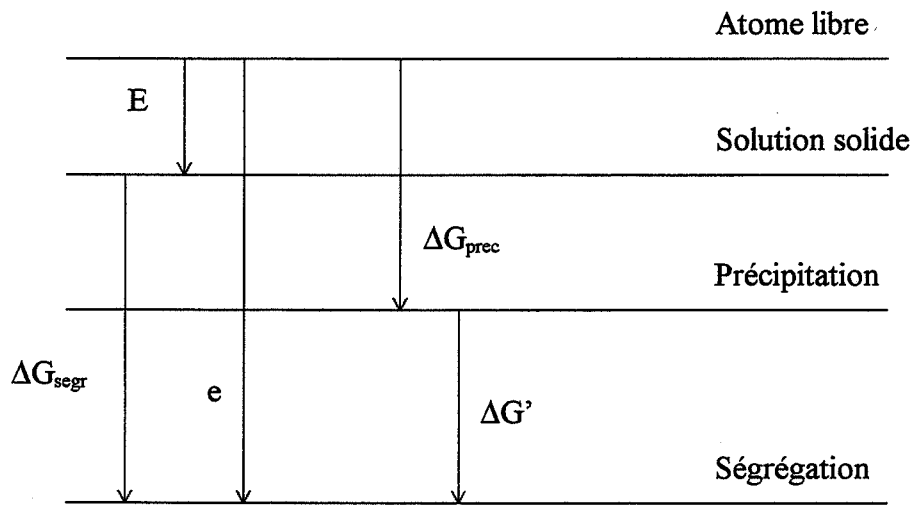


Figure 76 : Schéma représentant le rapport entre les différentes énergies du soluté.

ANNEXE 3

MODELES DE SEGREGATION D'EQUILIBRE

A. MODELE DE LANGMUIR-MCLEAN [97]

Le modèle de McLean (1957) [130] s'applique à la ségrégation intergranulaire et à l'adsorption superficielle dans des solutions binaires substitutionnelles. Il fait l'hypothèse que la ségrégation a lieu sur une seule couche et que les atomes de soluté n'interagissent pas entre eux aux joints de grains.

Le modèle considère P atomes de soluté distribués au hasard parmi N sites d'accueil dans le réseau, p atomes de soluté aux joints de grains distribués parmi n sites d'accueil intergranulaires.

L'énergie libre totale due aux atomes de soluté vaut :

$$\Delta G = pe + PE - kT [\ln(n!N!) - \ln(n-p)! p! (N-P)! P!]$$

avec E, e : énergies d'un atome de soluté dans la matrice et dans le joint de grains, respectivement.

L'état d'équilibre est obtenu en minimisant ΔG :

$$\boxed{\frac{c_j}{c_j^0 - c_j} = \frac{c_v}{1 - c_v} \exp\left(-\frac{\Delta G_{segr}}{kT}\right)}$$

c_j : concentration aux joints de grains ;

c_j^0 : concentration de saturation aux joints de grains. Elle est égale au rapport entre le nombre de sites intergranulaires pouvant accueillir des atomes de soluté et le nombre total de sites intergranulaires. Elle correspond donc à la fraction de la monocouche du joint de grains disponible pour les atomes de soluté.

c_v : concentration volumique ;

ΔG_{segr} : énergie de ségrégation ; $\Delta G_{segr} = e - E$ (définis plus haut). Le schéma de la figure 76 représente le rapport entre ces différentes énergies.

Le modèle de McLean montre que la ségrégation augmente avec la quantité de soluté dans la matrice et lorsque la température diminue.

B. MODELE DE TYPE BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER) [97]

Avec les mêmes conditions aux limites que précédemment, un nombre fixe de sites d'adsorption et pas d'interaction entre atomes adsorbés, Brunauer *et al.* [128] ont utilisé une approche statistique pour évaluer l'adsorption de gaz sur des solides (modèle BET). Son analogue en terme de ségrégation, proposé par Hondros et Seah [129], est décrit ci-dessous.

La minimisation de l'énergie du système permet d'obtenir la relation suivante :

$$\boxed{\frac{c_j}{c_j^o - c_j} = \frac{c_v}{c_s} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G'}{kT}\right)} \quad (1)$$

avec les mêmes notations que celles du modèle de McLean et où $\Delta G'$ est la différence entre l'énergie de ségrégation et l'énergie de précipitation (voir figure 76) et c_s la limite de solubilité du soluté dans la matrice.

Le modèle BET introduit la limite de solubilité, paramètre très important pour la description de la ségrégation. Dans le cas où le soluté est peu soluble, la limite de solubilité peut s'écrire :

$$c_s = \exp(\Delta G_{\text{préc.}} / kT) \quad \text{où } \Delta G_{\text{préc.}} \text{ est l'énergie de précipitation.}$$

Ainsi, pour des concentrations inférieures à la limite de solubilité, l'équation (1) s'écrit :

$$\frac{c_j}{c_j^o - c_j} = c_v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{segr}}}{kT}\right)$$

Cette équation est équivalente à celle de McLean pour des solutions diluées.

Si la limite de solubilité est dépassée, la quantité de soluté libre est limitée à c_s . L'équation (1) s'écrit alors :

$$\boxed{\frac{c_j}{c_j^o - c_j} = \exp\left(-\frac{\Delta G'}{kT}\right)}$$

C. MODELE DE TYPE BET MULTICOUCHES

Seah et Hondros ont adapté le modèle multicouches BET au cas de la ségrégation. Il s'écrit :

$$\frac{c_j^o}{c_j} \cdot \frac{c_v}{c_s - c_v} = \frac{1}{K} + \frac{K-1}{K} \cdot \frac{c_v}{c_s}$$

avec : $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$

ΔG^* est un terme de ségrégation : c'est la différence entre l'énergie de ségrégation de la première couche et l'énergie de condensation des couches successives.

Pour des solutions très diluées, $c_v \ll c_s$, et le modèle s'écrit :

$$\frac{c_j}{c_j^o} \cdot \frac{c_s}{c_v} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

D. MODELE DE FOWLER

Dans la théorie de Langmuir-McLean, l'hypothèse selon laquelle un site occupé ne peut affecter la probabilité pour qu'un site voisin soit rempli peut être supprimée en ajoutant un terme d'interaction entre atomes de solutés ségrégrés. Le modèle de Fowler tient compte de ces interactions :

$$\frac{c_j}{c_j^o - c_j} = c_v \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_0 - w c_j / c_j^o}{kT}\right)$$

où : ΔG_0 est l'énergie de ségrégation à w nul.

w est l'énergie d'interaction entre atomes de soluté voisins dans le joint de grains

Si $w > 0$, les atomes se repoussent, ils s'attirent dans le cas contraire.

E. CINETIQUE DE LA SEGREGATION D'EQUILIBRE

Dans les paragraphes précédents, il a été considéré que la durée du traitement thermique est « suffisamment longue » pour que le niveau maximal de ségrégation d'équilibre ait été atteint. Mais, généralement, les traitements thermiques (conduisant à une fragilisation par

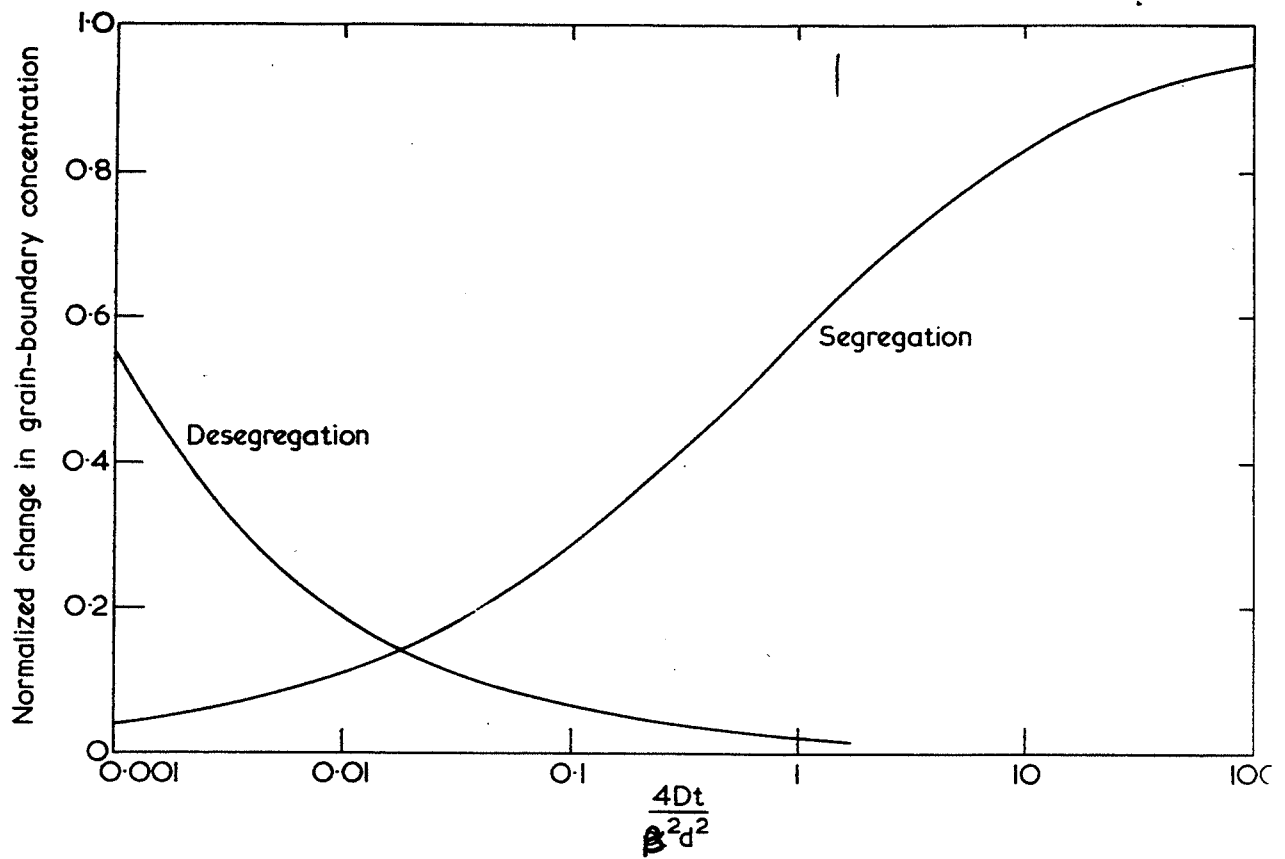


Figure 77 : Changement (normalisé) du niveau de ségrégation intergranulaire d'un niveau d'équilibre à un autre : ségrégation ou déségrégation [130].

exemple) sont plus courts que ceux nécessaires pour une ségrégation maximale. C'est pourquoi, il est important de connaître la cinétique de ségrégation [106]. Elle fut décrite pour la première fois par McLean en 1957 [130].

En considérant le flux d'atomes de soluté convergeant à partir de deux demi-cristaux séparés par un joint de grains et en appliquant les lois de diffusion de Fick, McLean déduisit la courbe de croissance de la concentration intergranulaire avec le temps, montrée sur la figure 77. En abscisse, est reportée une valeur caractéristique, qui comprend le coefficient de diffusion D du soluté dans la matrice, le rapport β de la concentration au joint de grains sur celle de la matrice, l'épaisseur d du joint de grains, le temps t .

Deux temps utiles peuvent être déduits de la relation entre la concentration intergranulaire et la durée du recuit :

$$t_{50}^s = 0,591 \frac{\beta^2 d^2}{4 \cdot D}, \text{ temps au bout duquel 50\% du niveau final de ségrégation a été atteint}$$

$$t_{90}^s = 30,8 \frac{\beta^2 d^2}{4 \cdot D}, \text{ temps au bout duquel 90\% du niveau final de ségrégation a été atteint}$$

Ces relations sont valides quel que soit le système passant d'un niveau de ségrégation d'équilibre à un autre, présentant une concentration intergranulaire plus élevée.

Si le second niveau est plus faible que le premier, un phénomène de déségrégation se produit, qui est un mécanisme beaucoup plus rapide que la ségrégation.

Les temps caractéristiques, équivalents des précédents sont alors :

$$t_{50}^d = 0,275 \frac{d^2}{D}, \text{ temps au bout duquel 50\% du niveau final de déségrégation a été atteint}$$

$$t_{90}^d = 7,91 \frac{d^2}{D}, \text{ temps au bout duquel 90\% du niveau final de déségrégation a été atteint}$$

ANNEXE 4

CALCUL DES CONCENTRATIONS A PARTIR DES SPECTRES AUGER

A. EXPRESSION DES CONCENTRATIONS EN FONCTION DES INTENSITES AUGER

A.1- Expression de l'intensité Auger

Pour quantifier les spectres Auger, il faut pouvoir relier les intensités des pics Auger (mesurées grâce à la méthode que nous avons décrite) aux concentrations des éléments correspondants. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des étalons polyconstitués développée par Simonetta-Perrot *et al.* [131].

En utilisant le même formalisme que ces auteurs, nous pouvons exprimer l'intensité, mesurée à la sortie de l'analyseur, due aux électrons Auger générés par un flux d'électrons primaires par la formule :

$$H_i^\beta = G \cdot \tau \cdot T(E_i) \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \frac{(1+r_i^\beta)}{\cos\psi} I_p \cdot \sigma_{i,x}(E_p) \gamma_{i,xyz} \cdot R \cdot F_i^\beta \cdot \Gamma_i^\beta \quad (1)$$

Avec :

G : coefficient d'amplification dépendant du traitement du signal.

$\tau \cdot T(E_i)$: coefficient d'efficacité de l'analyseur, τ dépend de l'analyseur, $T(E_i)$ de l'atome i

$\Delta\Omega$: angle solide de collection.

$(1+r_i^\beta)$: coefficient de rétrodiffusion de l'élément i dans la matrice β .

ψ : angle d'incidence du faisceau primaire.

I_p : intensité produite par les électrons primaires.

$\sigma_{i,x}(E)$: section efficace d'ionisation du niveau de coeur X d'un atome i .

$\gamma_{i,xyz}$: probabilité de relaxation d'un électron avec la transition xyz après ionisation.

R : rugosité [132] (<1), tient compte de l'absorption des électrons par les rugosités de la surface.

F_i^β : tient compte des effets chimiques [133].

$$\Gamma_i^\beta = \int_0^\infty n_i(z) \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda_i^\beta \cos\theta_0}\right) dz, \text{ somme des contributions des atomes } i \text{ à l'intensité}$$

totale.

où : $n_i(z)$: densité atomique de l'élément i à la profondeur z .

$n_i(z) = N \cdot c_i$: où N est la densité atomique totale et c_i la fraction atomique en atome i .

$\lambda^\beta(E_{i,xyz})$: libre parcours moyen inélastique de l'électron Auger de transition xyz dans la matrice β .

θ_0 : angle d'analyse du signal Auger par rapport à la normale.

L'expression ci-dessus peut se simplifier en regroupant les termes selon le type de paramètres auquel ils se rapportent. Les auteurs introduisent le paramètre K_R , regroupant les termes se reportant aux conditions expérimentales :

$$K_R = G \cdot \tau \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \cdot \frac{I_p R}{\cos\psi}$$

ainsi que le paramètre K_i regroupant les termes concernant les transitions Auger (indépendants de la matrice et des conditions expérimentales) :

$$K_i = T(E_i) \cdot \gamma_{i,xyz} \cdot \sigma_{i,X}$$

Γ_i^β peut s'exprimer en fonction de la concentration atomique de l'élément i .

L'intégration de Γ_i^β en fonction de la profondeur dépendant de la répartition de l'élément dans la matrice [134], nous allons envisager deux cas limites.

Tout d'abord, si la portion du matériau vue par le faisceau d'électrons est homogène (si l'analyse est réalisée sur une surface clivée sans précipités, par exemple), alors les termes N^β , c_i^β , λ_i^β sont constants.

Considérons maintenant le cas d'une ségrégation. La matrice β (caractérisée par les termes N^β , c_i^β , λ_i^β) est recouverte par m couches superficielles identiques (d'épaisseur d_0) caractérisées par une densité atomique N^0 , une fraction atomique en élément i c_i^0 , un libre

parcours moyen des électrons Auger émis par l'élément i λ_i^0 . Γ_i se compose alors des contributions du substrat et des couches superficielles.

Dans tous les cas, Γ_i peut s'exprimer par la formule générale :

$$\Gamma_i^{(\beta+0)} = c_i^0 N^0 \lambda_i^0 \cos\theta \cdot (1 - (Y_i^0)^m) + c_i^\beta N^\beta \lambda_i^0 \cos\theta \cdot (Y_i^\beta)^m \quad (2)$$

avec $Y_i^0 = \exp\left(-\frac{d_0}{\lambda_i^0 \cos\theta}\right)$ et $Y_i^\beta = \exp\left(-\frac{d_\beta}{\lambda_i^\beta \cos\theta}\right)$

Si la répartition de l'élément est homogène, $m = 0$.

A.2- Utilisation des étalons

Pour quantifier les spectres, il faut se référer à des spectres étalons. La méthode décrite ici utilise des étalons polyconstitués dont le choix respecte plusieurs règles :

1. L'ensemble des étalons doit contenir tous les éléments de l'échantillon.
2. Chaque étalon doit contenir au moins un élément de l'échantillon.
3. Chaque étalon doit contenir au moins un élément en commun avec l'un des autres étalons.
4. Les étalons doivent présenter le même environnement chimique que l'échantillon à analyser afin que les pics Auger aient la même forme sur le spectre étalon et sur le spectre expérimental..

La seule condition pour l'acquisition des spectres est d'utiliser la même énergie primaire E_p .

Dans le cadre de notre étude, nous avons besoin de calculer les concentrations intergranulaires en fer, aluminium et bore. En obéissant aux règles de la méthode des étalons polyconstitués, nous avons utilisé deux étalons : un de Fe-52 at%B (noté *FeB) et un de Fe-42,8 at% Al (noté *FeAl).

A.3- Expression des concentrations intergranulaires

Nous donnons ci-dessous les expressions des concentrations intergranulaires en fer, aluminium et bore déduites de la méthode des étalons polyconstitués.

Dans un premier cas, tous les éléments sont répartis uniformément dans la zone analysée. Les concentrations intergranulaires s'expriment alors par les formules ci-dessous :

$$\alpha = \frac{K_R^{*FeAl}}{K_R} = \frac{100}{\frac{H_{Al}^\beta}{A_{Al}^\beta} \frac{A_{Al}^{*FeAl}}{H_{Al}^{*FeAl}} \frac{c_{Al}^{*FeAl}}{G_{Al}^{*FeAl}} + \frac{H_{Fe}^\beta}{A_{Fe}^\beta} \frac{A_{Fe}^{*FeAl}}{H_{Fe}^{*FeAl}} \frac{c_{Fe}^{*FeAl}}{G_{Fe}^{*FeAl}} + \frac{H_B^\beta}{A_B^\beta} \frac{A_B^{*FeB}}{H_B^{*FeB}} \frac{c_B^{*FeB}}{G_{Fe}^{*FeB}}}$$

(3)

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{Al}^\beta = \alpha \frac{H_{Al}^\beta}{A_{Al}^\beta} G_{Al}^{*FeAl} \\ c_{Fe}^\beta = \alpha \frac{H_{Fe}^\beta}{A_{Fe}^\beta} G_{Fe}^{*FeAl} \\ c_B^\beta = \alpha \frac{H_B^\beta}{A_B^\beta} G_B^{*FeB} \frac{G_{Fe}^{*FeAl}}{G_{Fe}^{*FeB}} \end{array} \right. \quad (\text{en \% at.})$$

avec : $A_i = N.(1+r_i).\lambda_i$

$G = Ac/H$

Le deuxième cas envisagé concerne une répartition hétérogène des éléments. Nous avons considéré que le bore est présent seulement dans les m premières couches superficielles et que le fer et l'aluminium sont présents en surface et dans la matrice.

Les concentrations en fer, aluminium et bore sont données par les expressions suivantes :

$$\alpha = \frac{K_R^{*FeAl}}{K_R} = \frac{100 + \frac{c_{Al}^\beta Y_{Al}^m}{(1 - Y_{Al}^m)} + \frac{c_{Fe}^\beta Y_{Fe}^m}{(1 - Y_{Fe}^m)}}{\frac{H_{Al}^\beta}{A_{Al}^\beta (1 - Y_{Al}^m)} G_{Al}^{*FeAl} + \frac{H_{Fe}^\beta}{A_{Fe}^\beta (1 - Y_{Fe}^m)} G_{Fe}^{*FeAl} + \frac{H_B^\beta}{A_B^\beta (1 - Y_B^m)} G_B^{*FeB} \frac{G_{Fe}^{*FeAl}}{G_{Fe}^{*FeB}}}$$

(4)

$$\begin{cases} c_{Al}^0 = \alpha \frac{H_{Al}^\beta}{A_{Al}^\beta (1 - Y_{Al}^m)} G_{Al}^{*FeAl} - \frac{c_{Al}^\beta Y_{Al}^m}{(1 - Y_{Al}^m)} \\ c_{Fe}^0 = \alpha \frac{H_{Fe}^\beta}{A_{Fe}^\beta (1 - Y_{Fe}^m)} G_{Fe}^{*FeAl} - \frac{c_{Fe}^\beta Y_{Fe}^m}{(1 - Y_{Fe}^m)} \\ c_B^0 = \alpha \frac{H_B^\beta}{A_B^\beta (1 - Y_B^m)} G_B^{*FeB} \frac{G_{Fe}^{*FeAl}}{G_{Fe}^{*FeB}} \end{cases}$$

Pour simplifier les notations, nous posons, $c_j = c_B^0$, c_j correspond à la fraction atomique en bore dans les m premières couches superficielles.

B. CALCUL DES PARAMETRES INTERVENANT DANS LE CALCUL DES CONCENTRATIONS

B.1- Coefficient de rétrodiffusion : $1+r_i = R_i$

$$R = 1+r_i^\beta = 1+2,8\eta^\beta \left(1-0,9 \frac{E_{i,x}}{E_p} \right)$$

avec : $\eta^\beta = -0,0254 + 0,016Z - 1,86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8,4 \cdot 10^{-7} Z^3$, coefficient de rétrodiffusion de la matrice

$E_{i,x}$: énergie de l'ionisation du niveau profond de la transition choisie pour l'élément i .

E_p : énergie du faisceau d'électrons primaires.

Z : numéro atomique moyen de la matrice. Par la loi des mélanges, il vaut :

$$Z = \sum x_i Z_i, \text{ où } x_i \text{ et } Z_i \text{ sont la fraction atomique et le numéro atomique de l'élément } i.$$

Les énergies des transitions Auger pour le fer, l'aluminium et le bore étant respectivement 48, 64 et 170 eV, les coefficients de rétrodiffusion de B, Al et Fe pour les alliages Fe - 40% at Al; Fe - 46% at Al, Fe - 50% at Al valent :

% at Al	Z	R _{Al}	R _{Fe}	R _B
40	20,8	1,65	1,65	1,64
46	20	1,63	1,63	1,62
50	19,5	1,61	1,62	1,60

Pour l'alliage étalon Fe-52B, R_{Fe} = 1,49 et R_B = 1,48.

B.2- Libre parcours moyen inélastique des électrons Auger

Pour un solide non organique, λ_i^β (nm) = $d^\beta \left(\frac{538}{E_c^2} + 0,41(d^\beta E_c)^{1/2} \right)$

Le calcul de d^β nécessite de connaître la densité atomique N^β de l'alliage :

$$d^\beta = \sqrt[3]{\frac{1}{N^\beta}} \quad \text{et} \quad N^\beta = \frac{\rho N_A}{M_{at}} = (V_{at})^{-1}$$

avec : ρ la masse volumique, N_A le nombre d'Avogadro, M_{at} la masse moléculaire

moyenne et V_{at} le volume atomique. $V_{at} = \text{Vol. maille} / \text{nombre d'atomes par maille}$

Libre parcours moyen inélastique des électrons Auger dans FeAl

Nous considérons que tous les alliages FeAl de structure B2 ont comme paramètre de maille 2,9Å. Le libre parcours moyen est donc le même pour toutes les teneurs en Al.

Calcul des libres parcours moyens des électrons Auger des pics de Al et Fe pour les alliages FeAl Fe - 40% at Al, Fe - 46% at Al, Fe - 50% at Al :

a	N	d	λ_{Al}	λ_{Fe}	λ_B
2,9	8,2	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$0,39 \cdot 10^{-9}$	$0,36 \cdot 10^{-9}$	$0,59 \cdot 10^{-9}$

Libre parcours moyen inélastique des électrons Auger dans FeB

FeB a une structure orthorhombique de paramètres de maille :

$$a=5,506\text{Å}, b=2,952\text{Å}, c=4,061\text{Å},$$

$$d'ou : N=1,5 ; d= 0,4 \text{ nm} ; \lambda_{Fe} = 0,80 \text{ nm} \text{ et } \lambda_B = 1,36 \text{ nm}$$

B.3- Tableau récapitulatif

On mesure les aires sous les pics Auger pour Fe Al et B à la fois pour les échantillons et les étalons

Etalons	c (%) at.)	H _i	N (10 ²⁸ at/m ³)	d (nm)	1+r _i	λ _i (nm)	A (at/nm ²)	Ax/H
Fe (FeB)	48	916 000	1,5	0,4	1,49	0,8	1,78	0,93.10 ⁻⁴
B (FeB)	52	397 000	1,5	0,4	1,48	1,36	3,04	4.10 ⁻⁴
Fe (FeAl)	57,2	1 283 000	8,2	0,23	1,64	0,36	4,8	2,14.10 ⁻⁴
Al (FeAl)	42,8	67 020	8,2	0,23	1,64	0,39	5,2	3,29.10 ⁻⁴
Echantillon	x at%	H _i	N	d	1+r _i	λ _i	A	Y _i
Fe	60		8,2	0,23	1,65	0,37	5	0,41
Al	40		8,2	0,23	1,65	0,39	5,27	0,43
B	/		8,2	0,23	1,64	0,59	7,9	0,57

Avec : H_i : aire sous le pic Auger de Fe, Al et B.

On pose A_i = N.(1+r_i).λ_i.

et G = Ac/H

Coefficient d'atténuation Y_i : $Y_i = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_i \cos\theta}\right)$ avec θ=45°

ANNEXE 5

CHARGEMENT CATHODIQUE EN HYDROGENE

D'une façon générale, deux méthodes peuvent être utilisées pour fragiliser un échantillon destiné à une analyse en spectrométrie d'électrons Auger : soit l'échantillon subit un chargement cathodique en hydrogène avant son introduction dans le spectromètre, soit la rupture de l'éprouvette est réalisée dans le spectromètre à des températures cryogéniques.

Dans la littérature, nous n'avons trouvé que deux publications concernant l'étude de la ségrégation intergranulaire du bore dans des alliages FeAl par spectrométrie d'électrons Auger. Liu *et al.* [72] dans leur étude de l'alliage Fe-40Al-1200 at ppm B ont procédé à une rupture dans de l'azote liquide pour fragiliser l'alliage. Par contre, Baker *et al.* [74] étudiant l'alliage Fe-45Al-500 at ppm B n'ont eu recours à aucune méthode de fragilisation : ils réussissent tout de même à obtenir quelques surfaces intergranulaires, sur lesquelles ils détectent du bore.

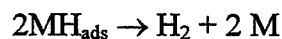
Nous avons trouvé que la proportion de rupture intergranulaire n'est pas augmentée après une rupture à basse température par rapport aux échantillons rompus à température ambiante. La proportion élevée de rupture intergranulaire obtenue par Liu *et al.* [72] est peut-être due à la présence de borures aux joints de grains, leurs alliages contenant beaucoup de bore.

Nous nous sommes alors intéressés au chargement cathodique en hydrogène. Avant de présenter les résultats de notre étude, nous rappellerons brièvement les principes de la méthode et préciserons les conditions expérimentales utilisées.

A. RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

A.1- Principe

Par chargement cathodique, l'hydrogène pénètre dans le matériau selon le schéma :



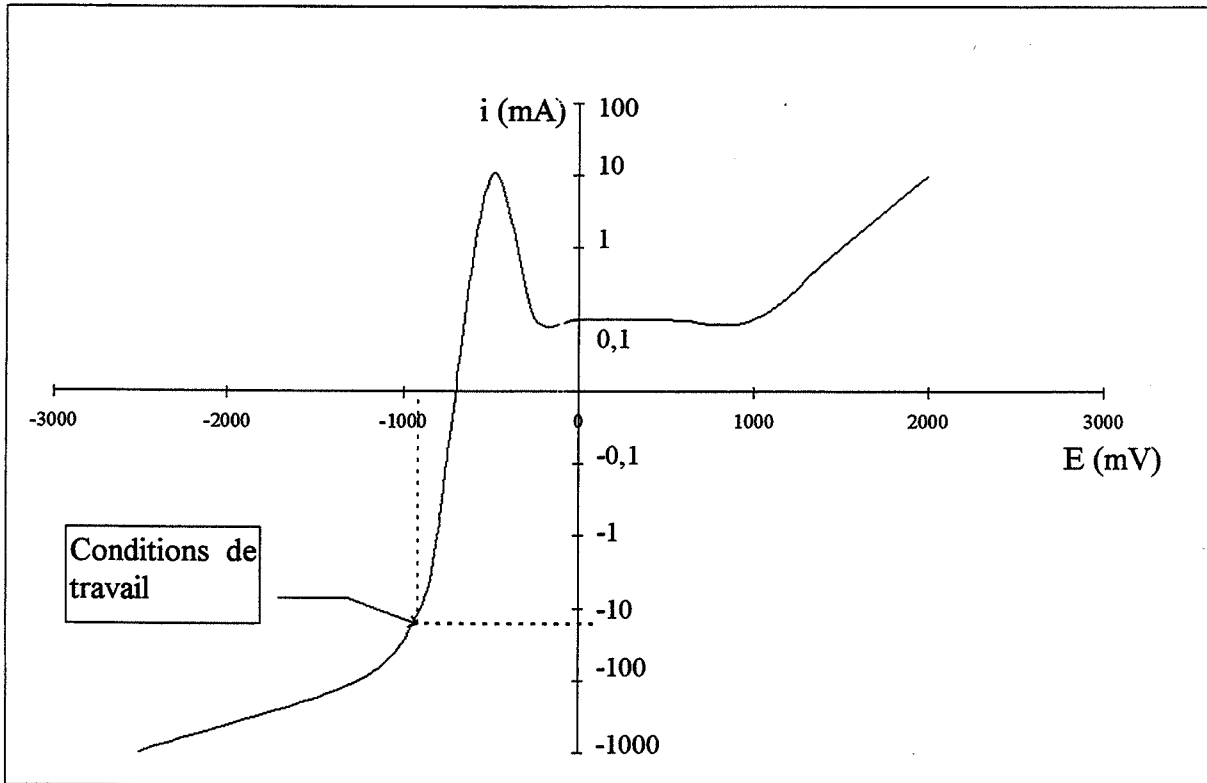


Figure 78 : Courbe intensité potentiel.

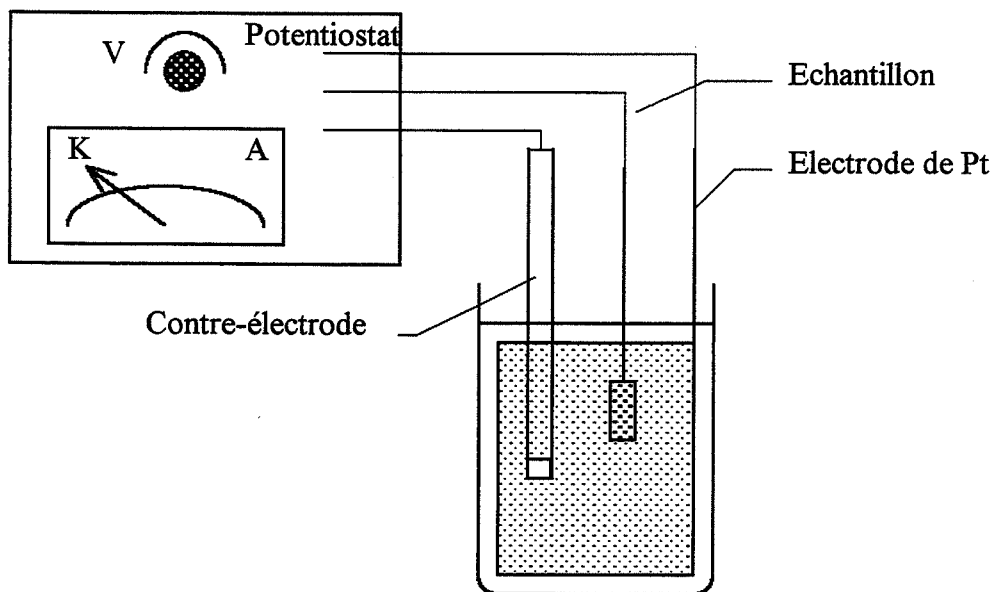


Figure 79 : Schéma du montage de chargement cathodique en hydrogène.

La réaction (1) traduit l'entrée de l'hydrogène dans le métal, MH_{abs} représentant l'hydrogène absorbé juste sous la surface du métal.

De nombreux matériaux peuvent être fragilisés par l'hydrogène. Cependant, le mécanisme exact par lequel l'hydrogène cathodique fragilise les matériaux n'est pas toujours connu [135]. Plusieurs effets ont été évoqués : une augmentation de la pression interne, une diminution des énergies de cohésion intergranulaire ou de clivage, une facilitation du mouvement ou de l'ancrage des dislocations ou encore la formation de phases riches en hydrogène. Nous pouvons remarquer que toutes ces hypothèses font intervenir une notion de localisation de l'hydrogène sur des défauts du réseau cristallin.

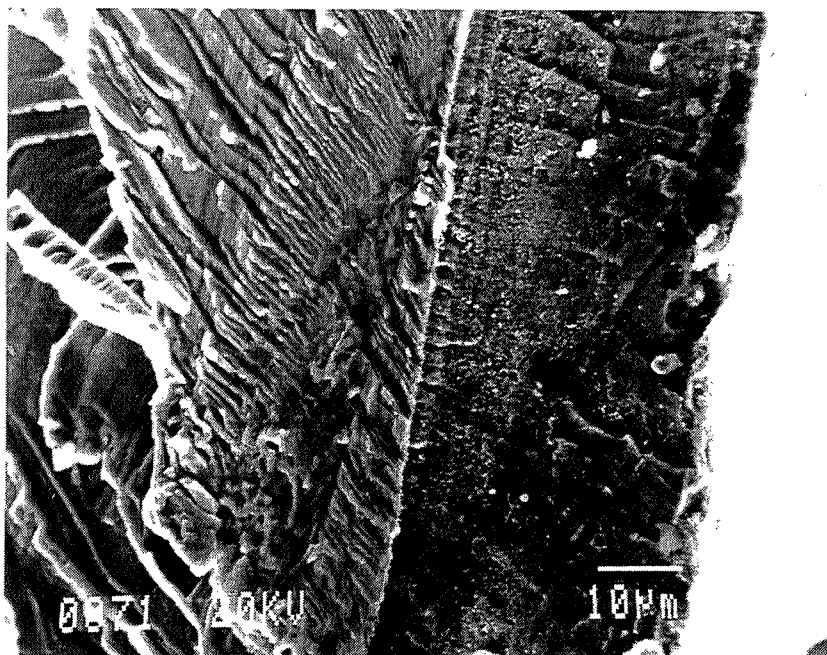
A.2- Conditions expérimentales bibliographiques

Le chargement en hydrogène peut se faire par voie gazeuse (plutôt réservée aux pièces massives) ou par voie électrolytique. De nombreux paramètres interviennent pour choisir les conditions optimales : la nature de l'électrolyte (acide ou basique), la densité de courant, la durée du chargement, la température, l'état de surface.

Les conditions de chargement cathodique en hydrogène les plus souvent rencontrées dans la littérature sont celles utilisant un électrolyte acide (solution 1N de H_2SO_4), contenant parfois un promoteur, du $NaAsO_3$ (0,05 g/l), poison de la réaction de recombinaison de l'hydrogène. Le chargement cathodique a lieu à température ambiante. La densité de courant est choisie en fonction de la courbe intensité - potentiel, afin de se situer dans le domaine cathodique (en général, 50 mA/cm²). Nous avons, entre autres, trouvé ces conditions de chargement pour l'alliage Ni_3Al+B [136 et 137].

Nous avons également trouvé mention d'un chargement dans Fe_3Al+Cr par un électrolyte composé d'une solution normale de soude [138]. C'est suite aux conseils de Brass [139] que nous avons essayé ce type d'électrolyte pour notre matériau. Quelques essais de chargement à 70°C avec de la soude comme électrolyte ont été réalisés au laboratoire et à l'université d'Orsay.

a)



b)

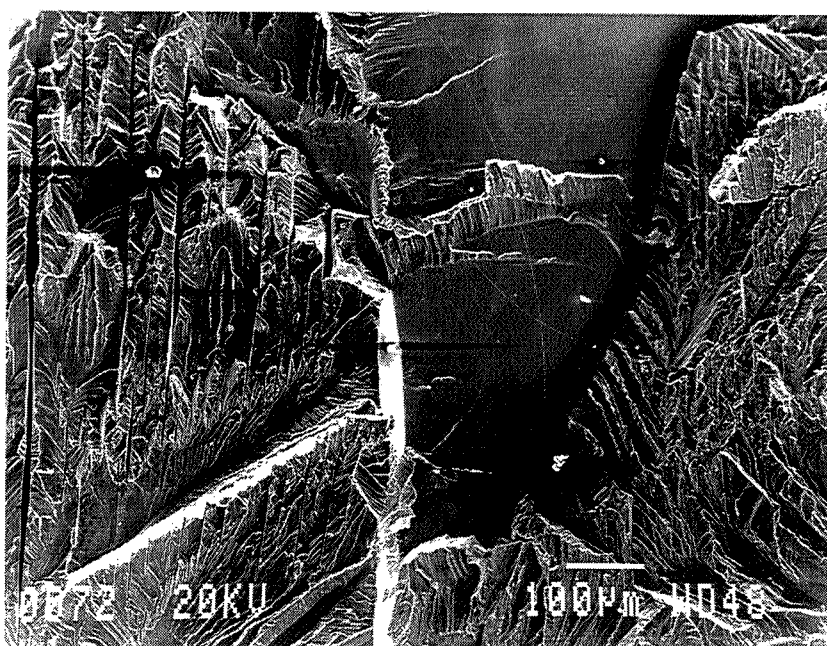


Planche 20 : Photos au microscope électronique à balayage des faciès de rupture de Fe-40AlB ayant subi un chargement cathodique en hydrogène : a) zone périphérique, b) zone centrale.

B. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Conditions appliquées

Les conditions expérimentales de chargement cathodique en hydrogène que nous avons utilisées dans cette étude sont rassemblées dans le tableau 9.

Conditions expérimentales	Essai 1	Essai 2
Electrolyte	1 N H ₂ SO ₄ + 0,05 g/l NaAsO ₃	0,1 N NaOH
Densité de courant	20 mA/cm ²	20 mA/cm ²
Température	20°C	70°C
Durée	24 heures	
Etat de surface	polissage papier 1000	

Tableau 9 : *Conditions expérimentales des chargements cathodiques en hydrogène.*

La densité de courant est choisie en fonction de la courbe intensité-potentiel, représentée sur figure 78 ; nous y avons également reporté nos conditions de travail. Le schéma du montage est dessiné sur la figure 79.

Efficacité du chargement cathodique en hydrogène

Les échantillons ayant subi un chargement cathodique en hydrogène présentent sur leur faciès de rupture une zone périphérique d'allure différente de celle du centre (planche 20). La largeur de cette zone est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. La rupture y a lieu par clivage, la surface semble comme polluée par des débris, qui pourraient être des produits de la réaction entre l'hydrogène et la matrice. Au centre de l'échantillon, le chargement cathodique en hydrogène n'induit aucune modification du mode de rupture : que les échantillons soient chargés ou non, la rupture a lieu de façon mixte. Même si une réaction a lieu lors du chargement cathodique en hydrogène, ce que nos observations semblent montrer, le type de rupture produit est intragranulaire, alors que nous cherchions à obtenir une rupture intergranulaire. De plus, des analyses en spectrométrie d'électrons Auger effectuées sur les échantillons ayant subi un chargement cathodique en hydrogène ne révèlent pas plus de bore que dans des échantillons non chargés. Nous avons donc trouvé que dans le cas des alliages FeAl, le chargement cathodique en hydrogène ne parvient pas à augmenter la proportion de rupture intergranulaire.

ANNEXE 6

IDENTIFICATION DES VECTEURS DE BURGERS

A. DESCRIPTION DE LA METHODE D'EXTINCTION [140]

Dans certaines conditions de diffraction de deux ondes, des dislocations parfaites coin ou vis peuvent ne présenter aucun contraste. Comme l'indique la forme des équations définissant le contraste, une dislocation vis ne présente aucun contraste si $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$, où \mathbf{g} est le vecteur de diffraction et \mathbf{b} le vecteur de Burgers de la dislocation. Les équations du contraste se réduisent alors à celles d'un cristal parfait et la dislocation est invisible.

Pour des raisons similaires, une dislocation-coin ne montrera aucun contraste si $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ ou $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{u} = 0$, où \mathbf{u} est le vecteur de ligne de la dislocation.

Ainsi, si un cristal ne contient que des dislocations satisfaisant aux équations citées ci-dessus, la détermination de leur vecteur de Burgers est possible. Il suffit d'observer les dislocations dans des conditions de deux ondes avec différents vecteurs diffractants. Il s'en suit que si deux vecteurs \mathbf{g}_1 et \mathbf{g}_2 permettent l'extinction de la dislocation alors son vecteur de Burgers est donné par $\mathbf{g}_1 \wedge \mathbf{g}_2$.

Il existe cependant des limites à cette méthode.

Parfois, la distorsion du réseau au voisinage de la dislocation est supérieure au vecteur de Burgers. Dans ce cas-là, l'extinction totale de la dislocation n'est pas possible et le critère d'extinction doit être remplacé par un critère d'invisibilité partielle.

Par ailleurs, selon la valeur du vecteur \mathbf{g} choisi pour observer la dislocation, le contraste de l'image varie. Si la valeur de $|\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}|$ est grande, les images sont larges et intenses. En revanche, si $|\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}|$ vaut 1, l'image peut paraître si faible qu'on peut croire la dislocation éteinte.

Un moyen de vérifier si la dislocation peut être considérée comme éteinte ou seulement faiblement éclairée est de changer le signe de \mathbf{g} . En effet, si $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$, l'image résiduelle de la dislocation coïncide avec la position de son cœur et changer le signe de \mathbf{g} ne produit pas de décalage.

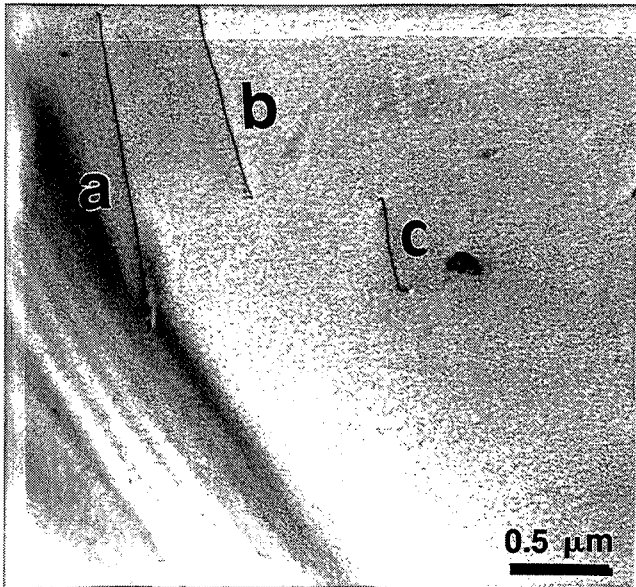


Photo 1 : $g = [110]$

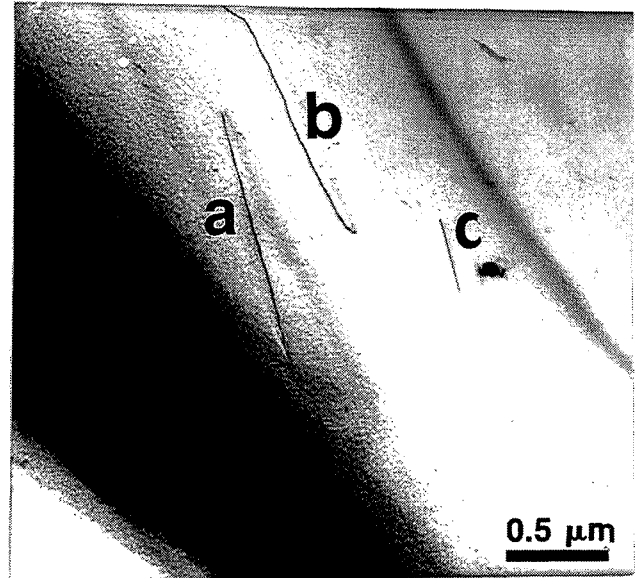


Photo 2 : $g = [1 \bar{1} 0]$

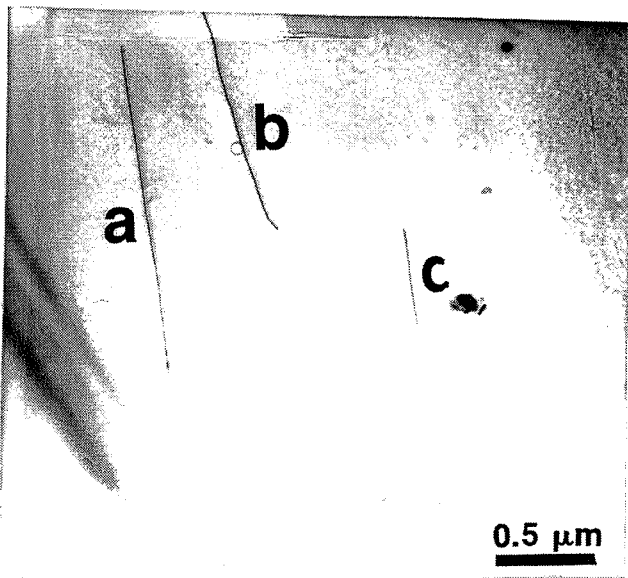


Photo 3 : $g = [020]$

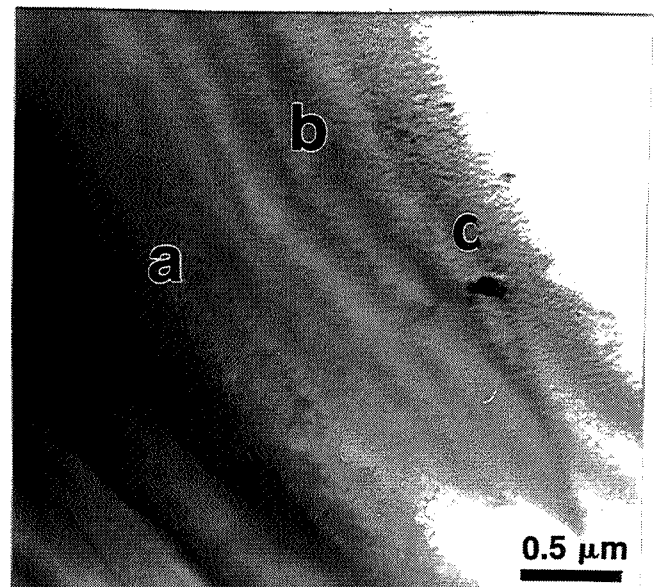


Photo 4 : $g = [200]$

Planche 21 : Dislocations a, b, c observées dans l'alliage Fe-40Al trempé. Zones pauvres en dislocations.

Notons qu'une image caractéristique apparaît si $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 2$. L'image de la dislocation est alors dédoublée.

Pour identifier les vecteurs de Burgers des dislocations observées lors de notre étude, nous appliquons le critère d'extinction décrit ci-dessus. Ce travail est quelque peu simplifié dans la mesure où les dislocations susceptibles d'être rencontrées ne peuvent être que de type $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$. Ainsi, dans certains cas, même si nous ne disposons pas toujours de deux vecteurs \mathbf{g} éteignant les dislocations, nous pouvons tout de même déterminer leur vecteur de Burgers.

B. ALLIAGE FE-40AL TREMPÉ

B.1- Zones pauvres en dislocations

Nous décrivons ici la procédure d'identification des vecteurs de Burgers des dislocations présentes dans les zones pauvres en dislocations de l'alliage Fe-40Al trempé.

Nous avons identifié trois dislocations a, b, c et les avons photographiées dans des conditions de diffraction différentes. Chaque orientation du cristal correspond à une photo de la planche 21. Le tableau 10 résume les observations faites à partir de ces photos, à savoir dans quelles conditions les dislocations sont éteintes ou non.

N° des photos	1	2	3	4	b
g	[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	[020]	[200]	
dislocation a	+	+	+	-	[001]
dislocation b	+	+	+	-	[001]
dislocation c	+	+	+	-	[001]

Tableau 10 : *Conditions d'extinction des dislocation repérées sur la planche 21.*
 + : *dislocation visible*, - : *dislocation éteinte*.

a, b et c remplissent le même critère d'extinction, elles sont du même type $\langle hkl \rangle$. c étant plus courte que les deux dislocations a et b, elle doit être localisée sur un autre plan.



Photo 1: $g = [200]$

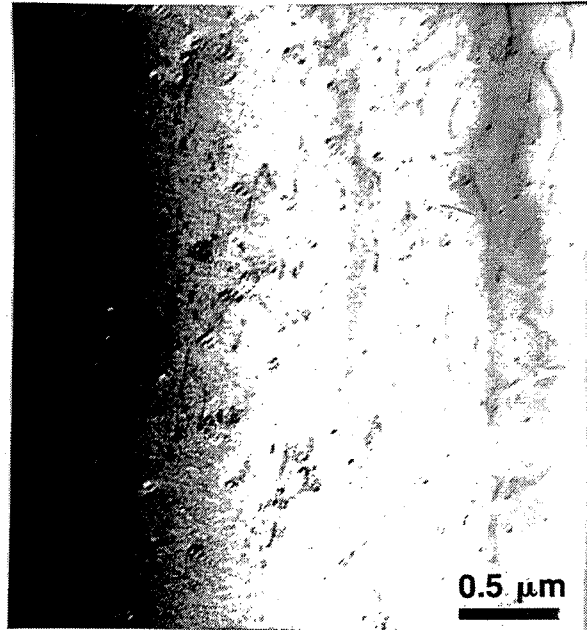


Photo 2 : $g = [1 \bar{1} 0]$

Planche 22 : Dislocations observées dans l'alliage Fe-40Al trempé. Zones denses en dislocations.

Elles sont éteintes avec $\mathbf{g} = [200]$, ce qui signifie que $h = 0$. Elles ne peuvent donc pas être de type $\langle 111 \rangle$.

Elles sont visibles avec $\mathbf{g} = [110]$, $\mathbf{g} = [1 \bar{1} 0]$ et $\mathbf{g} = [020]$, donc $k \neq 0$.

Elles ont donc comme vecteur de Burgers $[001]$ ou $[00 \bar{1}]$.

Les dislocations d'équilibre dans l'alliage Fe-40Al trempé sont donc de type $\langle 100 \rangle$.

B.2- Zones denses en dislocations

Nous n'avons pas identifié des dislocations particulières. Cependant, à partir des photos de la planche 22, nous constatons que les dislocations présentent un contraste double sur la photo 1 où $\mathbf{g} = [200]$. Nous en déduisons que $h = \pm 1$

Elles disparaissent presque toutes sur la photo 2 où $\mathbf{g} = [1 \bar{1} 0]$. Cela signifie que $h = k$.

Comme par ailleurs, les dislocations présentes dans les alliages FeAl ne peuvent être que de type $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$, nous en déduisons que les dislocations présentes dans les zones de forte densité sont de type $\langle 111 \rangle$.

C. ALLIAGE FE-40AL RECUIT

Nous avons identifié huit dislocations notées de a à h, photographiées dans des conditions de diffraction différentes. Chaque orientation du cristal correspond à une photo de la planche 23. Le tableau 11 résume les observations faites à partir de ces photos, à savoir dans quelles conditions les dislocations sont éteintes ou non.

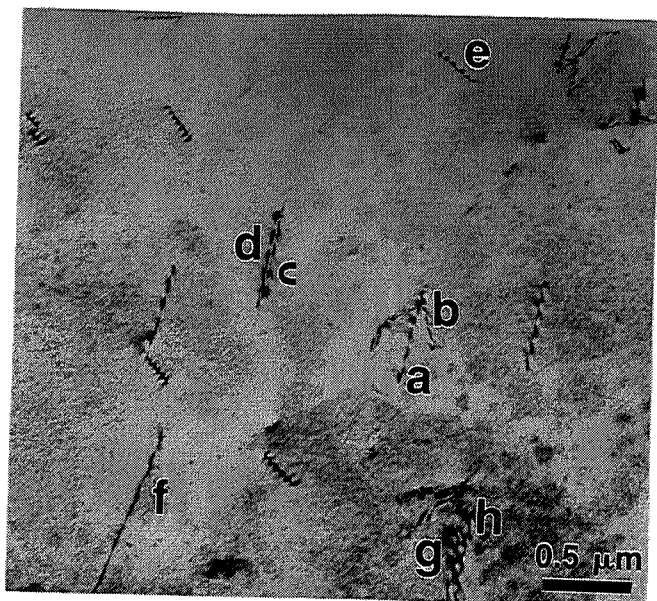


Photo 1 : $g = [110]$

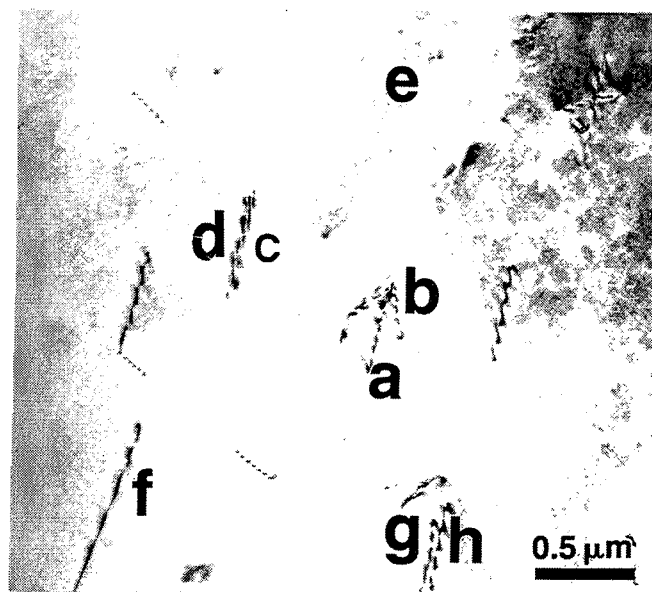


Photo 2 : $g = [011]$

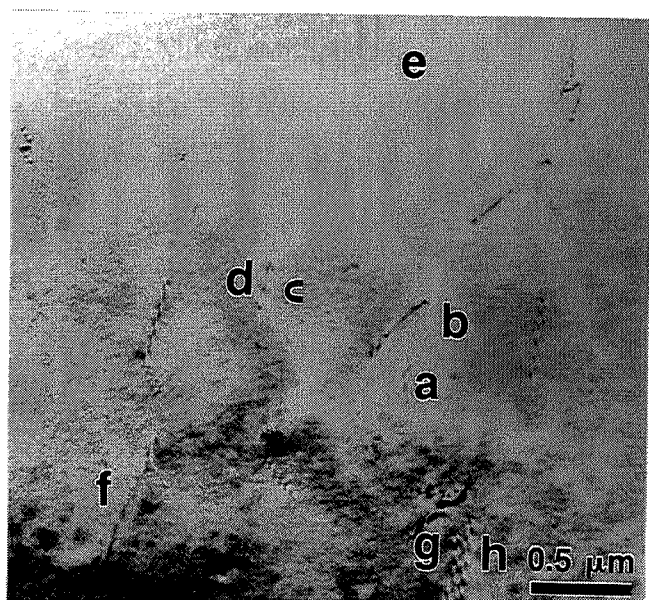


Photo 3 : $g = [10\bar{1}]$

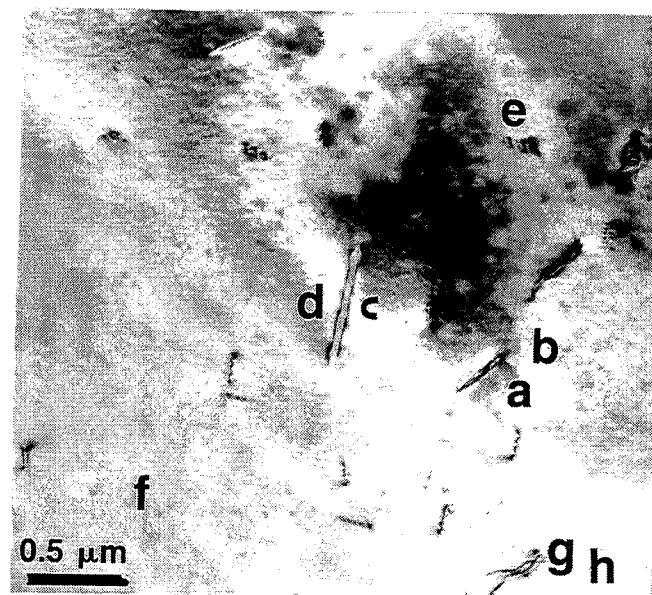


Photo 4 : $g = [200]$

Planche 23 : Dislocations a à h observées dans l'alliage Fe-40Al recuit.

N° des photos	1	2	3	4	b
g	[1 1 0]	[0 1 1]	[1 0 $\bar{1}$]	[200]	
dislocation a	+	+	-	-	[010]
dislocation b	+	+	-	-	[010]
dislocation c	+	+	-	+	[111]
dislocation d	+	+	-	+	[111]
dislocation e	+	+	-	+	[111]
dislocation f	+	+	-	-	[010]
dislocation g	+	+	-	-	[010]
dislocation h	+	+	-	-	[010]

Tableau 11 : Conditions d'extinction des dislocation repérées sur la planche 23.
 + : dislocation visible, - : dislocation éteinte.

c, d et e remplissent le même critère d'extinction, elles sont du même type $\langle hkl \rangle$.

Elles sont éteintes avec $\mathbf{g} = [1\ 0\ \bar{1}]$, ce qui signifie que $h = k$.

Elles sont visibles avec $\mathbf{g} = [200]$, donc $h \neq 0$. Elles sont donc de type $\langle 111 \rangle$.

Elles sont visibles avec $\mathbf{g} = [110]$ et $\mathbf{g} = [011]$, donc $h+k \neq 0$ et $k+l \neq 0$.

Elles ont donc comme vecteur de Burgers $[111]$ ou $[\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}]$.

Les dislocations dans l'alliage Fe-40Al recuit sont donc de type $\langle 100 \rangle$ ou de type $\langle 111 \rangle$.

D. ALLIAGE FE-40AL-200B

Les alliages Fe-40Al-200B trempé ou recuit présentent la même structure de dislocations : des parois contenant une forte densité de dislocations et des cellules ne contenant que quelques dislocations isolées. Nous ne présenterons ici que le travail d'identification des vecteurs de Burgers des dislocations isolées réalisé dans l'alliage Fe-40Al-200B recuit. Le même travail a été effectué dans l'alliage recuit et a conduit aux mêmes conclusions. La forte densité de dislocations dans les parois ne nous a pas permis d'identifier leur vecteur de Burgers.

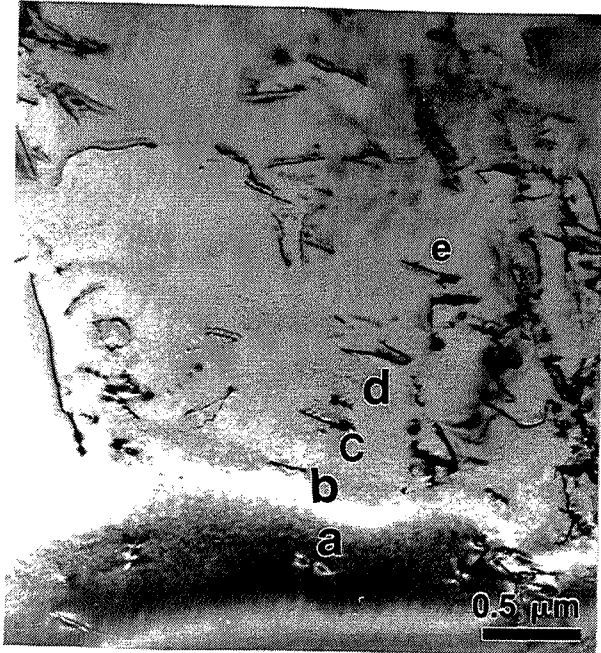


Photo 1 : $g = [200]$

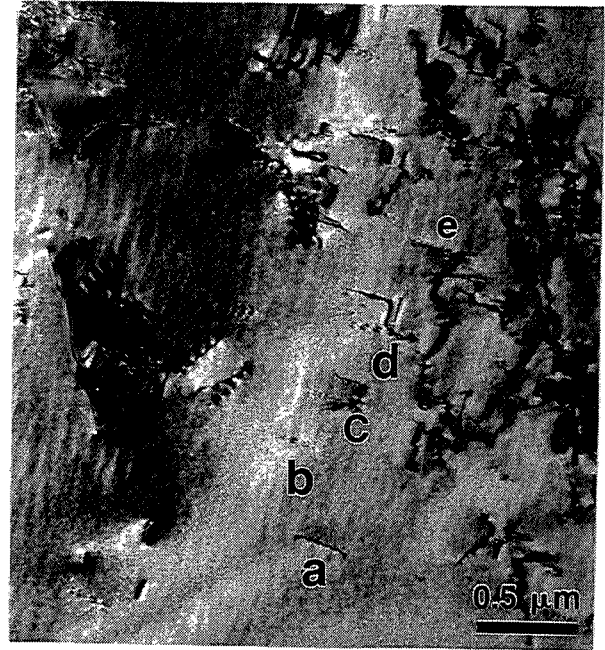


Photo 2 : $g = [0 \bar{1} 1]$

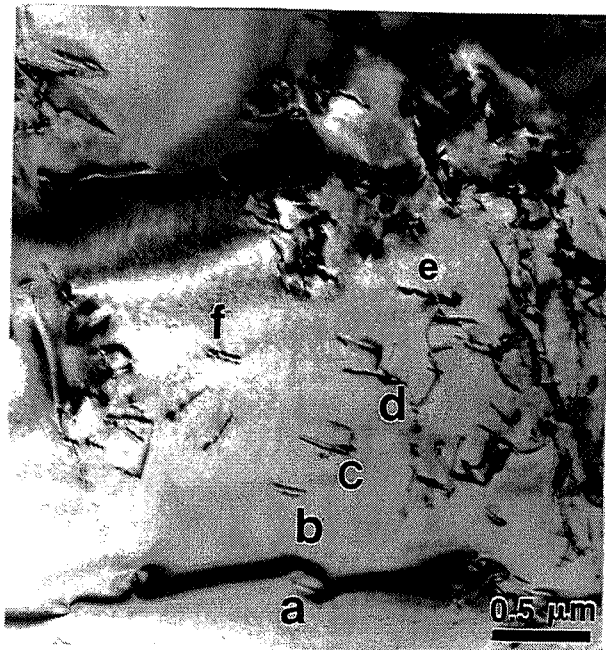


Photo 3 : $g = [2 \bar{1} \bar{1}]$



Photo 4 : $g = [0 2 0]$

Planche 24 : Dislocations a, b, c, d, e, f observées dans l'alliage Fe-40Al-200B recuit.

Nous avons repéré six dislocations notées de a à f. Chaque orientation du cristal correspond à une photo de la planche 25. Le tableau 12 résume les observations faites à partir de ces photos, à savoir dans quelles conditions les dislocations sont éteintes ou non.

N° des photos	1	2	3	4	b
g	[2 0 0]	[0 $\bar{1}$ 1]	[2 1 $\bar{1}$]	[0 2 0]	
dislocation a	-	+	+	-	[001]
dislocation b	+	-	+	-	[100]
dislocation c	+	-	+	-	[100]
dislocation d	+	-	+	-	[100]
dislocation e	+	-	+	-	[100]
dislocation f	+	-	+	-	[100]

Tableau 12 : *Conditions d'extinction des dislocation repérées sur la planche 25.*
 + : *dislocation visible*, - : *dislocation éteinte*.

Les dislocations isolées ont donc des vecteurs de Burgers de type $\langle 100 \rangle$.

E. ALLIAGE FE-40AL-200B RECUIT 170 HEURES A 400° C

Nous avons identifié sept dislocations notées de a à g. Nous avons pris des photos de ces dislocations dans des conditions de diffraction différentes. Chaque orientation du cristal correspond à une photo de la planche 24. Le tableau 13 résume les observations faites à partir de ces photos, à savoir qu'il indique dans quelles conditions les dislocations sont éteintes ou non.

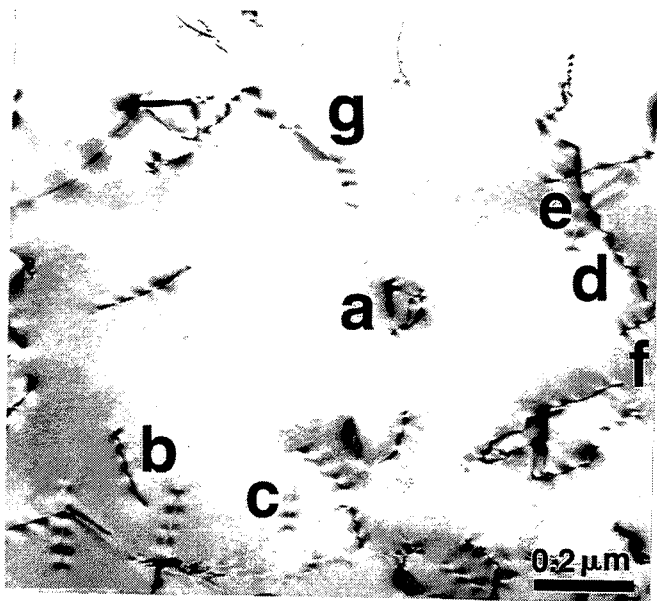


Photo 1 : $g = [1\ 0\ \bar{1}]$

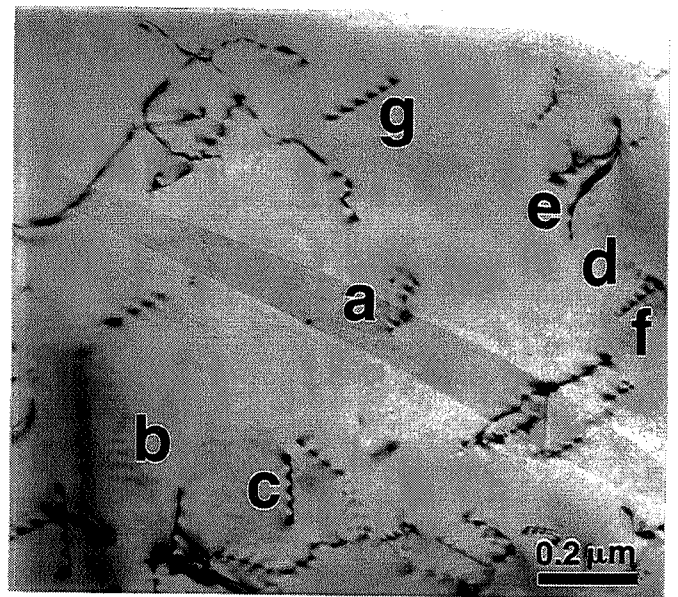


Photo 2 : $g = [011]$

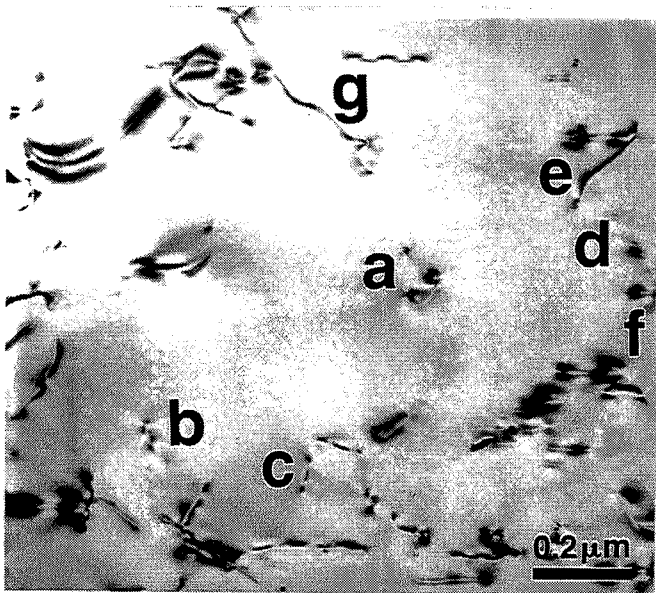


Photo 3 : $g = [020]$

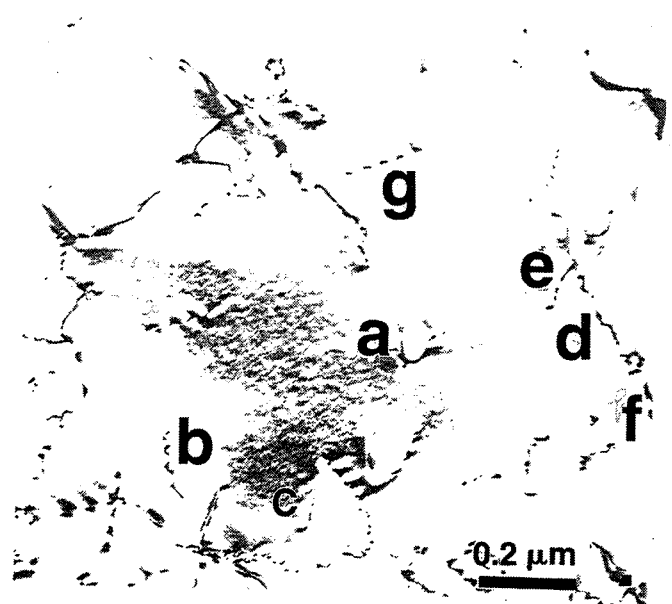


Photo 4 : $g = [110]$

Planche 25: Dislocations a, b, c observées dans l'alliage Fe-40Al-200B recuit 170 heures à 400°C.

N° des photos	1	2	3	4	b
g	$[1\ 0\ \bar{1}]$	$[0\ 1\ 1]$	$[020]$	$[110]$	
dislocation a	+	-	-	+	$[100]$
dislocation b	+	-	-	+	$[100]$
dislocation c	-	+	+	+	$[111]$
dislocation d	+	-	-	+	$[100]$
dislocation e	-	+	+	+	$[111]$
dislocation f	+	+	-	-	$[001]$
dislocation g	-	+	+	+	$[111]$

Tableau 13 : Conditions d'extinction des dislocation repérées sur la planche 24.
 + : dislocation visible, - : dislocation éteinte.

c, e et g remplissent le même critère d'extinction, elles sont du même type $\langle hkl \rangle$.

Elles sont éteintes avec $\mathbf{g} = [1\ 0\ 1]$, ce qui signifie que $h = -1$.

Elles sont visibles avec $\mathbf{g} = [020]$ donc $k \neq 0$ et donc $h \neq 0$. Elles sont donc de type $\langle 111 \rangle$.

Elles sont visibles avec $\mathbf{g} = [011]$ donc $k+l \neq 0$, et donc $k = l$

Elles sont visibles avec $\mathbf{g} = [110]$ donc $h+k \neq 0$, et donc $h=k$

Elles ont donc comme vecteur de Burgers $[111]$ ou $[\bar{1}\ \bar{1}\ \bar{1}]$.

Les dislocations dans l'alliage Fe-40Al-200B recuit 170 heures à 400°C sont donc de type $\langle 100 \rangle$ ou $\langle 111 \rangle$.

F. PAROIS D'ANTIPHASE

F.1- Méthode de détermination du vecteur de faute d'un défaut plan [140]

Le contraste d'un défaut plan incliné par rapport à la surface présente des franges sombres et claires. La symétrie de l'image et ses caractéristiques générales dépendent de l'angle de phase $2\pi(\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_F)$, où \mathbf{g} est le vecteur de diffraction et \mathbf{R}_F le vecteur de déplacement de la faute :

- 1) $2\pi(\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_F) = 0$ ou $n\cdot\pi$: le défaut plan ne présente pas de contraste en franges.
- 2) $-2\pi/3 \leq 2\pi(\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_F) \leq 2\pi/3$ mais $\neq 0$: les franges sont symétriques par rapport au centre de la lame en champ clair, mais sont asymétriques en champ sombre. Les franges du haut sont identiques en champ clair et en champ sombre, mais la frange du bas change de contraste avec \mathbf{g} .
- 3) $|2\pi(\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_F)| = \pi$: il vaut mieux travailler avec un écart à la loi de Bragg nul. Dans ce cas, la frange centrale est claire en champ clair et noire en champ sombre : les images sont complémentaires.

Les parois d'antiphase présentes dans les alliages ordonnés constituent un cas particulier parmi les défauts plans. Comme le vecteur déplacement \mathbf{R}_F est un vecteur du réseau dans l'alliage désordonné, en utilisant une réflexion fondamentale pour observer la paroi d'antiphase, on obtiendra $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_F = 0$ ou un entier, et donc pas de contraste. En revanche, si on utilise une réflexion de surstructure, on observera un contraste, car $\mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_F$ ne sera plus entier.

Annexe 6 : Identification des vecteurs de Burgers



Photo 1 : $g = [100]$

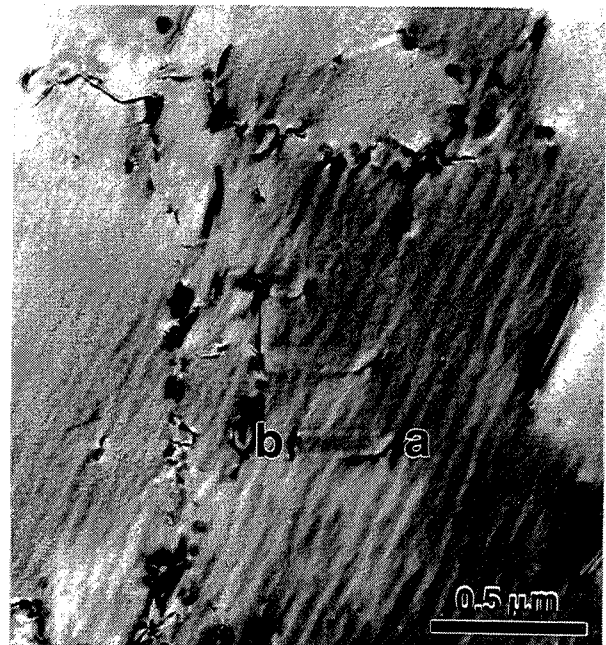


Photo 2 : $g = [200]$

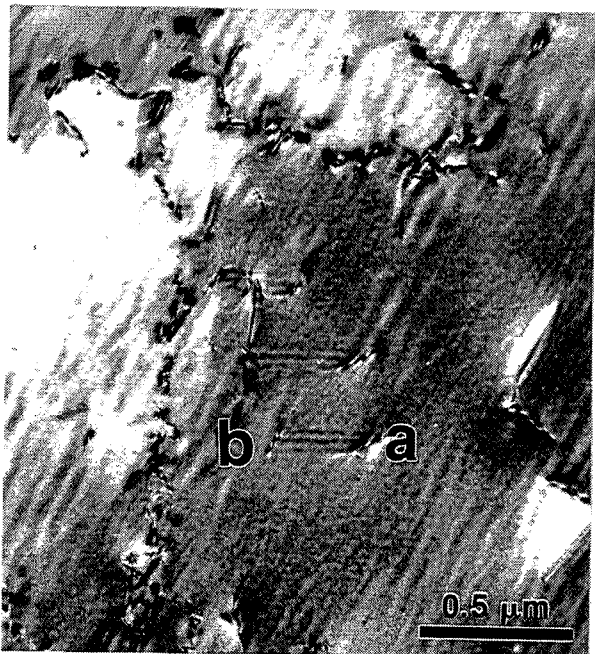


Photo 3 : $g = [110]$

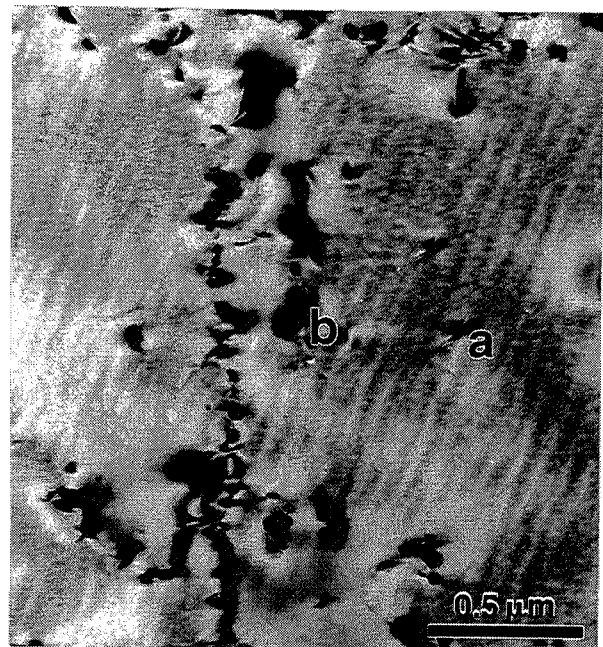


Photo 4 : $g = [1 \bar{2} \bar{1}]$

Planche 26: Dislocations a, b délimitant les défauts plans observés dans l'alliage Fe-40Al-200B recuit 24 heures à 400°C.

F.2- Identification des défauts plans observés dans Fe-40Al-200B recuit

Les défauts plans contenus dans les alliages Fe-40Al-200B recuits ne présentent un contraste en franges que lorsqu'ils sont observés avec un vecteur de diffraction de surstructure, typiquement de type $\langle 100 \rangle$ (planche 26, photo 1). En utilisant un vecteur de diffraction du réseau fondamental, aucun contraste en frange n'est visible (planche 26, photo 2 à 5) ; en revanche, dans ces conditions, nous remarquons la présence de dislocations limitant le défaut.

En appliquant la méthode d'identification du vecteur de déplacement d'un défaut plan décrite au paragraphe précédent, nous déduisons de nos observations que les défauts plans sont des parois d'antiphase. Pour identifier le vecteur de faute, nous avons déterminé le vecteur de Burgers des dislocations la limitant.

Nous avons repéré deux dislocations associées à un défaut plan : a et b, observées dans différentes conditions de diffraction (planche 26). Le tableau 14 résume les observations faites à partir de ces photos, à savoir dans quelles conditions les dislocations sont éteintes ou non.

N° des photos	2	3	4	b
g	[2 0 0]	[1 1 0]	[1 $\bar{2}$ $\bar{1}$]	
dislocation a	+	+	-	[11 $\bar{1}$]
dislocation b	+	+	-	[11 $\bar{1}$]

Tableau 14 : Conditions d'extinction des dislocation repérées sur la planche 26.
+ : dislocation visible, - : dislocation éteinte.

a et b remplissent le même critère d'extinction, elles sont du même type $\langle hkl \rangle$.

Elles sont éteintes avec $\mathbf{g} = [1 \bar{2} \bar{1}]$, ce qui signifie qu'elles sont de type $\langle 111 \rangle$ et que $h-2.k-l = 0$.

Elles sont visibles avec $\mathbf{g} = [110]$ donc $h = k$.

Elles ont donc comme vecteur de Burgers $[11 \bar{1}]$.

Les défauts plans sont donc des parois d'antiphase de vecteur $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.J. Bradley, A.H. Jay, *J. Iron and Steel Inst.*, **125**, (1932), 339.
- [2] N.S. Stoloff, *Int. Metals Rev.*, **29**, (1984), 123-135.
- [3] R.L. Fleischer, D.M. Dimiduk, H.A. Lipsitt, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, (1989), **19**, 231-263.
- [4] H.A. Lipsitt, *High Temp. Ordered Intermetallics I*, (1984), 351-364.
- [5] J.R. Stephens, *High Temp. Ordered Intermetallics I*, (1984), 381-395.
- [6] S. Naka, M. Thomas, C. Sanchez, T. Khan, *Proc. Structural Intermetallics 1997*, Eds TMS, (1997), 313.
- [7] J.C. Williams, *Proc. Structural Intermetallics 1997*, Eds TMS, (1997), 3.
- [8] K. Vedula, J.R. Stephens, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **81**, (1987), 381.
- [9] W.B. Pearson, *International Series of monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy*, 343-345, Eds Pearson.
- [10] I.L.F. Ray, R.C. Crawford, D.J.H. Cockayne, *Phil. Mag. A*, **21**, (1970), 1027.
- [11] T. Hong, A.J. Freeman, *J. Mater. Res.*, **7**, (1992), 68-79.
- [12] I. Baker, *Mat. Sci. Eng.*, **A192/193**, (1995), 1-13.
- [13] Z.Y. Song, H. Hashimoto, C.T. Chou, H. Endoh, *Phil. Mag. A*, **64**, (1991), 333-339.
- [14] K. Vedula, *Intermetallic Compounds Vol. 2*, ed Westbrook and Fleischer, (1994), 199-209.
- [15] J.P. Neumann, *Acta Metall.*, **28**, (1980), 1165-1170.
- [16] K. Ho, R.A. Dodd, *Scripta Metall.*, **12**, (1978), 1055-1058.
- [17] R. Besson, J. Morillo, *Phys. rev. B*, **55**, (1997), 193-204.
- [18] J. Rieu, C. Goux, *Mém. Sci. Rev. Métall.*, **LXVI**, (1969), 869-880.
- [19] J.P. Rivière, J. Grilhé, *Acta Metall.*, **20**, (1972), 1275-1280.
- [20] D. Paris, *Scripta Metall.*, **9**, (1975), 1373-1378.
- [21] J. Levy, J. Rieu, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **274**, (1972), 836-838.
- [22] A. Fourdeux, P. Lesbats, *Phil. Mag. A*, **45**, (1982), 81-93.
- [23] P. Nagpal, I. Baker, *Metall. Trans. A*, **21A**, (1990), 2281-2282.
- [24] A. Fourdeux, H. Bruyas, D. Weber, M. Meurtin, M. Roth, P. Lesbats, *Scripta metall.*, **14**, (1980), 485-488.

Références bibliographiques

- [25] H. Xiao, I. Baker, *Acta Metall. Mater.*, **43**, (1995), 391-396.
- [26] Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, *Phil. Mag.*, **41**, (1980), 573.
- [27] Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, *Phil. Mag.*, **44**, (1981), 711.
- [28] M.G. Mendiratta, H.M. Kim, H.A. Lipsitt, *Metall. Trans. A*, **15A**, (1984), 395.
- [29] P.R. Munroe, I. Baker, *Acta Metall.*, **39**, (1991), 1011.
- [30] C. Dang Ngoc Chan, DEA, Saint-Etienne, (1994).
- [31] J.H. Westbrook, *Trans. AIME*, **209**, (1957), 898-904. D'après [3].
- [32] D.M. Wee, O. Noguchi, Y. Oya, T. Suzuki, *Trans. Jpn. Inst. Met*, **21**, (1980), 237-247. D'après [3].
- [33] P. Morgand, P. Mouturat, G. Sainfort, *Acta Metall.*, **16**, (1968), 867-875.
- [34] N.S. Stoloff, R.G. Davies, *Acta Metall.*, **12**, (1964), 473-485. D'après [3].
- [35] J.R. Lewis, *J. Met.*, **13**, (1961), 357-362. D'après [3].
- [36] T. Kawabata, T. Kanai, O. Izumi, *Acta Metall.*, **33**, (1985), 1355-1366. D'après [3].
- [37] I. Baker, H. Xiao, O. Klein, J.D. Whittenberger, *Acta Metall.*, **43**, (1995), 1723-1730.
- [38] K. Yoshimi, S. Hanada, M.H. Yoo, *Acta Metall.*, **43**, (1995), 4141-4151.
- [39] K. Yoshimi, S. Hanada, M.H. Yoo, *Intermetallics*, **4**, (1996), 159-168.
- [40] K.M. Chang, *Metall. Trans. A*, **21A**, (1990), 3027-3028.
- [41] H. Xiao, I. Baker, *Scripta Metall.*, **28**, (1993), 1411-1416.
- [42] O. Klein, I. Baker, *Scripta Metall.*, **30**, (1994), 1413-1417.
- [43] M.A. Crimp, K. Vedula, *Mat. Sci. Eng.*, **78**, (1986), 193-200
- [44] J.T. Guo, O. Jin, W.M. Yin, T.M. Wang, *Scripta Metall.*, **29**, (1993), 783-785
- [45] P. Beauchamp, G. Dirras, P. Veyssièrè, *Phil. Mag. A*, **65**, (1992), 477.
- [46] D.G. Morris, M. Leboeuf, *Phil. Mag. Lett.*, **70**, (1994), 29.
- [47] D.G. Morris, *Phil. Mag. A*, **71**, (1995), 1281-1294.
- [48] Y Umagoshi, M. Yamagushi, Y. Namba, M. Murakami, *Acta Met.*, **24**, (1976), 89 d'après [51].
- [49] D.G. Morris, M.A. Morris, *Intermetallics*, **5**, (1997), 245-263.
- [50] R.L. Carleton, E.P. George, R.H. Zee, *Intermetallics*, **3**, (1995), 433, d'après [51].
- [51] E.P. George, I. Baker, *Phil. Mag. A*, à paraître.
- [52] P. Nagpal, I. Baker, *Materials Charact.*, **27**, (1991), 167-173.

- [53] C.T. Liu, E.H. Lee, C.G. McKamey, *Scripta Metall.*, **23**,(1989), 875-880.
- [54] M.A. Crimp, K. Vedula, *Mat. Sci. Eng.*, **78**, (1986), 193-200.
- [55] T. Takasugi, O. Izumi, *Acta Metall.*, **33**, (1985), 1247-1258.
- [56] T. Takasugi, O. Izumi, *Scripta Metall.*, **25**, (1991), 1243-1248.
- [57] V. Vitek, S.P. Chen, *Scripta Metall.*, **25**, (1991), 1237-1242.
- [58] X.X. King, M.H. Yoo, *High Temp. Ordered Interm. Alloys*, (1985), Ed Koch, Liu, Stoloff, p. 99.
- [59] T.C. Lee, R. Subramanian, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, *Scripta Metall.*, **25**, (1991), 1265-1270.
- [60] D.J. Gaydosh, M.V. Nathal, *Scripta Metall.*, **24**, (1990), 1281-1284.
- [61] S. Launois, A. Fraczkiwicz, *J. Phys. IV*, **6**, (1996), C2-223.
- [62] C.L. Fu, G.S. Painter, *J. Mater. Res.*, **6**, (1991), 719.
- [63] E.P. George, C.T. Liu, D.P. Pope, *Scripta Metall.*, **30**, (1994), 37.
- [64] E.P. George, C.T. Liu, *Structural Intermetallics 1997*, Eds TMS, 693.
- [65] J. W. Cohron, E.P. George, L. Heatherly, C.T. Liu, R.H. Zee, *Intermetallics*, **4**, (1996), 97.
- [66] K. Aoki, O. Izumi, *Nippon Kink. Gakk.*, **43**, (1979), 1190, d'après [72].
- [67] S.C. Huang, A.I. Taub, K.M. Chang, *Acta Metall.*, **32**, (1984), 1703-1707.
- [68] C.T. Liu, C.L. White, J.A. Horton, *Acta Metall.*, **33**, (1985), 213-229.
- [69] A. Choudhury, C.L. White, C.R. Brooks, *Acta Metall.*, **40**, (1992), 57-68.
- [70] E.P. George, C.T. Liu, D.P. Pope, *Scripta Metall.*, **28**, (1993), 857-862.
- [71] D.J. Gaydosh, S.L. Draper, M.V. Nathal, *Metall. Trans. A*, **20A**, (1989), 1701-1714.
- [72] C.T. Liu, E.P. George, *Scripta Metall.*, **24**, (1990), 1285-1290.
- [73] G. Webb, P. Juliet, A. Lefort, *Scripta Metall.*, **28**, (1993), 769-772.
- [74] I. Baker, O. Klein, C. Nelson, E.P. George, *Scripta Metall.*, **30**, (1994), 863-868.
- [75] M.H. Kim, S.I. Kwun, *Scripta Metall.*, **35**, (1996), 317-322.
- [76] P.R. Munroe, I. Baker, *Phil. Mag.*, **72**, (1995), 1301-1310.
- [77] K. Yoshimi, S. Hanada, T. Onuma, M.H. Yoo, *Phil. Mag.*, **73**, (1996), 443-456.
- [78] E.P. George, C.L. White, J.A. Horton, *Scripta Metall.*, **25**, (1991), 1259-1264.

- [79] J.R. Rice, in *The Effect of Hydrogen on The Behavior of Metals* (AIME, New York, 1976), 455.
- [80] C.L. White, R.A. Padgett, C.T. Liu, S.M. Yalisove, *Scripta Metall.*, **18**, (1984), 1417-1420.
- [81] R.P. Messmer, C.L. Briant, *Acta Metall.*, **30**, (1982), 457-467.
- [82] T.C. Lee, R. Subramanian, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, *Scripta Metall.*, **25**, (1991), 1265-1270.
- [83] A.H. King, H.J. Frost, M.H. Yoo, *Scripta Metall.*, **25**, (1991), 1249-1252.
- [84] E.P. George, C.T. Liu, R.A. Padgett, *Scripta Metall.*, **23**, (1989), 979-982.
- [85] R.A.D. McKenzie, S.L. Sass, *Scripta metall.*, **22**, (1988), 1807-1812.
- [86] S.S. Brenner, H. Ming-Jian, *Scripta Metall.*, **25**, (1991), 1271-1276.
- [87] E.M. Schulson, I. Baker, *Scripta Metall.*, **25**, (1991), 1253-1258.
- [88] A.-S. Gay-Brun, DEA, Saint-Etienne, (1994).
- [89] D.J. Gaydosh, S.L. Draper, R.D. Noebe, M.V. Nathal, *Mat. Sci. and Eng.*, **A150**, (1992), 7-20.
- [90] S.C. Deevi, V.K. Sikka, B.J. Inkson, R.W. Cahn, *Scripta Met.*, **36**, (1997), 899-904.
- [91] D.J. Gaydosh, M.V. Draper, *Scripta Metall.*, **24**, (1990), 1281-1284.
- [92] M. Haouaoui, rapport interne, Ecole des Mines de Saint-Etienne, (1997).
- [93] P.A. Munroe, I. Baker, *Acta Met.*, **39**, (1991), 1011-1017.
- [94] A.H. Cottrell, *TMS-AIME*, **212**, (1958), 192.
- [95] Li, C.T. Liu, *Scripta Met.*, **27**, (1992), 1701.
- [96] M. Guttman, *Surface Sci.*, **53**, (1975), 213-227.
- [97] E.D. Hondros, M.P. Seah, « Interfaces and Surface Chemistry », Physical Metallurgy II, Cahn Ed.
- [98] K.T. Aust, R.E. Hanneman, P. Niessen, J.H. Westbrook, *Acta Met.*, **16**, (1968), 291-302.
- [99] J.H. Westbrook, K.T. Aust, *Acta Met.*, **11**, (1963), 1151-1163.
- [100] T.M. Williams, A.M. Stoneham, D.R. Harries, *Metal Sci.*, (1976), 14-19.
- [101] L. Karlsson, H. Norden, H. Odellius, *Acta Met.*, **36**, (1988), 1-48.
- [102] P. Doig, P.E.J. Flewitt, *Acta Met.*, **29**, (1981), 1831-1841.

- [103] T.R. Anthony, *Acta Met.*, **17**, (1969), 603-609.
- [104] R.G. Faulkner, *J. of Mat. Sci.*, **16**, (1981), 373-383.
- [105] J.P. Langeron, *La technique moderne*, **80**, (1988), 13.
- [106] D. Hondros, M.P. Seah, *International Metals Reviews*, (1977), 262.
- [107] V. Pinet, Thèse de doctorat, Paris, (1988).
- [108] J.P. Langeron, *Surf. and Interf. Anal.*, **14**, (1989), 381-387.
- [109] J. Le Hericy, J.P. Langeron, *Le vide-Les couches minces*, **205**, (1981), 37-58
- [110] T. Sekine, « Handbook of Auger Electron Spectroscopy », Jeol, (1982).
- [111] E.N. Sickafus, *Phys. Rev. B*, **B19**, (1979), 4056
- [112] J. Wolff, *Phys. Rev.* **95**, (1954), 56.
- [113] D.C. Peacock, *Surf. Sci.*, **152/153**, (1985), 895-901.
- [114] I. Baker, E.M. Schulson, J.R. Michael, *Phil. Mag.*, **B57**, (1988), 379.
- [115] E.P. George, C.T. Liu, R.A. Padgett, *Scripta Metall.*, **23**, (1989), 979-982.
- [116] S.P. Chen, A.F. Voter, A.M. Boring, R.C. Albers, P.J. Hay, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **133**, (1989), 149-153.
- [117] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, « Métallurgie Générale », (1984), Eds Masson.
- [118] M. Bacia, Thèse de doctorat, Saint-Etienne, (1994).
- [119] R. Besson, Thèse de doctorat, Saint-Etienne, (1997).
- [120] M. Hasaka, T. Morimura, S.I. Kondo, *Scripta Met.*, **29**, (1993), 967-970.
- [121] L.M. Pike, Y.A. Chang, C.T. Liu, *Acta Mater.*, **45**, (1997), 3709-3719.
- [122] A. C. Damask, G.J. Dienes, « Point Defects in Metals », Eds Gordon and Breach, 1963, 88.
- [123] C.L. Fu, Y.Y. Ye, M.H. Yoo, *MRS Symp. Proc.*, **288**, (1993), 21.
- [124] A.-S. Gay, A. Fraczkiewicz, M. Biscondi, *J. de Phys.*, **6**, (1996), C2-153.
- [125] R. Fillit, X. Perache, *Spectra 2000*, **16**, (1988).
- [126] J. Zhu, Y. Miao, J.T. Guo, *Acta Met.*, **45**, (1997), 1989.
- [127] N. Junqua, Desoyer, Moine, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **18**, (1973), 387.
- [128] S. Braunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, (1940), 1723, d'après [97]

- [129] E.D. Hondros, M.P. Seah, *Proc. Roy. Soc.*, **A335**, (1973), 191, d'après [97]
- [130] D. McLean, « Grain Boundaries in Metals », 1957, Oxford, Clarendon Press, d'après [97].
- [131] M.-T. Simonetta-Perrot, C. Lorenzon, M. Biscondi, *Surf. And Interface Anal.*, **21**, (1994), 316.
- [132] M. Chang, « Characterization of solid surfaces », ch. 20, 509-575, Eds P.F. Kane, G.B. Larrabee, Plenum Press, New York, (1974).
- [133] M.P. Seah, « Practical Surface Analysis » 2nd Ed. vol 1, ch. 5, D.Briggs, M.P. Seah, J. Wiles and Sons, Chichester, England, (1990).
- [134] M.-T. Simonetta-Perrot, Thèse de doctorat, Saint-Etienne, (1994).
- [135] P. Manolatos, Thèse de doctorat, Saint-Etienne, (1989).
- [136] A.K. Kuruvilla, N.S. Stoloff, *Scripta Metall.*, **19**, (1985), 83-87.
- [137] H. Li, T.K. Chaki, *Acta Metall.*, **41**, (1993), 1979-1987.
- [138] J. Lin, W. Chu, C. Hsiao, *Scripta Metall.*, **30**, (1994), 583-586.
- [139] A.-M. Brass, conversation privée.
- [140] M.H. Loretto, R.E. Smallman, « Defect Analysis in Electron Microscopy », Chapman and Hall Ltd, (1975).
- [141] C.T. Liu, D.P. Pope, *Intermetallics Compounds, Vol. 2*, (1994), Eds Westbrook, Fleischer, 41.
- [142] P. Nash, M.F. Singleton, J.L. Murray, *Phase diagrams of binary nickel alloys*, P. Nash ed., (1991), ASM Int., Materials Park, OH, 3-11.
- [143] J.L. Murray, *Phase Diagrams in binary titanium alloys*, ASM 1987, 12-24.

N° D'ORDRE : 186 TD

ANNEE : 1998

Nom : Anne-Sophie GAY-BRUN

Titre de la thèse : Etude de l'effet du bore sur les alliages FeAl de structure ordonnée B2

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Mots clés :

- alliages FeAl	- ségrégation intergranulaire
- structure ordonnée B2	- élimination des lacunes
- fragilité intergranulaire	- interaction bore-lacunes
- limite de solubilité	- degré d'ordre
- comportement en flexion	- structure des dislocations

Résumé :

Les alliages FeAl de structure ordonnée B2 possèdent de bonnes propriétés mécaniques à haute température et une excellente résistance à la corrosion. Néanmoins leur utilisation est limitée par leur fragilité intergranulaire à température ambiante. Il est connu qu'un dopage par de faibles teneurs en bore résout le problème de la fragilité intergranulaire. L'objectif de ce travail est de mieux comprendre le mode d'action du bore sur les alliages FeAl.

Il a été confirmé que le dopage en bore modifie le mode de rupture des alliages FeAl de structure B2 qui passe d'intergranulaire à mixte (majoritairement intragranulaire par clivage) et augmente leur contrainte à la rupture. La limite de solubilité du bore dans Fe-40Al a été estimée entre 400 et 800 ppm at. à 500°C. Au-delà de cette limite, une précipitation de Fe₂B apparaît mais elle n'est pas néfaste aux propriétés mécaniques de FeAl.

La ségrégation intergranulaire du bore a été observée, par spectrométrie d'électrons Auger, dans tous les alliages FeAl. La teneur intergranulaire en bore est faible (inférieure à 12 %). Dans le domaine de solubilité du bore, la concentration intergranulaire en bore augmente avec sa teneur volumique. A partir de ce résultat, une description de la ségrégation du bore par différents modèles de ségrégation d'équilibre a permis de montrer qu'il doit exister une forte énergie de répulsion entre les atomes de bore ségrévés. Par contre, aucun modèle de ségrégation d'équilibre ne réussit à décrire l'indépendance vis-à-vis de la température de la ségrégation du bore et sa cinétique très rapide : ces deux caractéristiques de la ségrégation du bore doivent s'expliquer par un mécanisme de ségrégation hors d'équilibre.

L'existence d'un mécanisme de ségrégation hors d'équilibre a été confirmée par l'observation de l'accélération de la cinétique d'élimination des lacunes par le bore. L'interaction entre les atomes de bore et les lacunes thermiques migrant vers les joints de grains conduit à la formation de complexes migrant plus rapidement que les espèces isolées.

L'importance de l'effet du bore ne se limite pas à son rôle aux joints de grains. Tout d'abord, nous avons observé une très forte diminution de l'ordre à longue distance dans les alliages dopés au bore. Par ailleurs, l'examen de la structure des dislocations créées par l'élimination des lacunes montre que le bore entraîne une modification du mécanisme d'élimination des lacunes. La structure des dislocations qui en résulte est différente de celle observée dans les alliages purs : le bore semble stabiliser les dislocations de type <111> empêchant leur recombinaison en dislocations <100>. De plus, les alliages dopés au bore ayant subi un recuit présentent de larges parois d'antiphase, certainement créées par la condensation des lacunes et stabilisées par le bore.