



HAL
open science

Influence de la dispersion de phases céramiques sur la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl

Krzysztof Wolski

► **To cite this version:**

Krzysztof Wolski. Influence de la dispersion de phases céramiques sur la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1994. Français. NNT: . tel-01744597

HAL Id: tel-01744597

<https://hal.science/tel-01744597>

Submitted on 27 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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE
N° d'ordre : 114 TD

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

présenté par

Krzysztof WOLSKI

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en SCIENCE et GENIE des MATERIAUX

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

*Influence de la dispersion de phases céramiques
sur la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl*

soutenu à St-Etienne le 14 Octobre 1994

Composition du Jury

Président :	M. Pierre DESRE	Professeur, ENSEEG/INPG
Rapporteurs :	M. Gérard LE CAER M. Frédéric MORET	Directeur de recherche, CNRS, Mines Nancy Docteur es sciences au CENG/CEREM
Examineurs :	M. David MORRIS M. Jean LE COZE M. François THEVENOT	Professeur, Université de Neuchâtel Professeur, ENSMSE Directeur de recherche, ENSMSE
Invité :	M. Tasadduq KHAN	Docteur-Ingénieur, ONERA

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT ETIENNE
N° d'ordre : 114 TD

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

THESE

présenté par

Krzysztof WOLSKI

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en SCIENCE et GENIE des MATERIAUX

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne

*Influence de la dispersion de phases céramiques
sur la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl*

soutenue à St-Etienne le 14 Octobre 1994

Composition du Jury

Président :	M. Pierre DESRE	Professeur, ENSEEG/INPG
Rapporteurs :	M. Gérard LE CAER M. Frédéric MORET	Directeur de recherche, CNRS, Mines Nancy Docteur es sciences au CENG/CEREM
Examineurs :	M. David MORRIS M. Jean LE COZE M. François THEVENOT	Professeur, Université de Neuchâtel Professeur, ENSMSE Directeur de recherche, ENSMSE
Invité :	M. Tasadduq KHAN	Docteur-Ingénieur, ONERA

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Céramiques Spéciales de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sous la direction de M. François Thévenot, que je tiens à remercier très sincèrement pour son accueil, sa disponibilité et les conseils qu'il m'a apportés tout au long de ma thèse.

L'aspect scientifique de cette thèse a été jugé par les membres du jury :

*M. Pierre Desré, le président du jury qui a parfaitement animé la discussion,
M. Gérard Le Caër, le rapporteur qui a mis l'accent sur les propriétés physico-chimiques,
M. Frédéric Moret, le rapporteur qui s'est concentré sur les propriétés mécaniques,
M. David Morris qui est allé aussi profondément que les rapporteurs dans l'analyse scientifique,
M. Tasadduq Khan qui a enrichi la discussion en apportant un point de vue industriel,
M. Jean Le Coze qui a proposé le sujet et coencadré ce travail,
M. François Thévenot qui a lu, corrigé et relu plusieurs versions de cette thèse.*

Que tous les membres du jury soient remerciés pour avoir examiné le manuscrit, posé des questions m'ayant permis de valoriser les principaux résultats et donné des preuves de sympathie, une fois la soutenance terminée. Je voudrais également renouveler mes remerciements à MM. F. Moret et D. Morris pour des heures de discussion qu'ils m'ont accordées lors de la rédaction et à MM. G. Le Caër et P. Delcroix pour l'étude de mes poudres par spectrométrie Mössbauer.

Au-delà de l'aspect scientifique, cette thèse a été réalisée parmi les gens, dont nombreux sont ceux qui ont contribué à sa réalisation tantôt par leurs conseils, tantôt par leur aide technique. J'étais heureux d'avoir pu partager le temps de travail et de loisir avec :

- Patrice et Dominique, les chefs qui m'ont consacré des heures de discussions,*
- Gaby, René et Danièle, les techniciens qui m'ont quotidiennement aidé au laboratoire,*
- Marie-Claude, la secrétaire, qui a tapé le texte du manuscrit,*
- Anna, Paul, M. Bayle, M. Fillit et tous ceux qui m'ont fait profiter de leurs compétences,*
- tous mes collègues thésards qui ont considérablement enrichi mes connaissances scientifiques et ma compréhension de la société française ou tout simplement m'ont aidé quand j'en avais besoin.*

Je dois des remerciement particuliers à ma femme qui m'a beaucoup aidé par sa patience, ses encouragements et ... la réalisation des nombreuses figures! Je voudrais aussi remercier tous mes amis n'ayant pas de liens avec l'Ecole, parmi eux : Benoît et Gaït ainsi que M. et Mme Clouzet qui m'ont permis de maîtriser la langue française avant que je ne commence cette thèse.

I - INTRODUCTION.....1

II - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....5

II-1 - PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DE L'INTERMÉTALLIQUE FEAL

II-1-1 - PROPRIÉTÉS DE BASE DE FEAL.....5

II-1-2 - RECHERCHE DE LA DUCTILITÉ.....6

II-2 - MÉCANISMES DE DÉFORMATION À HAUTE TEMPÉRATURE

II-2-1 - MATÉRIAUX SANS DISPERSION.....10

II-2-1-1 - Diagrammes de déformation

II-2-1-2 - Fluage de haute température

II-2-1-3 - Application aux intermétalliques

II-2-2 - MATÉRIAUX AVEC DISPERSION.....13

II-2-2-1 - Modèles phénoménologiques

II-2-2-2 - Modèle d'Orowan

II-2-2-3 - Modèle d'Arzt - "departure side pinning"

II-3 - COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DE FEAL

II-3-1 - FEAL SANS DISPERSION DE CÉRAMIQUES.....17

II-3-2 - FEAL AVEC DISPERSION DE CÉRAMIQUES.....20

II-3-2-1 - Influence de la dispersion sur la résistance au fluage

II-3-2-2 - Influence de la dispersion sur la ductilité

II-3-3 - IMPLICATIONS SUR LE PRÉSENT TRAVAIL.....23

III - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....25

III-1 - BROYAGE DES POUDRES

III-1-1 - ATTRITION DE LA POUDRE PRÉALLIÉE DE FeAl.....	25
III-1-1-1 - Poudres	
III-1-1-2 - Attrition à l'air	
III-1-1-3 - Attrition sous flux d'argon	
III-1-2 - MÉCANOSYNTÈSE À PARTIR DES POUDRES ÉLÉMENTAIRES.....	29
III-1-2-1 - Poudres élémentaires de fer et de l'aluminium	
III-1-2-2 - Mélangeur planétaire.....	30
<i>III-1-2-2-1 - Description et mode d'utilisation</i>	
<i>III-1-2-2-2 - Analyse de l'efficacité du broyage</i>	
III-1-2-3 - Mécanosynthèse sous air avec acide stéarique.....	33
III-1-2-4 - Mécanosynthèse sous air sans acide stéarique	
III-1-2-5 - Mécanosynthèse sous argon sans acide stéarique.....	35

III-2 - FRITTAGE

III-2-1 - CHOIX DE LA MÉTHODE DE FRITTAGE.....	35
III-2-2 - PRÉSENTATION DE LA PRESSE À CHAUD.....	36
III-2-3 - CYCLES DE FRITTAGE UTILISÉS.....	38
III-2-3-1 - Cycle de frittage "S" - standard	
III-2-3-2 - Cycle de frittage "D" - optimisation de densité	
III-2-4 - FRITTAGE DES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE.....	39
III-2-4-1 - Frittage de la poudre préalliée de FeAl	
III-2-4-2 - Frittage réactif des poudres de fer et d'aluminium	
III-2-5 - FRITTAGE DES POUDRES COMPOSITES.....	40
III-2-6 - CONCLUSIONS.....	41

III-3 - ANALYSE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

III-3-1 - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	41
III-3-1-1 - Détermination du paramètre de maille	
III-3-1-2 - Calcul des intensités théoriques	
III-3-1-3 - Détermination de la taille des cristallites	
III-3-2 - ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE (ATD).....	44
III-3-3 - MESURE DE LA DENSITÉ	
III-3-4 - MICROSCOPIE OPTIQUE	
III-3-5 - MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	
III-3-6 - MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET).....	45
III-3-6-1 - Préparation des lames minces	
III-3-6-2 - Observations	
III-3-7 - SPECTROMÉTRIE MOSSBAUER.....	46
III-3-7-1 - Interactions hyperfines	
III-3-7-2 - Principe de mesure et dépouillement des spectres	

III-4 - CARACTÉRISATION DE LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE À HAUTE TEMPÉRATURE

III-4-1 - DÉFORMATION À VITESSE IMPOSÉE.....	48
III-4-1-1 - Description de l'installation de compression à chaud	
III-4-1-2 - Déroulement de l'essai	
III-4-1-3 - Exploitation des résultats.....	51
<i>III-4-1-3-1 - Détermination d'une courbe contrainte-déformation</i>	
<i>III-4-1-3-2 - Détermination du coefficient de sensibilité à la contrainte à partir d'un essai à plusieurs vitesses de déformation</i>	
III-4-2 - ESSAI DE FLUAGE.....	54

IV - TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....57

IV-1 - FORMATION DE FEAL PAR MÉCANOSYNTHÈSE

IV-1-1 - MÉCANOSYNTHÈSE DE FEAL EN PRÉSENCE D'ACIDE STÉARIQUE.....	59
IV-1-1-1 - Description schématique de la mécanosynthèse.....	59
IV-1-1-2 - Évolution de la morphologie des poudres, MEB	
IV-1-1-3 - Analyse de la réaction de formation de FeAl par ATD	
IV-1-1-4 - Formation de FeAl suivie par diffraction de rayons X.....	63
IV-1-1-5 - Analyse de al mécanosynthèse par spectrométrie Mössbauer.....	67
IV-1-1-5-1 - <i>Propriétés magnétiques de FeAl (rappel bibliographique)</i>	
IV-1-1-5-2 - <i>L'environnement local des atomes de fer par spectrométrie Mössbauer</i>	
IV-1-1-6 - Conclusion	
IV-1-2 - MÉCANOSYNTHÈSE DE FEAL SANS ACIDE STÉARIQUE.....	71
IV-1-3 - FORMATION DE LA STRUCTURE ORDONNÉE LORS DU FRITTAGE DE LA POUDRE COMPOSITE.....	73
IV-1-4 - CONCLUSION.....	74

IV-2 - FORMATION DES OXYDES

IV-2-1 - IDENTIFICATION DES SOURCES D'OXYGÈNE.....	75
IV-2-1-1 - Oxydes initiaux sur les poudres	
IV-2-1-2 - Réaction avec l'oxygène atmosphérique	
IV-2-1-3 - Réaction avec la vapeur d'eau	
IV-2-1-4 - Décomposition de l'acide stéarique	
IV-2-2- TAUX D'OXYGÈNE EN FONCTION DE LA VOIE D'ÉLABORATION.....	77
IV-2-2-1 - Attrition sous argon	
IV-2-2-2 - Mécanosynthèse avec acide stéarique sous air	
IV-2-2-3 - Mécanosynthèse sans acide stéarique sous argon	
IV-2-2-4 - Taux d'oxygène dans les cas des oxydations non contrôlées.....	80
IV-2-2-4-1 - <i>Attrition à l'air</i>	
IV-2-2-4-2 - <i>Mécanosynthèse sans acide stéarique, sous air</i>	
IV-2-2-4-3 - <i>Mécanosynthèse suivie de la réaction aluminothermique</i>	
IV-2-2-5 - Conclusions	

IV-2-3 - TRANSFORMATION DE L'OXYGÈNE EN OXYDES.....	83
IV-2-3-1 - Formation de $FeAl_2O_4$ lors de la réaction aluminothermique.....	83
IV-2-3-2 - Mécanisme de la formation du spinelle $FeAl_2O_4$	84
IV-2-3-3 - Confirmation de la formation de $FeAl_2O_4$ dans le cas de l'attrition et de la mécanosynthèse.....	88
IV-2-3-4 - Analyse de la stabilité de $FeAl_2O_4$ dans la matrice de FeAl	
IV-2-3-5 - Mise en évidence de la transformation du spinelle vers l'alumine.....	93
IV-2-3-6 - Coalescence.....	95
IV-2-3-6-1 - <i>Rappel de la théorie de la coalescence</i>	
IV-2-3-6-2 - <i>Coalescence de l'alumine dans la matrice de FeAl</i>	
IV-2-3-7 - Conclusions.....	98

IV-3 - FORMATION DES CARBURES

IV-3-1 - SOURCES DU CARBONE.....	99
IV-3-1-1 - Usure des billes et de l'enceinte de broyage	
IV-3-1-2 - Utilisation d'acide stéarique	
IV-3-1-3 - Diffusion du carbone lors du frittage	
IV-3-1-4 - Conclusions	
IV-3-2 - FORMATION DE LA PHASE PEROVSKITE Fe_3AlC_x	101
IV-3-2-1 - Rappel bibliographique	
IV-3-2-2 - Formation de la phase Fe_3AlC_x de type perovskite	
IV-3-2-3 - Détermination du taux de carbone dans Fe_3AlC_x	105
IV-3-2-3-1 - <i>Par mesure du rapport des intensités des pics (200) et (111)</i>	
IV-3-2-3-2 - <i>Par analyse chimique et diffraction X</i>	
IV-3-2-3-3 - <i>A partir du paramètre de maille</i>	
IV-3-2-3-4 - <i>Conclusion</i>	
IV-3-2-4 - Analyse des propriétés magnétiques par spectrométrie Mössbauer.....	107
IV-3-2-5 - Détermination de la fraction volumique de $Fe_3AlC_{0,7}$	
IV-3-2-6 - Stabilité thermodynamique de $Fe_3AlC_{0,7}$	
IV-3-2-7 - Conclusions	
IV-3-3 - FORMATION DU CARBURE DE ZIRCONIUM.....	110
IV-3-4 - CONCLUSIONS.....	112

TABLEAU IV/V.....	113
-------------------	-----

V - RÉSISTANCE AU FLUAGE DE FEAL EN CORRÉLATION AVEC LA MICROSTRUCTURE..... 117

V-1 - INTERMÉTALLIQUE FEAL SANS DISPERSION DE CÉRAMIQUES

- V-1-1 - MATÉRIAUX PRÉPARÉS PAR FRITTAGE DES POUDRES PRÉALLIÉES DE FEAL..... 119
- V-1-1-1 - Microstructure
 - V-1-1-2 - Détermination des paramètres rhéologiques - contrainte d'écoulement et coefficient de sensibilité à la contrainte
 - V-1-1-3 - Évolution de la contrainte de référence en fonction de la température et de la vitesse de déformation
- V-1-2 - MATÉRIAUX PRÉPARÉS PAR FRITTAGE DES POUDRES ÉLÉMENTAIRES..... 123
- V-1-2-1 - Microstructure
 - V-1-2-2 - Détermination des paramètres rhéologiques
 - V-1-2-3 - Évolution de la contrainte d'écoulement avec la composition de Fe-xat%Al
 - V-1-2-4 - Discussion de la précision de mesure
- V-1-3 - OBJECTIF DU RENFORCEMENT AU FLUAGE EN TERMES DE PARAMÈTRES RHÉOLOGIQUE..... 126

V-2 - INFLUENCE DES PARAMÈTRES D'ÉLABORATION SUR LES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DE FEAL RENFORCÉ PAR DES DISPERSIONS DE CÉRAMIQUES

- V-2-1 - INFLUENCE DE LA TAILLE ET DE LA DISTRIBUTION DES OXYDES - ATTRITION..... 127
- V-2-1-1 - Introduction et description de l'attrition
 - V-2-1-2 - Effet de la dispersion d'une poudre d'alumine- α (attrition à l'air)
 - V-2-1-3 - Effet de la dispersion d'une poudre d'alumine- γ (attrition sous argon)
 - V-2-1-4 - Effet du broyage réactif avec une poudre de Fe_2O_3 (attrition sous argon)
 - V-2-1-5 - Conclusion sur le rôle de l'oxydation "in situ"
- V-2-2 - INFLUENCE DES CARBURES - MÉCANOSYNTÈSE AVEC ACIDE STÉARIQUE..... 135
- V-2-2-1 - Evolution de la composition et de la microstructure avec la durée de la mécanosynthèse
 - V-2-2-2 - Evolution des paramètres rhéologiques
 - V-2-2-3 - Rôle du carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ 139
 - V-2-2-3-1 - Propriétés rhéologiques de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ - rappel bibliographique
 - V-2-2-3-2 - Influence sur la résistance au fluage de FeAl
 - V-2-2-3-3 - Conclusion
 - V-2-2-4 - Influence du carbure de zirconium
 - V-2-2-5 - Conclusion sur le rôle des carbures

V-2-3 - INFLUENCE DU CYCLE DE FRITTAGE.....	142
V-2-3-1 - Conséquences sur la transformation des oxydes	
V-2-3-2 - Analyse systématique de l'influence des paramètres de frittage sur le comportement rhéologique	
V-2-3-3 - Conclusion sur l'utilisation des cycles "D" et "S" de frittage	
V-2-4 - CONCLUSION.....	146

V-3 - ANALYSE DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DU COMPOSÉ FEAL RENFORCÉ PAR UNE DISPERSION D'OXYDES

V-3-1 - MATÉRIAUX OBTENUS PAR ATTRITION DES POUDRES PRÉALLIÉES DE FEAL.....	147
V-3-1-1 - Analyse de la microstructure par MET	
V-3-1-2 - Propriétés rhéologiques en fonction de la vitesse de déformation	
V-3-1-3 - Discussion du renforcement au fluage obtenu	
V-3-1-4 - Conclusion	
V-3-2 - MATÉRIAUX OBTENUS PAR MÉCANOSYNTÈSE (SYNTHÈSE SOUS ARGON, SANS ACIDE STÉARIQUE).....	152
V-3-2-1 - Analyse de la microstructure par MET	
V-3-2-2 - Propriétés rhéologiques en fonction de la vitesse de déformation	
V-3-2-3 - Discussion du renforcement au fluage obtenu	
V-3-2-4 - Conclusions	
V-3-3 - CONCLUSIONS.....	158

V-4 - DISCUSSION GÉNÉRALE

V-4-1 - ANALYSE DE LA STABILITÉ DES MICROSTRUCTURES OBTENUES À 1050°C.....	159
V-4-1-1 - Estimation de la stabilité de la dispersion nanométrique à 700°C	
V-4-1-2 - Vérification expérimentale	
V-4-1-3 - Conclusion	
V-4-2 - VALIDITÉ DU MODÈLE PHÉNOMÉNOLOGIQUE UTILISÉ.....	164
V-4-2-1 - Représentation par une loi puissance simple $d\varepsilon/dt=A\sigma^n$	
V-4-2-2 - Représentation par une loi puissance de type $d\varepsilon/dt=B(\sigma-\sigma_0)^4$	
V-4-2-3 - Représentation par une loi puissance de type $d\varepsilon/dt=C(\sigma-\sigma_0)^n$	
V-4-2-4 - Conclusions	
V-4-3 - COMPARAISON AVEC DES MATÉRIAUX INDUSTRIELS.....	169
V-4-4 - CONCLUSION.....	172

VI - CONCLUSION GÉNÉRALE 173

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 177

LISTE DES PUBLICATIONS 185

I - INTRODUCTION

Les intermétalliques, caractérisés par une structure ordonnée, constituent une classe des matériaux ayant des propriétés communes aux métaux et aux céramiques. Ils jouent un rôle croissant dans la recherche des nouveaux matériaux pour des applications à haute température [MRS 39 - MRS 213]. Des points de fusion élevés, des densités plus faibles que celles des superalliages et en général une bonne résistance à la corrosion, surtout pour les aluminures (FeAl, Fe₃Al, NiAl, Ni₃Al), font partie de leurs atouts [DIM 89]. Leur utilisation est néanmoins limitée à l'heure actuelle par une faible ductilité à basse température [STO 93] et une résistance au fluage insuffisante [STO 84, DIM 89].

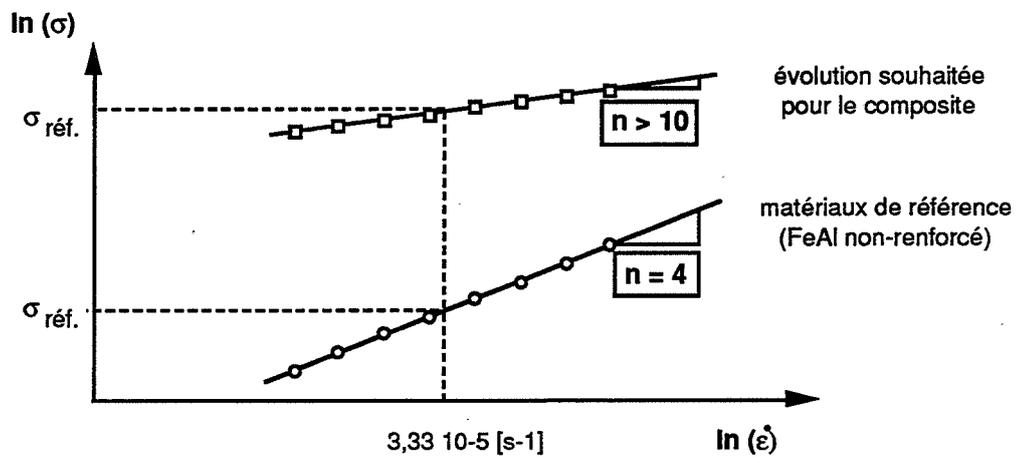
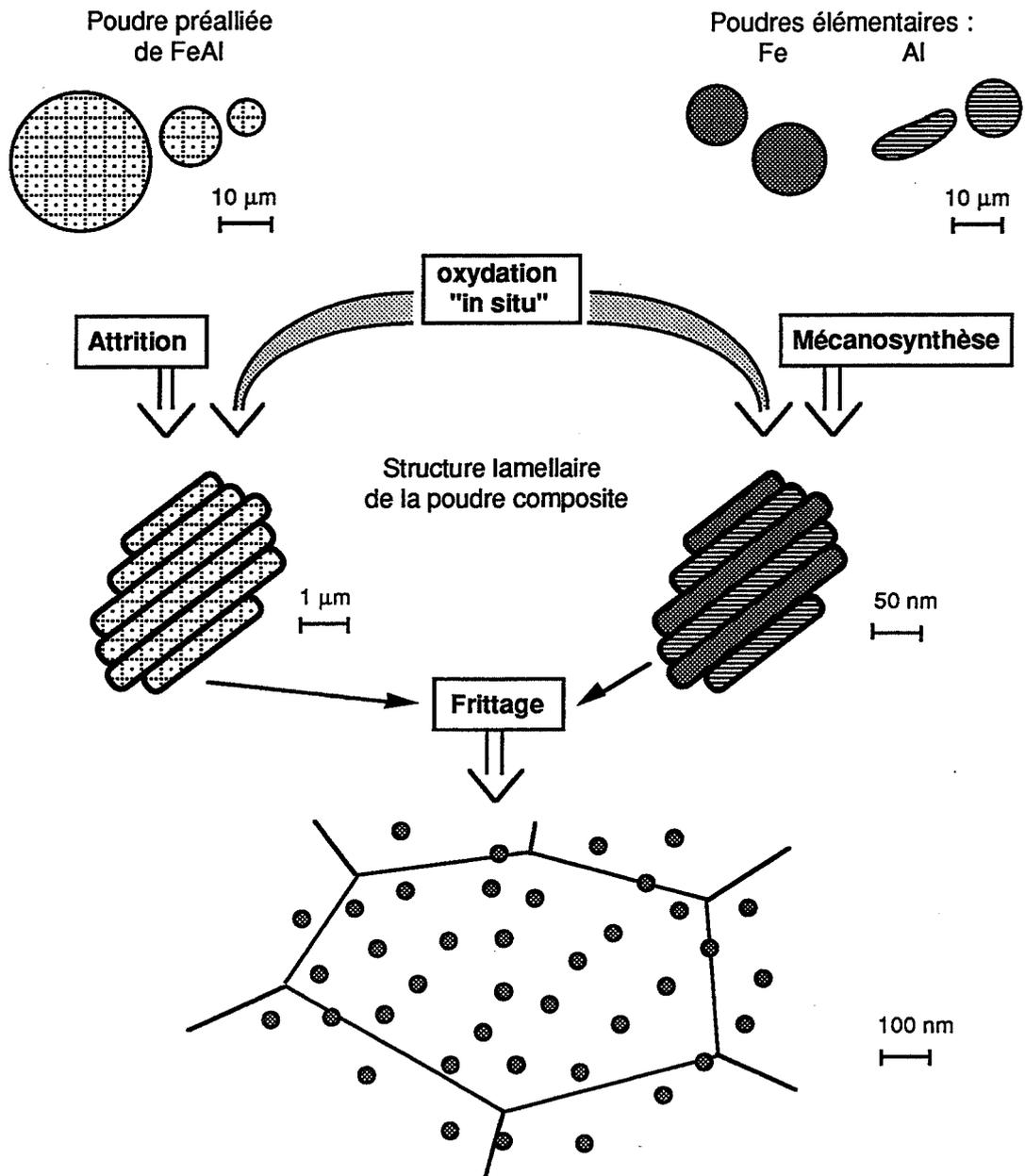
Le présent travail concerne l'intermétallique FeAl de structure B2. L'étude de ses propriétés fondamentales a débuté dans les années 60 en France (EMSE, CEA) avec pour objectif le gainage des combustibles nucléaires ; la mise en évidence de la ductilisation par les ajouts de bore l'a néanmoins exclu pour cette utilisation [SAI - X].

La recherche a repris dans les années 80 aux États Unis dans le cadre d'un vaste programme (NASA) orienté vers des applications aéronautiques [DIM 89] et en Europe dans le cadre d'un contrat orienté vers des applications dans des milieux corrosifs à haute température [BRITE]. Des alliages Fe-40at%Al contenant une dispersion d'oxyde d'yttrium et présentant 13% d'allongement à température ambiante ont été obtenus dans le cadre du contrat BRITE. L'étude de ce matériau fait actuellement (1994) partie d'un programme européen de recherche sur les intermétalliques - CEASI - Concerted European Action on Structural Intermetallics.

Les domaines d'application de FeAl sont ceux où on utilise actuellement des aciers réfractaires, ce qui implique, en plus de son excellente résistance à la corrosion à haute température [SCH 89], notamment dans les atmosphères riches en oxydes de soufre [BRITE], une bonne tenue au fluage à des températures de l'ordre de 700°C.

L'objectif du présent travail est d'améliorer la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl.

L'analyse des mécanismes élémentaires de renforcement au fluage nous a conduit au choix d'une dispersion intragranulaire de céramiques qui devrait avoir une taille nanométrique.



Schéma

Deux voies d'élaboration de FeAl renforcé par une dispersion de céramiques ainsi que la microstructure et l'évolution des propriétés rhéologiques souhaitées.

Afin d'assurer ce type de microstructure (cf. schéma ci-contre), nous avons opté pour l'élaboration par métallurgie des poudres en utilisant deux procédés de broyage :

- attrition des poudres préallées de FeAl
- mécanosynthèse (Mechanical Alloying) à partir des poudres élémentaires de Fe et d'Al.

Dans les deux cas une dispersion de céramiques est formée par oxydation "in situ".

Les poudres composites ainsi obtenues ont été consolidées par frittage sous charge.

La résistance mécanique a été évaluée à 727°C par des tests de compression à vitesse de déformation imposée, qui donnent accès à deux paramètres rhéologiques : contrainte d'écoulement de référence - $\sigma_{\text{réf}}$, mesurée à $3,33 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ et coefficient de sensibilité à la contrainte - n . L'augmentation de ces paramètres traduit l'amélioration de la résistance au fluage.

Un schéma d'élaboration et de caractérisation des propriétés rhéologiques de FeAl renforcé par une dispersion des céramiques est présenté ci-contre.

L'ensemble de ce travail est constitué par cinq chapitres :

chapitre II Étude bibliographique

chapitre III Description des techniques expérimentales

chapitre IV Phénomènes physico-chimiques intervenant pendant l'élaboration :

- IV-1** Étude de la formation de FeAl par le procédé de mécanosynthèse, notamment par diffraction de rayons X et par spectrométrie Mössbauer
- IV-2** Formation des oxydes - analyse des sources d'oxygène, de la formation du spinelle FeAl_2O_4 et de sa transformation en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ au cours du frittage
- IV-3** Formation des carbures - analyse de la formation et de la stoechiométrie du carbure mixte Fe_3AlC_x ainsi que de sa transformation en ZrC , suite à l'utilisation de l'hydrure de zirconium

chapitre V Analyse des propriétés rhéologiques et de la microstructure :

- V-1** Propriétés rhéologiques des matériaux de référence
- V-2** Analyse des étapes d'élaboration ayant une influence prépondérante sur les propriétés rhéologiques du composite, notamment : le rôle de l'oxydation "in situ", les conséquences d'utilisation de l'acide stéarique sur la mécanosynthèse et l'optimisation du cycle de frittage

- V-3 Microstructures et propriétés rhéologiques des matériaux préparés par attrition ou par mécanosynthèse, après optimisation de ces procédés
- V-4 Discussion générale orientée vers l'analyse de la stabilité des microstructures obtenues et des modèles phénoménologiques utilisés ainsi que l'étude comparative (par rapport à d'autres matériaux) des propriétés rhéologiques atteintes.

chapitre VI Conclusion générale et perspectives d'extension de ce travail vers l'analyse des mécanismes élémentaires de renforcement au fluage dans les intermétalliques contenant des particules dispersées.

II - BIBLIOGRAPHIE

Cette étude est orientée vers le comportement rhéologique du FeAl. Une analyse des mécanismes de fluage dans les alliages (II-2-1) nous permettra de situer le domaine de températures et de contraintes où le renforcement par une dispersion de céramiques est efficace. Nous présenterons, par la suite, deux théories (d'OROWAN et d'ARZI) basées sur les interactions dislocation-particule dispersée (II-2-2). Le comportement rhéologique de FeAl fera l'objet du paragraphe II-3-1 (état non-renforcé) et du paragraphe II-3-2 - (état renforcé). Nous discuterons également les implications de cette étude bibliographique sur le présent travail. Nous nous proposons de commencer par une présentation des propriétés de base de l'intermétallique FeAl (II-1-1) et sommairement des phénomènes qui influent sur sa ductilité (II-1-2).

II-1 - PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DE L'INTERMÉTALLIQUE FEAL

II-1-1 - PROPRIÉTÉS DE BASE DE FEAL

Le diagramme de phases du système Fe-Al (Fig. II-1a) [VED 87] met en évidence l'existence de plusieurs phases ordonnées dont Fe₃Al (DO₃) et FeAl (B2) présentant de larges domaines de stabilité. La phase FeAl, qui fait l'objet du présent travail, est caractérisée par une structure ordonnée de type B2 (appelée aussi β ou L₂₀) (Fig. II-1b).

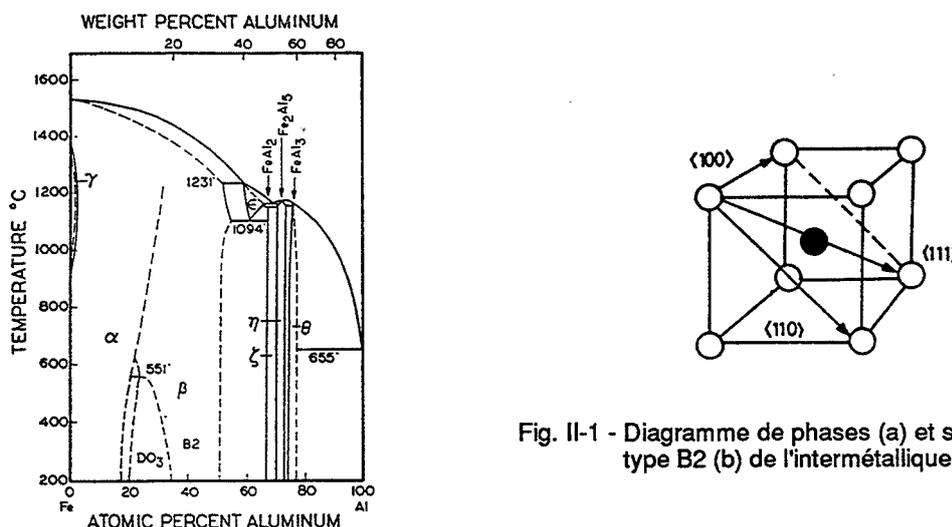


Fig. II-1 - Diagramme de phases (a) et structure ordonnée de type B2 (b) de l'intermétallique FeAl [VED 87].

Des écarts très larges à la composition stoechiométrique Fe-50at%Al sont possibles et peuvent aller jusqu'à Fe-32at%Al à température ambiante, ce qui fait diminuer le paramètre d'ordre à longue distance, sans modifier la structure cristallographique. Le paramètre d'ordre a été mesuré pour la composition Fe-40at%Al [RIE 69] et montre sa diminution progressive jusqu'à zéro entre 800 et 1150°C (Fig. II-2). Cet auteur a également mis en évidence une densité extrêmement élevée en lacunes (0,2 at%) après une trempe depuis 950°C.

Les études de SAINFORT dans les années 60 (cf. I) [SAI-X, MOR 68] ont montré que la composition stoechiométrique Fe-50at%Al était entièrement fragile et que l'écart vers des compositions plus riches en fer permettait d'obtenir un allongement à la rupture de quelques pourcents à la température ambiante (Fe-40at%Al, 4 %) [SAI 63].

Le Fe-40at%Al est caractérisé par $T_f = 1340^\circ\text{C}$, $\rho = 6,05 \text{ g/cm}^3$, un faible coût des matières premières et une excellente résistance à l'oxydation [TOM 78, SMI 89] due à la formation d'une couche protectrice d'alumine pour des teneurs en Al supérieures à 14 at% [SMI 89]. La cinétique d'oxydation mesurée à 1473K a révélé une vitesse d'oxydation d'au moins un ordre de grandeur inférieur à celle de l'acier inoxydable 304 [Z6CN18-10], et ceci pour les compositions allant de 34 à 45at%Al (0,14 kg/m² après 96h pour Fe-40at%Al par rapport à 5,88 kg/m² pour l'acier 304) [SCH 89]. L'étude de la cinétique d'oxydation en fonction d'éléments d'addition Hf, Zr, B [SMI 89] a montré que la température maximale d'utilisation de ces alliages ne devrait pas dépasser 1100°C.

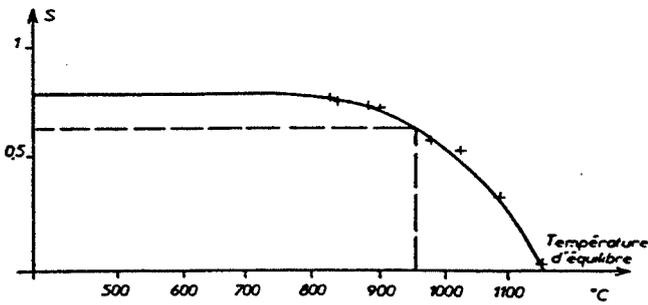
II-1-2 - RECHERCHE DE LA DUCTILITÉ

La ductilité exprimée souvent comme allongement à la rupture ainsi que le mode de rupture sont influencés par (i) le type de systèmes de glissement, (ii) le dopage en bore et (iii) l'environnement.

Influence des systèmes de glissement

A - à basse température

FeAl est un des rares intermétalliques qui se déforme à température ambiante par des glissements en direction $\langle 111 \rangle$ [BAK 87-1], ce qui selon le critère de Von Mises [CAH 83] devrait lui assurer l'homogénéité de la déformation plastique, puisque cette direction permet cinq systèmes de glissement indépendants. Les ductilités atteintes sont néanmoins limitées par une rupture prématurée : intergranulaire (compositions proches de Fe-50 at% Al, sans bore) ou transgranulaire (compositions riches en fer, cohésion des joints de grains augmentée par ségrégation de bore et en conséquence clivage sur les plans (100) [BAK 87-2, CHA 91]). On notera que seul le changement du mode de rupture n'est pas suffisant pour augmenter la ductilité [CRI 86].



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

Fig. II-2 - Evolution du paramètre d'ordre à longue distance en fonction de la température [RUE 69]

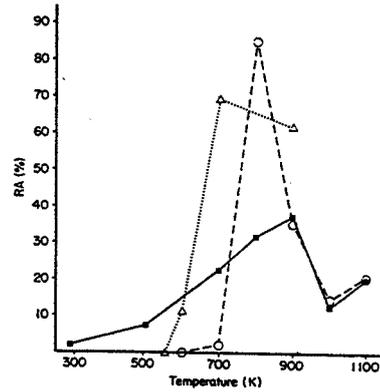


Fig. 2. Graph of percentage reduction in area RA as a function of testing temperature for initially dislocation-free specimens of iron-rich Fe-Al (■) and near-stoichiometric Fe-Al (○). Also shown are values for near-stoichiometric Fe-Al of 16 μm grain size (△), which contained a residual dislocation density.

Fig. II-3 - Baisse de ductilité causée par le changement du mode de déformation : $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$ [BAK 87-1].

B - à haute température

L'augmentation de la température au-delà de 700K conduit progressivement (700-900K) au changement des directions de glissement de $\langle 111 \rangle$ vers $\langle 100 \rangle$ - prépondérant à partir de 900K [BAK 87-2] ce qui résulte en une baisse sensible de ductilité, puisque le critère de Von Mises n'est plus vérifié [DEA 90]. Cette baisse se traduit par un creux de ductilité (Fig. II-3) [BAK 87-1] à 1000K qui peut être interprété, en première approximation, par la cavitation dans les joints de grains (ce phénomène est en effet beaucoup plus complexe, puisqu'il fait intervenir la stoechiométrie, la vitesse de déformation et les éléments d'addition [BAK 87-1]). L'étude de la ductilité en fonction de la température et des éléments d'addition confirme la baisse de ductilité pour T supérieure à 700-900K (Fig. II-4) [GAY 89], le creux de ductilité étant déplacé vers une température plus haute (1100K) ; on notera une influence positive du dopage en hafnium.

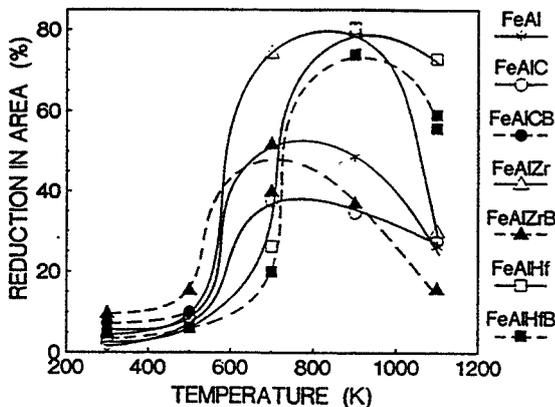


Fig. II-4 - Influence des éléments d'addition sur la ductilité du FeAl (40 at% Al) en fonction de la température [GAY 89].

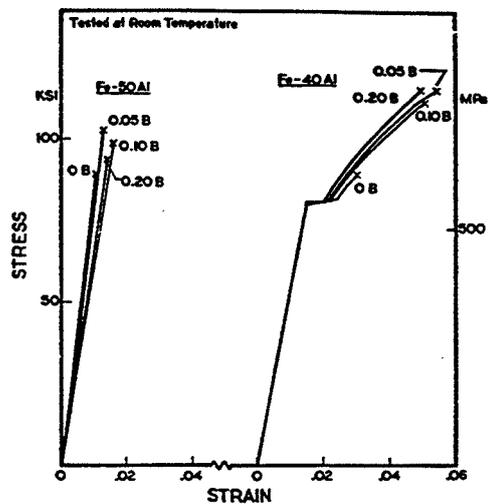


Fig. II-5 - Effet du bore sur l'allongement à la rupture en fonction de sa teneur et de la composition de la matrice [CRI 87].

L'effet du dopage en bore

L'effet bénéfique du bore sur la ductilité du Fe-40at%Al à la température ambiante a été mis en évidence par SAINFORT et AL [SAI-X] (ce résultat a néanmoins exclu le FeAl des applications pour le gainage des combustibles nucléaires à cause d'une extrême fragilisation à l'état irradié, causé par la présence de bore).

Le dopage en bore augmente la ductilité des alliages non-stoechiométriques de Fe-Al (Fig. II-5) [CRI 87], à condition que sa teneur reste de l'ordre de 20 à 50 ppm (des teneurs plus élevées - 0,78 at% (885 ppm) [CRI 86] conduisent à la formation de borures qui sont fragilisants). Pour des teneurs de l'ordre de 50 ppm une partie du bore ségrège dans les joints de grains et le reste entre en solution solide. La ségrégation du bore a été clairement mise en évidence par spectroscopie Auger [LIU 91].

Le bore renforce la cohésion des joints de grains, ce qui provoque le changement du mode de rupture d'intergranulaire vers transgranulaire [CRI 86] mais seul ce changement ne conduit pas automatiquement à l'augmentation sensible de la ductilité [CRI 86]. En effet, une partie du bore qui est entrée en solution solide, provoque un renforcement des grains de FeAl qui est plus prononcé que celui des joints de grains et par conséquent la rupture reste prématurée (cf. Tab. II-2, [LIU 91]) [CRI 86].

L'analyse de l'influence des éléments d'addition (B, C, Zr, Hf) sur la ductilité du Fe-40at%Al a montré que l'action simultanée du zirconium et du bore permet d'obtenir 5 % de ductilité à la température ambiante (cf. Fig. II-4) [GAY 89]. Cette nuance Fe-40at%Al + 0,1% poids Zr + 50 ppm B est actuellement la plus couramment utilisée, notamment dans le cadre de cette étude.

Table I. Effect of aluminum concentration on room-temperature tensile properties of FeAl alloys tested in different environments

Aluminum concentration (at. %)	Test environment	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Fracture mode ^a
35.0	Air	347	442	3.4	TF
35.0	Air/Oil coating	344	570	7.4	--
35.0	Vac.	341	558	7.3	TF
35.0	O ₂	345	785	18.1	Mixed
36.5	Air	360	412	2.2	TF
36.5	Air/Oil coating	356	524	5.6	--
36.5	Vac.	351	496	5.4	Mixed
36.5	O ₂	360	805	17.6	Mainly GBF
40.0	Air	390	406	1.2	GBF
40.0	Air/Oil coating	402	466	2.4	GBF
40.0	O ₂	402	537	3.2	GBF
43.0	Air	(b)	229	<0.3 ^b	GBF
43.0	Air/Oil coating	(b)	313	<0.3 ^b	GBF
43.0	O ₂	(b)	327	<0.3 ^b	GBF

^aTF = transgranular fracture; GBF = grain-boundary fracture.
^bFracture prior to macroscopic yielding.

Tab. II-1 - Influence de la composition et de l'environnement sur l'allongement à la rupture et le mode de rupture du Fe-xAl sans bore [LIU 91].

Table II. Effect of test environment on room-temperature tensile properties of FeAl (40 at. % Al), with and without boron

Test environment	Strength (MPa)		Ductility (%)	Fracture Mode ^a
	Yield	Ultimate		
<i>No boron</i>				
Air	390	405	1.2	GBF
Air/Oil coating	402	466	2.4	GBF
Oxygen ^b	402	537	3.2	GBF
<i>Doped with 300 wt ppm boron</i>				
Air	391	577	4.3	TF
Air/Oil coating	398	751	8.5	TF
Oxygen ^b	392	923	16.8	TF

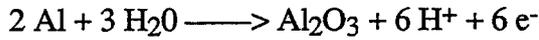
^aGBF = grain boundary fracture; TF = mainly transgranular fracture (cleavage).

^bOxygen pressure: 6.7 x 10⁻⁴ Pa.

Tab. II-2 - Influence du bore sur l'allongement et le mode de rupture du Fe-40 at% Al [LIU 91].

L'effet d'environnement

Il a été montré que la fragilité du FeAl à température ambiante est essentiellement due à la présence des molécules H₂O [LIU 89] et que les meilleures ductilités (allongement à la rupture supérieur à 10 %) sont obtenues lors de la traction sous oxygène. Cet effet est actuellement expliqué par l'endommagement par l'hydrogène libéré selon la réaction :



Une étude systématique de l'effet d'environnement en fonction de la composition a montré que les alliages avec 35 et 36,5 at% Al testés sous oxygène pouvaient atteindre 17 % d'allongement à la rupture sans ajout de bore (Tab. II-1) [LIU 91]. L'alliage Fe-40at%Al doit néanmoins être dopé en bore pour obtenir une augmentation sensible d'allongement par suppression de l'effet d'environnement (Tab. II-2) [LIU 91].

Concept de ductilisation par diminution de la taille de grains.

Afin d'assurer une propagation stable des microfissures, l'énergie de leur propagation devrait être supérieure à l'énergie de leur nucléation. Cette condition est vérifiée pour des matériaux dont la taille des grains est inférieure à la taille critique [SCH 83]. Ce concept a été vérifié sur NiAl à 400°C où la diminution de la taille des grains au dessous de 20 µm conduit à un comportement ductile (Fig. II-6) [SCH 83].

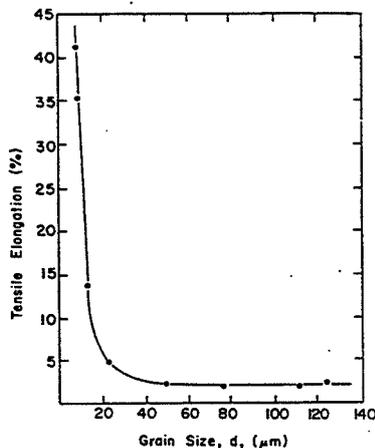


Fig. 1. Elongation vs grain size of NiAl (51 Ni/49 Al) deformed at 400°C at $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Fig. II-6 - Influence de la taille des grains sur la ductilité du NiAl à 400°C [SCH 83].

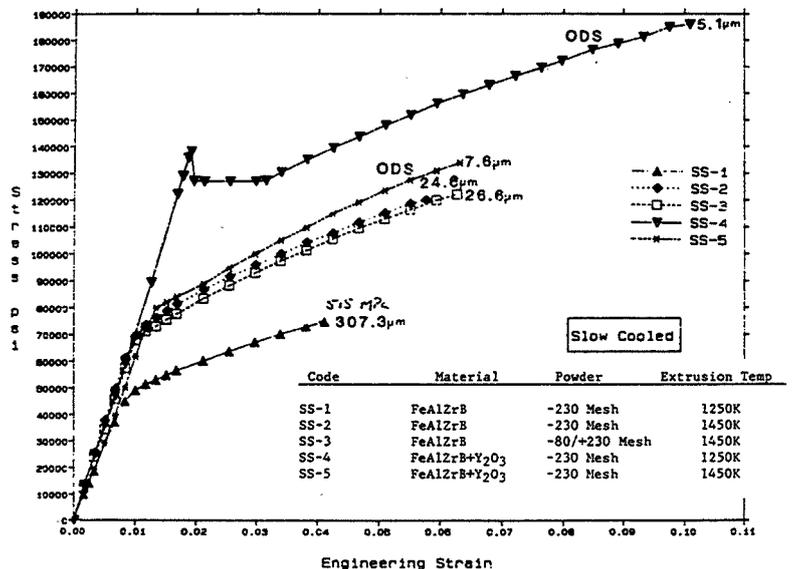


Fig. II-7 - Influence d'une dispersion d'Y₂O₃ sur l'allongement à la rupture du Fe-40 at% Al préparé par extrusion de poudres atritées [STR 87].

La microstructure composée de grains fins pourrait donc conduire à augmenter l'allongement à la rupture du FeAl. Ce type de microstructure peut être obtenu par dispersion de céramiques. Le concept de la ductilisation par diminution de la taille des grains a été

vérifié sur l'alliage FeAl avec une dispersion de Y_2O_3 , obtenue par attrition suivie de l'extrusion [STR 87]. Les alliages caractérisés par des grains de l'ordre de 5 à 8 μm (ODS) présentent un meilleur allongement à la rupture ($\approx 5\%$) que les matériaux sans Y_2O_3 , donc ayant des grains plus grands (Fig. II-7). Ce résultat a été obtenu à température ambiante et apparemment à l'air, donc dans des conditions de fragilisation par l'effet d'environnement.

II-2 - MÉCANISMES DE DÉFORMATION À HAUTE TEMPÉRATURE

II-2-1 - MATÉRIAUX SANS DISPERSION

II-2-1-1 - Diagrammes de déformation

Le premier diagramme très qualitatif, de mécanismes de fluage en fonction de la contrainte appliquée et de la température homologue T/T_f a été proposé par WEERTMAN (Fig. II-8) [CAH 83]. L'analyse quantitative des mécanismes de déformation par ASHBY, l'a conduit à proposer des cartes de déformation qui divisent le diagramme $\sigma/\mu = f(T/T_f)$ en plusieurs zones où un mécanisme donné est prépondérant. Ces diagrammes contiennent en plus des lignes de vitesses de déformation constante (exemple - Fig. II-9) [ASH 72].

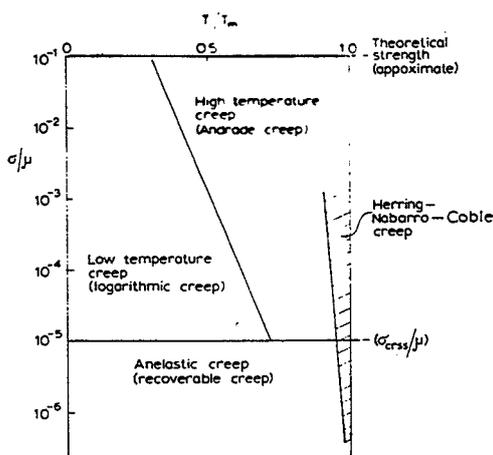


Fig. II-8 - Diagramme de fluage de WEERTMAN [CAH 83, p. 1312].

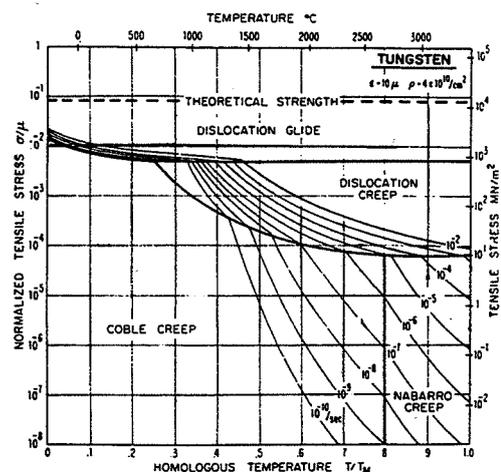


Fig. II-9 - Carte de déformation d'ASHBY [CAH 83, p. 1338].

Les correspondances entre la représentation de WEERTMAN et celle D'ASHBY sont les suivantes :

Fluage de basse température - appelé aussi fluage logarithmique ($T < 0,3 T_f$), est un phénomène contrôlé par un glissement (de dislocations) activé thermiquement . Nous le situons dans la partie $T < 0,3 T_f$ et contraintes faibles de la zone "Dislocation glide" de la carte d'ASHBY. Pour des contraintes plus élevées, toute cette zone correspond à des vitesses de déformation élevées, typiques de la mise en forme.

Fluage de COBLE-NABARRO-HERRING - pour des contraintes faibles et des températures élevées, les phénomènes de diffusion deviennent prépondérants, ce qui donne lieu au fluage de COBLE pour la diffusion dans les joints de grains ou de NABARRO-HERRING pour la diffusion en volume. Les deux phénomènes sont d'autant plus marqués que la taille de grains est plus fine et sont caractérisés par une relation linéaire entre la contrainte imposée et la vitesse d'écoulement [CAH 83].

› Fluage de haute température (fluage d'ANDRADE) - correspond à la zone "Dislocation creep" et sera présenté en détail dans le paragraphe suivant.

II-2-1-2 - Fluage de haute température

La zone notée "dislocation creep" sur la carte de fluage D'ASHBY correspond au fluage d'ANDRADE (de haute température) sur le schéma de WEERTMAN. Deux classes des matériaux peuvent être distinguées, selon le mécanisme contrôlant la vitesse de déformation. :

Classe I

Contrôle par trainage des atomes de soluté par les dislocations restant dans leur plan de glissement. La vitesse de déformation peut être exprimée comme

$$d\varepsilon/dt = b \rho(\sigma) v(\sigma) \quad [1]$$

où : b - le vecteur de Burgers

$\rho(\sigma)$ - densité des dislocations mobiles, proportionnelle à σ^2

$v(\sigma)$ - vitesse de glissement des dislocations, proportionnelle ici à la contrainte σ et dépendant de la température en $\exp(-Q/RT)$ avec Q - l'énergie d'activation du fluage

ce qui conduit à une loi puissance avec le coefficient de sensibilité à la contrainte $n = 3$:

$$d\varepsilon/dt = A, \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad [2]$$

Ce sont surtout les alliages qui se déforment selon ce mécanisme. La structure qui résulte de la déformation est composée des enchevêtrements des dislocations (Fig. II-10a).

Classe II

Contrôle par une montée de dislocations - la formule générale [1] reste valable, et conduit toujours à une loi puissance avec n allant de 3 à 5 [CAH 83]. WEERTMAN montre que la montée de dislocations à une vitesse v_m reliée linéairement à la vitesse de glissement conduit à $n=3$, sans mettre en jeu aucun mécanisme particulier contrôlant le régime stationnaire de fluage [CAH 83].

D'autres modèles ont été proposés [EMP 79] dont celui de BLUM basé sur la montée de dislocations dans les parois des cellules (sous-grains) formées au cours du fluage, ce qui conduit à $n = 4$. En général tous les modèles convergent vers n compris entre 4 et 5 (par exemple celui de WEERTMAN [CAH 83] basé sur l'annihilation des empilements des dislocations par montée donne $n = 4,5$).

Classe	Matériaux typiques	coefficient n	Microstructure	Exemple dans les intermétalliques
I	alliages	$n = 3$	enchevêtrements des dislocations	FeAl
II	métaux purs	$n = 4,5$ (aussi $n = 3$)	structure cellulaire	NiAl

Tab. II-3 - Paramètres caractéristiques des deux classes de matériaux ; $n=3$, normalement attribué à la classe I [CAH 83], peut être également associé à la classe II (contrôle du fluage par montée de dislocations [WEERTMAN (ci-dessus) et ASH 70])

II-2-1-3 - Application aux intermétalliques

Il est important de souligner que ces théories ont été développées pour les alliages et métaux purs et que leur utilisation dans le cas des intermétalliques n'est pas actuellement validée (en principe il faudrait tenir compte du paramètre d'ordre à longue distance, de la présence des paires de dislocations et de parois d'antiphase ou démontrer que ces paramètres n'ont pas d'influence notable sur la déformation à haute température).

Les paramètres caractéristiques de deux classes de matériaux sont listés dans le tableau II-3. Les deux types de microstructure ont effectivement été observés pour les intermétalliques de structure B2 [RUD 86] (Fig. II-10).

Par contre, l'attribution de valeurs précises des coefficients n à chaque structure et la création de deux classes I et II est sûrement moins rigoureuse comme en témoignent : le coefficient $n = 3$ prévu par WEERTMAN pour la montée de dislocations ainsi que les résultats expérimentaux (cf. II-3-1).

Cette présentation ainsi que l'analyse de plusieurs cartes de déformation pour des matériaux métalliques suggèrent que la déformation du FeAl dans le domaine de températures

de 0,50 à 0,75 T_f et pour des vitesses de déformation allant de 10^{-1} à 10^{-7} - 10^{-8} devrait être contrôlée par le glissement "visqueux" des dislocations, s'il appartient réellement à la classe I. En conséquence :

- (i) il sera justifié de décrire le comportement rhéologique de cet alliage par une loi phénoménologique de type puissance.
- (ii) une détermination précise de n est nécessaire dans la recherche des mécanismes de renforcement.
- (iii) compte tenu de la déformation par mouvement des dislocations, un renforcement au fluage efficace pourra être obtenu par l'introduction d'une dispersion de particules céramiques.



Fig. II-10 - Microstructures de déformation typiques du fluage à haute température [RUD 86].
a. classe I - enchevêtrement de dislocations b. classe II - structure cellulaire

II-2-2 - MATÉRIAUX AVEC DISPERSION

II-2-2-1 - Modèles phénoménologiques

Deux modèles phénoménologiques sont couramment utilisés pour représenter le comportement rhéologique de ces matériaux :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad n > 10 \quad (\text{I}) \quad [\text{WHI 86}]$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A(\sigma - \sigma_0)^n \exp(-Q/RT) \quad n \approx 4 \quad (\text{II}) \quad [\text{MOR 92}]$$

Le premier conduit à des valeurs de n extrêmement élevées, ne pouvant pas être expliquées par des théories de fluage existantes (cf. II-2-1-2), et suppose arbitrairement une contrainte seuil nulle. Le deuxième suppose l'existence d'une contrainte seuil σ_0 et en posant arbitrairement $n = 4$, donne une signification précise à ces deux paramètres (cf. II-2-1-2).

Une fois les valeurs de σ_0 et de n établies avec certitude ([JHA 89, WHI 91], - ne comparer que les titres), on cherche à les interpréter en proposant un mécanisme de déformation - forcement basé sur les interactions entre des dislocations et des particules dispersées. Nous présentons deux théories qui donnent une signification précise aux valeurs de n et de σ : celle d'OROWAN - classique, et celle d'ARZT - la plus récente (une revue récente de ARZT constitue une excellente synthèse des résultats expérimentaux et des modèles de renforcement concernant des matériaux avec une dispersion d'une deuxième phase [ARZ 91]).

II-2-2-2 - Modèle d'OROWAN

Ce modèle fournit une interprétation de la contrainte seuil σ_0 dans l'équation II (cf. II-2-2-1). Il est basé sur l'interaction entre le réseau de particules dispersées et des dislocations qui les franchissent par glissement, en laissant à chaque passage des boucles d'Orowan autour des particules (Fig. II-11) [CAH 83]. La contrainte d'Orowan est fonction d'une teneur en volume de la phase dispersée et de sa taille :

$$\sigma_{OR} = 0,83 \cdot \frac{G \cdot b}{2 \cdot \pi \cdot (D_s - d_s)} \cdot \ln\left(\frac{d_s}{b}\right)$$

où : G - module de cisaillement
 b - vecteur de Burgers
 D_s - distance entre les centres des particules
 d_s - diamètre des particules dispersées.

L'analyse de cette formule montre, qu'à fraction volumique constante ($n_{vol} = f(D_s/d_s)^3$) le renforcement est d'autant plus efficace que les particules sont plus petites. Des renforcements significatifs peuvent être obtenus pour des particules nanométriques (Fig. II-12).

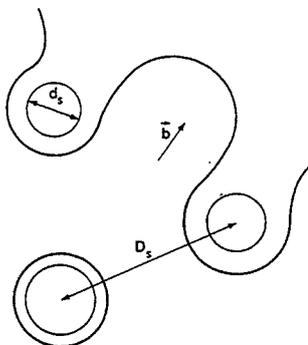


Fig. 9. Edge dislocation by-passing particles by the Orowan mechanism.

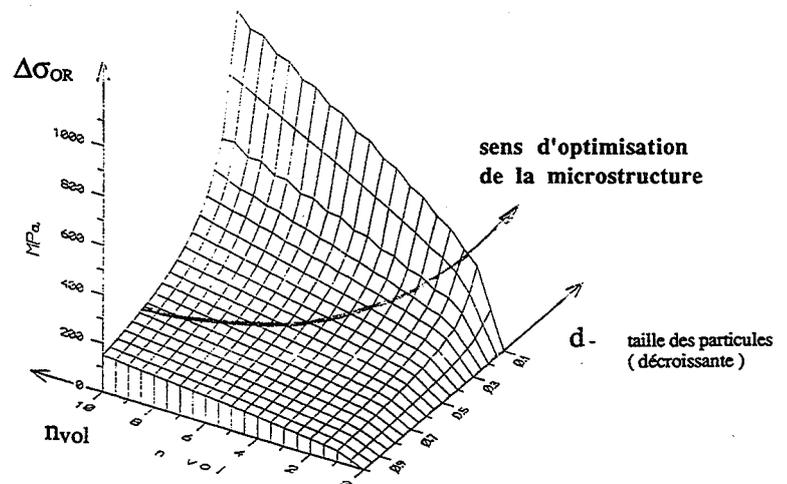


Fig. II-12 - Influence de la teneur en volume et de la taille des particules dispersées sur la contrainte d'Orowan [DEA 90].

Fig. II-11 - Blocage d'une dislocation par des particules dispersées selon le mécanisme d'Orowan [CAH 83, p. 1421].

La contrainte d'Orowan est athermique, donc le matériau soumis à une contrainte $\sigma < \sigma_{OR}$ ne devrait pas se déformer [LUN 76]. Pour $\sigma > \sigma_{OR}$, la formule II (cf. II-2-2-1) décrit correctement le comportement rhéologique des nombreux superalliages et matériaux composites à matrice métallique [ARZ 91].

Pour des températures supérieures à $0,5 T_f$, bien que σ_{OR} reste inchangée, la contribution de la déformation par montée de dislocations devient prépondérante et les phénomènes tels que "local climb" [ASH 70], "general climb" [ARZ 91] ou la montée des boucles d'Orowan [CAH 83] doivent être considérés comme contrôlant la déformation ; ces phénomènes conduisent à des valeurs de n de l'ordre de 3 à 6 et des contraintes seuil de 2 à 10 % de la valeur de σ_{OR} [ARZ 91] et ne permettent donc pas de rendre compte de résultats expérimentaux.

II-2-2-3 - Modèle d'ARZT - "departure side pinning"

Ce modèle est basé sur les observations par MET des interactions attractives entre une particule dispersée et une dislocation qui l'a franchie par montée mais ne peut pas se détacher [SCH 85] (Fig. II-13). ARZT considère que la tension de ligne (T_P) d'une partie de la dislocation restant dans l'interface particule-matrice, est diminuée par rapport à la tension de ligne dans la matrice (T_M), par un facteur de relaxation k : $T_P = kT_M$, avec $k = 1$ pour une interface cohérente (effet nul) et $k < 1$ pour une interface incohérente [ARZ 91]. Cette interaction conduit à une contrainte seuil (pour $k < 0,85$) thermiquement activée (Fig. II-14) [ARZ 91] et explique des valeurs de n élevées pour des valeurs de $k < 0,85$. Un bon accord avec l'expérience peut être obtenu par l'ajustement de la valeur de k .

Ce paramètre possède le sens physique lié à l'énergie d'interface mais son calcul "ab initio" n'est pas possible pour l'instant. La valeur de k doit donc être ajustée par rapport aux résultats expérimentaux [ROS 90]. Elle reste néanmoins invariable avec la température et prend des valeurs caractéristiques en fonction du type des dispersoïdes : supérieure à 0,95 pour des précipités, 0,84 - 0,92 pour des oxydes, 0,75-0,85 pour des carbures et $\approx 0,75$ pour des pores (l'énergie d'interface maximale) [ARZ 91].

Cette théorie permet d'expliquer le comportement rhéologique observé expérimentalement (cf. II-2-2-1), notamment la contrainte seuil (σ_0) et des valeurs de $n > 10$ et constantes dans un large domaine de vitesses de déformation (Fig. II-14) [ARZ 91].

Elle postule également que l'effet renforçant d'une deuxième phase est d'autant plus marqué que l'énergie d'interface est plus élevée, en conséquence :

- 1° - les particules dispersées seraient plus efficaces que des précipités
- 2° - les carbures plus efficaces que les oxydes, à la limite le meilleur résultat serait obtenu grâce à une dispersion stable des pores
- 3° - l'élaboration des matériaux par métallurgie des poudres donnerait des meilleurs résultats (suite à une dispersion des particules avec des énergies d'interface élevées).



Fig. 1. (a) TEM micrograph showing a dislocation captured at the "detachment" side of a dispersoid particle: dispersion-strengthened superalloy MA 6000 after slow creep deformation. weak beam micrograph from Schröder and Arzt [21].

Fig. II-13 Blocage d'une dislocation sur un précipité selon le mécanisme "departure side pinning" proposé par Arzt [ROS 90].

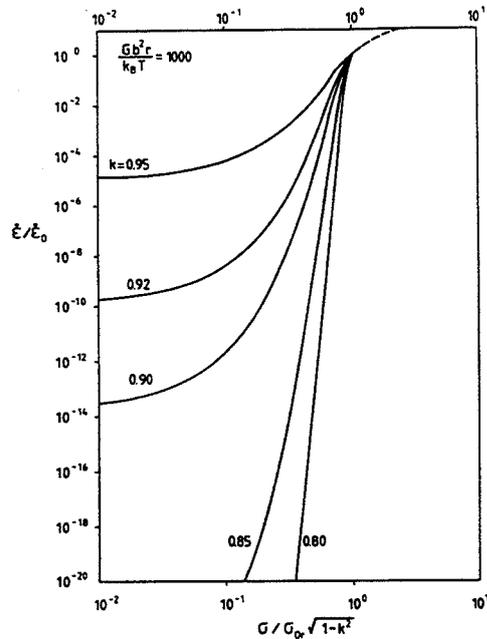


Fig. II-14 Relation entre les valeurs normalisées de la vitesse de déformation et de la contrainte d'écoulement selon la théorie d'Arzt, en fonction du facteur de relaxation K . Les lignes droites et presque verticales pour $K < 0,80$ traduisent une valeur de n élevée et l'existence d'une contrainte seuil [ARZ 91].

En conclusion, la théorie de "departure side pinning" est la seule qui donne une explication qualitative du comportement rhéologique des matériaux avec des dispersoïdes, mais, avant d'être validée, un travail expérimental considérable devra être fourni (point de vue de l'auteur de la théorie [ARZ 91]).

L'extension de la théorie de "departure side pinning" sur l'interaction des particules avec les superdislocations [ARZ 93] conduit qualitativement aux mêmes résultats et permet de prévoir une taille optimale des particules dispersées en fonction de l'énergie de paroi d'antiphase donc de la séparation des dislocations partielles. Cette taille devrait être de l'ordre de 50 nm pour le FeAl. Le problème de cette approche est que le FeAl se déforme à haute température plutôt par des glissements en direction $\langle 100 \rangle$ qui ne conduisent pas à la formation des superdislocations [BAK 87-1], dont la séparation est à la base de ce calcul.

II-3 - COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DE FEAL

II-3-1 - FEAL SANS DISPERSION DE CÉRAMIQUES

La déformation de FeAl à haute température conduit à une multiplication rapide des dislocations distribuées de façon homogène en enchevêtrement (cf. Fig. II-10a) [MOR 68, BAK 87-1, équipe de SAUTHOFF : RUD 86, JUN 87]. La formation de cette microstructure (pas de cellules, cf. II-2-1-2) a conduit SAUTHOFF à associer le comportement rhéologique de FeAl aux matériaux de la classe I et à lui attribuer le coefficient de sensibilité à la contrainte : $n = 3$. Il a mesuré des valeurs de n entre 3,0 et 3,6, mais ne précise pas de mécanisme de déformation (conformément à l'attribution du FeAl à la classe I, ce mécanisme devrait être basé sur le trainage des atomes de soluté, mais ce modèle, qui donne $n = 3$ - cf. II-2-1-2, a été développé pour les alliages désordonnés et n'a pas été formellement validé pour les structures ordonnées).

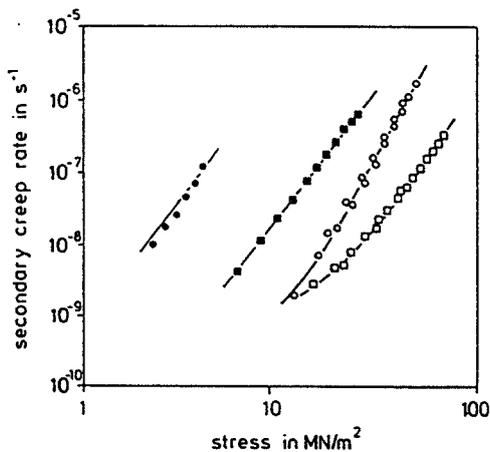


Fig. 3. Stress dependence of the secondary creep rate of various stoichiometric alloys ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$): ●, $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$; ■, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{50}$; ○, $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$; □, $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{40}\text{Al}_{50}$.

Fig. II-15a - Comportement rhéologique des alliages $\text{Fe}_{50-x}\text{Ni}_x\text{Al}_{50}$ à 900°C [RUD 86]

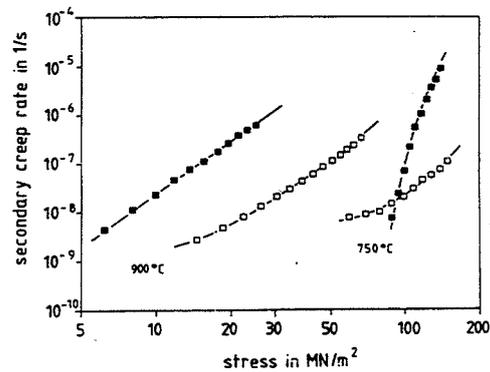


Fig. 4. Stress dependence of the secondary creep rate of $(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})\text{Al}$ (■) and $(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{Al}$ (□) at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fig. II-15b - Comportement rhéologique des alliages FeAl et NiAl à deux températures différentes. On notera une évolution vers une contrainte seuil pour le FeAl à 750°C [JUN 87].

L'équipe de SAUTHOFF a mené une large étude du système ternaire Fe-Ni-Al [RUD 86 ; JUN 87]; elle a établi une nette corrélation entre les coefficients de diffusion et la contrainte d'écoulement à 900°C qui est maximale pour une composition $(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_{50}\text{Al}_{50}$ (Fig. II-15a). Par contre, à 750°C c'est l'alliage riche en fer $(\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2})_{50}\text{Al}_{50}$ (Fig. II-15b) qui présente le meilleur comportement rhéologique avec une évolution vers une contrainte seuil. Il a également été montré que la contrainte d'écoulement du $\text{Fe}_{100-x}\text{Al}_x$ à 900°C ne dépend

pas de la composition (Fig. II-16) en accord avec [MOR 68]. Enfin l'aboutissement de ce travail est la première carte de déformation établie pour un intermétallique - ici pour $(Ni_{0,8}Fe_{0,2})_{50}Al_{50}$, dont le comportement devrait être toutefois plus proche de celui de NiAl (structure cellulaire) que de celui de FeAl (Fig. II-17) [RUD 86].

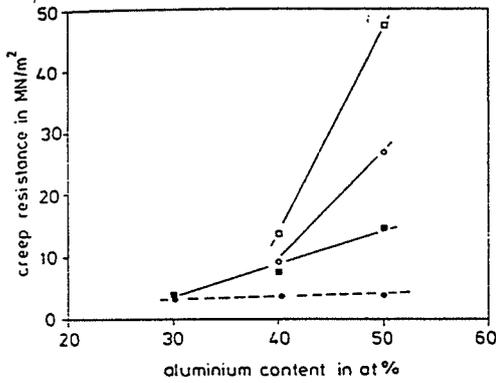


Fig. 5. Creep resistance as a function of the aluminium content ($\dot{\epsilon} = 10^{-7} s^{-1}$; $T = 900^\circ C$): □, $Fe_{10}Ni_{90-x}Al_x$; ○, $Ni_{100-x}Al_x$; ■, $Ni_{10}Fe_{90-x}Al_x$; ●, $Fe_{100-x}Al_x$.

Fig. II-16 - Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la teneur en aluminium. Cette contrainte est constante pour $Fe_{100-x}Al_x$ [RUD 86].

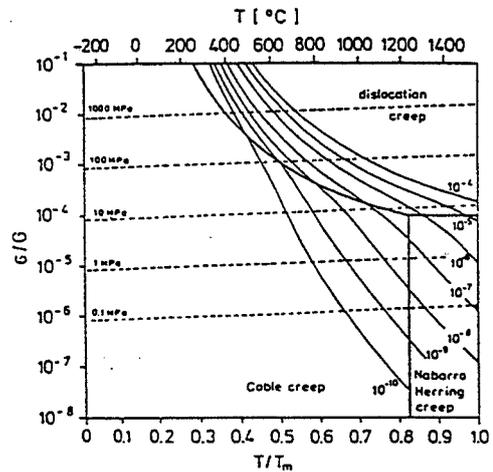


Fig. II-17 - Carte de déformation pour un intermétallique ternaire $Fe_{10}Ni_{40}Al_{50}$ (taille des grains - 80 μm) [RUD 86].

Les propriétés rhéologiques du FeAl entre 1100 et 1400K ont été systématiquement analysées en compression par WHITTENBERGER [WHI 83, WHI 86]. Il a mis en évidence un effet bénéfique de la diminution de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement pour des températures inférieures à 1300K et vitesses de déformation supérieure à $10^{-5} [s^{-1}]$ (Fig. II-18) [WHI 83]. Il a également établi deux régimes de déformation de FeAl.

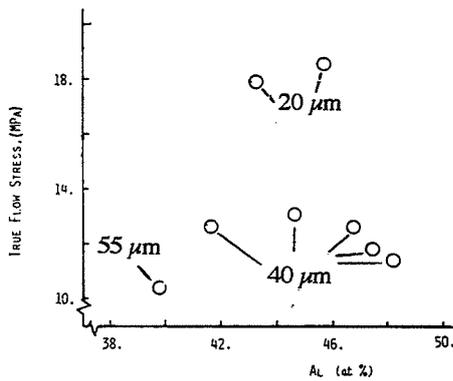
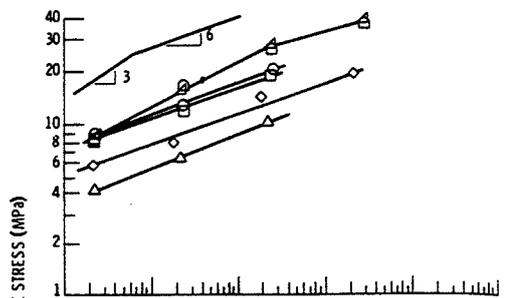


Fig. 1. Flow stress to produce a strain rate of about $2 \times 10^{-4} s^{-1}$ at 1300 K in polycrystalline FeAl as a function of composition where (1) the grain size of Fe-39.8at.%Al was 55 μm , (2) those of Fe-43.5at.%Al and Fe-45.7at.%Al were about 20 μm and (3) those of the remaining materials were about 40 μm . All the materials were produced by extrusion at 1505 K of blended pre-alloyed powders.

Fig. II-18 - Influence de la taille des grains et de la composition sur la contrainte d'écoulement de FeAl à 1300K [WHI 83].



Symbol	Al (at.%)	Initial grain size (μm)
○	43.24	20
□	41.70	43
△	39.80	9
◇	39.80	11
◇	39.80	55
△	39.80	185

Fig. II-19 - Deux régimes de déformation du FeAl à 1200K [WHI 86].

Le premier, caractérisé par $n=6$ et le comportement de type Hall-Petsch donc une influence positive de la diminution de la taille des grains sur la contrainte d'écoulement. Le deuxième, caractérisé par $n=3$ où la contribution du fluage par diffusion est de plus en plus accentuée avec la diminution de $d\epsilon/dt$ et l'augmentation de T (Fig. II-19) [WHI 86] (dans ce régime la diminution de la taille des grains abaisse la contrainte d'écoulement).

Les propriétés rhéologiques du B2-FeAl pour des températures inférieures à 1100K n'ont pas été systématiquement analysées. L'analyse des propriétés mécaniques entre la température ambiante et 700°C [MOR 68] a mis en évidence une baisse sensible de la limite élastique entre 500°C et 700°C (Fig. II-20a) et sa stabilité avec la composition à 700°C (Fig. II-20b). L'étude de LAWLEY et al [LAW 60] concerne principalement la composition Fe₃Al. Des essais effectués entre 600°C et 700°C donnent une valeur du coefficient de sensibilité à la contrainte $n = 6$.

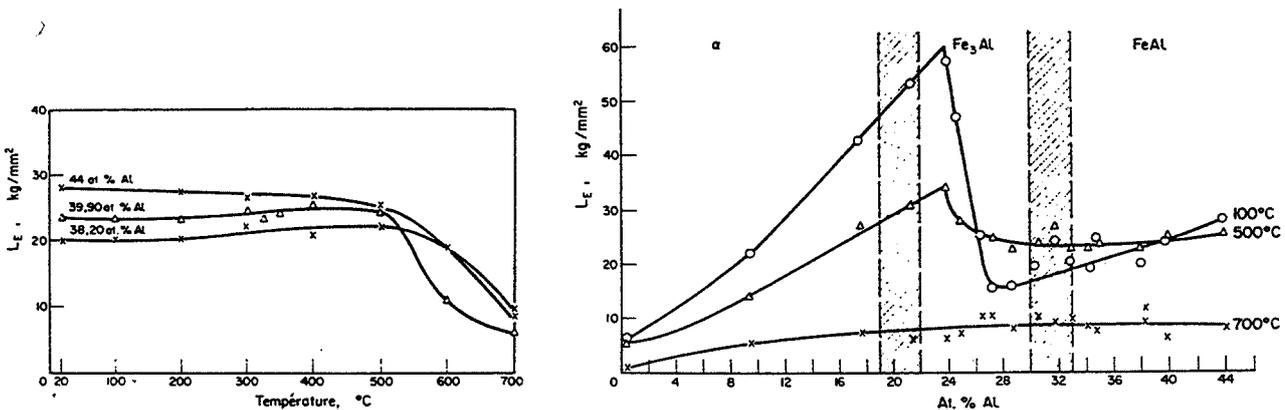


Fig. II-20 - Diminution de la limite élastique de FeAl pour des températures supérieures à 500°C (a) et sa stabilité avec la composition à 700°C (b) [MOR 68].

TITRAN et al ont analysé la solubilité dans FeAl et l'influence sur sa contrainte d'écoulement, de plusieurs éléments d'addition (0,1 à 5 % poids) [TIT 85]. Suite à un traitement thermique à 1425K pendant 175 heures tous les éléments analysés ont été classés en trois groupes en fonction de leur solubilité : totale (Cr, Mn, Co, Ti), partielle (B, Nb, Ta, Zr, Si, Hf, Re) et indétectable (W, Mo). Les tests en compression effectués entre 1100 et 1300K ont montré un renforcement significatif par les éléments présentant une solubilité partielle (Fig. II-21), grâce à l'action combinée du durcissement par solution solide et par précipitation.

L'effet bénéfique du zirconium et du bore a été confirmé par VEDULA (Fig. II-22) [VED 87]. On notera en particulier que ces deux éléments repoussent la limite de transition entre "dislocation creep" et le fluage contrôlé par diffusion, aux vitesses de déformation de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ [s⁻¹] (Fig. II-22).

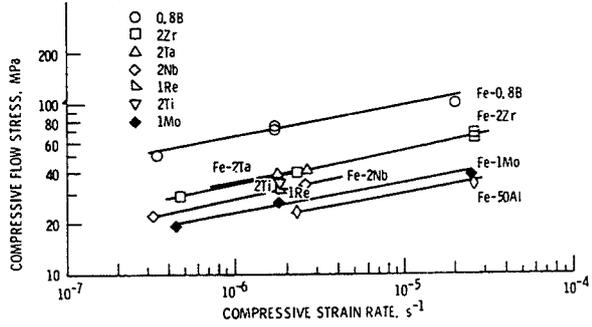


Figure 8. - Comparison of the compressive flow stress/strain rate behavior for several FeAl-X materials at 1100 K. (Numbers before chemical symbols indicate third element concentration in atom percent. Material heat treated for 100 hr at 1425 K prior to testing.)

Fig. II-21 - Influence des éléments d'addition sur la contrainte d'écoulement du FeAl (compositions proches du Fe-50 at% Al) à 1100K [TIT 85].

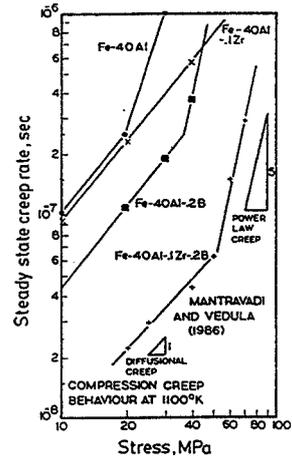


Fig. II-22 - Influence du zirconium et du bore sur le comportement rhéologique du Fe-40 At% Al [VED 87].

II-3-2 - FEAL AVEC DISPERSION DE CÉRAMIQUES

II-3-2-1 - Influence de la dispersion sur la résistance au fluage

SEYBOLT a été le premier à montrer expérimentalement l'efficacité du renforcement des intermétalliques NiAl et FeAl par une dispersion de céramiques [SEY 66].

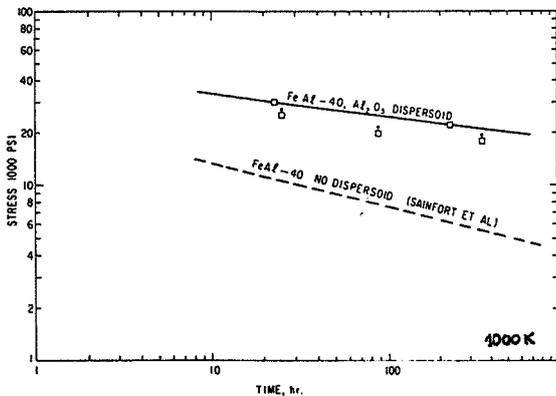


Fig. II-23 - Influence de la dispersion d'alumine sur la résistance au fluage de FeAl [SEY 66].

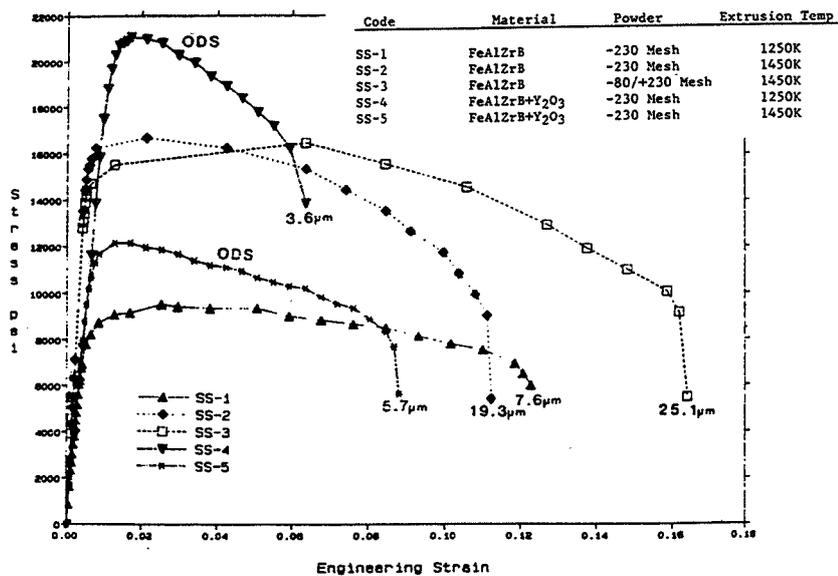


Fig. II-24 - Comportement en traction ($de/dt \approx 10^{-4} s^{-1}$, $T = 1100K$) de FeAl renforcé par une dispersion d' Y_2O_3 (ODS) en fonction de la taille des grains [STR 87].

12 vol% d'alumine (0,1-0,4 μm) lui ont permis de doubler la valeur de n par rapport au FeAl non renforcé et d'atteindre une résistance au fluage de ≈ 240 MPa pour $d\epsilon/dt = 3.10^{-5}$ et 732°C (estimation d'après la figure II-23).

STROTHERS et VEDULA ont étudié Fe-40at%Al (+ 0,1 at% Zr, + 0,2 at% B) avec une dispersion de 1 vol% Y_2O_3 préparé par broyage suivi de l'extrusion (Fig. II-24) [STR 87]. Par des essais de traction à 1100K ils ont montré que la diminution de la taille de grains (obtenue par une extrusion à une température plus basse) était bénéfique pour les matériaux renforcés (ODS), mais la résistance du FeAl non renforcé diminuait avec la diminution de la taille des grains, ceci à cause de la cavitation dans les joints de grains.

Deux études mettent en évidence une baisse sensible de la contrainte d'écoulement entre 500 et 700°C . MORRIS et MORRIS ont étudié une dispersion de ZrB_2 dans Fe-35 at% Al, obtenue par solidification rapide [MOR 90-1]. Bien que la résistance de ce matériau diminue fortement vers 600°C (Fig. II-25a) elle reste nettement supérieure par rapport au FeAl non renforcé (Fig. II-25b). Ces résultats mettent en évidence des contraintes seuil élevées (200 MPa pour FeAl pur), certainement dues aux tests à une température relativement basse ($550^\circ\text{C} - 0,5 T_f$). Cette contrainte est doublée dans le matériau contenant une dispersion de ZrB_2 , l'augmentation étant attribuée à l'activation du mécanisme d'Orowan.

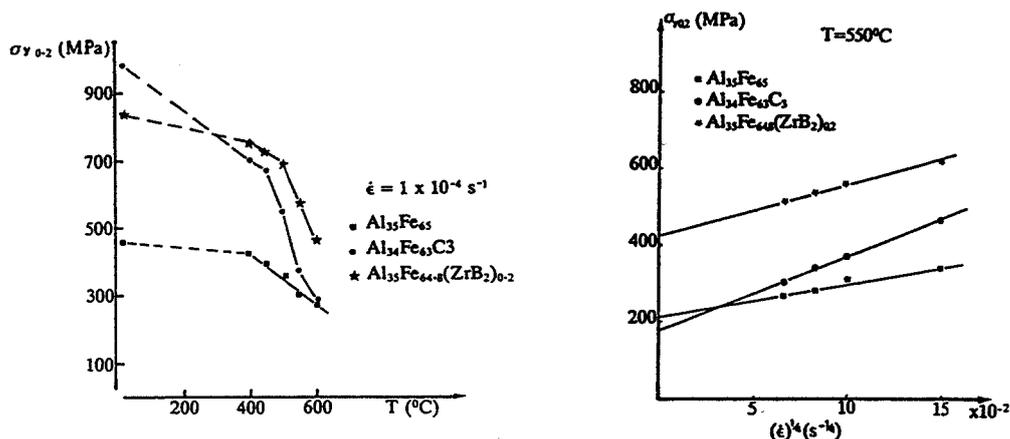


Fig. II-25 - Contrainte d'écoulement en fonction de la température (a) et comportement rhéologique à 550°C (b) du Fe-35 at% Al renforcé par ZrB_2 ou Fe_3AlC_x [MOR 90-1].

MENDIRATTA a également montré une baisse importante entre 500 et 700°C de la contrainte d'écoulement du Fe-35 at%Al renforcé soit par des précipités riches en Hf, soit par une dispersion de TiB_2 . (Fig. II-26) [MEN 87]. Il en conclut que le renforcement du FeAl par une phase dispersée est efficace pour des températures inférieures à 600°C .

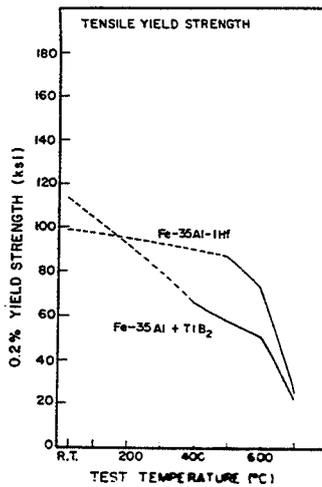


Fig. II-26 - Evolution de la limite élastique en fonction de la température pour deux ajouts (TiB₂ et Hf) dans Fe-35at%Al [MEN 87].

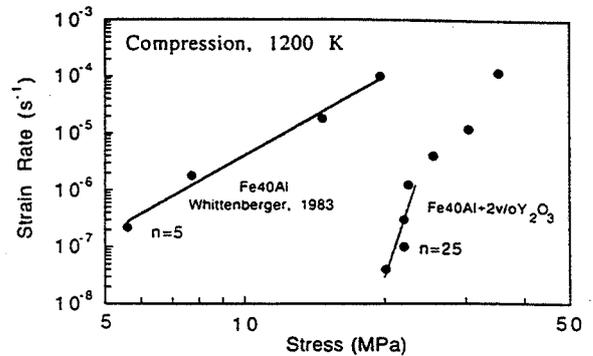


Fig. II-27 - Comportement rhéologique à 1200K du FeAl renforcé par 2 vol% d'Y₂O₃ par rapport au FeAl pur [SCH 92].

Une étude récente au Max-Planck-Institut [SCH 92] du FeAl renforcé par 2 vol% Y₂O₃ préparé par mécanosynthèse suivie du HIP a montré un très bon comportement rhéologique ($de/dt = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, $T = 1200 \text{ K}$) avec une valeur de $n = 25!$ (Fig. II-27), résultat quelque peu surprenant, compte tenu du fluage par diffusion ($n = 1$) constaté dans ce domaine (de/dt , T) par VEDULA (cf. Fig. II-22).

II-3-2-2 - Influence de la dispersion sur la ductilité

Le résultat le plus marquant est probablement celui de STROTHERS et VEDULA [STR 87] (cf. II-3-2-1) qui ont étudié le matériau contenant 1 vol% Y₂O₃ et préparé par extrusion. Les résultats de traction à température ambiante montrent clairement (cf. Fig. II-7) le bénéfice de la dispersion (matériaux ODS) sur l'allongement à la rupture, d'autant plus élevé que la taille de grains est fine.

MORRIS et MORRIS ont également étudié l'influence de la dispersion de ZrB₂ [MOR 90-1] et de Al₂O₃/Al₄C₃ [MOR 90-2] sur la ductilité du FeAl. Ils ont montré une légère amélioration par rapport au FeAl non renforcé, mais les valeurs absolues d'allongement à la rupture ($\approx 2 \%$) sont faibles, probablement suite au cycle de fabrication : solidification rapide ou frittage sous charge, donc ne faisant pas intervenir l'extrusion, indispensable pour assurer la ductilité.

La recherche dans le cadre du contrat [BRITE] a été finalisée par la mise au point de FeAl avec une dispersion de Y₂O₃, préparé par broyage et extrusion, qui présente 13 % d'allongement à température ambiante.

L'étude de ce matériau est actuellement poursuivie dans le cadre de l'action CEASI - Concerted European Action on Structural Intermetallics (présidée par M.H. LORETTO).

II-3-3 - IMPLICATIONS SUR LE PRÉSENT TRAVAIL

Le domaine de températures visé pour les applications de FeAl est celui où l'on utilise actuellement des aciers réfractaires ($\approx 700^\circ\text{C}$). C'est précisément la température juste avant laquelle, on a une chute importante de la résistance de FeAl (cf. Fig. II.20a), d'où une nécessité du renforcement au fluage.

L'intermétallique FeAl, se déformant à cette température essentiellement par glissement des dislocations, le renforcement par une dispersion de céramiques devrait être effectif. Cette dispersion devrait avoir une taille nanométrique (modèle d'OROWAN) et une interface incohérente (modèle d'ARZT) pour assurer le maximum de renforcement.

La dispersion d'oxydes par voie de métallurgie des poudres semble être une méthode bien adaptée pour obtenir une dispersion nanométrique de céramiques dans des grains de FeAl, ce qui est avantageux pour la résistance au fluage et pour l'allongement à la rupture. L'extrusion est sûrement la meilleure technique de consolidation pour garantir la ductilité, néanmoins le présent travail étant orienté vers l'étude des propriétés rhéologiques en compression, la consolidation par frittage sous charge n'est pas un handicap.

III - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

III-1 - BROYAGE DES POUDRES

Le but du broyage est d'introduire une dispersion d'oxydes à l'échelle nanométrique. Deux types de poudres initiales ainsi que deux techniques de broyage ont été utilisés à cet effet.

Attrition d'une poudre préalliée de FeAl. L'action de l'attrition sur la poudre de FeAl est mécanique en grande partie. L'attrition est effectuée dans un broyeur vertical appelé ici attritor.

Mécanosynthèse des poudres élémentaires de fer et d'aluminium. En plus de la déformation plastique des poudres broyées, on observe la formation du composé FeAl au cours du broyage. La mécanosynthèse (mechanical alloying) est effectuée dans un mélangeur planétaire.

Dans les deux cas il s'agit du broyage à sec, accompagné de l'oxydation "in situ", qui contribue à la formation des oxydes, la poudre ainsi obtenue est appelée "la poudre composite".

III-1-1 - ATTRITION DE LA POUDRE PRÉALLIÉE DE FEAL

III-1-1-1 - Poudres

Les poudres de composition nominale Fe-40 at% Al, utilisées dans cette étude ont été préparées par atomisation sous argon par la société OSPREY METALS. La composition des deux nuances, utilisées dans cette étude, est donnée dans le tableau III-1. Les deux poudres présentent la même morphologie. Chaque particule de la poudre (φ 5-50 μm), représentée sur la figure III-1, est composée des grains de FeAl (2-5 μm) - Fig. III-2.

Le chrome (dans FeAlCrBY) a été introduit pour augmenter la résistance à la corrosion. Le rôle du zirconium est d'éliminer le carbone du FeAl en formant du ZrC. Le bore augmente la cohésion des joints des grains. L'yttrium conduit à la formation d'une dispersion de Y_2O_3 (très faible fraction volumique par rapport à l'oxydation "in situ").

Des poudres céramiques introduites dans certains cas en début d'attrition sont présentées dans le tableau III-2. Toutes ces poudres sont submicroniques. L'alumine γ , bien que de très forte surface spécifique, se présente sous forme d'agglomérats sphériques poreux. La poudre d'oxyde de fer se distingue des trois autres par une stabilité thermodynamique relativement faible, ce qui permet de prévoir sa réduction vers des oxydes plus stables. Aucun produit organique n'a été utilisé en tant que lubrifiant, pour les poudres composites préparées par attrition.

Poudre	Al	Cr	Zr	B-ppm	Y	C	O-ppm	Fe
FeAlCrBY	24	5	0,1	30	?	80	300	bal.
FeAlZrB	24,4	-	0,1	20	-	125	300	bal.

Tab. III-1 Compositon des poudres préallières de Fe-40 at%Al en % poids.
(analyse fournie par CENG, Grenoble)

Poudre	Diamètre [μm]	Surf. spécif. [m^2/g]	Fournisseur	Type
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,3	6,4	CRICERAM	A6Z
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,5	99	CRICERAM	GAMMA 100
Y_2O_3	0,5	2,5	R.-POULENC	-
Fe_2O_3	0,5	2,3	PROLABO	RECTAPUR TM

Tab. III-2 Caractéristiques des poudres céramiques utilisées lors de l'attrition.

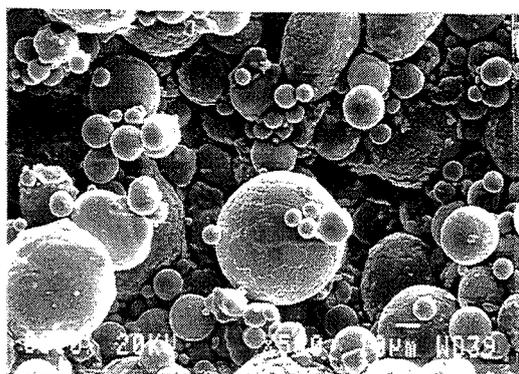


Fig. III-1 Aspect morphologique de la poudre pré-alliée de FeAlZrB

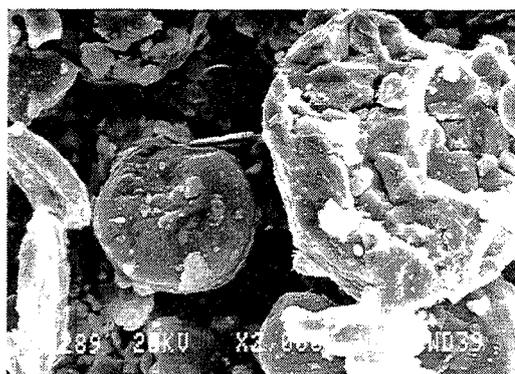


Fig. III-2 Structure des grains dans une particule de FeAl éclatée lors du broyage

III-1-1-2 - Attrition à l'air

Nous avons utilisé un attritor commercial Netzsch PR-05 équipé d'un variateur de vitesses (50 à 500 t/min) mais n'offrant aucune possibilité de contrôler l'atmosphère de

broyage (Fig. III-3). Les éléments qui entrent directement en contact avec les poudres attritées sont :

- une enceinte profilée (Netzsch) de 0,68 l en acier résistant à l'usure
- un bras d'attrition en acier XC38
- des billes en acier 100C6.

Les paramètres d'attrition étaient les suivants :

- vitesse d'attrition : 400 tours/min
- durée d'attrition : 5 min ou 22 heures
- diamètre des billes : 6,35 mm
- masse des billes : 1000 g
- masse de la poudre : 40 g.

La poudre FeAlZrB avec ou sans ajout d'alumine α , a été utilisée lors de l'élaboration des poudres composites par cette voie. Après l'attrition, la poudre composite est séparée des billes par tamisage sur un tamis de 2 mm d'ouverture. Toutes les opérations sont effectuées à l'air.

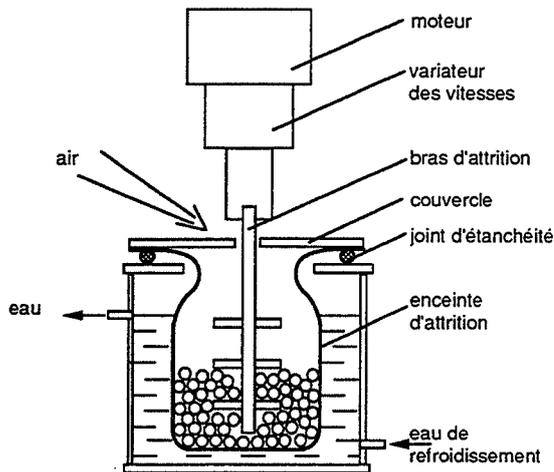


Fig. III-3 - Schéma de l'attritor Netzsch PR-05

III-1-1-3 - Attrition sous flux d'argon

Afin de contrôler le taux d'oxygène introduit lors du broyage nous avons conçu et réalisé un nouvel attritor qui a été installé dans une boîte à gants sous argon. La modification la plus importante par rapport à l'attritor PR-05 se situe au niveau du système de refroidissement. Le contact direct entre l'atmosphère de la boîte à gants et l'eau de refroidissement est empêché par l'utilisation d'une barrière souple ((1) sur Fig. III-4). Elle permet à la fois de diminuer la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère de la boîte et d'avoir un refroidissement efficace de l'enceinte d'attrition (Fig. III-4).

L'enceinte d'attrition est montée sous une perceuse à colonne permettant des vitesses de rotation de 210, 320, 420 t/min et plus. Cet ensemble est installé dans une boîte à gants sous argon (argon U, 5 ppm O₂, 3 ppm H₂O) dont le débit est de l'ordre de 1 l/min. L'arrivée d'argon se fait directement dans l'enceinte d'attrition, donc elle est constamment en légère

suppression. Le contrôle de teneur en oxygène dans la boîte à gants se fait à sa sortie à l'aide d'un contrôleur à pile chimique et est maintenu à un niveau inférieur à 100 ppm.

Les éléments d'attrition sont exactement les mêmes que dans le cas de l'attrition à l'air (cf. III-1-1-2) :

- vitesse d'attrition : 210, 320 ou 420 tours/min
- durée d'attrition : 5 min, 6 ou 15 heures
- diamètre des billes : 2 mm
- masse des billes : 1000 g
- masse de la poudre : 20 g.

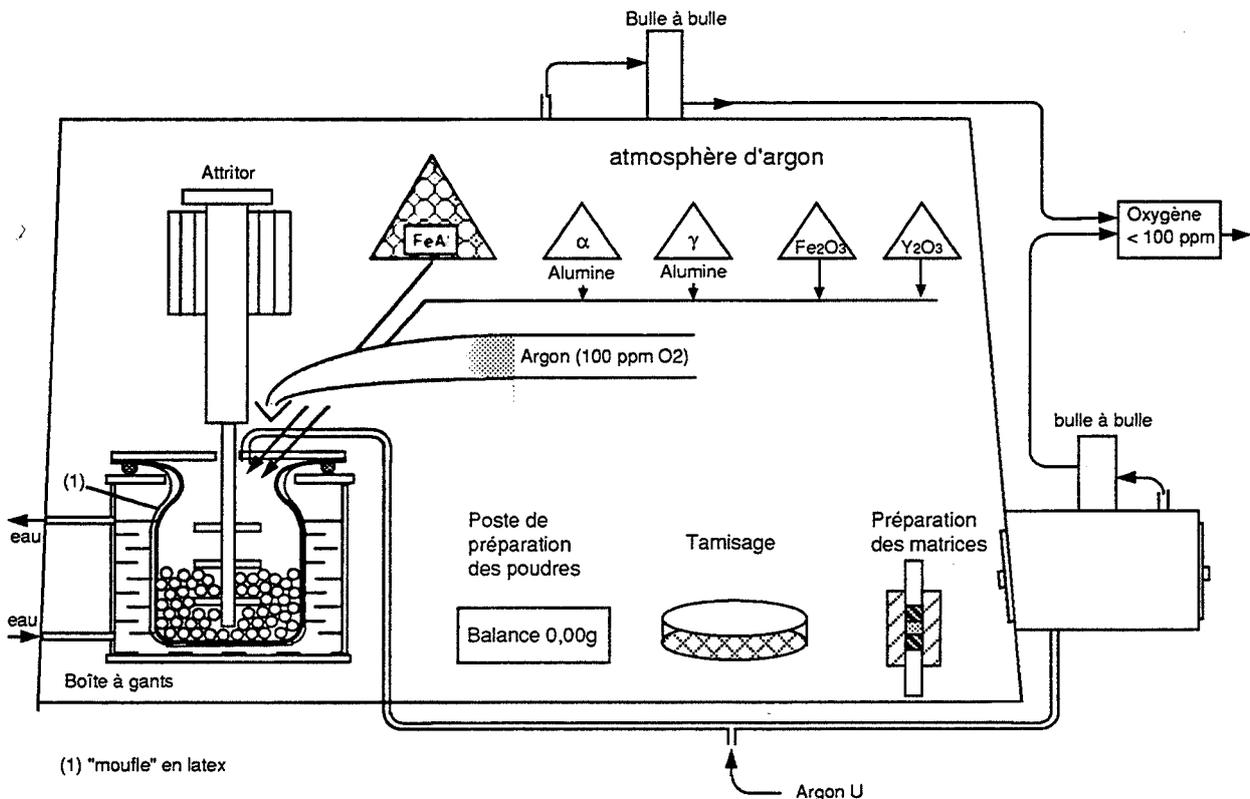


Fig. III-4 Schéma de l'installation d'élaboration des poudres par attrition sous argon.

La poudre FeAlCrBY a été utilisée lors de l'étude de l'influence des paramètres d'attrition sur la morphologie des poudres et la contrainte d'écoulement des échantillons frittés à partir de ces poudres. La poudre FeAlZrB a été utilisée lors de l'étude de l'influence des ajouts des poudres céramiques (cf. Tab. III-2) sur la contrainte d'écoulement. En particulier ont été étudiés :

- influence de l'alumine γ par rapport aux oxydes créés "in situ"
- effet du broyage réactif avec l'oxyde de fer
- influence de Y₂O₃ et α-Al₂O₃.

Les poudres attritées ont été récupérées par des opérations successives de tamisage et d'attrition de 2 à 3 minutes, stockées dans des boîtes en plastique et placées dans des matrices en graphite juste avant le frittage. Toutes ces opérations ont été effectuées sous argon. Le schéma de préparation des poudres par attrition sous flux d'argon est présenté sur la fig. III-4.

III-1-2 - MÉCANOSYNTHESE À PARTIR DES POUDRES ÉLÉMENTAIRES

III-1-2-1 - Poudres élémentaires de fer et d'aluminium

Les caractéristiques des poudres de fer et d'aluminium utilisées dans cette étude, sont présentées dans le tableau III-3. La poudre de fer obtenue par réduction par l'hydrogène présente une morphologie sphérique, les particules ayant un diamètre régulier de l'ordre de 5 μm (Fig. III-5a). La poudre d'aluminium a été obtenue par broyage des grenailles d'aluminium - en conséquence sa morphologie est irrégulière (Fig. III-5b).

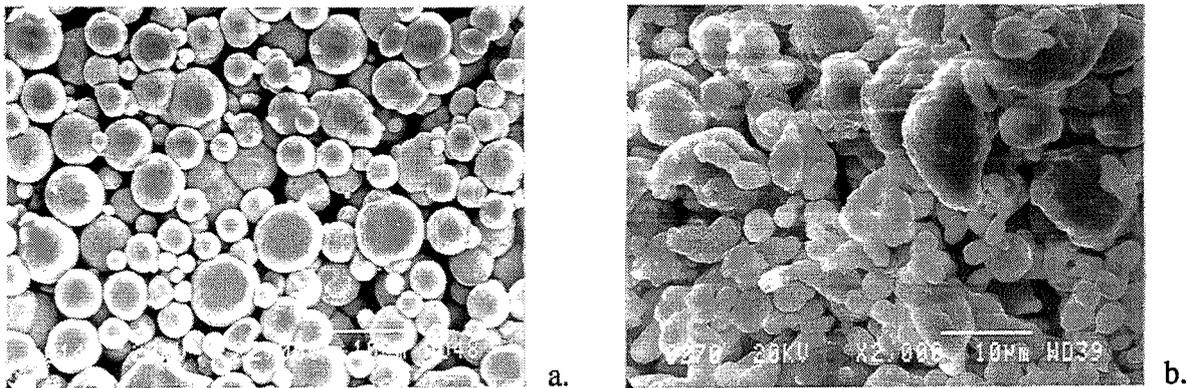


Fig. III-5 Aspect morphologique des poudres de fer (a) et d'aluminium (b).

Poudre	Fournisseur	Diamètre [μm]	Taux d'oxygène [% poids]		Taux de carbone [ppm]	
			Fourn.	mesuré	Fourn.	mesuré
Fe	Prolabo	10	0,2	0,5	200	140
Al	Koch	8-15	1,0	5,0	---	400

Tab. III-3 Caractéristiques des poudres élémentaires utilisées pour la mécanosynthèse (selon les fournisseurs et mesurées).

Le taux de carbone est à un niveau typique pour des poudres métalliques ; par contre le taux d'oxygène, surtout dans la poudre d'aluminium, suite au choix d'une granulométrie relativement fine, est très élevé. En effet, une forte affinité de l'oxygène vis-à-vis de l'aluminium, conduit à la formation d'une couche épaisse d'alumine γ en surface. Deux conséquences de l'existence de cette couche sont à noter :

- 1° La couche d'alumine, formée lors de la fabrication et du stockage de la poudre d'aluminium, la protège contre une oxydation ultérieure (très exothermique) et exclut l'inflammation spontanée. En conséquence, les conditions de sécurité ont été respectées lors de la manipulation de ces poudres.
- 2° Le taux d'oxygène minimal dans le composite est élevé, et atteint 1,6 % poids pour la composition Fe-40 at% Al (cf. IV-2-1-1-1- discussion des sources de l'oxygène).

III-1-2-2 - Mélangeur planétaire

III-1-2-2-1 - Description et mode d'utilisation

Nous avons utilisé un mélangeur planétaire à trois satellites de la société FRITSCH (Fig. III-6a). La vitesse angulaire des satellites est égale à celle du plateau, mais avec un signe opposé. Une échelle arbitraire des vitesses angulaires (de 0,5 à 4,0) est disponible, où la vitesse 1 correspond à $\omega = 100$ tours/min et la vitesse 2, typiquement utilisée, à $\omega = 200$ tours/min.

Chaque satellite est composé d'un support et d'un système de fixation pour l'enceinte de broyage (Fig. III-6b). Nous avons adapté des enceintes profilées de l'attritor Netzsch PR-05, dont le volume est de 0,68 litre. Un joint torique et un couvercle en acier XC38, serrés contre l'enceinte de broyage permettent d'assurer l'étanchéité et empêchent ainsi l'échange des gaz avec l'extérieur au cours du broyage.

Bien que le mélangeur ne soit pas installé dans une boîte à gants, l'étanchéité des enceintes permet de travailler sous atmosphère contrôlée du gaz introduit au départ (air ou argon). Le contrôle d'étanchéité a été systématiquement effectué par mesures de poids avant et après le broyage (identique à $\pm 0,02$ g).

Afin d'éviter l'échauffement excessif de la poudre broyée, chaque cycle est divisé en séquences de 15 min de broyage suivie par 15 minutes de refroidissement. La température moyenne à l'intérieur de l'enceinte ne dépasse pas 70°C.

Les paramètres de broyage étaient les suivants :

- vitesse angulaire : vit. 2 (ce qui correspond à 200 tours/min)
vit. 3 et 4 (exceptionnellement)
- durée : 5 min à 24 heures
- billes en acier 100 C6 : 1000 g
- diamètre des billes : 3,96 ou 4,70 mm
- masse de la poudre : 20 g (+ ajouts)

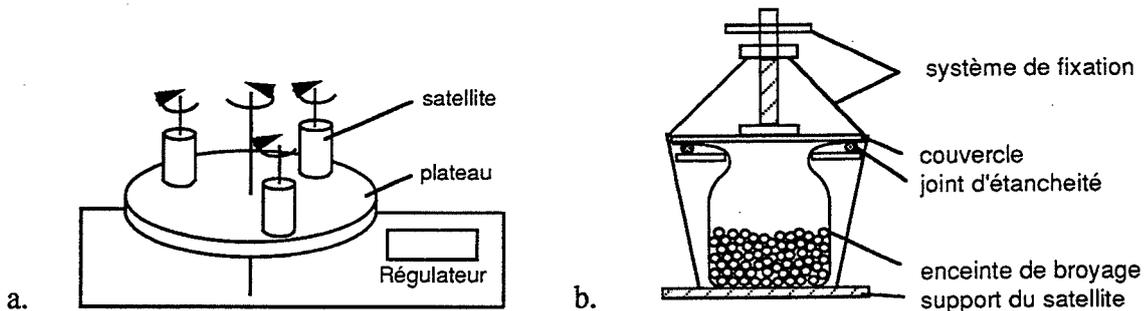


Fig. III-6 Mélangeur planétaire FRITSCH : vue d'ensemble (a) et satellite (b)

III-1-2-2-2- Analyse de l'efficacité du broyage

En analysant les forces qui agissent sur les billes dans le mélangeur planétaire nous avons conclu que :

1°- la position d'équilibre d'une bille isolée est celle qui est la plus éloignée du centre du plateau ((1) sur Fig. III-7a). Tout écart à cette position fait apparaître une composante tangente de la force centrifuge due à la rotation du grand plateau (F_{pT} (2)) qui ramène la bille vers sa position d'équilibre.

2°- pour des taux de remplissage élevés la configuration d'équilibre de l'amas de billes est déterminée par le coefficient de frottement entre les billes et la paroi de l'enceinte ainsi que par le taux de remplissage (Fig. III-7b) et la vitesse absolue de rotation (Fig. III-7c) qui modifie la distribution des billes en hauteur.

L'analyse quantitative de mouvements des billes étant complexe et ne connaissant pas le coefficient de frottement nous avons uniquement vérifié si la force centrifuge due au satellite - F_s était inférieure à celle due au plateau - F_p . La condition $F_s < F_p$ (au point (3), Fig. III-7a) doit être vérifiée pour que les billes ne soient pas "collées" contre la paroi du satellite.

$$F_s < F_p \Rightarrow \omega_s < \omega_p \sqrt{\frac{R_p - r_s}{r_s}}$$

ce qui est vérifié pour la géométrie du mélangeur utilisé :

$$(\omega_s = \omega_p, r_s = 0,4R_p \Rightarrow 1 < \sqrt{1,5})$$

L'analyse des forces au point (4) de la figure III-7b montre que les billes se trouvant à cet endroit vont être projetées vers (5), sous l'action de la composante normale de la force centrifuge, due à la rotation du plateau (F_{pN}), puisque $F_{pN} > F_s$.

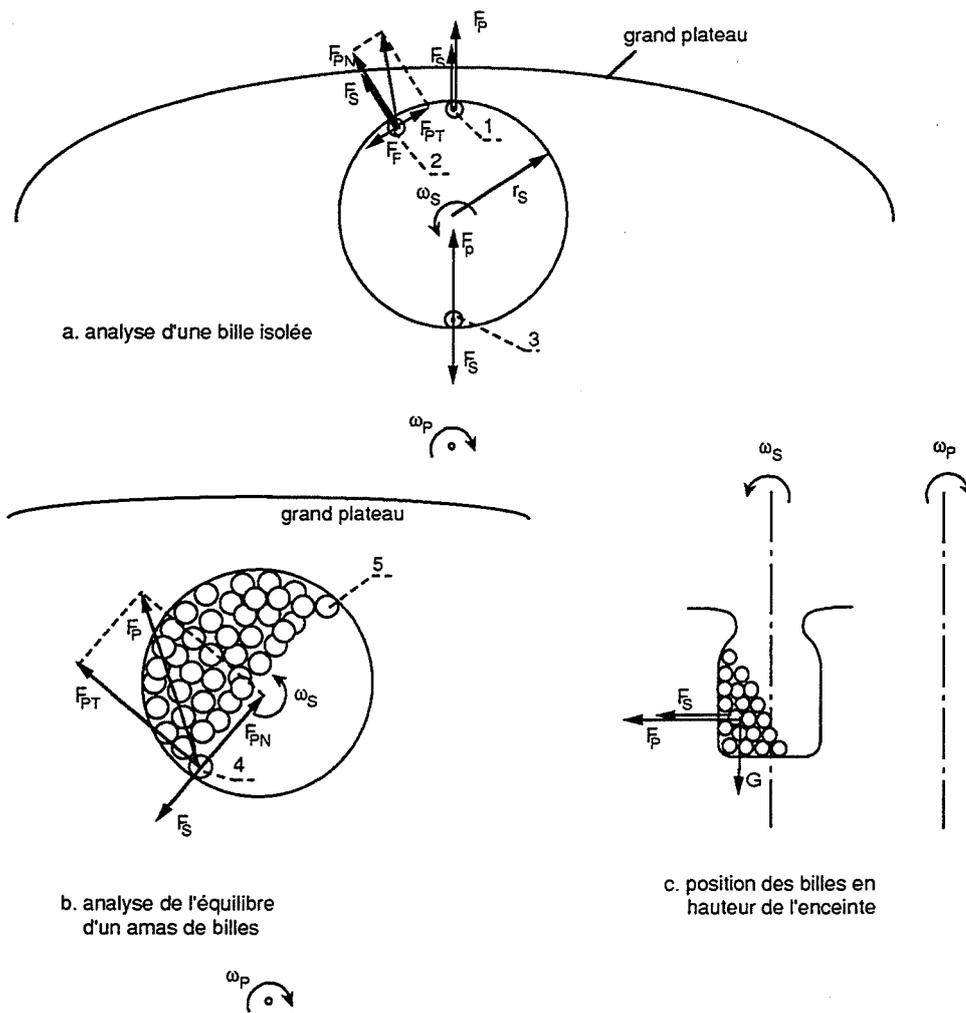


Fig. III-7 Analyse de la position des billes dans un mélangeur planétaire

Cette projection est le seul moment où les chocs frontaux ont lieu. Sinon, ce sont les forces de cisaillement entre les billes dans l'amas qui contribuent de façon prépondérante au broyage de la poudre. En conséquence pour que ce broyage soit efficace, les poudres doivent adhérer à la surface des billes, ce qui de plus diminue l'usure des billes et donc la pollution de la poudre. Tous ces phénomènes ont été effectivement observés.

Le manque d'adhérence des poudres céramiques sur les billes explique que ce mélangeur est considéré comme inefficace pour le broyage des céramiques et qu'il conduit à l'usure excessive des billes. En effet les billes frottent contre elles-mêmes, par contre la poudre céramique se trouve incrustée dans la paroi de l'enceinte par les billes qui "roulent" sur cette poudre au point (1) de la figure III-7a.

Une analyse théorique des trajectoires des billes et l'efficacité de la mécanosynthèse par broyage dans le mélangeur planétaire font partie de plusieurs études en cours [BRU 93, GAF 94].

III-1-2-3 - Mécanosynthèse sous air, avec acide stéarique

Les poudres de départ étant ductiles, l'utilisation d'un lubrifiant organique (process control agent) est fortement recommandée pour contrôler l'équilibre de la formation de FeAl au cours de la mécanosynthèse. Nous avons utilisé une quantité optimisée de 2 % poids d'acide stéarique - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (PM = 284 g).

Le schéma d'élaboration de la poudre composite par mécanosynthèse sous air avec acide stéarique est présenté sur la figure III-8. Pour chaque synthèse: 15,13 g de fer, 4,87 g d'aluminium et 0,4 g d'acide stéarique ont été placés dans l'enceinte de broyage remplie d'air. Les paramètres de la mécanosynthèse sont présentés dans III-1-2-2-1.

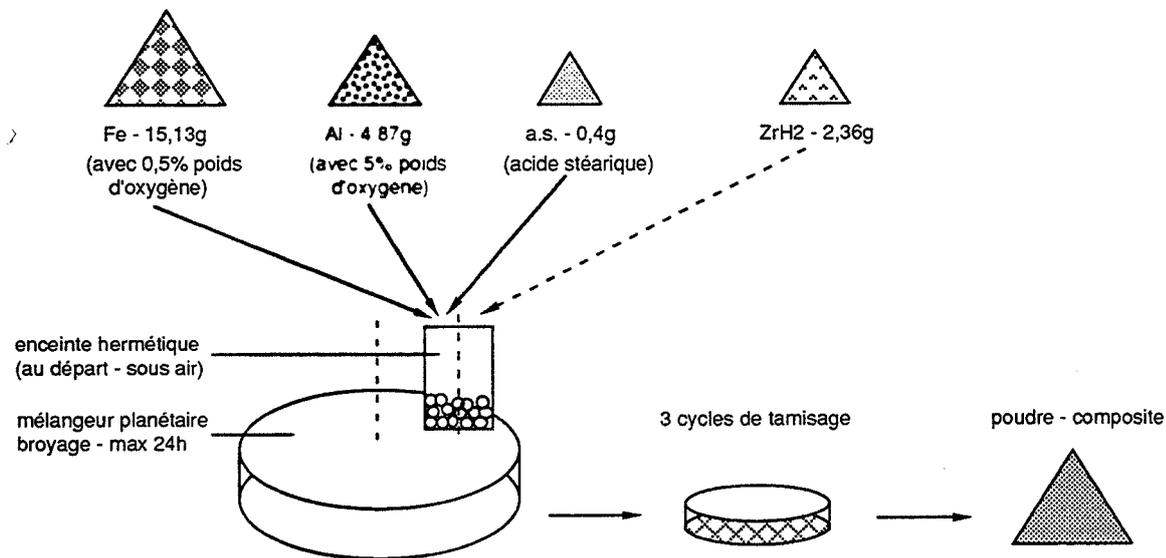


Fig. III-8 Elaboration de la poudre composite par mécanosynthèse sous air, avec acide stéarique.

A la fin de chaque synthèse, dont la durée était supérieure à 45 minutes, l'enceinte de broyage se trouvait en dépression suite à la consommation de l'oxygène dans la réaction d'oxydation des poudres broyées. Compte tenu de la fermeture hermétique de l'enceinte, le volume d'oxygène pouvant réagir est limité au volume contenu dans l'enceinte avant le broyage.

En fin de mécanosynthèse, la poudre se trouve en partie non liée et en partie sur les billes et la paroi de l'enceinte de broyage. Le premier tamisage ne permet de récupérer que 50 % poids environ de la poudre. Deux cycles supplémentaires composés chacun d'un broyage de 2 à 5 minutes et d'un tamisage ont été nécessaires pour récupérer la totalité de la poudre (d'habitude > 95 % poids).

Nous notons deux variantes de cette méthode :

- 1°- Arrêt de la mécanosynthèse au bout de 1h30 ou 2 heures et ouverture de l'enceinte à l'air qui conduit à la réaction aluminothermique. Ces poudres nous ont permis de suivre la formation des oxydes par diffraction des rayons X.
- 2°- Utilisation de l'hydrure de zirconium en tant qu'ajout au début du broyage, qui modifie profondément la nature des carbures formés.

III-1-2-4 - Mécanosynthèse sous air, sans acide stéarique

C'est une voie d'élaboration qui a été développée pour éliminer la formation des carbures. Le fait de ne pas utiliser l'acide stéarique oblige à effectuer la synthèse en plusieurs étapes et à augmenter le nombre des cycles de tamisage (Fig. III-9).

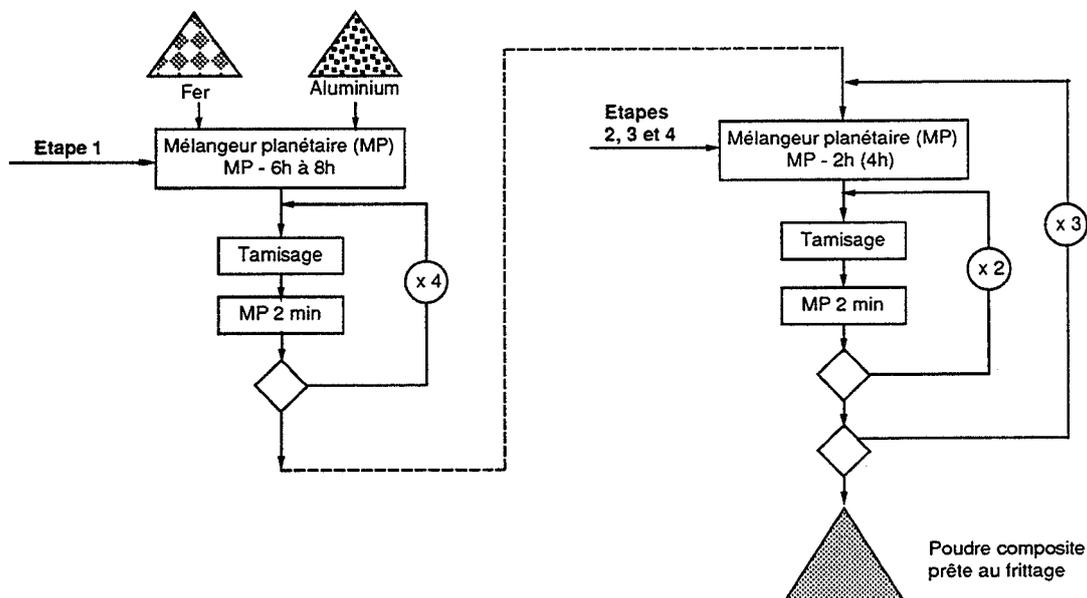


Fig. III-9 Préparation de la poudre composite par mécanosynthèse sans acide stéarique
 - sous air - toutes les opérations de broyage et de tamisage effectuées à l'air (cf. III-1-2-4)
 - sous argon - toutes les opérations de broyage et de tamisage effectuées dans la boîte à gants sous argon (100 ppm d'oxygène) (cf. III-1-2-5).

La première étape (de 6 à 8 heures) est suivie de 4 cycles de tamisage, nécessaires pour récupérer la poudre agglomérée en majeure partie sur la paroi de l'enceinte de broyage. Chaque cycle de tamisage est composé du broyage de 2 minutes suivi du tamisage. Après avoir récupéré au moins 90 % poids de la poudre, nous avons poursuivi la mécanosynthèse par 3 étapes de 2 h de broyage, chacune suivie des deux cycles de tamisage (Fig. III-9).

Le temps total de cette mécanosynthèse est de 12 à 16 heures. Le fait d'effectuer le broyage en 4 étapes assure une bonne homogénéité de la répartition du fer et de l'aluminium et de la dispersion de l'oxygène. On peut s'attendre néanmoins à un taux d'oxygène très élevé, suite à plusieurs ouvertures de l'enceinte de broyage et au tamisage à l'air.

III-1-2-5 - Mécanosynthèse sous argon, sans acide stéarique

C'est une voie d'élaboration qui a été développée pour contrôler le taux d'oxygène et diminuer le taux de carbone. L'ensemble des opérations de broyage et de tamisage a été effectué sous argon contenant 100 ppm d'oxygène (atmosphère de la boîte à gants utilisée pour les attritions - cf. III-1-1-3). Le déroulement de cette mécanosynthèse a été identique à la mécanosynthèse sous air (cf. III-1-2-4 - Fig. III-9).

Le mélangeur planétaire ne pouvait pas être installé dans la boîte à gants à cause de l'échauffement dans le volume restreint de la boîte, l'enceinte de broyage a dû être transférée dans la boîte à gants pour chaque tamisage. L'enceinte de broyage a été hermétiquement fermée pendant toutes les opérations en dehors de la boîte à gants (transferts dans les deux sens et broyage). La poudre composite obtenue par cette voie (une seule - MP95) a été directement placée dans des matrices en graphite et frittée (préparation des matrices et frittage sous argon).

III-2 - FRITTAGE

III-2-1 - CHOIX DE LA MÉTHODE DE FRITTAGE

Le but du frittage est de densifier la poudre composite et de faire précipiter une dispersion d'oxydes. La formation des oxydes pourrait être assurée par un frittage naturel, donc sans charge, mais la densification complète ne peut pas être obtenue dans ce cas à cause d'un film d'oxydes présent à la surface de toutes les particules des poudres (Fig. III-10). C'est précisément ces surfaces qui sont au contact lors du frittage, si la pression n'est pas appliquée pour les briser. La température du début de frittage des oxydes étant de l'ordre de la température de fusion du FeAl, le frittage naturel ne peut pas être efficace.

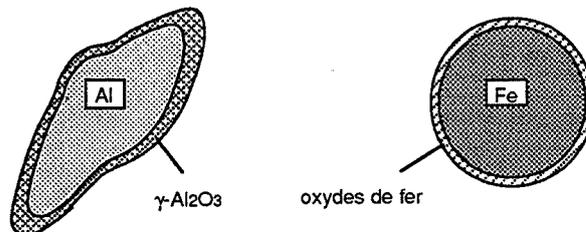


Fig. III-10 Aspect des poudres de fer et d'aluminium, oxydées en surface.

Nous avons calculé une valeur limite du rapport P_{H_2O}/P_{H_2} pour permettre la réduction de la couche d'alumine par frittage sous hydrogène. Ce rapport est de l'ordre de 10^{-8} , une

valeur nettement inférieure à la teneur de H₂O dans l'hydrogène ($3 \cdot 10^{-6}$), en conséquence même le frittage sous hydrogène ne serait donc pas efficace.

En résumé la présence de la couche oxydée et de plus - les coefficients de diffusion (D_{Fe} , D_{Al}) dans la structure ordonnée étant faibles, l'application de la charge lors du frittage est tout à fait justifiée. Trois méthodes sont typiquement utilisées pour densifier des poudres métalliques : extrusion, frittage sous charge uniaxiale et frittage sous charge isostatique (HIP).

La méthode la mieux adaptée est l'extrusion puisque le taux de déformation imposé permet à la fois de briser les couches d'oxydes et de faire recristalliser le matériau, de plus la température d'extrusion reste relativement faible, ce qui empêche la coalescence des particules dispersées. Cette méthode demande néanmoins de travailler avec des quantités de poudres de l'ordre d'un kilogramme pour chaque extrusion, elle n'est donc pas du tout adaptée aux quantités de poudre dont nous disposons.

Nous avons opté pour le frittage sous charge uniaxiale, qui certes ne présente pas les avantages de l'extrusion mais était disponible dans le laboratoire et bien adapté au frittage des faibles quantités de poudres.

III-2-2 - PRÉSENTATION DE LA PRESSE À CHAUD

Nous avons utilisé une presse à chaud DEGUSSA qui permet le frittage des poudres dans le domaine des températures de 930°C à 2200°C, sous pression de 40 MPa (80 MPa avec des précautions) et sous argon (Fig. III-11a). Le diamètre des échantillons peut varier de 12,5 à 25 mm.

Les poudres sont placées dans des matrices en graphite. Une feuille en carbone "PAPYEX", placée entre la poudre et la matrice, facilite le démoulage (Fig. III-11b). La force est transmise par l'intermédiaire des pistons et des contre-pistons en graphite.

Température

La chauffe est assurée par un résistor en graphite alimenté par un courant basse tension (< 4 V), délivré par un thyristor sous forme de pulsations de 1 à 3 kA. La fréquence de ces pulsations détermine la vitesse de chauffage qui peut être variée de 1 à 100°C/min. La mesure de la température s'effectue sur l'extérieur de la matrice par une visée radiale (Fig. III-11b), à l'aide d'un pyromètre optique infrarouge, d'où la limite inférieure de régulation en température - 930°C. Nous disposons également d'un moyen indépendant de contrôle de température par une visée axiale à l'aide d'un pyromètre à disparition du filament. Le piston

supérieur étant percé, cette mesure s'effectue à 5 mm de la surface d'échantillon. Elle est typiquement 10 à 20 degrés inférieure à celle donnée par le pyromètre radial. Cette différence provient du gradient de température selon l'axe vertical (Fig. III-11b). La matrice est placée par rapport au résistor de façon à ce que l'échantillon se trouve dans la zone la plus chaude en fin de frittage. Des valeurs de température citées dans ce travail, sont celles données par le pyromètre à visée radiale, leur précision est estimée à $\pm 10^\circ\text{C}$.

Pression

La force maximale de 2000 kgf est générée par un système pneumatique et transmise par un vérin sur des pistons en graphite. Le contrôle de la force est assuré par une cellule piézoélectrique. La limitation en pression de 40 MPa a toujours été basée sur la résistance garantie du graphite. Un contrôle très strict de l'alignement des pistons nous a permis d'augmenter la pression limite jusqu'à 80 MPa, mais dans ce cas, la marge de sécurité reste très faible (de l'ordre de 20 MPa).

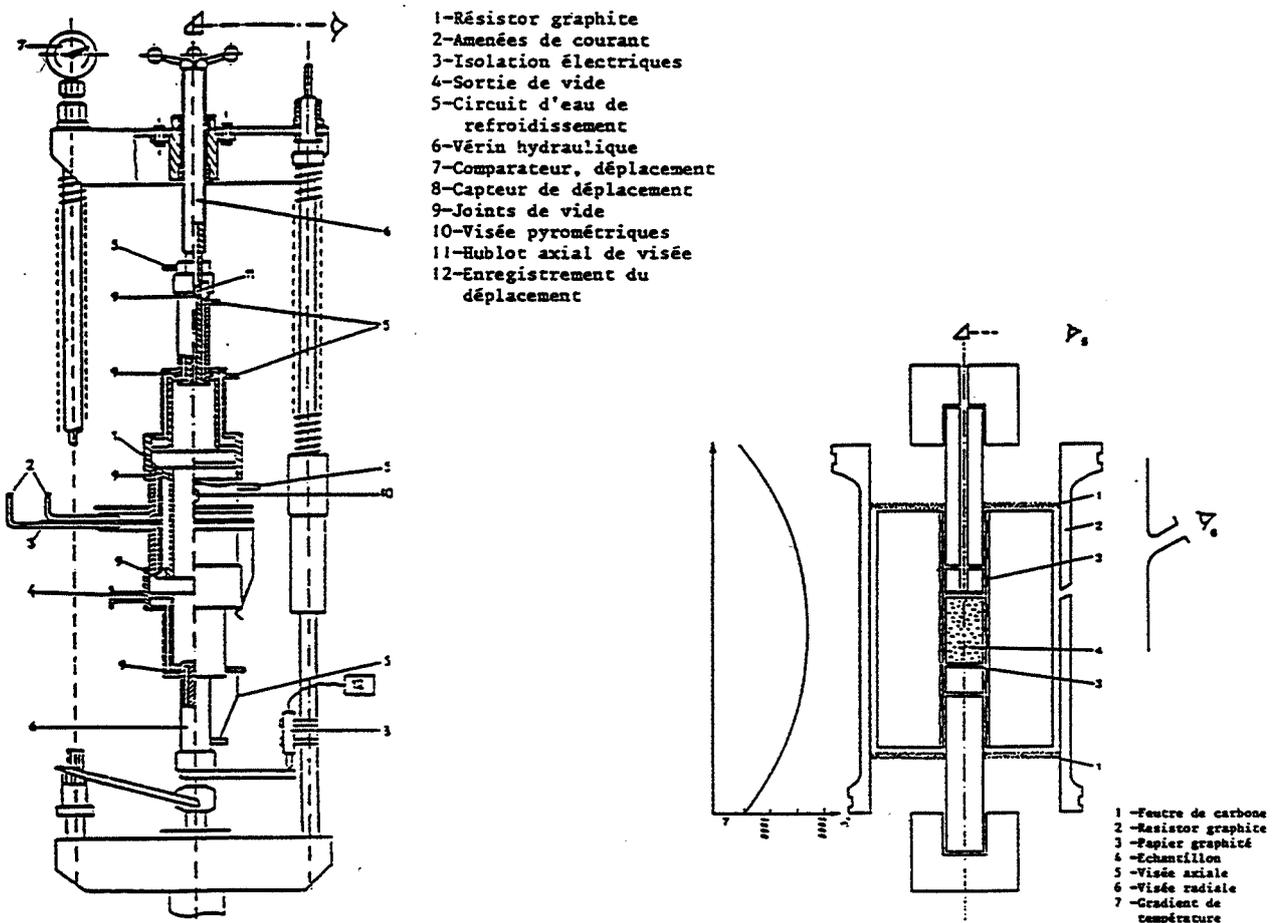


Fig. III-11 Schéma de la presse à chaud (a) et du résistor avec la matrice en graphite (b)

Déplacement

Le déplacement du vérin inférieur par rapport au vérin supérieur, donc la somme du retrait de l'échantillon et de la dilatation thermique du montage est suivi par un extensomètre d'une précision de $1\ \mu\text{m}$.

Pilotage

Le cycle de frittage est piloté en pression et température, grâce à l'utilisation d'un programme de régulation qui compare les valeurs de consigne aux valeurs instantanées mesurées par le pyromètre radial et la cellule de force. Les paramètres de régulation sont recalculés et envoyés par l'intermédiaire d'un convertisseur N/A (numérique-analogique).

Précision

La précision de régulation de la température est de $\pm 2^\circ\text{C}$. La précision de régulation de la pression (en palier de 40 MPa pour des matrices $\phi 12$) est de ± 2 MPa.

Trois valeurs (température, pression, déplacement) sont stockées dans un fichier et en même temps affichées sur l'écran, ce qui permet de suivre le cycle de frittage en temps réel. Le programme assure également une possibilité de faire varier la température de palier par des incréments de $\pm 5^\circ\text{C}$ et de jouer sur sa longueur par des incréments de ± 10 min. Pour des raisons de sécurité, la pression ne peut pas être modifiée en cours de frittage.

III-2-3 - CYCLES DE FRITTAGE UTILISÉS

Dans l'étape de recherche de la composition souhaitée du composite nous étions amenés à fritter chaque fois une nouvelle nuance pour laquelle il n'était pas possible de prévoir a priori l'écart de température par rapport à la température standard trouvée pour FeAl pur. Nous avons opté pour un cycle de frittage ("D") assurant systématiquement une densité proche de la densité maximale (cf. III-2-3-2). Une fois les compositions et le mode d'élaboration des poudre définis, nous avons utilisé un cycle de frittage standard ("S") à t, T, p (temps, température, pression) fixes qui assure une excellente reproductibilité de la densité, de la microstructure et des propriétés mécaniques (cf. III-2-3-1).

III-2-3-1 - Cycle de frittage "S" - standard

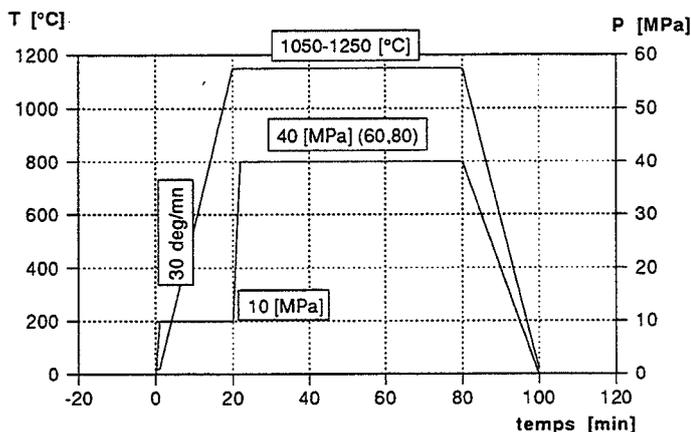


Fig. III-12 - Schéma du cycle "S" utilisé pour le frittage de FeAl.

L'utilisation de ce cycle demande une connaissance du temps, de la température et de la pression, donc une connaissance parfaite des paramètres du frittage de la poudre étudiée. Il en résulte que pour l'appliquer, il est nécessaire d'effectuer des frittages préalables (selon un plan d'expérience par exemple) afin d'optimiser les paramètres de frittage. Ce cycle est entièrement automatique. L'ordinateur pilote la presse selon le programme défini par l'utilisateur (Fig. III-12).

III-2-3-2 - Cycle de frittage "D" - optimisation de densité

Il est basé sur l'observation de la courbe de déplacement (le déplacement mesuré est une somme du retrait dû au frittage de la poudre et de la dilatation thermique de l'ensemble : pistons et échantillon). En fin de palier nous atteignons un état stationnaire de température, ce qui permet d'observer uniquement le retrait. Si la courbe ne tend pas vers une asymptote horizontale cela signifie que le frittage n'est pas achevé. L'augmentation de la température par des incréments de 5°C (et de temps si nécessaire) conduit à une meilleure densification, ce qui se traduit par l'augmentation de la valeur du déplacement. Si on continue à augmenter la température, on observe une inversion sur la courbe de déplacement, ce qui signifie que la dilatation des pistons devient plus importante que le retrait de l'échantillon, systématiquement 5 mn plus tard on arrête le frittage. Un enregistrement type est présenté sur la figure III-13.

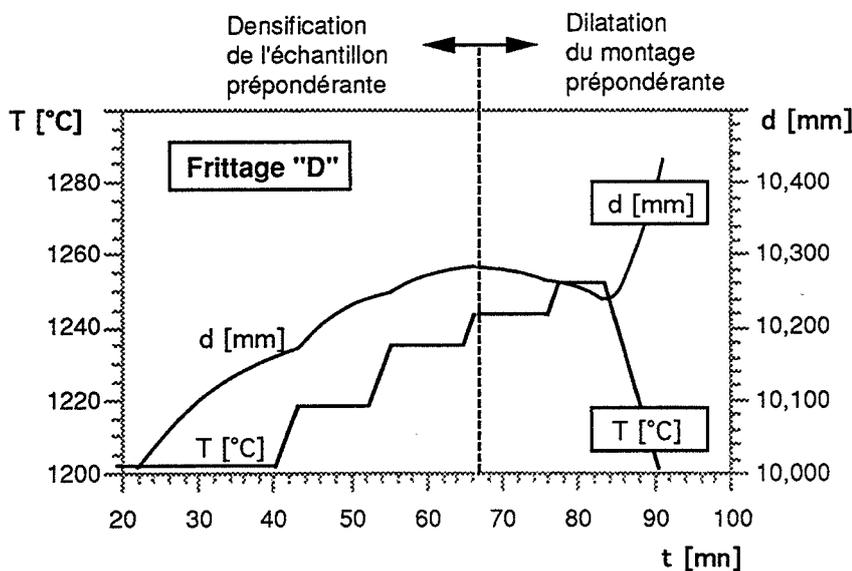


Fig. III-13 - Schéma du cycle de frittage "D"
 T(t) - variation de la température en fonction du temps (imposé par l'utilisateur)
 d(t) - déplacement observé à l'écran de l'ordinateur.

III-2-4 - FRITTAGE DES ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE

III-2-4-1 - Frittage de la poudre préalliée de FeAl

Afin de disposer d'échantillons de référence aussi bien pour la microstructure que pour la contrainte d'écoulement, nous les avons préparés à partir des poudres non attritées. L'utilisation d'un plan d'expérience nous a permis de définir les conditions de frittage standard

"S" pour des poudres FeAlCrBY et FeAlZrB non attritées : $p = 40$ MPa, $t = 1$ h, $T = 1150^{\circ}\text{C}$ (cf. III-2-3-1).

III-2-4-2 - Frittage réactif des poudres de fer et d'aluminium

Nous avons également préparé des échantillons de référence pour la série des composites obtenus par mécanosynthèse. Les poudres de fer et d'aluminium, pesées en proportions pour obtenir Fe-40 at% Al et mélangées à l'aide d'un mélangeur à rouleaux (5 minutes) sont placées dans une matrice en graphite et frittées par frittage réactif.

Les conditions de frittage sont ici les suivantes : $p = 40$ MPa, $t = 1$ h, $T = 1200^{\circ}\text{C}$. Une fraction volumique d'oxydes plus importante dans ce cas nécessite d'utiliser une température plus élevée. Une particularité de ce cycle de frittage vient de la fusion de l'aluminium suivie d'une forte réaction exothermique (cf. IV-1-1-3). Cette fusion se traduit par un retrait instantané de quelques millimètres ; par la suite le frittage se déroule normalement.

III-2-5 - FRITTAGE DES POUDRES COMPOSITES

La majorité des poudres composites a été frittée selon le cycle de frittage "D" d'optimisation de la densité. La température de frittage des poudres obtenues par attrition a été en général plus basse (1150°C - 1220°C) que celle des poudres obtenues par mécanosynthèse (1200 - 1260°C).

Le frittage à des températures supérieures à 1200°C a donné lieu à l'effet inattendu d'une forte coalescence des particules céramiques dispersées au sein du composite. Cette coalescence étant néfaste à la résistance au fluage, les meilleures poudres ont été également frittées selon le cycle standard optimisé dans le sens de la diminution de la température et de la durée du palier.

En particulier, nous avons été amenés à largement dépasser une valeur limite de pression, établie à 40 MPa (cf. III-2-2). Le frittage sous des pressions de 60 et 80 MPa nous a permis d'abaisser la température de frittage à 1150°C et 1050°C respectivement, tout en gardant un temps de palier relativement court - 30 minutes.

Tous les paramètres de frittage pour chaque échantillon cité dans cette étude sont présentés dans le tableau IV/V, que le lecteur trouvera entre les chapitres IV et V.

III-2-6 - CONCLUSIONS

Dans cette présentation des techniques expérimentales mises en oeuvre pour l'élaboration des composites, nous avons volontairement mis l'accent sur des paramètres qui influent de façon prépondérante sur la microstructure du matériau.

Deux familles de voies d'élaboration ont été explorées en parallèle :

- attrition de la poudre préalliée de FeAl
- mécanosynthèse à partir des poudres élémentaires de fer et d'aluminium.

Les paramètres susceptibles de contrôler la microstructure sont les suivants:

- type de broyage (attrition ou mécanosynthèse) directement lié au choix des poudres donc de la voie d'élaboration
- atmosphère de broyage (air ou argon)
- utilisation d'acide stéarique dans le cas de la mécanosynthèse
- le cycle de frittage ("D" ou "S") et ses paramètres.

III-3 - ANALYSE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

III-3-1 - DIFFRACTION DES RAYONS X

Toutes les acquisitions ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS PW 1730/10 équipé du dispositif DOSOPHATEX [FIL 91] et d'un détecteur linéaire. Nous l'avons utilisé en mode d'identification des phases avec le rayonnement Co-K α .

III-3-1-1 - Détermination du paramètre de maille

Les acquisitions pour la détermination du paramètre de maille ont été effectuées en présence d'un étalon interne : une couche fine d'or (30 à 40 Å) déposée à l'aide d'un appareil BALZERS SCD040 dans le cas des échantillons massifs ou une poudre connue (Ni, Al) dans le cas de l'analyse des poudres.

III-3-1-2 - Calcul des intensités théoriques

En cas d'absence des fiches ASTM, les intensités théoriques ont été calculées à l'aide d'un programme informatique tenant compte de l'ensemble des facteurs qui influent sur

l'intensité y compris le taux d'occupation des sites dans les structures non stoechiométriques ainsi que des facteurs de diffusion atomique. Nous avons vérifié le fonctionnement de ce programme en calculant les intensités théoriques de l'aluminium et du fer α , qui se sont révélées en parfait accord avec les fiches ASTM.

III-3-1-3 - Détermination de la taille des cristallites

La diminution de la taille des cristallites conduit à l'élargissement des raies de diffraction. Un élargissement peut être également provoqué par la présence des microcontraintes dans le matériau, ainsi que par les gradients de composition, si celle-ci s'accompagne de la variation du paramètre de maille du composé analysé.

La formule de Scherrer est couramment utilisée dans l'analyse de la taille des cristallites :

$$D_{hkl} = K\lambda / (\beta \cos \theta)$$

- K : facteur de forme des cristallites (K = 0,9 - 1,0)
 λ : la longueur d'onde utilisée [Å]
 β : l'élargissement dû uniquement à l'effet de taille des cristallites (après les corrections dues au doublet $K_{\alpha 1, \alpha 2}$, et à l'élargissement instrumental)
 D_{hkl} : la taille du cristallite selon une direction perpendiculaire au plan diffractant.
 θ : angle de diffraction

Cette équation n'a pas pu être utilisée du fait de la présence simultanée des microcontraintes et des nanograins. L'extraction de la contribution liée à la taille des cristallites, dans l'élargissement total des raies de diffraction, peut être effectuée selon deux méthodes :

méthode 1 [MAT 91]

Chaque pic de diffraction caractérisé par sa position donnée par l'angle θ ainsi que sa largeur $\delta(2\theta)$ (après les corrections dues au doublet $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ et à l'élargissement instrumental). Les angles, ainsi que les largeurs à mi-hauteur sont convertis en vecteurs d'onde selon les formules :

$$k = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \qquad \delta k = 2\pi \delta(2\theta) \frac{\cos \theta}{\lambda}$$

On considère que l'élargissement dû à la taille des cristallites (δk_s) ne dépend pas de l'angle θ , tandis que l'élargissement dû aux microcontraintes (δk_s) croît avec l'angle θ :

$$(\delta k_s) = 2\pi/d \qquad \delta k_s = Aek$$

- où :
 A - une constante proche de 1
 d - taille des cristallites
 e - nombre proportionnel à la concentration des microcontraintes.

Si on suppose une distribution lorentzienne, l'élargissement expérimental (δk_e) est une somme des élargissements dus à la taille des cristallites et aux microcontraintes :

$$\delta k_e = \delta k_s + \delta k_{\sigma}$$

Chaque pic est caractérisé par k et δk . Au moins trois pics sont nécessaires pour tracer une droite dans les axes $\delta k = f(k)$. La pente de cette droite donne la valeur de e . L'intersection avec l'ordonnée donne une valeur δk_1 , ce qui permet de déduire la taille des cristallites.

$$d_1 = 2\pi/\delta k_1$$

Les résultats obtenus par cette méthode n'ont pas été satisfaisants du fait que seul le pic (110) du diagramme de diffraction de FeAl possède une intensité suffisante pour déterminer sa largeur à mi-hauteur avec précision.

méthode 2 [KLU 74]

C'est une méthode connue sous le nom de WARREN-AVERBACH qui permet de déterminer la taille des cristallites par l'analyse de la forme d'un seul pic. Elle est basée sur la déconvolution d'un pic de diffraction, ayant une forme de Voigt, (mélange des fonctions de Cauchy et de Gauss), en deux contributions :

- | | | |
|----|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1° | cauchienne $I = I_0/(1 + k^2 x^2)$ | qui décrit la taille des cristallites |
| 2° | gaussienne $I = I_0 \exp(-k^2 x^2)$ | qui décrit les microcontraintes |

La largeur du pic analysé (après les corrections : $K_{\alpha 1, \alpha 2}$ et instrumentales) peut être définie comme largeur intégrale (β) ou largeur à mi-hauteur (2ω). Le rapport $2\omega/\beta$, appelé facteur de forme prend des valeurs allant de 0,637 (pour une fonction de Cauchy pure) à 0,939 (pour une fonction de Gauss pure). Le calcul du facteur de forme du pic analysé permet d'obtenir les parts respectives des contributions cauchienne et gaussienne et par la suite d'accéder à la taille des cristallites.

Le deuxième résultat obtenu par cette méthode est un nombre "e" proportionnel au taux des microcontraintes ; une autre technique est néanmoins nécessaire pour étalonner les valeurs absolues de ce nombre "e" par rapport à la densité des défauts (surtout les dislocations) créant ces microcontraintes.

La précision de détermination de la taille des nanocristallites a été vérifiée par l'analyse du dépôt électrolytique de chrome (5nm par MET, 6nm par RX). Cette méthode a été développée au service de "diffraction des rayons X" par R. FILLIT (à paraître).

III-3-2 - ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE (ATD)

Nous avons utilisé une installation ATD/ATG NETZSCH ATS 429. Les acquisitions ont été effectuées sur 0,5 g de poudre sous argon, avec une vitesse de montée de 5 deg/min. L'échantillon de référence était une poudre de FeAl préalliée, ne présentant aucun phénomène thermique en dessous de la température de fusion.

III-3-3 - MESURE DE LA DENSITÉ

La densité (d) est mesurée selon le principe de la poussée d'Archimède :

$$d = m_e \rho_{\text{eau}} / (m_{e+f} - m_{e+f+\text{eau}})$$

où m_e : masse de l'échantillon à sec
 m_{e+f} : masse de l'échantillon suspendu par un fil
 $m_{e+f+\text{eau}}$: masse de l'échantillon dans l'eau
 ρ_{eau} : densité de l'eau à température ambiante (prise comme 0,9982 g/cm³).

Dans certains cas, la densité a été mesurée en accédant au volume de l'échantillon par le picnomètre à l'hélium.

III-3-4 - MICROSCOPIE OPTIQUE

Les surfaces des échantillons frittés ont été préparées par polissage à l'aide des papiers SiC grade 600 et 1000, puis à l'aide des feutres chargés en solutions diamantées de 6 et 3 μm successivement. Dans la plupart des échantillons la microstructure était correctement révélée par la présence d'une dispersion céramique (ex. attrition de la poudre préalliée en présence de l'alumine γ). Si nécessaire, une attaque chimique a été effectuée à l'aide d'une solution composée de 33 % HNO_3 , 33 % CH_3COOH , 33 % H_2O et de 1 % HF.

Avant de passer à des analyses ponctuelles (MET), les observations ont été effectuées sur un microscope optique OLYMPUS dans le but de :

- i) vérifier la densité finale des échantillons
- ii) s'assurer de leur homogénéité

III-3-5 - MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

Les observations des poudres et des échantillons frittés ont été faites sur un microscope JEOL JSM 840 équipé d'un système de microanalyse permettant de détecter tous les éléments dont le numéro atomique est supérieur ou égal à six (carbone et plus lourds).

Aussi bien les poudres que les échantillons massifs ont été collés au support à l'aide d'une laque argentée. Le matériau étant conducteur, aucune préparation spécifique n'a été nécessaire. Nous avons travaillé en mode d'électrons secondaires sous tension d'accélération de 20 KV, en utilisant les grossissements allant de 500 à 4000 fois.

III-3-6 - MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

III-3-6-1 - Préparation des lames minces

Les étapes de préparation des lames minces étaient les suivantes :

- découpe des cylindres \varnothing 3 mm par électroérosion
- découpe des lames minces (70 à 130 μm) à l'aide d'une scie à fil (WIRE SAW type WS-22)
- dégraissage des lames dans toluène et nettoyage à l'alcool
- amincissement électrolytique ou ionique :

A. électrolytique (STRUERS - TENUPOL-3)

solution : Acide acétique - 64 vol%, 2-butoxyethanol-18 vol%, HClO_4 -18 vol%

paramètres : 0°C, 10V, 150 mA, sensibilité-6, flow rate-4

B. ionique (ION-TECH TEC 791)

paramètres : l'angle d'incidence/durée - 30°/10h + 25°/4h + 20°/1h x n jusqu'à ce

que la lame soit percée puis 12°/20 min, vide 2×10^{-5} mbar

tension 5 à 7 V, courant ionique - 40 μA (sur les deux canons), courant - 3 mA.

L'amincissement ionique s'est montré beaucoup plus efficace, surtout pour des teneurs élevées en particules dispersées. Les zones observables étaient typiquement de l'ordre de 10 μm^2 , donc représentatives de l'échantillon, compte tenu de leur homogénéité.

III-3-6-2 - Observations

Les premières observations des lames minces ont été effectuées au moyen d'un JEOL 100C (100 kV), par la suite nous avons utilisé un HITACHI-H800 (200 kV) installé au centre de Microscopie Stéphanois. Tous les clichés de diffraction ont été indexés de façon cohérente, en utilisant une constante de caméra $K = 28,9$ pour une longueur de caméra de 1,2 m - systématiquement utilisée ; des clichés de diffraction sont reproduits à l'échelle 1:1.

Cette technique a été essentiellement utilisée pour l'analyse de la taille (nanométrie) et de la morphologie des particules céramiques dispersées dans la matrice de FeAl.

III-3-7 - SPECTROMÉTRIE MÖSSBAUER

III-3-7-1 - Interactions hyperfines [FOC 77]

Les interactions des grandeurs d'origine électronique (densité et répartition des charges électroniques, champ magnétique interne - H) avec des grandeurs d'origine nucléaire (dimension du noyau, l'écart à la sphéricité et le moment magnétique nucléaire - μ) - dites les interactions hyperfines, sont à l'origine de modifications des niveaux énergétiques du noyau. Il existe trois types d'interactions hyperfines :

1° le déplacement isomérique δ

Cette grandeur dépend de la densité d'électrons de type s au noyau et de la différence des rayons nucléaires entre l'état excité et l'état fondamental.

Le déplacement isomérique δ est très sensible au taux de remplissage de la couche d (effet d'écran) et permet d'accéder au degré d'oxydation du fer. Il ne peut se mesurer que par rapport à une référence - le plus souvent fer α à la température ambiante.

2° L'effet quadripolaire

Si le nuage électronique ainsi que le noyau ne sont pas sphériques, l'interaction hyperfine conduit à un éclatement en deux niveaux ($m_I = \pm 3/2$, $m_I = \pm 1/2$) du niveau $I = 3/2$, I étant le spin nucléaire, deux transitions sont ainsi possibles. Cet effet permet d'étudier la symétrie locale du site occupé par l'atome de fer résonnant.

3° Effet Zeeman nucléaire

L'interaction entre le champ magnétique interne - H, et le moment magnétique nucléaire - μ conduit à un éclatement de tous les niveaux énergétiques. Compte tenu des spins nucléaires $I = 1/2$ et $I = 3/2$ des niveaux fondamental et excité de l'atome de fer et des règles de sélection on obtient six transitions possibles.

L'effet Zeeman nucléaire est caractéristique des sites de fer dans un environnement ferromagnétique tandis que le déplacement isomérique ainsi que l'effet quadripolaire caractérisent un matériau non magnétique.

III-3-7-2 - Principe de la mesure et dépouillement des spectres

La spectrométrie Mössbauer permet d'analyser l'environnement local des atomes de fer en détectant les modifications des transitions entre les niveaux fondamental et excité de

l'isotope ^{57}Fe , dont la teneur dans le fer naturel est suffisamment importante ($\approx 2\%$). Cette mesure s'effectue par absorption du rayonnement γ provenant d'un isotope radioactif ^{57}Co .

Du fait des interactions hyperfines dans les atomes de ^{57}Fe , l'absorption des photons γ provenant de la source ^{57}Co ne pourra avoir lieu que si leur énergie est légèrement modifiée pour donner lieu à l'absorption résonnante sans recul avec les atomes ^{57}Fe de l'échantillon.

L'énergie des photons γ incidents est modulée par effet Doppler, en plaçant la source sur un chariot pouvant se déplacer à une vitesse v variable (Fig. III-14). L'énergie du photon émis est ainsi égale à

$$E = E_0 (1 + v/c)$$

où : E - l'énergie du photon émis
 v - vitesse linéaire du chariot [mm/s]
 c - vitesse de la lumière

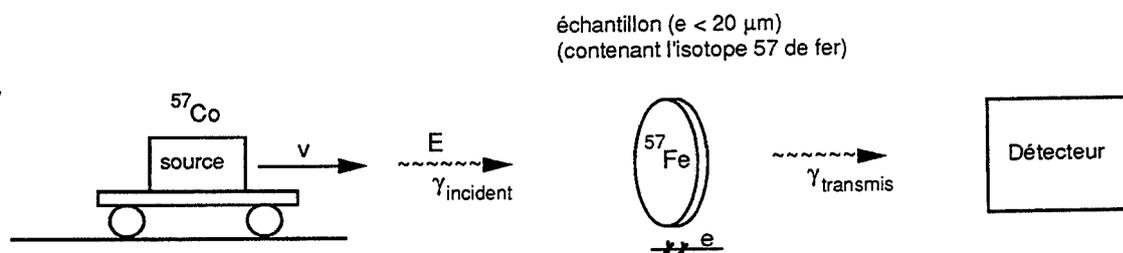


Fig. III-14 - Schéma de l'installation de spectrométrie Mössbauer en transmission.

Nous détectons le taux de transmission en fonction de la vitesse du chariot, ce qui conduit à des pics chaque fois qu'il y a résonance entre l'énergie du photon γ et l'énergie de transition permise. Les spectres Mössbauer types sont présentés sur la figure III-15.

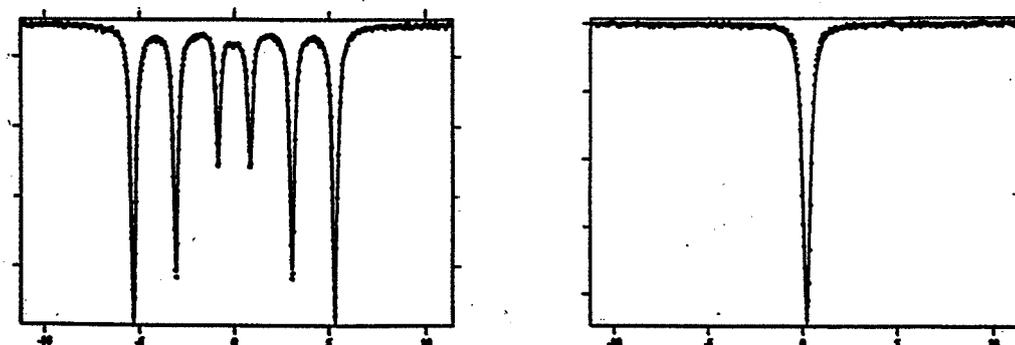


Fig. III-15 Spectres Mössbauer types
 a) Fe- α - ferromagnétique

b) Fe-40 at% Al - paramagnétique

La résonance entre l'énergie des photons γ incidents et l'énergie des transitions permises est obtenue pour des vitesses v_1 à v_6 dans le cas d'un échantillon magnétique et

d'une interaction quadripolaire, perturbation de l'interaction magnétique hyperfine. Il y a au moins autant de sextuplets qu'il y a de sites cristallographiques différents pour les atomes de fer. Les paramètres hyperfins sont obtenus à partir des formules :

$$\delta = 1/4 (v_1 + v_2 + v_5 + v_6)$$

$$\varepsilon = 1/4 (v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)$$

$$H = 31,13 (v_6 - v_1)$$

où	v_i [mm/s]	-vitesse pour laquelle il y a résonance
	H [kG]	- champ magnétique interne (on notera que plus les pics externes sont espacés, plus le champ magnétique interne est intense).
	δ, ε [mm/s]	- déplacement isomérique et écart quadripolaire.

Chaque site de fer dans une structure cristallographique a ses propres caractéristiques hyperfines (δ , ε , H). Le dépouillement du spectre Mössbauer permet ainsi d'accéder à la nature cristallographique des phases présentes dans l'échantillon analysé. La spectrométrie Mössbauer est complémentaire de la diffraction des rayons X car cette technique donne des caractéristiques des sites de fer en fonction de leurs premiers voisins, donc la résolution reste très bonne, même pour des structures nanocristallines.

Nous avons utilisé cette technique :

- i) dans l'analyse du procédé de mécanosynthèse
- ii) pour caractériser les propriétés magnétiques de la phase perovskite Fe_3AlC_x .

Toutes les acquisitions ont été effectuées par MM. Pierre DELCROIX et Gérard LE CAER du LSG2M de l'École des Mines de Nancy. Les acquisitions ont été réalisées en utilisant une source de rayonnement γ - ^{57}Co (10 mCi), à température ambiante et en mode transmission.

III-4 - CARACTÉRISATION DE LA RÉSISTANCE MÉCANIQUE À HAUTE TEMPÉRATURE

III-4-1 - DÉFORMATION À VITESSE IMPOSÉE

III-4-1-1- Description de l'installation de compression à chaud

Nous avons utilisé le montage de compression à chaud mis au point par D. DAJNO [DAJ 91] (Fig. III-16) installé sur une machine universelle INSTRON. Le chauffage est assuré par un système indépendant constitué du four à image et d'un boîtier de régulation. Les

résultats sont enregistrés sur une table traçante. L'ensemble de l'installation est représenté sur la figure III-17.

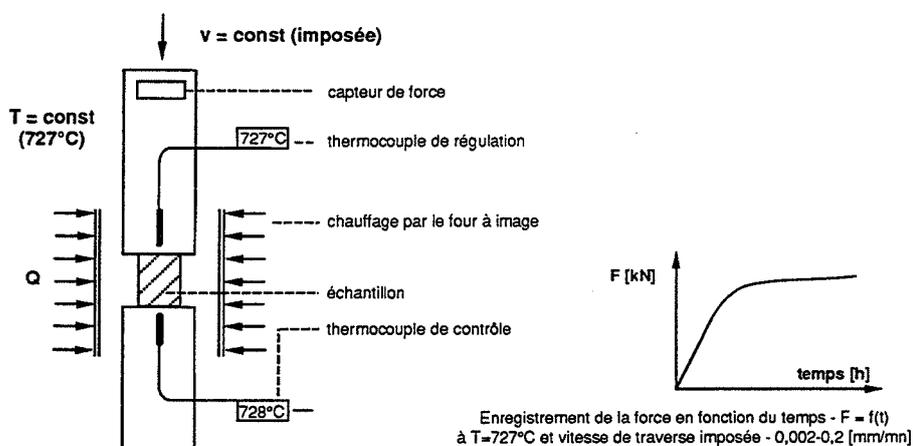


Fig. III-16 Schéma du montage de compression à chaud

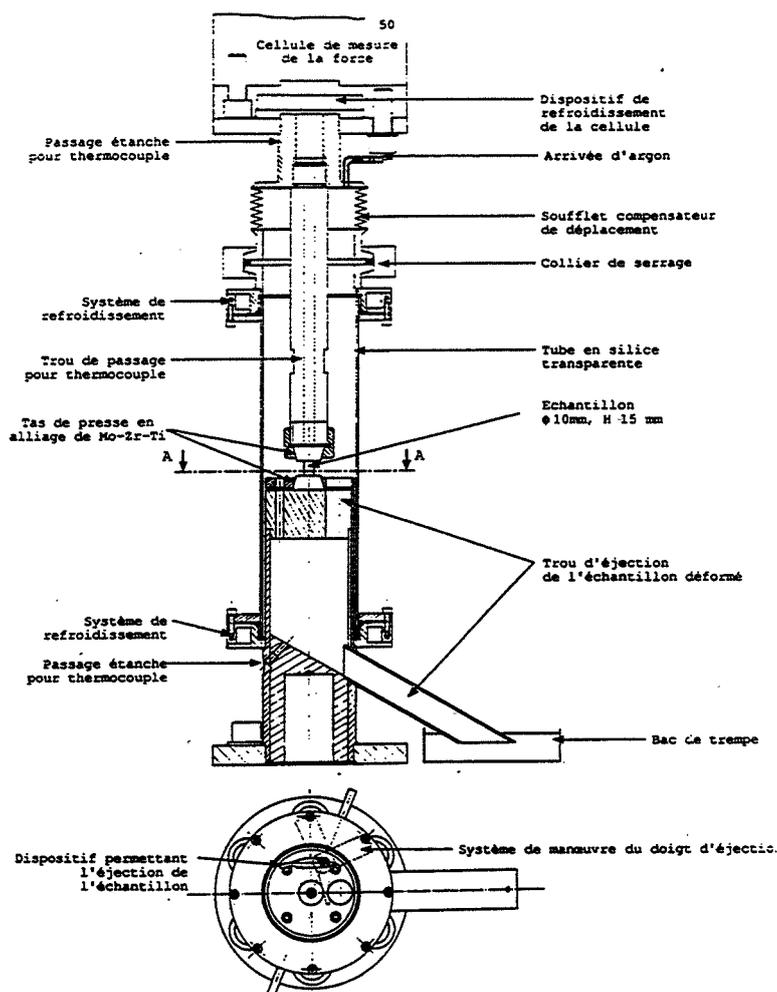


Fig. III-17 Schéma de l'installation de compression à chaud (montage + Instron + systèmes de chauffage et d'enregistrement).

Montage de compression

L'ensemble du montage a été effectué en acier 25-20 sauf les tas de compression qui sont réalisés en alliage TZM (0,5%Ti, 0,1%Zr, 0,01%C, + 99%Mo). Deux thermocouples de type K (en chromel-alumel) sont placés dans des trous percés dans ces tas, à 1 mm environ de leur surface, donc de la surface de l'échantillon en déformation. Le tube en silice transparente permet de contrôler l'atmosphère et d'éviter l'oxydation de l'échantillon ainsi que des pièces de montage, par balayage lent d'argon. Un système de refroidissement est prévu aux extrémités du tube ainsi que sous la cellule de mesure de la force, afin de limiter la dérive de cette dernière.

Système de chauffage

Le chauffage est assuré par un four à image avec six lampes placées aux foyers des miroirs paraboliques - ce système assure une bonne homogénéité et une montée rapide de température. La régulation de la température se fait par comparaison des valeurs de consigne données par le programmeur à partir du cycle thermique imposé avec les valeurs mesurées par le thermocouple placé dans le tas de compression supérieur. L'équilibre thermique (températures données par les deux thermocouples - identiques à $\pm 2^\circ\text{C}$) ainsi que la stabilisation de la dilatation thermique du montage - sont atteints au bout d'une heure de palier en température.

Système de déformation

La machine universelle INSTRON (modèle 1186) à commande électromécanique de la traverse ne permet pas de travailler à vitesse de déformation constante (la vitesse de traverse devrait être régulée selon une loi exponentielle). Tous les essais ont donc été réalisés à vitesse de traverse constante, ce qui conduit aux enregistrements de la force en fonction du temps pour une vitesse de déformation variable. Les courbes contrainte-déformation pour une vitesse de déformation constante ont été obtenues par traitement mathématique (cf. III-4-1-3).

III-4-1-2 - Déroulement de l'essai

Nous avons utilisé des échantillons cylindriques ($\phi = 12,5$ mm et $H = 9-11$ mm), à bases rectifiées. La forme cylindrique et surtout le rapport $H/D < 1$ sont imposés par le frittage sous charge uniaxiale, ce rapport n'est pas gênant dans le sens où les déformations imposées sont faibles ($\epsilon < 0,25$).

Une suspension colloïdale de graphite est pulvérisée sur les deux surfaces de l'échantillon afin de limiter le coefficient de frottement lors de l'essai et d'empêcher le collage de l'échantillon contre les tas en TZM. L'échantillon est par la suite placé entre les tas de compression et ainsi prêt à subir un essai de déformation selon les paramètres :

- vitesse de montée en température - 50 K/min
- température de palier - $T = 727^{\circ}\text{C}$ (1000K)
- durée de la stabilisation de la température
 - 1 h en plaçant le nouvel échantillon à $T = 300^{\circ}\text{C}$ - température du montage
 - 2 h en effectuant le chauffage à partir de la température ambiante.
- vitesses de traverse utilisées
 - 0,02 mm/min ($3,3 \cdot 10^{-5} \text{ [s}^{-1}]$ pour $h_0 = 10 \text{ mm}$) lors des essais à une vitesse de déformation
 - 0,002 - 0,2 mm/min ($3,3 \cdot 10^{-6} - 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}]$ pour $h_0 = 10 \text{ mm}$) lors de la déformation à vitesse multiple (cf. III-4-1-3).

III-4-1-3 - Exploitation des résultats

III-4-1-3-1 - Détermination d'une courbe contrainte-déformation

Lors de l'essai nous enregistrons la force ($F[\text{kN}]$) en fonction du temps pour une vitesse de traverse connue (v) et une hauteur de l'échantillon donnée $h_0[\text{mm}]$ (Fig. III-17).

Afin de pouvoir calculer la courbe contrainte-déformation $\sigma = f(\epsilon)$ il faut tenir compte des éléments suivants :

- la vitesse de traverse (v) étant constante, la vitesse de déformation ($d\epsilon/dt$) varie pendant l'essai
- la section de l'échantillon augmente au cours de l'essai
- la déformation élastique du montage n'est pas négligeable
- le frottement (la déformation étant systématiquement arrêtée à $\epsilon < 0,25$, nous l'avons négligée).

La soustraction de la déformation élastique du montage influe surtout sur la valeur de la pente dans le domaine élastique. La déformation élastique du montage constitue plus de 90 % de la déformation élastique totale. Le calcul du module d'Young sur la courbe corrigée donne une valeur raisonnable de l'ordre de 100 GPa. L'influence de cette correction sur la partie plastique étant négligeable nous ne l'avons donc pas faite.

Afin d'obtenir une courbe contrainte-déformation pour une vitesse de déformation constante (nous prenons systématiquement $(d\epsilon/dt)_0$ à $t = 0$) nous posons deux hypothèses :

- 1° Dans le domaine de déformation plastique le volume (V) est constant
- 2° Le matériau est supposé suivre un comportement donné par une loi puissance :

$$d\epsilon/dt = A\sigma^n$$

- avec :
- $n = 5$ - échantillons obtenus à partir de la poudre préalliée de FeAl
 - $n = 7$ - échantillons obtenus à partir des poudres élémentaires
 - $n = 9$ - à partir des poudres broyées avec une dispersion micrométrique
 - $n = 12$ - à partir des poudres broyées avec une dispersion nanométrique.

Il a été montré [DAJ 91] que dans ces conditions les valeurs de la contrainte d'écoulement - σ et de la déformation - ε peuvent être obtenues à partir des formules :

$$\varepsilon = -\ln(1 - e)$$

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \exp[(m + 1)\ln(1 - e)]$$

où : $e = \Delta h/h_0$ - déformation relative
 F : force mesurée
 A_0 : section initiale
 m : coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation ($= 1/n$)

Suite à cette transformation, toutes les courbes $\sigma = f(\varepsilon)$ présentent un plateau (Fig. III-18). L'existence de ce plateau sur la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ nous permet de prendre la valeur de σ pour une déformation ε allant de 0,01 à 0,05. Cette liberté de choix est très importante pour le dépouillement des courbes obtenues dans les essais à plusieurs vitesses de déformation.

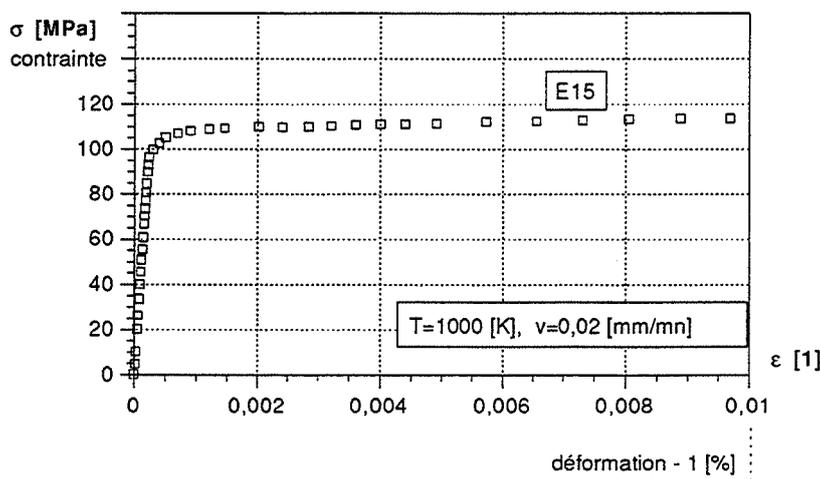


Fig. III-18 La courbe type contrainte-déformation pour $(d\varepsilon/dt)_0$

III-4-1-3-2 - Détermination du coefficient de sensibilité à la contrainte à partir d'un essai à plusieurs vitesses de déformation

Une méthode classique consiste à déformer plusieurs échantillons à des vitesses de déformations variables, transformer les courbes $F(t, v = \text{const})$ en $\sigma(\varepsilon, (d\varepsilon/dt)_0 = \text{const})$ et ainsi déterminer des paires de valeurs $((d\varepsilon/dt)_i; \sigma_i)$ que l'on porte dans un système de coordonnées $\log_e \sigma - \log_e d\varepsilon/dt$. Si le matériau obéit à la loi puissance $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$, à ce moment les points s'alignent et on peut accéder à la valeur du coefficient de sensibilité à la contrainte - n.

Nous proposons ici une méthode de détermination de n en utilisant un seul échantillon. Elle peut être facilement appliquée pour des matériaux qui présentent un plateau sur les courbes contrainte-déformation. Le déroulement de l'essai peut être schématisé selon la figure III-19.

Chaque essai (le même échantillon) comprend plusieurs cycles (la même vitesse de traverse) :

- 1° - déformation à une vitesse de traverse donnée jusqu'au régime linéaire dans le domaine plastique (2 à 5 % de déformation plastique)
- 2° - déchargement de 80 à 90 % de la force maximale atteinte
- 3° - maintien de l'échantillon dans cet état pendant 10 à 30 minutes jusqu'à ce que la force se stabilise (rééquilibrage de la température après une décharge rapide).

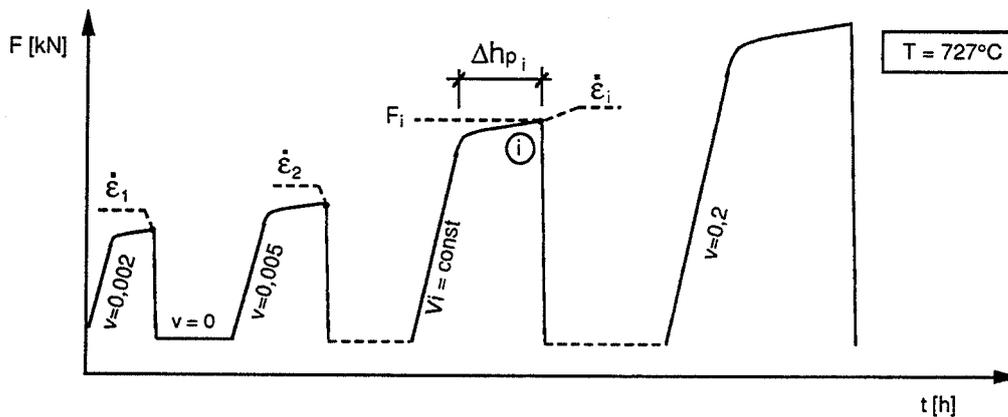


Fig. III-19 Représentation schématique d'un essai de déformation à plusieurs vitesses de déformation

Chaque cycle est répété pour 7 vitesses ($v = 0,002 - 0,2$ [mm/min]) ce qui fait varier $(d\varepsilon/dt)_i$ dans un domaine de $3,3 \cdot 10^{-6}$ à $4 \cdot 10^{-4}$ [s^{-1}] pour $h_0 = 10$ mm).

Chaque cycle peut être caractérisé par une déformation plastique Δhp_i , la force en fin de cycle F_i , et la vitesse de traverse v_i . (Fig. III-19). Il est vérifié par la suite :

$$h_i - h_f = \sum_{i=1}^7 \Delta hp_i$$

où h_i - la hauteur initiale de l'échantillon
 h_f - la hauteur finale de l'échantillon.

Ceci permet de définir la hauteur de l'échantillon (h_i) ainsi que la vitesse de déformation ε_i dans chaque point i (Fig. III-19) selon les formules :

$$\sigma_i = \frac{F_i}{S_i} = \frac{F_i h_i}{V} \text{ [MPa]} \qquad (d\varepsilon/dt)_i = \frac{v_i}{60 h_i} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

où : F_i force [N]
 h_i hauteur de l'échantillon [mm]
 V volume de l'échantillon [mm³]
 v_i vitesse de traverse [mm/min]

Nous obtenons donc 7 paires $((d\varepsilon/dt)_i, \sigma_i)$ qui portées (Fig. III-20) dans un système $\ln \sigma - \ln(d\varepsilon/dt)$ permettent d'accéder à "n".

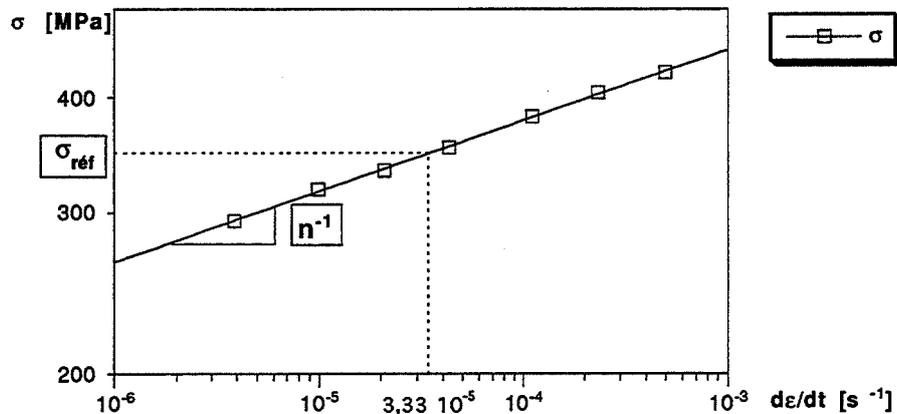


Fig. III-20 Détermination du coefficient de sensibilité à la contrainte (n)

Le reproche que l'on pourrait faire à cette méthode est que nous ne travaillons pas à déformation (ε) constante. Les temps de pose contribuent néanmoins à la restitution de la configuration initiale, de plus les vitesses de chargement étant croissantes d'un cycle vers l'autre, nous nous retrouvons toujours dans un régime stationnaire d'une population de dislocations plus dense. On remarquera que ces sept déformations successives n'excèdent pas $\varepsilon = 0,25$ et que le coefficient de régression R^2 est $> 0,995$ dans la quasi totalité des essais.

Afin de pouvoir comparer plusieurs échantillons de cette étude nous avons décidé de définir les conditions de référence comme $T = 727^\circ\text{C}$, $v = 0,02$ mm/min et $h_0 = 10$ mm, ce qui fait que la résistance citée est toujours liée à $T = 727^\circ\text{C}$ et $d\varepsilon/dt = 3,33 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Pour des échantillons dont la hauteur initiale était différente de $h_0 = 10$ mm (en pratique $8 < h_0 < 12$) nous avons toujours recalculé la contrainte σ pour $d\varepsilon/dt = 3,33 \cdot 10^{-5}$ donc $h_0 = 10$ en utilisant une loi puissance avec le n approprié. Il est à noter qu'une erreur sur n de ± 2 (possible) sur les échantillons qui n'ont subi qu'une vitesse de déformation, introduit une erreur ne dépassant pas 1% sur la valeur de σ de référence.

III-4-2 - ESSAI DE FLUAGE

Le fluage est par définition une déformation du matériau sous l'action d'une contrainte ou d'une force imposée et constante à une température T définie (typiquement $T > 0,5 T_f$). Industriellement on définit à chaque température T une contrainte qui provoque un allongement de 1 % ou une rupture après un temps t (100, 1000, ou 10000 h). Les vitesses de déformation dans ces essais sont de l'ordre de 10^{-7} à $10^{-9} [s^{-1}]$.

Ces essais étant extrêmement longs et inaccessibles nous avons adapté la presse à chaud pour permettre une étude comparative de la résistance au fluage des différents échantillons dans le domaine de vitesses de déformation allant de 10^{-4} à 10^{-6} [s^{-1}].

Les échantillons frittés préalablement dans les matrices $\varphi = 12,5$ [mm] sont placés dans les matrices $\varphi 20$ (Fig. III-21) et introduits dans la presse à chaud. On impose une température de $927^{\circ}C$ et une force de $12,6$ kN ($\sigma_{init} \approx 100$ MPa). On mesure le déplacement en fonction du temps $\Delta h = f(t)$.

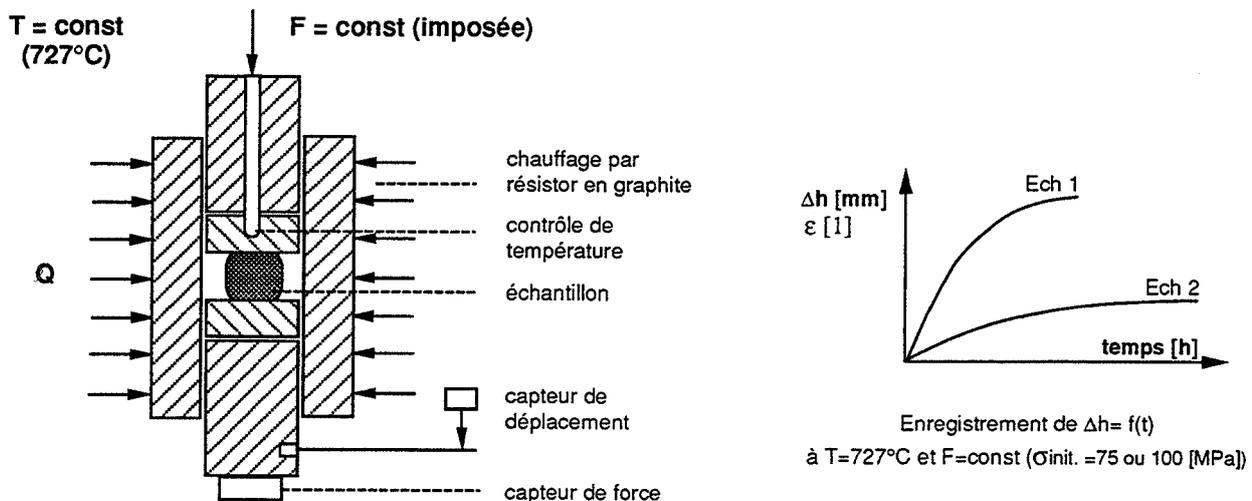


Fig. III-21 Schéma du montage et enregistrement d'un essai de fluage dans la presse à chaud. La résistance au fluage de l'échantillon Ech. 2 est supérieure à celle de l'échantillon Ech. 1

Afin de rendre les échantillons (dont la hauteur initiale n'est pas toujours la même) comparables, nous représentons les résultats dans les axes $\epsilon = f(t)$. Les déformations finales étaient de l'ordre de 0,1 à 0,5, ce qui provoque une forte diminution de la contrainte au cours de l'essai et en même temps une diminution de la vitesse de déformation.

Nous avons tenté d'obtenir des courbes $\ln \sigma = f(\ln \epsilon)$ à partir de ces essais, (ϵ variable). Du fait, que le matériau étudié présente un plateau sur les courbes $\sigma = f(\epsilon)$, on pourrait accéder de cette façon à la valeur du coefficient de sensibilité à la contrainte. En réalité les fluctuations de la force dues au système de régulation, perturbent la mesure du déplacement, ce qui après le dépouillement se traduit par une incertitude trop grande sur la valeur de n .

Nous nous sommes donc limités à une représentation comparative des courbes $\epsilon = f(t)$ pour une série d'échantillons, ce qui permet de distinguer très clairement l'influence des différents types de dispersions sur la résistance au fluage.

IV - TRANSFORMATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Notre objectif est de présenter dans ce chapitre toutes les transformations physico-chimiques ayant lieu lors de l'élaboration du composite : FeAl contenant une dispersion de céramiques.

Nous allons commencer par présenter une étude détaillée de la formation de FeAl par mécanosynthèse en présence d'acide stéarique - un produit typiquement utilisé pour éviter les problèmes de colmatage lors du broyage des poudres ductiles. Nous montrerons par la suite que l'utilisation de l'acide stéarique n'est pas indispensable pour former le FeAl par mécanosynthèse, ce qui a l'avantage de diminuer fortement le taux de carbone. La formation de la structure ordonnée (ordre à longue distance) lors du frittage fait l'objet de la dernière partie de cette section (IV-1).

Dans les deux sections qui suivent (IV-2 et IV-3) nous allons aborder l'analyse des sources d'oxygène et de carbone, ainsi que la formation d'une dispersion d'oxydes et de carbures.

En ce qui concerne les oxydes - qui assurent le renforcement au fluage - nous montrerons l'évolution des produits d'oxydation "in situ" lors du broyage : d'abord la formation du spinelle $FeAl_2O_4$, puis sa transformation en alumine α et la coalescence de cette dernière.

Dans la section consacrée aux carbures nous présenterons la formation et la caractérisation du carbure mixte Fe_3AlC_x , ainsi qu'un moyen pour le transformer en ZrC, en utilisant une poudre d'hydrure de zirconium.

Pour un échantillon donné, l'importance respective des transformations décrites dans ce chapitre est fonction des paramètres de préparation (type des poudres, atmosphère de broyage, utilisation du lubrifiant, cycle de frittage) donc des voies d'élaboration, décrites dans III-1 et III-2.

A la fin de ce chapitre nous présenterons un tableau récapitulatif (Tab. IV/IV) de tous les échantillons, dont on fait référence dans ce travail.

IV-1 - FORMATION DE FEAL PAR MÉCANOSYNTÈSE

IV-1-1 - MÉCANOSYNTÈSE DE FEAL EN PRÉSENCE D'ACIDE STÉARIQUE

IV-1-1-1 - Description schématique de la mécanosynthèse

Le procédé de mécanosynthèse est une méthode de fabrication des alliages par broyage à sec de leurs constituants [BEN 70, BEN 74, HAC-1].

Afin de minimiser les problèmes technologiques dus au broyage des matières ductiles, on utilise typiquement un produit organique (cyclohexane, acide stéarique), qui joue un rôle de lubrifiant. Nous avons utilisé une quantité optimisée (cf. IV-3-1-2) de 2 % poids d'acide stéarique.

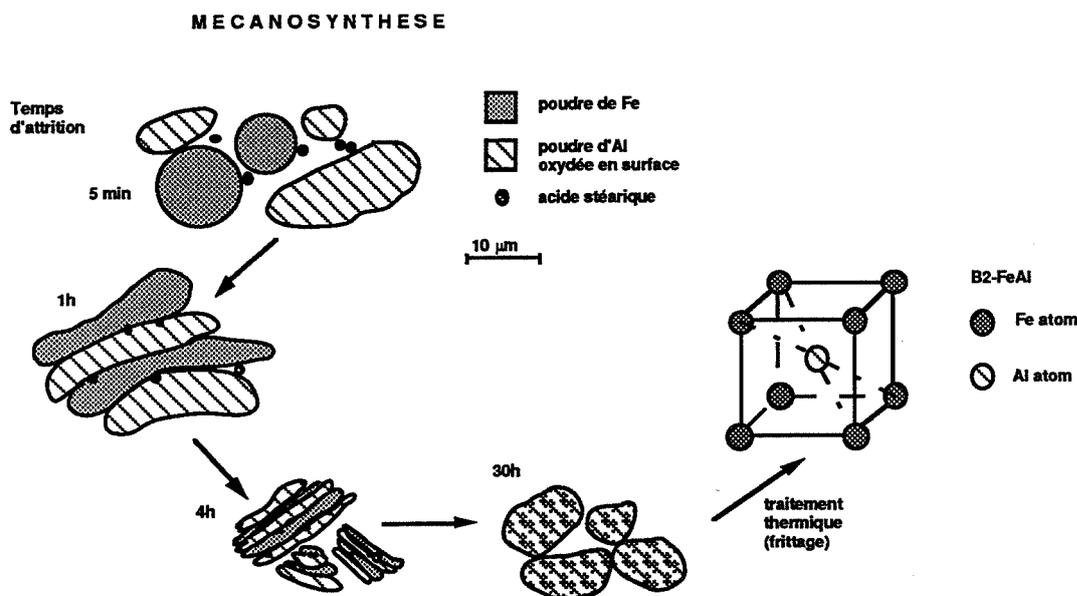


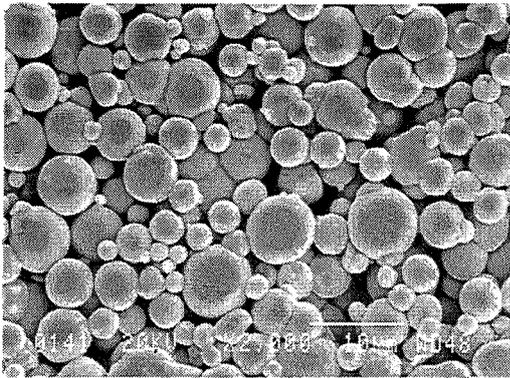
Fig. IV-1-1 Représentation schématique de la mécanosynthèse.

Le schéma des transformations morphologiques et cristallographiques en fonction de la durée de la mécanosynthèse est présenté sur la figure IV-1-1. L'action mécanique exercée par des billes sur les particules de poudres de fer et d'aluminium conduit à la formation de "sandwichs" [BEN 74]. L'équilibre dynamique à l'échelle de toutes les particules broyées, entre la formation et la fragmentation de ces structures lamellaires, conduit à la diminution progressive de leur épaisseur. Les distances nanométriques, voire atomiques sont atteintes à la fin de la synthèse, ce qui conduit à la formation d'une structure cristallographique proche de celle de l'alliage. La mécanosynthèse doit être suivie d'un traitement thermique pour assurer une bonne cristallisation de l'alliage et la création, dans le cas des intermétalliques, d'ordre à longue distance.

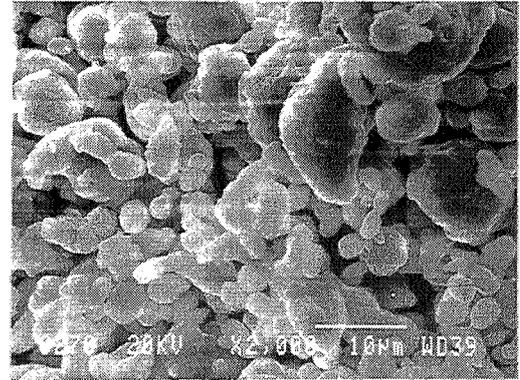
L'évolution du procédé de mécanosynthèse de FeAl, tracée ici schématiquement, a été suivie à l'aide de quatre techniques expérimentales : microscopie à balayage (MEB), analyse thermique différentielle (ATD), diffraction des rayons X (RX) et spectrométrie Mössbauer.

IV-1-1-2 - Evolution de la morphologie des poudres, MEB

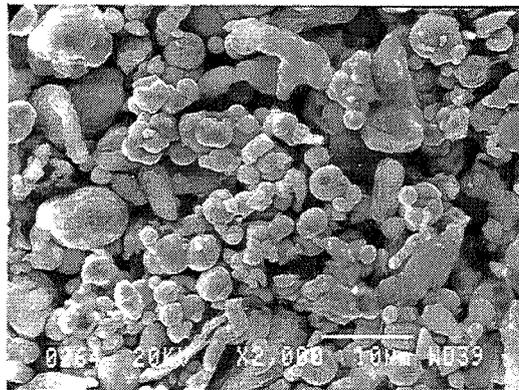
Avant qu'il n'y ait des changements au niveau cristallographique on observe des variations morphologiques des poudres broyées. Une série de micrographies (Fig. IV-1-2) montre l'évolution de la morphologie des poudres en fonction de la durée de la mécanosynthèse.



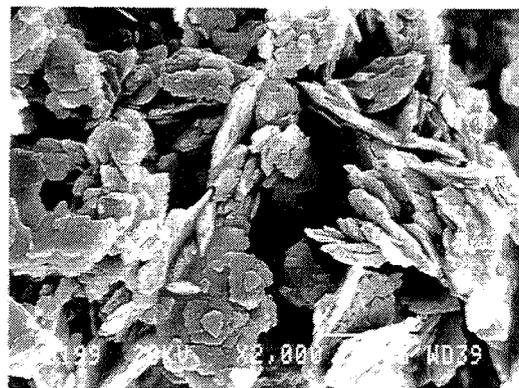
(a) poudre - Fe



(b) - Poudre - Al



(c) - 1mn



(d) 1h

Fig. IV-1-2

Evolution de la morphologie des poudres de fer (a) et d'aluminium (b) en fonction du temps de la mécanosynthèse (1mn, 1h) + suite

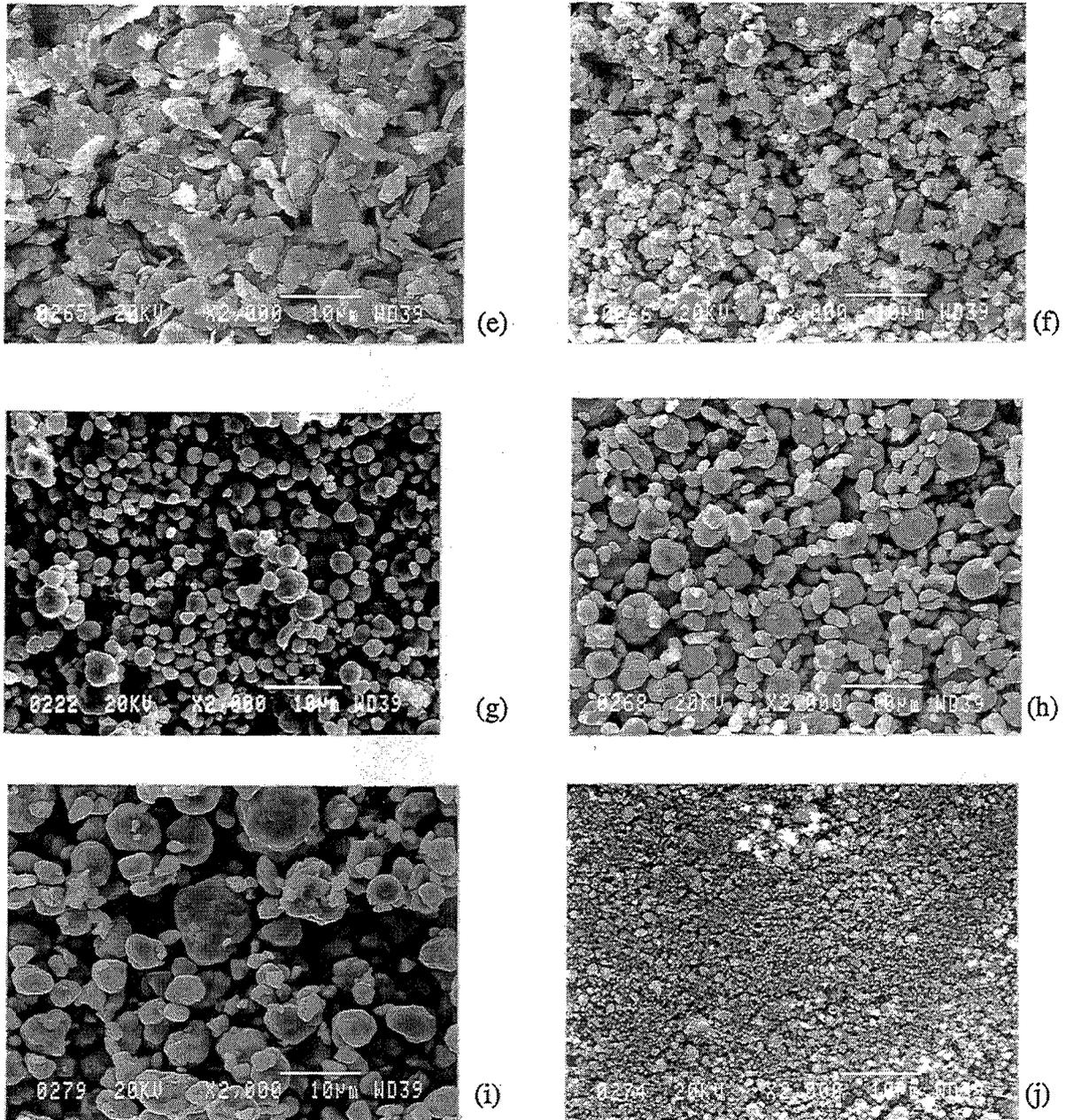


Fig. IV-1-2 Evolution de la morphologie des poudres de fer et d'aluminium en fonction de la durée de la mécanosynthèse : (e) - 2h (f) - 4h
(g) - 8-16h (h) - 24h, vit.2
(i) - 24h, vit.4 (j) - 200h, vit.2

Les poudres de fer et d'aluminium subissent dès le départ de fortes déformations plastiques ; au bout d'une heure de synthèse pratiquement toutes les particules ont été affectées par des chocs entre les billes de broyage. Au-delà de 2h il n'est plus possible de distinguer les particules de fer et d'aluminium à l'aide de la microanalyse ; elles ont déjà la structure en sandwichs, représentée schématiquement sur la figure IV-1-1. Au-delà de 4h de synthèse les particules deviennent sphériques, leur taille passe par un minimum (8h environ) pour se stabiliser autour de 2 à 5 μm pour une synthèse de 24 heures. A ce stade, la microanalyse quantitative confirme une bonne homogénéité du mélange à l'échelle de chaque particule (Fe-38 at% Al, à $\pm 2\%$ Al).

IV-1-1-3 - Analyse de la réaction de formation de FeAl par ATD

L'analyse thermique différentielle (ATD) effectuée sur une série de poudres en fonction de la durée de la mécanosynthèse nous a permis de suivre l'état d'avancement de la réaction de formation de FeAl.

Nous avons observé (Fig. IV-1-3), à la température de 660°C, un pic exothermique dont l'intensité décroît lorsque la durée de la mécanosynthèse augmente. La température de 660°C est précisément celle de fusion de l'aluminium, or la fusion est un phénomène endothermique, qui ne se manifeste pas sur nos courbes ATD.

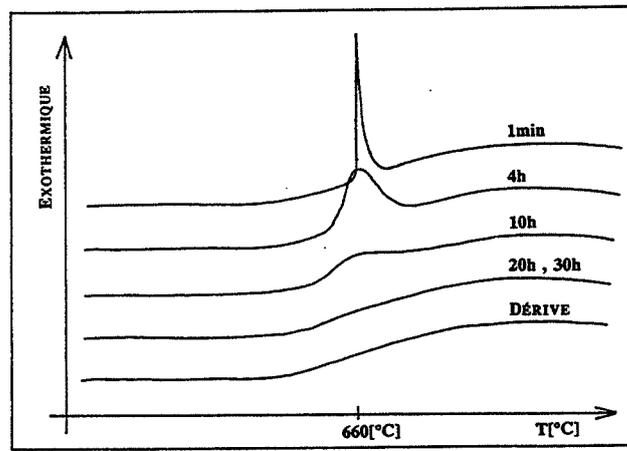


Fig. IV-1-3 Résultats de l'analyse thermique différentielle en fonction de la durée de la mécanosynthèse pour un mélange Fe + Al + 2% poids d'acide stéarique.

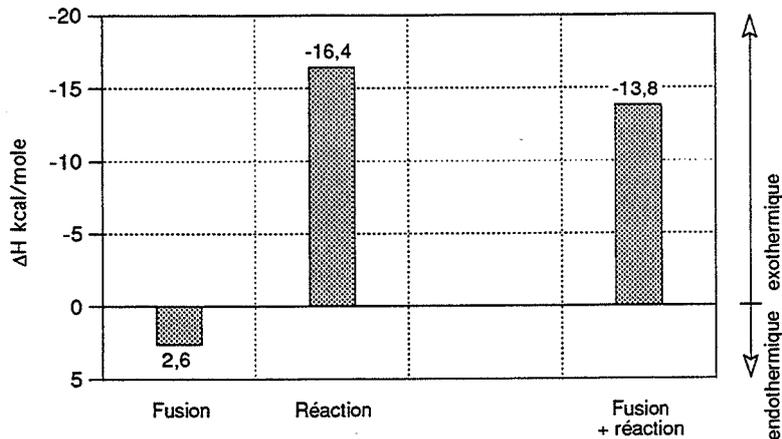
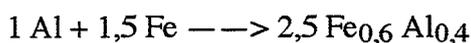


Fig. IV-1-4 Comparaison de l'enthalpie de fusion d'Al et de l'enthalpie de formation du Fe-40 at % Al ($\text{Fe}_{0,6} \text{Al}_{0,4}$). Les deux phénomènes ont lieu en même temps à 660°C.

En effet, la réaction de formation de FeAl a lieu immédiatement après la fusion de l'aluminium [RAB 91, RAB 92]. L'enthalpie de formation de FeAl étant de - 6,6 Kcal/mole [KUB 55] (cf. IV-2-3-4), on trouve que pour chaque mole d'aluminium fondu à 660°C ($\Delta H = + 2,6$ Kcal/mole) la réaction :



conduit au dégagement de 16,4 Kcal de chaleur (Fig. IV-1-4). La fusion de l'aluminium est caractérisée par un effet endothermique faible et a lieu en même temps que la réaction exothermique de formation de FeAl - d'où le pic unique, du côté exothermique, observé sur nos courbes.

L'augmentation de la durée de la mécanosynthèse conduit progressivement à la formation de FeAl à l'état solide. L'enthalpie de formation de FeAl est "libérée" au cours du broyage, à cause de la transformation des interfaces fer-aluminium en composé FeAl. Au cours du procédé, la fraction des interfaces augmente, l'épaisseur des lamelles de fer et d'aluminium diminue pour donner le FeAl désordonné dans tout le volume au-delà de 20 h de synthèse. La réaction de formation de FeAl semble ainsi achevée par 20 heures de broyage à l'état solide (dans la limite de résolution de la méthode utilisée) ; les courbes ATD se confondent avec la dérive (Fig. IV-1-3).

IV-1-1-4 - Formation de FeAl suivie par diffraction de rayons X

L'évolution du diagramme de diffraction de rayons X en fonction de la durée de la mécanosynthèse est présentée sur la figure IV-1-5.

Nous observons l'élargissement des raies correspondant au fer et à l'aluminium. Ces dernières disparaissent au bout de 8 heures de synthèse pour l'aluminium, au bout de 24 heures pour le fer. Une nouvelle raie très large apparaît à gauche de la position théorique de la raie (110) de FeAl c'est à dire avec un paramètre de maille supérieur. D'autres raies de FeAl propres à la structure cubique centrée ont également été observées, toujours à gauche de leurs positions théoriques, mais leur intensité, en accord avec la fiche ASTM 33-20, était très faible (cf. Fig. IV-3-8). Les raies de surstructure de B2-FeAl n'apparaissent pas à cette étape.

L'élargissement des raies du fer et de l'aluminium témoigne de leur réduction progressive de la taille des grains au cours du broyage ; celle-ci est le résultat de la diminution des zones cristallographiquement cohérentes et de l'augmentation des microcontraintes (densité de dislocations, interfaces fer-aluminium). La nanocristallisation plus rapide de l'aluminium s'explique par sa résistance mécanique plus faible que celle du fer.

La largeur des raies correspondant à FeAl (MP38, MP47) est également affectée par une distribution des compositions Fe-Al autour d'une composition moyenne. Cet effet est néanmoins négligeable pour des durées importantes, devant les contributions dues à la taille des cristallites et aux microcontraintes, puisque la variation du paramètre de maille est faible dans le domaine des compositions susceptibles d'être formées par la mécanosynthèse : Fe - 30 à 40 at% Al (Fig. IV-1-6).

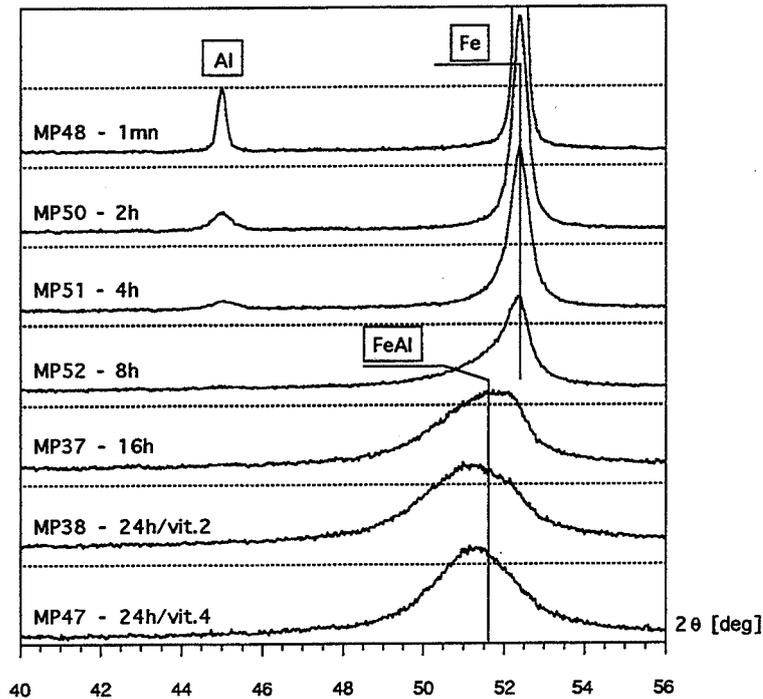


Fig. IV-1-5 Evolution du diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la durée de la mécanosynthèse

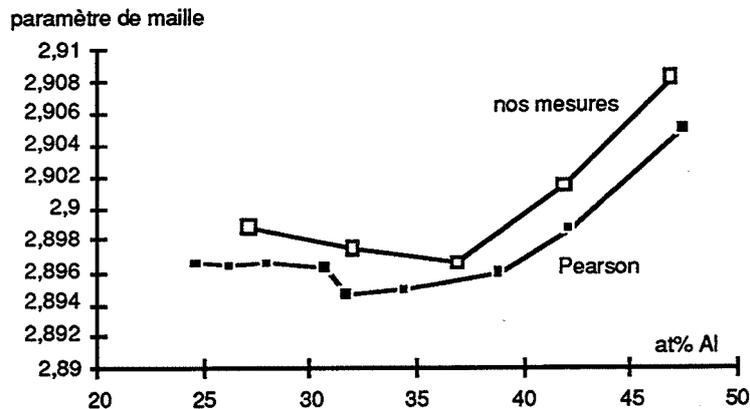


Fig. IV-1-6 Evolution du paramètre de maille de Fe-xAl en fonction de la composition (x) selon PEARSON et selon nos mesures sur les poudres obtenues par frittage réactif.

La rétention dans la maille de FeAl d'atomes d'hydrogène et de carbone, dont la teneur peut varier d'une maille à l'autre, conduit également à l'élargissement des raies de diffraction. Cette rétention de carbone et d'hydrogène - généralement en positions interstitielles - explique l'augmentation du paramètre de maille de 0,8 %, observée pour la poudre MP47 (décalage du pic (110) de FeAl ($d_{110} = 2,065$) par rapport à sa position théorique ($d_{110} = 2,048$)).

Sur la base d'acquisitions précises, nous avons suivi l'évolution de la taille des cristallites et des microcontraintes, en analysant la forme (cf. III-3-1-3) du pic (110) du fer et du pic (110) de FeAl. L'extraction de la contribution de Cauchy (cauchienne) montre une

diminution de la taille des cristallites en fonction de la durée de la mécanosynthèse ; la contribution gaussienne montre une augmentation des microcontraintes (Tab. IV-1-1). Ces évolutions sont en accord qualitatif avec le schéma de formation et d'affinement des sandwichs (cf. Fig. IV-1-1). Par exemple le passage de la raie du fer (MP52) à celle de FeAl (MP47) s'accompagne d'une augmentation (x3) des microcontraintes, et d'une diminution (x2) de la taille des cristallites. Le fait que lors de la formation de FeAl à l'état solide, la taille des cristallites ne passe pas par un minimum voisin de 1 nm est a priori surprenant.

référence échantillon	taille D (Å)	microcontraintes $\langle e \rangle$	broyage durée(h)/vitesse
MP49	9814	7.10^{-4}	1h/2
MP50	1108	6.10^{-4}	2h/2
MP51	656	1.10^{-3}	4h/2
MP52	255	3.10^{-3}	8h/2
MP74	241	$1,7.10^{-3}$	16h/2
MP75	218	$2,4.10^{-3}$	24h/2
MP46	181	$9,4.10^{-3}$	24h/3
MP47	152	$10,6.10^{-3}$	24h/4

Tab. IV-1-1 Résultat du calcul de la taille des cristallites (contribution cauchienne) et des microcontraintes (contribution gaussienne) en fonction de la durée de la mécanosynthèse, selon la méthode décrite dans III-3-1 (cf. 49-59 - Tab. IV/V).

L'explication de cet effet doit avoir son origine essentiellement dans le procédé de mécanosynthèse [BEN 74] qui conduit d'une part à une forte texture morphologique des grains de fer et d'aluminium à l'intérieur des particules broyées (Fig. IV-1-7a - schéma, à confirmer pour des durées importantes, par une étude des poudres par ultramicrotomie) et d'autre part à une distribution des populations de grains plus ou moins affectée par le broyage. On ne peut pas négliger non plus les limitations dues à la technique (diffraction sur les nanograins). Ces phénomènes permettent de proposer deux explications pour la taille minimale de 15 nm calculée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X :

1°) la distance nanométrique, voire atomique est atteinte seulement dans une direction perpendiculaire au plan du sandwich. Les dimensions des sandwichs dans leur plan sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (Fig. IV-1-7a). Selon la position du plan diffractant par rapport au grain (Fig. IV-1-7b), on mesure des tailles de cristallites allant d'une valeur minimale : épaisseur des sandwichs, aux valeurs maximales : taille du grain dans le sandwich. La raie obtenue est donc une superposition des raies correspondant à toutes ces tailles et ne reflète qu'une moyenne de toutes les tailles mesurées. La contribution due à l'épaisseur des sandwichs donne théoriquement un pic très large (jusqu'à 10°) confondu avec le fond continu. Sur la figure IV-1-5, surtout pour la poudre MP47, on note une intensité

croissante du fond continu qui témoigne de l'existence de distances inférieures à 15 nm, mais leur contribution dans le diagramme de diffraction est très faible. On pourrait s'arrêter à cette explication, mais il existe un deuxième effet associé à la morphologie "en sandwich".

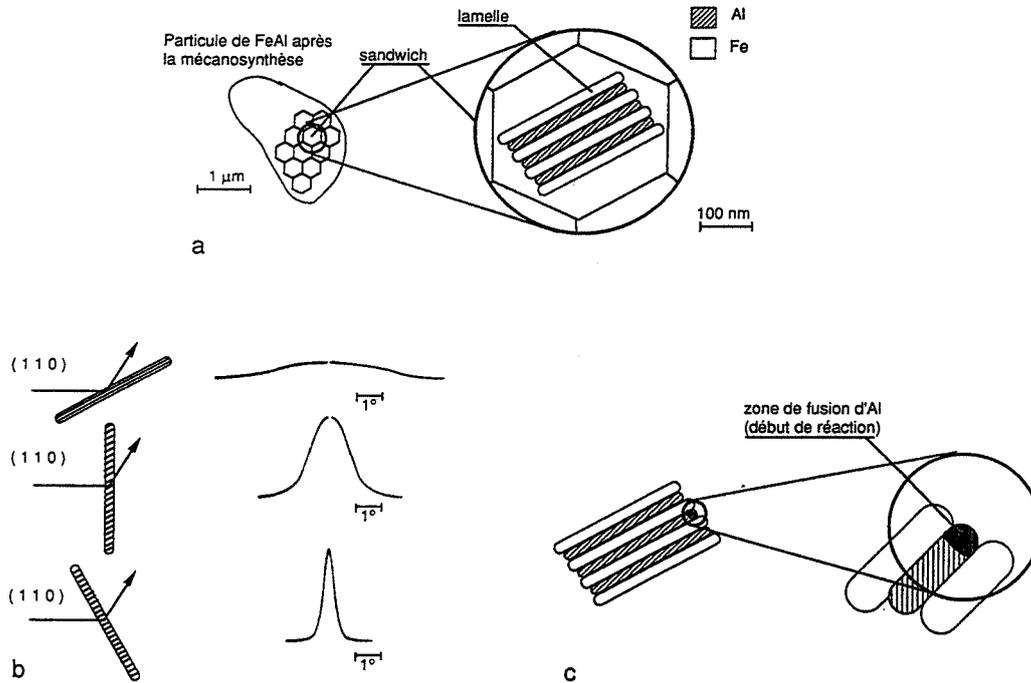


Fig. IV-1-7 (a) - structure lamellaire de la poudre broyée au cours de la mécanosynthèse
 (b) - influence de la texture morphologique sur la largeur des raies de diffraction aux rayons X
 (c) - fusion localisée d'aluminium et formation de FeAl par réaction exothermique

2°) Nous avons remarqué qu'entre deux et huit heures de broyage la raie de l'aluminium disparaît (Fig. IV-1-5), d'autre part l'analyse thermique différentielle effectuée au bout de quatre heures de mécanosynthèse (cf. IV-1-1-3) montre que la réaction de formation du FeAl a été partiellement accomplie pendant le broyage. En effet cette durée de mécanosynthèse conduit à des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les lamelles de fer [Tab. IV-1-1] et encore plus fines (< 20 nm) pour les lamelles d'aluminium. Leur rayon de courbure (Fig. IV-1-7c) est donc inférieur à 10 nm, ce qui abaisse d'une centaine de degrés la température de fusion de l'aluminium. De plus, lors du broyage, la température peut être localement élevée (plus de 300°C) [DAV 88] - à cause de l'énergie dégagée lors des chocs entre les billes et de l'échauffement adiabatique. Ces deux effets rendent la fusion de l'aluminium possible, ce qui initie la réaction localisée de formation de FeAl (Fig. IV-1-7c). En conséquence, les lamelles de fer avant d'atteindre des épaisseurs inférieures à 15 nm se transforment par réaction avec aluminium en FeAl.

On pourrait enfin soupçonner la méthode d'analyse de la taille des cristallites appliquée à un seul pic d'être imprécise, mais d'une part sa fiabilité a été vérifiée sur un produit connu (cf. III-3-1-3) et d'autre part le résultat obtenu est en bon accord qualitatif avec l'analyse réalisée à partir de l'équation de Scherrer [KLU 74] qui donne une taille de 11 nm.

IV-1-1-5 - Analyse de la mécanosynthèse par spectrométrie Mössbauer

IV-1-1-5-1 - Propriétés magnétiques de FeAl (rappel bibliographique)

Les propriétés magnétiques du Fe-xat% Al dépendent de la composition et de l'état d'ordre de l'alliage, qui décident de l'environnement local des atomes de fer dans FeAl. Dans le cas de la structure B2 de l'alliage Fe-50 at% Al, chaque atome de fer est entouré par huit atomes d'aluminium - premiers voisins ; ce matériau est paramagnétique à la température ambiante et présente un pic unique sur le spectre Mössbauer.

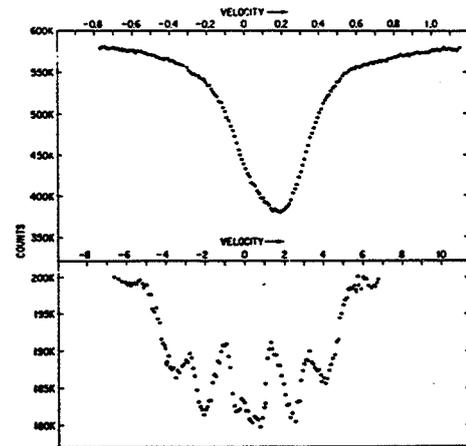
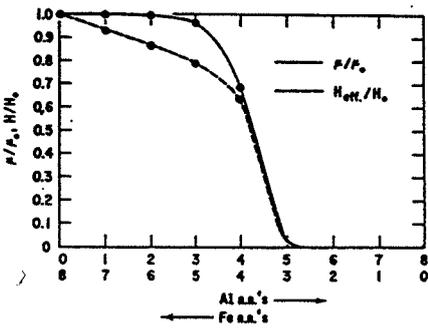


FIG. 2. Mössbauer spectra of the ordered (top) and crushed (bottom) Fe_{0.52}Al_{0.48} alloy.

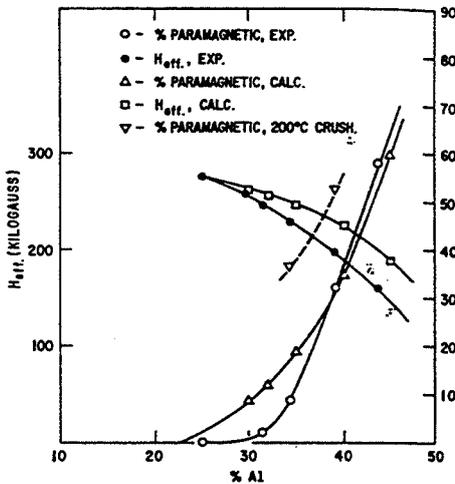
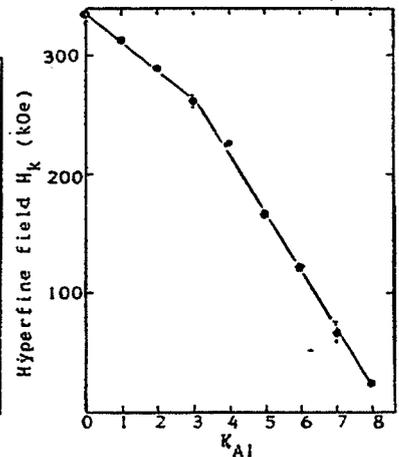
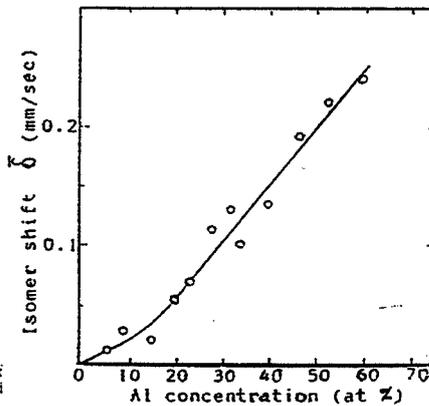


FIG. 4. Observed and calculated values of the percentage of paramagnetic material and effective magnetic field in crushed Fe-Al alloys as a function of Al concentration.



- Fig. IV-1-8 Propriétés magnétiques de l'intermétallique Fe-xat% Al.
- a - évolution du champ magnétique hyperfin en fonction du nombre d'atomes d'Al premiers voisins, à l'état ordonné [HUF 67]
 - b - spectre à un pic (paramagnétique) de Fe-35 at% Al ordonné (en haut) spectre à six pics (magnétique) du Fe-35 at% Al à l'état désordonné (en bas) [HUF67]
 - c - champ magnétique hyperfin effectif - mesuré et calculé - en fonction de la composition [HUF67]
 - d - déplacement isomérique et champ hyperfin de FeAl en fonction de la composition K_{Al} - nombre d'atomes d'aluminium premiers voisins du fer [YEL 92] ($K_{Al}=0$ - Fe α , $K_{Al}=4$ (en moyenne) - Fe $_3$ Al, $K_{Al}=8$ - B2 Fe-50at%Al).

Dans le cas du fer α , chaque atome de fer est entouré par huit autres atomes de fer - premiers voisins, le matériau est ferromagnétique et présente un spectre Mössbauer à six pics. Le champ magnétique hyperfin - H [kG] varie en fonction du nombre d'atomes d'aluminium - premiers voisins - K_{Al} (Fig. IV-1-8a, [HUF 67]). Entre Fe- α et Fe₃Al ($K_{Al} = 4$ en moyenne) le matériau est fortement ferromagnétique, mais dès que l'ordre B2 apparaît ($K_{Al} > 5$, $x > 32$ at% Al), il devient paramagnétique - à la température ambiante et à condition que le paramètre d'ordre à longue distance soit maximal pour une stoechiométrie donnée.

Ce sont deux précisions importantes (température ambiante et paramètre d'ordre maximal) parce que d'une part, B2-FeAl présente un comportement complexe à basse température, et que d'autre part les études de broyage de Fe-35at%Al [HUF 67] ont montré que ce matériau devenait magnétique s'il était soumis à une forte déformation à froid, accompagnée de création de désordre (Fig. IV-1-8b).

HUFFMAN et al. [HUF 67] ont également mesuré et calculé le champ magnétique hyperfin de B2 FeAl, dans l'état désordonné (Fig. IV-1-8c). La diminution de ce champ s'accompagne de l'augmentation de la composante paramagnétique dans le spectre, surtout pour des teneurs élevées en aluminium ($x > 40$ at% Al). Les mesures du champ hyperfin et du déplacement isomérique ont récemment été effectuées pour toutes les composition entre Fe- α et Fe-50at%Al [YEL 92] (Fig. IV-1-8d).

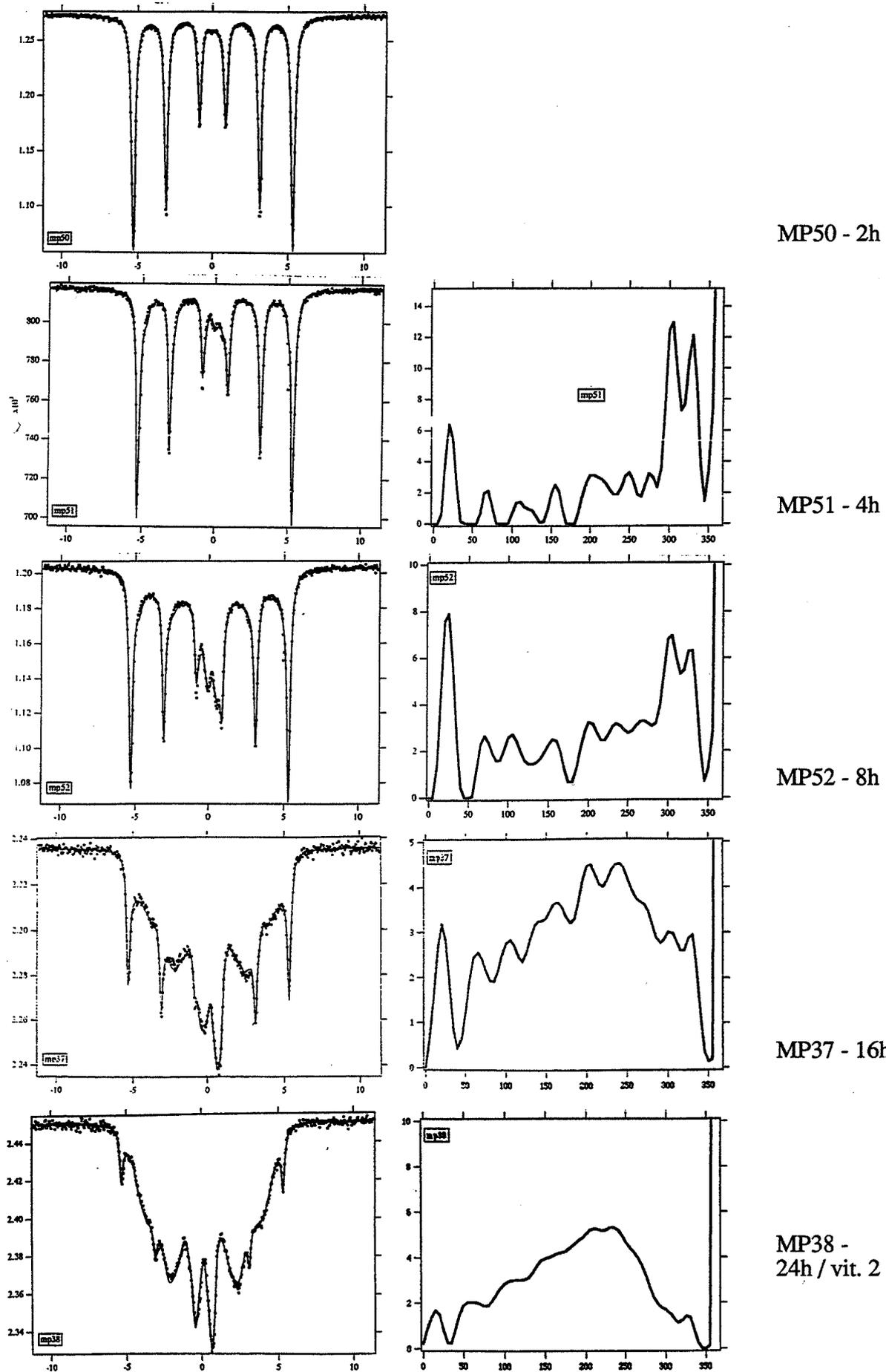
IV-1-1-5-2 - L'environnement local des atomes de fer par spectrométrie Mössbauer

L'évolution du spectre Mössbauer en fonction de la durée de la mécanosynthèse est présentée sur la figure IV-1-9. Les phénomènes importants que l'on observe sont les suivants :

- 0 - 24 h : diminution progressive de l'intensité du sextuplet caractéristique du champ magnétique hyperfin $H = 330$ [kG]
- 0 - 24 h : apparition et augmentation progressive d'une composante à raies larges
- 2 - 8 h : apparition temporaire d'un doublet central de faible intensité
- 16 h + : au-delà de cette durée et surtout pour des broyages de 24 heures à des vitesses plus élevées - réduction de la composante à raies larges à un sextuplet caractérisé par $H=250$ [kG]
- 24 h : présence du spinelle FeAl₂O₄ - 2 à 3 % de sites de fer (après la déconvolution du spectre)

Le sextuplet initial ($H = 330$ [kG]) correspond au fer α . Son intensité diminue au cours du broyage par suite de la formation de FeAl qui entraîne une diminution de la teneur

en fer- α dans le mélange. La formation de FeAl commence à la fois par des compositions riches en aluminium comme en témoigne le doublet central et par des compositions riches en fer, caractérisées par l'apparition de la composante à raies larges.



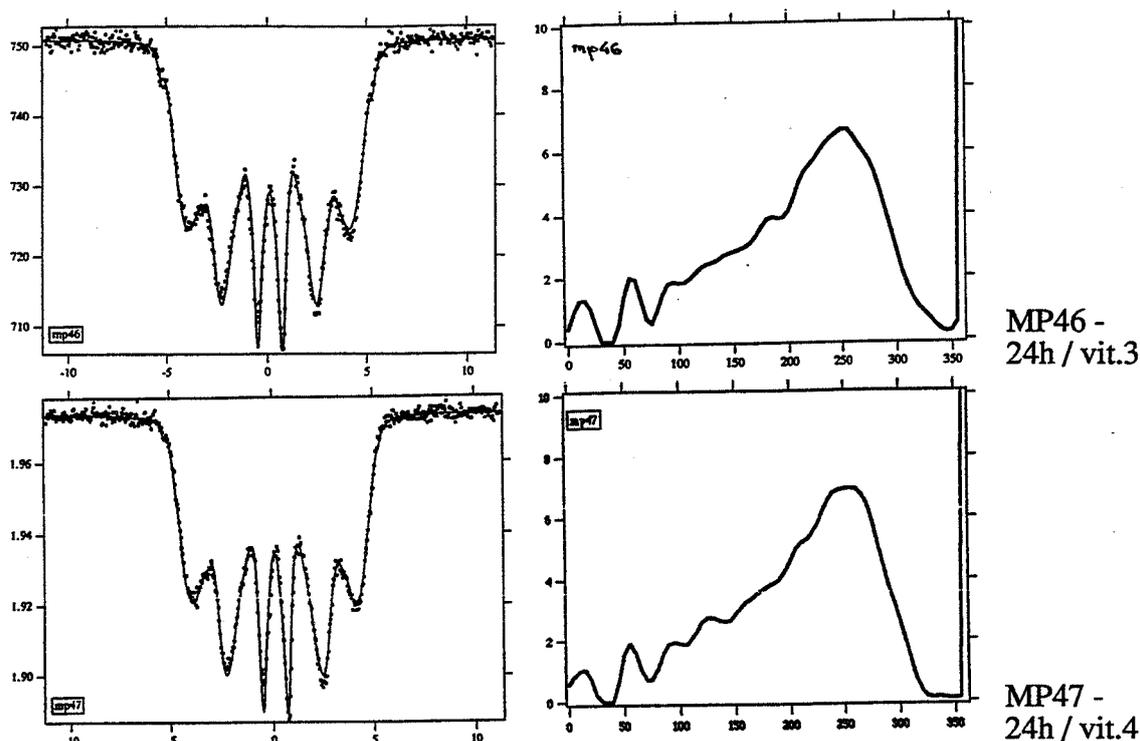


Fig. IV-1-9 Évolution du spectre Mössbauer et de l'intensité absorbée en fonction du champ magnétique interne - H , les deux en fonction des paramètres de la mécanosynthèse (durée et vitesse croissantes).

Cette composante à raies larges résulte d'une superposition de nombreux sextuplets - ils correspondent, par exemple, à des atomes de fer avec un nombre d'atomes d'aluminium - premiers voisins (K_{Al}) allant de 1 à 8. En effet, le champ magnétique hyperfin (lié sur le spectre à la distance entre les pics externes du sextuplet) diminue avec K_{Al} croissant (cf. Fig. IV-1-8c) et en conséquence, la superposition de ces nombreux sextuplets, de plus en plus "étroits" avec K_{Al} croissant, se traduit par l'apparition d'une composante à raies très élargies. Son effet est bien visible entre les raies 1 et 2 ainsi qu'entre les raies 5 et 6 du spectre de la figure IV-1-9c. Il en résulte que la formation d'alliage FeAl commence dès le début de la mécanosynthèse (2 h) et que de larges fluctuations de composition persistent, mais la fraction de l'échantillon concernée par ces fluctuations diminue au cours du temps.

Suite à l'homogénéisation du mélange, pour des durées de mécanosynthèse supérieures à 16 heures, cette composante se réduit à un sextuplet caractérisé par des raies élargies. Son champ magnétique hyperfin (MP47, $H = 250$ [kG]) correspond à la composition Fe-32 at% Al selon la courbe calculée et à Fe-35 at% Al selon la courbe expérimentale (Fig. IV-1-8c), valeurs inférieures à la composition visée Fe-40 at% Al. Cet écart s'explique par la présence de 5% en poids d'oxygène (cf. IV-2-2-2) qui, lié sous forme de spinelle $FeAl_2O_4$ [MAT 91] et d'alumine γ , appauvrit l'alliage FeAl en aluminium.

Nous notons également que la réaction de la mécanosynthèse n'est pas complète au bout de 24 heures (vitesse 2), comme mis en évidence par les deux pics externes du sextuplet initial ($H = 330$ [kG]), qui témoignent de la présence du fer α . Nous constatons qu'il est nécessaire de doubler la vitesse angulaire du mélangeur planétaire pour accomplir la formation de FeAl. La spectrométrie Mössbauer se montre à ce niveau beaucoup plus précise que la diffraction des rayons X, selon laquelle la réaction de formation de FeAl aurait été complète pour l'échantillon MP38 (24 h, vit. 2).

IV-1-1-6 - Conclusion

L'analyse du procédé de mécanosynthèse de FeAl par MEB, ATD, RX et par la spectrométrie Mössbauer montre que :

- la poudre est caractérisée par une structure interne lamellaire - "en sandwichs" (MEB)
- la diminution progressive de l'épaisseur de ces lamelles conduit à la formation de FeAl (RX)
- la réaction de formation de FeAl est exothermique (ATD)
- le mélange des poudres de fer et d'aluminium est entièrement transformé en une poudre de FeAl après 24 heures (vitesse 4) de broyage (spectrométrie Mössbauer).
- la composition de FeAl formé est de $Fe \approx 32$ à 35 at% Al (spectrométrie Mössbauer).

IV-1-2 - MÉCANOSYNTHÈSE DE FEAL SANS ACIDE STÉARIQUE

Le procédé de mécanosynthèse demande soit l'utilisation d'un lubrifiant (process control agent) soit la présence d'un pourcentage minimal (critère de 15 % poids environ) de phase fragile en début de synthèse. Ce critère est vérifié industriellement par l'utilisation d'une fraction (>15% poids) de la poudre préalliée (master alloy) contenant tous les éléments d'alliage [HAC-2].

Notre objectif était de démontrer la faisabilité de FeAl en partant d'un mélange des poudres de fer et d'aluminium et ceci sans aucun lubrifiant, ce qui permettrait de minimiser le taux de carbone et d'empêcher ainsi la formation des carbures.

Avant de passer à l'analyse de la mécanosynthèse sans acide stéarique, résumons son rôle, qui devra être assuré autrement ; il facilite la première étape de la mécanosynthèse où tous les constituants sont encore ductiles, en empêchant le colmatage de la poudre et en assurant l'équilibre entre formation et rupture des "sandwichs". Au bout de 4 à 8 h une fraction volumique suffisante de FeAl est déjà formée pour que la synthèse se poursuive de façon homogène sans ajout supplémentaire d'acide stéarique. C'est donc la première étape qui sera modifiée de façon significative.

Le manque d'acide stéarique provoque un colmatage rapide (15 mn) de la poudre au fond de l'enceinte et sur les billes. Des frottements entre les billes enrobées de fer et d'aluminium conduisent à la formation de FeAl et à son dépôt sur les parois de l'enceinte. Le transfert de toute la poudre sur les parois demande 6 à 8 heures en moyenne. Un tamisage est nécessaire à ce moment-là. La courbe MP85/3 (8h) de la figure IV-1-10 confirme la présence de deux types de poudres : d'une part le fer et l'aluminium (nanocristallin) qui ont été dès le départ agglomérés sur les parois de l'enceinte, d'autre part le FeAl formé à partir des poudres initialement agglomérées sur les billes (l'épaulement).

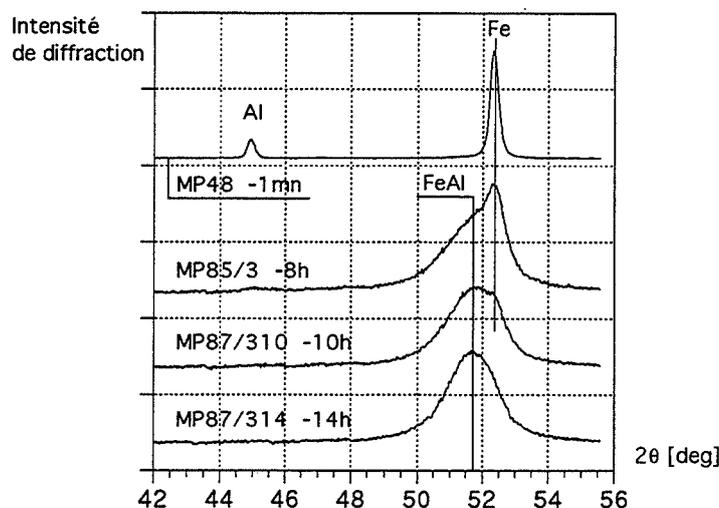


Fig. IV-1-10 Transformation d'un mélange de poudres de fer et d'aluminium par mécanosynthèse sans acide stéarique.

La fraction de la poudre de FeAl ainsi formée, considérée ici comme non-ductile, répond au critère de 15% de la phase fragile et la suite de la synthèse se déroule comme si on avait utilisé l'acide stéarique au départ (cf. III-1-2-4, 5).

Le diagramme de diffraction de la poudre MP87-314 confirme la formation de FeAl. La morphologie de cette poudre est identique à celle obtenue par mécanosynthèse avec acide stéarique (Fig. IV-1-11, comp. avec Fig. IV-1-2 - 24 h).

L'analyse de cette poudre par spectrométrie Mössbauer montre néanmoins que la réaction de formation de FeAl n'est pas complète, comme en témoigne le sextuplet caractéristique du fer α (Fig. IV-1-12). Le spectre est toutefois similaire à celui obtenu par mécanosynthèse de 16 heures avec acide stéarique et compte tenu de la morphologie et du diagramme de diffraction des rayons X - identiques, prolonger cette mécanosynthèse conduira sans doute à la formation complète de FeAl.

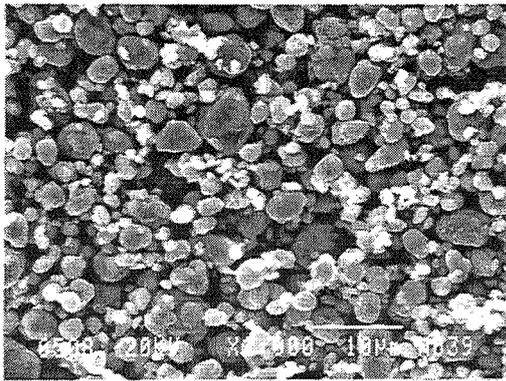


Fig. IV-1-11 Morphologie de la poudre obtenue par mécanosynthèse sans acide stéarique en 14 h (MP87-314).

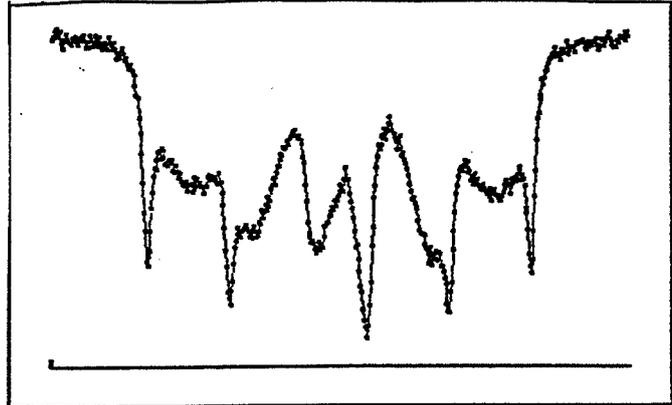


Fig. IV-1-12 Spectre Mössbauer de la poudre MP92 préparée par mécanosynthèse sans acide stéarique (12h).

IV-1-3 - FORMATION DE LA STRUCTURE ORDONNÉE LORS DU FRITTAGE DE LA POUFRE COMPOSITE

La poudre composite présente, à la fin de la mécanosynthèse, une structure proche de celle de B2-FeAl mais fortement désordonnée. L'évolution de la structure en fonction du traitement thermique est présentée dans le cas d'une poudre obtenue par mécanosynthèse sans acide stéarique (Fig. IV-1-13). Le traitement thermique de 10 min à 900°C marque le début de mise en ordre. Le pic de surstructure (100) qui témoigne du degré d'ordre à longue distance atteint son maximum pour un échantillon fritté au moins 30 min à 1050°C. L'intensité relative de ce pic de diffraction est affectée par la modification de la stoechiométrie de FeAl due à la formation des oxydes (cf. IV-2) et des carbures (cf. IV-3).

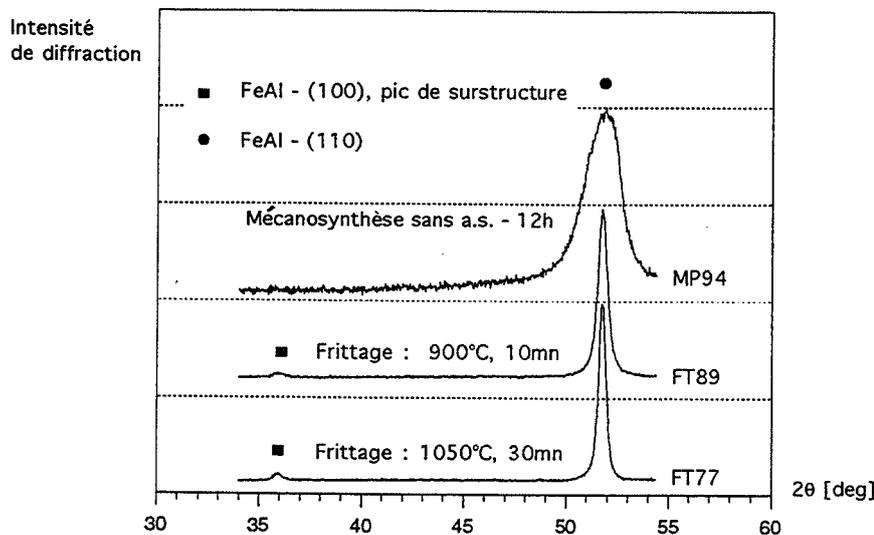


Fig. IV-1-13 Formation de la structure ordonnée B2 par traitement thermique sur une poudre obtenue par mécanosynthèse.

Afin d'assurer une densification complète de ces poudres le frittage à une température supérieure à 1050°C et sous pression est nécessaire.

Les cycles de frittage utilisés sont présentés dans le chapitre III-2-3. Les paramètres de frittage de tous les échantillons sont regroupés dans le tableau IV/V, inséré entre les chapitres IV et V.

IV-1-4 - CONCLUSION

La formation de FeAl par mécanosynthèse à partir des poudres élémentaires est possible, elle est complète au bout de 24 heures.

L'utilisation de l'acide stéarique en tant que lubrifiant (process control agent) facilite ce procédé, mais n'est pas indispensable.

Un traitement thermique est nécessaire pour faire apparaître l'ordre à longue distance.

Le procédé de mécanosynthèse couplé à l'oxydation "in situ" permet, du fait de la formation de FeAl à l'état solide, d'obtenir une dispersion homogène d'atomes d'oxygène à l'échelle des distances interatomiques, et constitue un point de départ pour la formation d'une dispersion nanométrique d'oxydes lors du frittage de cette poudre composite.

IV-2 - FORMATION DES OXYDES

Une dispersion d'oxydes a été choisie comme moyen de renforcement au fluage du fer-aluminium. Les oxydes peuvent être introduits directement sous forme de poudres céramiques ou créés "in situ". Nous allons, dans un premier temps, énumérer toutes les sources d'oxygène, donner une estimation de son taux global en fonction de la voie d'élaboration et aborder, par la suite, la formation d'oxydes lors du frittage.

IV-2-1 - IDENTIFICATION DES SOURCES D'OXYGÈNE

IV-2-1-1 - Oxydes initiaux sur les poudres

Toutes les poudres utilisées dans cette étude, sont recouvertes par une couche d'oxydes dont l'épaisseur est fonction de leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène et de leurs conditions de stockage (cf. III-1-1-1 et III-1-2-1). L'analyse chimique effectuée au Laboratoire Central d'Analyses du CNRS à Vernaison révèle des taux d'oxygène (Tab. IV-2-1) nettement plus élevés que ceux donnés par les fournisseurs.

Afin de rendre mieux compte de l'importance de ces couches d'oxydes nous donnons une estimation de leur épaisseur (Tab. IV-2-1). Les calculs ont été effectués à partir du taux d'oxygène et du diamètre moyen des particules des poudres, en supposant la formation du Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et FeAl_2O_4 respectivement pour les poudres de fer, d'aluminium et de fer-aluminium.

Poudre	taux d'oxygène [% poids]	Diamètre des particules [μm]	Epaisseur d'oxyde [nm]
Al	5,0	5	150
Fe	0,5	5	15
FeAl	0,35	25	50

Tab. IV-2-1 Taux d'oxygène et le diamètre des particules des poudres initiales.

IV-2-1-2 - Réaction avec l'oxygène atmosphérique

Les réactions d'oxydation du fer et de l'aluminium sont caractérisées par une enthalpie libre fortement négative. En conséquence toute surface de ces métaux exposée à l'oxygène est oxydée, comme en témoignent les oxydes de surface présents sur les poudres initiales.

L'oxydation de ces poudres ne sera poursuivie que s'il y a apparition de nouvelles surfaces. Ceci est le cas lors du broyage qui conduit, par la déformation des particules des poudres broyées, à la rupture de la couche protectrice formée lors du stockage. Les deux conditions nécessaires pour l'oxydation "in situ", des surfaces non oxydées du métal et l'oxygène disponible, sont ainsi réunies.

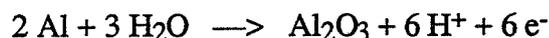
Cette réaction d'oxydation "in situ" contribue de façon importante au taux global d'oxygène aussi bien dans le cas de l'attrition que de la mécanosynthèse. La réaction avec l'oxygène a lieu :

1° au cours du broyage et permet de l'incorporer dans les particules de la poudre broyée

2° pendant le tamisage et conduit à la formation d'une couche d'oxydes.

IV-2-1-3 - Réaction avec la vapeur d'eau

La réaction avec la vapeur d'eau peut se produire uniquement en absence de la couche protectrice d'oxydes. Cette condition est vérifiée lors du broyage. Suite à des études concernant l'oxydation de l'aluminium [EST 91, SPE 74] et l'effet d'environnement sur la ductilité de FeAl [LIU 89] on admet que la réaction est la suivante :



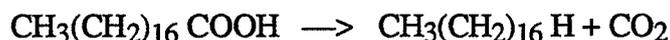
En absence de la couche oxydée, cette réaction est thermodynamiquement possible à température ambiante et conduit à la formation de l'alumine. Le dégagement de l'hydrogène, néfaste sur l'échantillon massif [LIU 89], est probablement sans effet sur la poudre broyée puisqu'il sera évacué lors du frittage.

Compte tenu des faibles teneurs en vapeur d'eau : 1 % poids dans l'air (humidité relative 50 %, 25°C) et 3 ppm dans l'argon U, le taux d'oxygène introduit par cette réaction est négligeable.

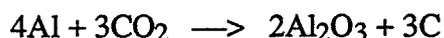
IV-2-1-4 - Décomposition de l'acide stéarique

L'acide stéarique utilisé pour la mécanosynthèse, contient de l'oxygène dans un groupement - COOH. Lors du broyage, la température moyenne s'élève au-dessus du point de fusion de l'acide stéarique (69°C) et localement, lors des chocs entre les billes, elle peut atteindre quelques centaines de °C [DAV 88].

La pyrolyse de l'acide stéarique est en conséquence possible. Elle conduit au dégagement de dioxyde de carbone selon la réaction :



Le CO₂, ainsi formé, se trouve en présence des surfaces non oxydées qui apparaissent au cours du broyage, et réagit pour former de l'alumine :



Compte tenu de la quantité d'acide stéarique utilisée (2 % poids) on peut s'attendre à un taux supplémentaire d'oxygène de 0,22 % poids.

IV-2-2 - TAUX D'OXYGÈNE EN FONCTION DE LA VOIE D'ÉLABORATION

IV-2-2-1 - Attrition sous argon

Le mode opératoire de l'élaboration du composite par attrition sous argon a été décrit précédemment (cf. III-1-1-3). Nous considérons ici l'apport d'oxygène des quatre origines :

1°) L'oxydation "in situ" lors du broyage.

En supposant que toute surface créée par attrition est immédiatement oxydée et que la vitesse de création des surfaces nouvelles est telle que tout l'oxygène arrivant dans le flux d'argon (cf. III-1-1-3) peut être immédiatement fixé on obtient pour 20 g de poudre attritée - 0,8 % poids d'oxygène au bout de 15 heures.

2°) Tamisage

Une fois les poudres broyées, elles sont récupérées par le tamisage - l'opération susceptible de conduire à l'oxydation des poudres en surface. On suppose que la masse d'oxygène fixée sur la surface de cette poudre pendant le tamisage est similaire à celle mesurée au moment de l'ouverture de l'enceinte de broyage dans le cas de la mécanosynthèse (cf. IV-2-1-3). Cette prise de poids était systématiquement de 0,08 à 0,10 gramme, ce qui correspond en moyenne à 0,46 % poids d'oxygène. On note, à titre de comparaison avec les poudres de départ, que cette quantité d'oxygène équivaut à une couche d'alumine γ de 5 nm d'épaisseur, sur des particules de 2 μm de diamètre.

3°) Ajout des poudres céramiques

Nous avons utilisé 2,5 % poids de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ce qui représente 1,17 % poids d'oxygène.

4°) Les oxydes initiaux présents sur la surface de la poudre de FeAl

(cf. IV-2-1-1).

L'histogramme de la figure IV-2-1 montre la contribution respective de toutes les sources d'oxygène dans le cas d'une poudre attritée pendant 15 h et contenant 2,5 % poids d'alumine γ ajoutée au départ. Le tableau IV-2-2 présente le taux d'oxygène estimé par rapport au taux mesuré par analyse chimique, et ceci pour quatre échantillons différents.

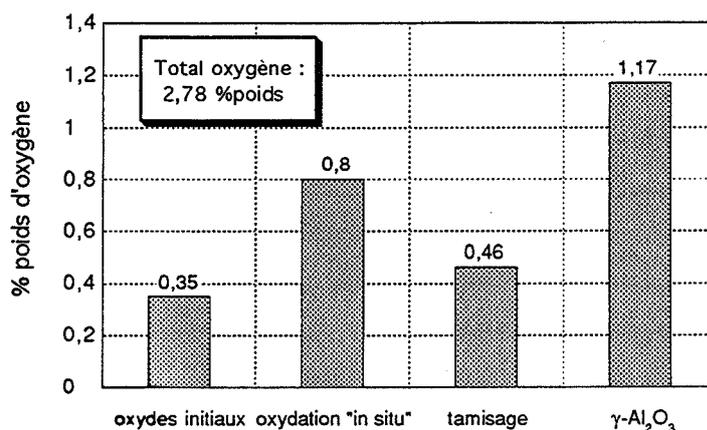


Fig. IV-2-1 Evaluation du taux global de l'oxygène dans le cas de l'attrition sous argon.

Un léger désaccord s'explique par l'incertitude sur le taux réel d'oxygène (pris comme 100 ppm) dans l'enceinte d'attrition (entre 5 ppm - taux dans l'argon U et 100 ppm - taux à la sortie de la boîte à gants). Cette analyse permet néanmoins de donner une estimation du taux d'oxygène pour les échantillons sur lesquels l'analyse chimique n'a pas été effectuée, la précision étant de l'ordre de 25 %.

poudre	attrition [h / trs/mn]	ajouts [% poids]	Taux calculé [% poids]	Taux mesuré [% poids]
A32	6/420	-	1,13	1,30
A33	15/420	-	1,61	1,45
A27	6/420	2,5 γ-Al ₂ O ₃	2,30	2,36
A28	15/420	2,5 γ-Al ₂ O ₃	2,78	2,31

Tab. IV-2-2 Taux d'oxygène estimé et mesuré dans les poudres attritées.

IV-2-2-2 - Mécanosynthèse avec acide stéarique sous air

La mécanosynthèse effectuée avec l'acide stéarique, dans un volume contrôlé d'air, (cf. III-1-2-3) met en jeu quatre sources d'oxygène :

1° Les oxydes de surface des poudres de fer et d'aluminium

Les poudres ont été pesées en proportions : 15,13 g de fer et 4,87 g d'Al. Compte tenu d'une forte teneur en oxygène de la poudre d'aluminium on obtient 1,6 % poids d'oxygène. L'analyse chimique effectuée sur l'échantillon FT8 préparé par frittage réactif donne une valeur de 1,32% poids, légèrement inférieure.

2° oxydation "in situ"

L'enceinte de broyage étant remplie à l'air, la mécanosynthèse est effectuée sous un mélange d'azote et d'oxygène. La masse d'oxygène contenue dans le volume libre de l'enceinte (550 ml) est de 0,17 g. A la fin de tous les broyages l'enceinte se trouvait en sous pression et conservait le poids initial à 0,02 g près. Après l'ouverture à l'air et une attente de 2 minutes, le poids se stabilisait autour d'une valeur supérieure de 0,25 à 0,27 g à la valeur initiale (Fig. IV-2-2) sauf pour les temps de synthèse de 1h30 à 2 h où une réaction aluminothermique est initiée spontanément. Des prises de masse supérieures à la masse initiale d'oxygène dans l'enceinte (0,17 g), s'expliquent par l'oxydation en surface de la poudre broyée (cf. 4° - tamisage).

En considérant que tout oxygène présent initialement dans l'enceinte (0,17g) a réagi au cours du broyage pour former des oxydes on obtient un apport d'oxygène de 0,83 % poids pour 20 g des poudres broyées.

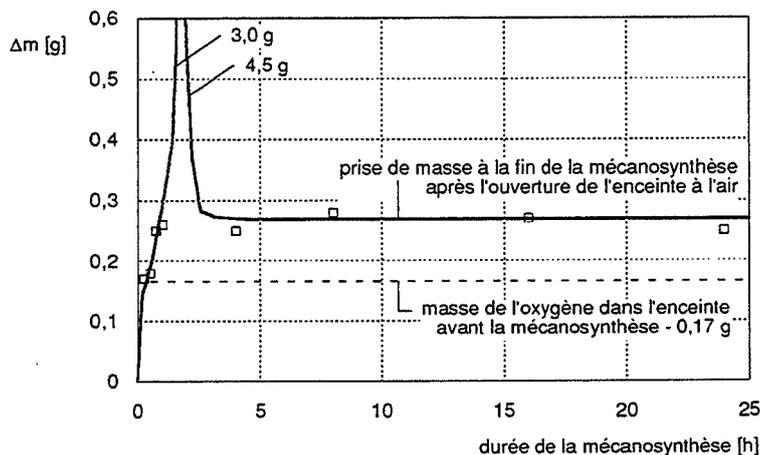


Fig. IV-2-2 Augmentation instantanée du poids de l'enceinte d'attrition après son ouverture à l'air.

3° décomposition de l'acide stéarique

La quantité maximale d'oxygène est de 0,22 % poids, suite à la réaction de la décomposition du CO_2 (cf. IV-2-1-4), dégagé par la pyrolyse de l'acide stéarique.

4° tamisage

L'ouverture de l'enceinte à l'air (cf. III-1-2-3) conduit à une prise de poids (Fig. IV-2-2) qui se stabilise autour de 0,25 à 0,27 g au bout de quelques minutes. Une partie de cette prise de poids (0,17 g - cf. 2°- oxydation "in situ") correspond à l'échange de l'azote, en sous pression avant l'ouverture, avec l'air. L'autre partie, qui est de 0,09 g correspond à l'oxygène fixé sur les surfaces des poudres. Nous considérons cette prise de poids comme représentative de l'oxydation en surface pendant le tamisage. Trois tamisages en moyenne, intercalés par des broyages de 2 à 5 minutes étaient nécessaires pour récupérer la totalité de la poudre.

L'histogramme de la figure IV-2-3 montre la contribution de toutes les sources d'oxygène. Selon notre analyse le taux d'oxygène devrait être identique pour toutes les attritions de 30 min à 1 h et au-delà de 4 h (cf. Fig. IV-2-2). L'analyse chimique effectuée sur les poudres MP81/3 (60 min) et MP75/3 (24 h) donne respectivement 4,99 et 4,78 % poids d'oxygène, ce qui est supérieur à la valeur calculée de 4,03 % poids, probablement suite à l'oxydation des poudres entre la fin de la mécanosynthèse et le frittage (1 à 7 jours).

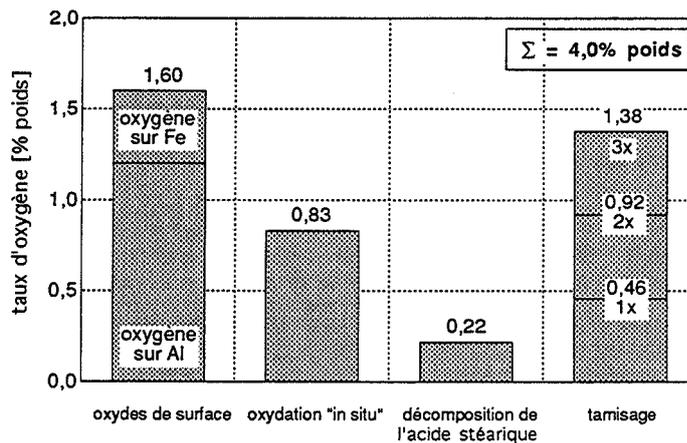


Fig. IV-2-3 Evaluation du taux global de l'oxygène dans le cas de la mécanosynthèse sous air.

IV-2-2-3 - Mécanosynthèse sans acide stéarique sous argon

Compte tenu d'un fort taux d'oxygène après la mécanosynthèse sous air, l'objectif était de le diminuer en effectuant toutes les opérations sous argon (cf. III-1-2-5). De plus, nous avons abandonné l'utilisation de l'acide stéarique, ce qui d'une part permet d'éviter la formation des carbures, mais d'autre part augmente le nombre des tamisages et oblige à effectuer la mécanosynthèse en 4 étapes (cf. Fig. III-9). A la fin de chaque étape des tamisages sous argon contenant 100 ppm d'oxygène ont été effectués.

Il en résulte un taux global d'oxygène de 3,5 % poids (1,6 % poids-oxydes de surface + 4 tamisages - chacun apportant 0,46 % poids). Le résultat de l'analyse chimique sur les échantillons FT81, FT82, FT83 frittés à partir de cette poudre a donné respectivement 3,99 ; 3,90 et 4,04 % poids ce qui est en accord satisfaisant avec l'estimation donnée ci-dessus.

IV-2-2-4 - Taux d'oxygène dans les cas des oxydations non contrôlées

IV-2-2-4-1 - Attrition à l'air

Il s'agit ici de deux échantillons : C et D, chronologiquement les premiers, qui ont été attrités à l'air pendant 22 h (cf. IV-1-1-2). L'analyse chimique effectuée sur ces échantillons, ainsi que sur deux échantillons de référence : A et B, (cf. 1-4, Tab. IV/V) met en

évidence un taux d'oxygène dû uniquement à l'oxydation "in situ" - de l'ordre de 5 % poids. Le tableau IV-2-3 résume les résultats de cette analyse.

Echantillon (poudre)	α -Al ₂ O ₃ 5 % poids	Attrition	Taux d'oxygène [% poids]
A (FeAlZrB)	non	non	0,35
B (A3)	oui	5 min	2,34
C (A1)	non	22 h	6,67
D (A2)	oui	22 h	7,72

Tab. IV-2-3 Taux d'oxygène dans les échantillons préparés par attrition à l'air (l'analyse a été effectuée sur les poudres). 5 % poids d'alumine correspond à 2,35 % poids d'oxygène.

IV-2-2-4-2 - Mécanosynthèse sans acide stéarique sous air

Il s'agit ici d'une synthèse dont le but était de démontrer la faisabilité de FeAl sans utilisation d'acide stéarique. La mécanosynthèse a été effectuée en 4 étapes. Un échauffement de la poudre constaté lors du tamisage, effectué après chaque étape de synthèse, est significatif d'une forte oxydation qui a eu lieu. Il en résulte des teneurs en oxygène très élevées (Tab. IV-2-4).

Poudre	Echantillon	Taux d'oxygène
MP94 (6 h +3 x 2 h)	FT77	non mesuré
	FT78	10,57
	FT79	non mesuré
	FT80	9,26

Tab. IV-2-4 Taux d'oxygène après la mécanosynthèse sans acide stéarique sous air.

IV-2-2-4-3 - Mécanosynthèse suivie de la réaction aluminothermique

La réactivité des poudres varie en fonction de leur surface non oxydée au moment de l'ouverture de l'enceinte de broyage. Elle est très faible au début suite à la présence de la couche protectrice d'oxydes et augmente d'abord lentement suite à l'équilibre entre la création des nouvelles surfaces et leur oxydation par l'air contenu dans l'enceinte (0-30 min). Par la suite la réactivité augmente très rapidement puisque la création des nouvelles surfaces n'est plus balancée par leur oxydation ; le maximum de réactivité a été observé pour des durées de 1h30 et de 2 heures (cf. Fig. IV-2-2).

Au-delà de deux heures la réactivité diminue suite à la formation de FeAl à l'état solide, puis elle est faible et due essentiellement à l'oxydation de la poudre de FeAl en surface. Les variations de la réactivité sont bien illustrées par l'écart de la prise de poids par rapport à la ligne de référence établie à 0,17 g et correspondant à la masse d'oxygène contenue initialement dans l'enceinte (cf. IV-2-2-2, Fig. IV-2-2).

L'ouverture de l'enceinte au bout de 1h30 ou 2h de mécanosynthèse conduit à une réaction aluminothermique spontanée avec la consommation quasi-totale de l'aluminium. Les prises de poids constatées étaient respectivement de 3 et 4,5 g, ce qui se traduit par un taux d'oxygène de l'ordre de 20 % poids. Le frittage de cette poudre conduit à la formation d'un cermet à base de fer qui sort du domaine de ces études. Il est néanmoins intéressant, puisqu'il permet d'analyser la formation de l'alumine par la diffraction des rayons X (cf. IV-2-3).

IV-2-2-5 - Conclusions

Dans tous les cas de l'oxydation contrôlée, le taux d'oxygène calculé est en bon accord avec le taux obtenu par analyse chimique. L'identification de toutes les sources d'oxygène permet donc de prévoir la teneur en oxygène dans les échantillons qui n'ont pas été analysés.

Pour chaque voie de préparation, il existe un taux minimum d'oxygène, dû à la présence des oxydes de surface. Il est particulièrement élevé (1,6 % poids) pour la préparation du matériau à partir des poudres élémentaires, suite à l'utilisation d'une poudre d'aluminium fine et fortement oxydée. L'histogramme de la figure IV-2-4 présente le taux d'oxygène calculé et mesuré, pour toutes les voies de préparation.

L'oxydation "in situ" permet d'introduire 1 à 10 % poids d'oxygène, en fonction de l'atmosphère de broyage et de tamisage. Par exemple, dans le cas de la mécanosynthèse sous argon, dont l'objectif était de synthétiser le FeAl en gardant le taux global d'oxygène le plus bas possible, nous avons obtenu une poudre contenant 4 % poids d'oxygène dont 1,6 sous forme d'oxydes de surface et 2,4 % par oxydation "in situ".

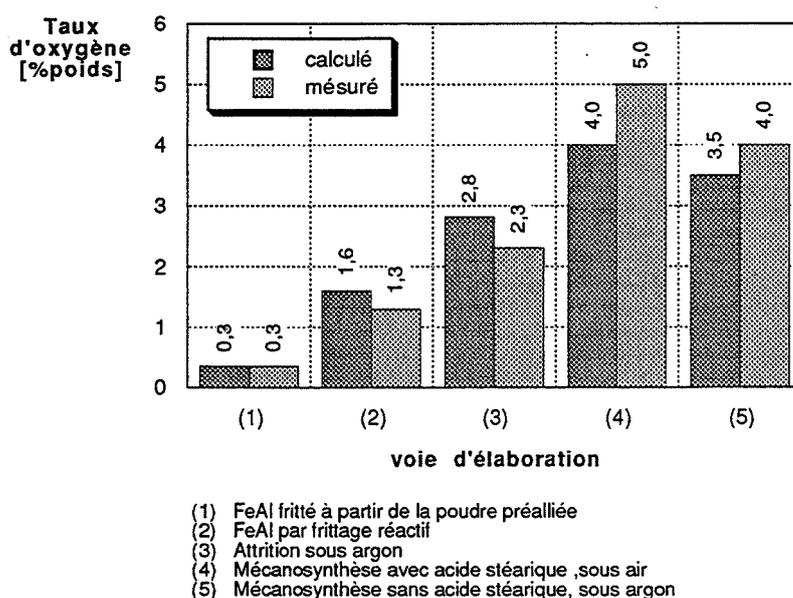
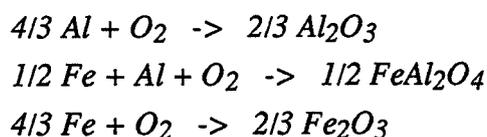


Fig. IV-2-4 Taux d'oxygène en fonction de la voie de préparation.

IV-2-3 - TRANSFORMATION DE L'OXYGÈNE EN OXYDES

L'étape de broyage conduit à la formation d'une poudre composite de FeAl, contenant de l'oxygène sous forme d'oxydes non cristallisés. Lors du frittage, dont le but est de densifier cette poudre, on s'attend à la formation des oxydes à partir de tout oxygène.

L'analyse du diagramme d'ELLINGHAM [MAC 66] et, indépendamment, le calcul des enthalpies libres de formation de l'alumine et du spinelle, d'après les données thermodynamiques de KUBASCHEVSKI [BAR 73], montrent que l'alumine α est plus stable dans tout le domaine de températures. Ces calculs ont été effectués pour une mole d'oxygène, selon les réactions ci-dessous, et sont présentés dans le tableau IV-2-5 :



Nous allons néanmoins, montrer que la formation de l'alumine α est précédée par la formation du spinelle FeAl_2O_4 et que l'alumine α coalesce pour des températures de frittage supérieures à 1200°C.

produit / T[K]	298K	1000K	1300K	1500K
2/3Al ₂ O ₃	- 251,8	- 216,6	- 200,9	- 191,1
1/2FeAl ₂ O ₄	- 222,3	- 190,0	- 175,4	- 165,7
2/3Fe ₂ O ₃	- 118,5	- 89,6	- 77,6	- 69,7

Tab. IV-2-5 Enthalpies libres de formation [kcal/ 1mole d'oxygène] de α -Al₂O₃, de FeAl₂O₄ et de Fe₂O₃ calculées pour une mole d'oxygène.

IV-2-3-1 - Formation du spinelle FeAl₂O₄ lors de la réaction alumino-thermique

Une forte oxydation (cf. IV-2-2-4-3) qui a lieu lors de cette réaction (cf. III-1-2-3) a l'avantage de permettre l'utilisation de la diffraction de rayons X pour l'analyse des produits d'oxydation et de leur transformation vers le spinelle FeAl₂O₄, mais conduit à l'oxydation de la quasi totalité de l'aluminium. En conséquence la formation du spinelle a lieu dans une matrice très riche en fer. Toutefois cette substitution de la matrice de FeAl par la matrice de fer n'affecte pas l'analyse de la formation du spinelle (cf. IV-2-3-2), ce qui est confirmé par l'analyse au MET (cf. IV-2-3-3).

Dans un premier temps, nous allons nous limiter à analyser deux diagrammes de diffraction (Fig. IV-2-5), celui de la poudre MP82-2 broyée 1h30 et fortement oxydée et ensuite celui correspondant à l'échantillon FT52, fritté 5 mn. à 1000°C à partir de cette poudre.

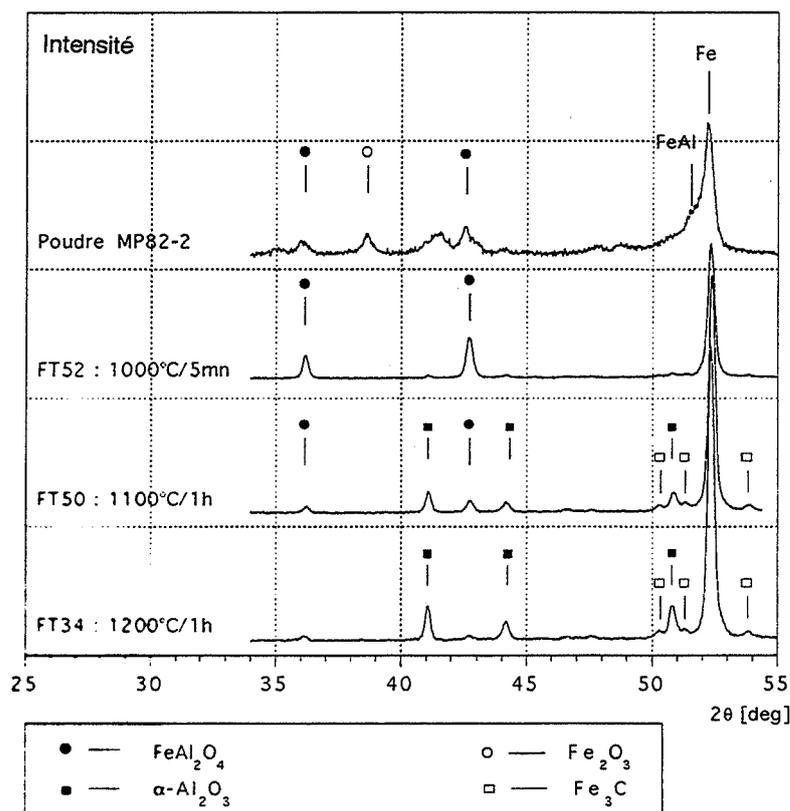


Fig. IV-2-5 Transformation du spinelle FeAl_2O_4 vers l'alumine α dans le cas de la réaction aluminothermique.

Le diagramme MP82-2 montre que l'oxygène est lié sous forme d'oxyde de fer - Fe_2O_3 et du spinelle FeAl_2O_4 . Il est intéressant de noter que les pics correspondant à l'alumine n'apparaissent pas à ce stade, tout l'aluminium étant réparti entre FeAl , FeAl_2O_4 et probablement $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - typiquement très mal cristallisée dans ces conditions.

Le frittage à basse température (1000°C, 5 min) met en évidence la formation du spinelle FeAl_2O_4 uniquement et ceci dans tout le volume ; celle-ci s'accompagne de la décomposition de FeAl et Fe_2O_3 , des composés dont la stabilité thermodynamique est nettement inférieure à celle de FeAl_2O_4 . La différence d'enthalpie libre de formation entre FeAl_2O_4 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cf. Tab. IV-2-5) est faible, mais au profit de l'alumine. La formation du spinelle peut néanmoins s'expliquer par l'étude de la cinétique des réactions mises en jeu.

IV-2-3-2 - Mécanisme de la formation du spinelle FeAl_2O_4

Avant de suivre une analyse qualitative de la formation du FeAl_2O_4 lors du traitement thermique à 1000°C (Fig. IV-2-5, FT52) nous nous proposons d'expliquer la composition de la poudre oxydée lors de la réaction aluminothermique (Fig. IV-2-5, MP82-2). Le type des oxydes formés lors de l'oxydation, est fonction de la morphologie des particules après le broyage (Fig. IV-2-6-a), lesquelles au bout de 2h commencent à avoir la structure lamellaire. Les lamelles d'aluminium, qui se déforment plus facilement, sont beaucoup plus fines que

celles de fer. Les particules subissent au contact avec l'oxygène une oxydation sélective des éléments en surface (Fig. IV-2-6-b). L'oxydation du fer conduit à Fe_2O_3 , celle de l'aluminium, sûrement à l'alumine γ [DOY 90] qui n'apparaîtrait pas sur le diagramme à cause de sa mauvaise cristallisation et de sa faible teneur. La présence du spinelle $FeAl_2O_4$ est une conséquence de l'oxydation dans les interfaces Fe/Al (points A et B, Fig. IV-2-6-a) et probablement du début de la transformation de Fe_2O_3 selon le mécanisme que nous allons discuter dans les pages qui suivent.

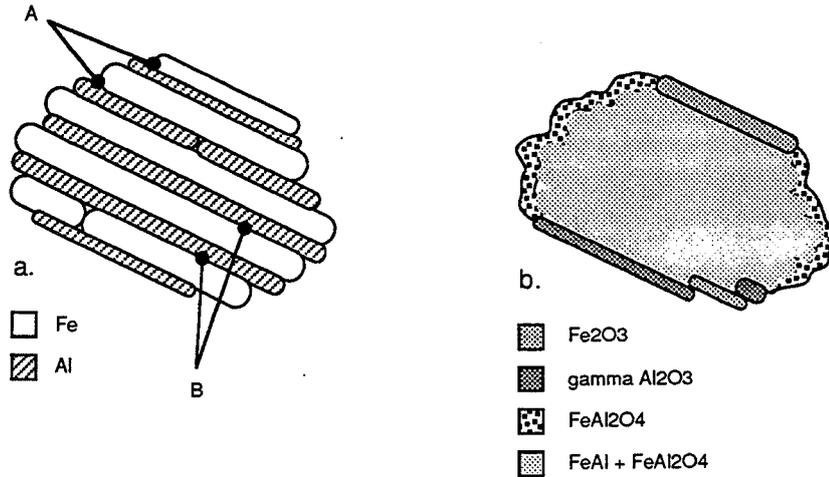


Fig. IV-2-6 Morphologie d'une particule broyée 1h30 à 2h avant (a) et après (b) l'oxydation.

La chaleur dégagée pendant les réactions d'oxydation augmente la température au-delà du point de fusion d'Al, ce qui initie la formation de FeAl aux interfaces fer/aluminium à l'intérieur des particules. Il en résulte des particules de FeAl avec des couches épaisses d'oxydes en surface schématisées sur la figure IV-2-6-b.

Compte tenu de l'évolution du diagramme de diffraction entre MP82-2 et FT52 (Fig. IV-2-5), il convient de baser le mécanisme de la formation de $FeAl_2O_4$ sur la décomposition de Fe_2O_3 et donner les raisons qui empêchent la formation de l'alumine - pourtant thermodynamiquement plus stable.

Nous considérons par ailleurs que l'alumine γ , si formée pendant la réaction aluminothermique, évolue vers l'alumine α indépendamment de la formation du spinelle.

L'oxyde de fer Fe_2O_3 , présent en surface des particules, est l'oxyde le moins stable du système (cf. Tab. IV-2-5). Une partie du spinelle formée au départ (cf. IV-2-3-1) isole Fe_2O_3 du centre des particules, donc de FeAl (Fig. IV-2-7a).

La transformation de Fe_2O_3 en spinelle demande une diffusion des atomes d'aluminium du centre des particules vers leur surface - le lieu de la réaction (Fig. IV-2-7a,b).

C'est l'augmentation de la température qui permettra la diffusion des atomes d'Al et leur arrivée progressive vers Fe₂O₃. Il en résulte que l'aluminium sera toujours déficitaire sur le lieu de la réaction (à cause du temps nécessaire pour sa diffusion et de la réaction, que l'on suppose rapide). Nous avons explicitement exclu la diffusion des atomes d'oxygène dans l'autre sens - vers les atomes d'aluminium - à cause des liaisons très fortes qui les maintiennent dans les oxydes.

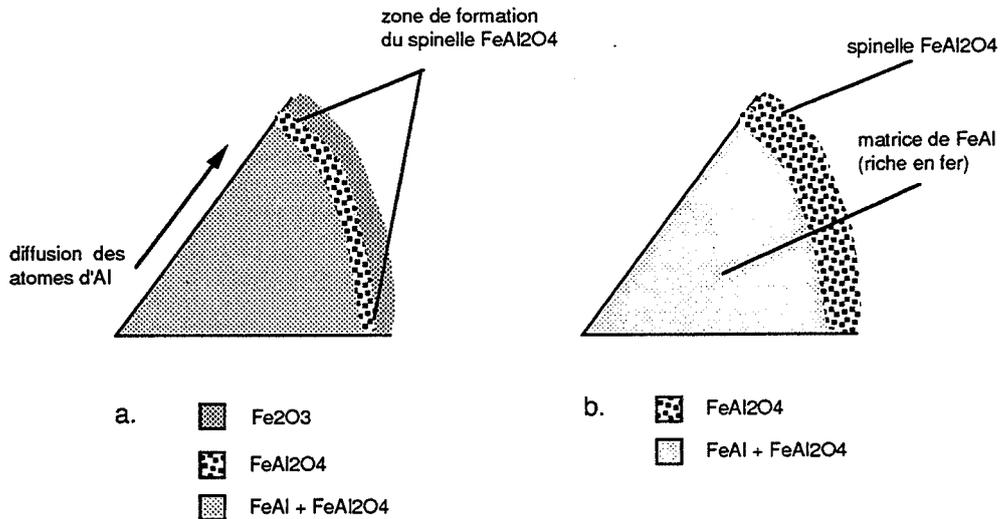
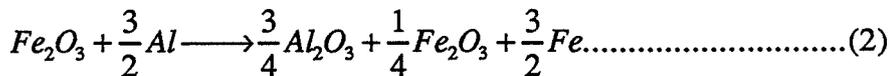
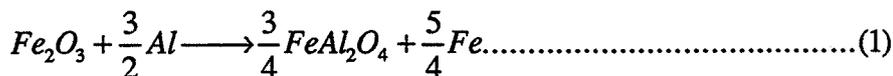


Fig. IV-2-7 Transformation de l'oxyde de fer Fe₂O₃ (a) vers le spinelle FeAl₂O₄ (b).

Nous remarquons qu'il faut disposer de deux atomes d'aluminium pour transformer une molécule de Fe₂O₃ en Al₂O₃ et seulement de 1,5 atomes d'aluminium pour obtenir sa transformation complète en FeAl₂O₄. Prenons un cas extrême de 1,5 atome d'Al - quantité suffisante pour la transformation de Fe₂O₃ en FeAl₂O₄ et écrivons les deux réactions :



Le calcul montre que dans ce cas l'enthalpie libre de formation du spinelle FeAl₂O₄ ($\Delta G_1 = - 144, 1 \text{ Kcal/mole}$) est plus négative que celle de la transformation d'une partie de Fe₂O₃ en Al₂O₃ ($\Delta G_2 = - 136,6 \text{ Kcal/mole}$).

D'autres calculs montrent également que pour toute quantité d'aluminium inférieure à 1,5 atome d'Al pour une molécule de Fe₂O₃, c'est la formation du spinelle FeAl₂O₄ qui est énergétiquement plus favorable. Nous venons ainsi de démontrer que dans le cas du déficit en aluminium la formation du spinelle se justifie sur le plan thermodynamique. C'est donc l'inhomogénéité du système à l'échelle des particules oxydées qui est à l'origine de la

formation du spinelle. Toutefois la diffusion d'aluminium étant activée thermiquement, on peut s'attendre à la transformation du spinelle en alumine pour des températures de frittage plus élevées.

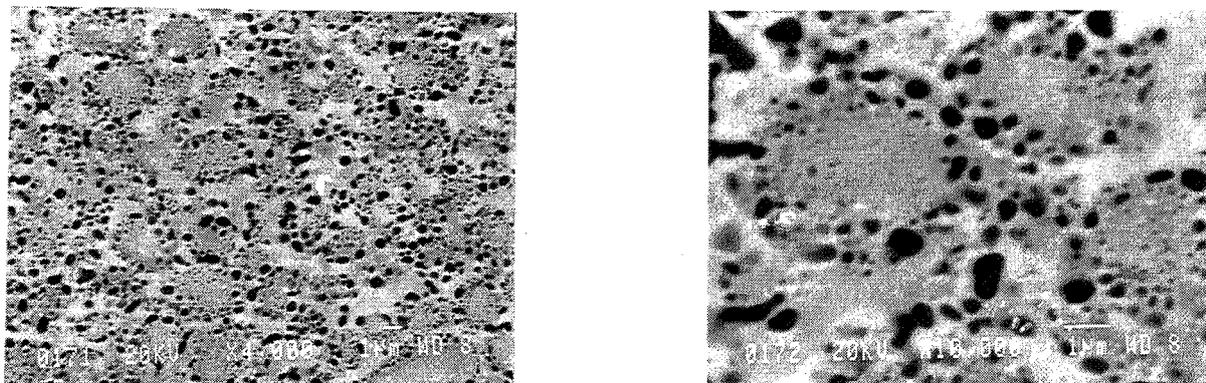


Fig. IV-2-8 Microstructure de l'échantillon FR5, préparé par mécanosynthèse. On remarque la disposition des oxydes en cercles (points noirs de 0,1 à 0,5 μm).

Remarque 1 :

Le fait d'avoir proposé le mécanisme de transformation du Fe_2O_3 en FeAl_2O_4 en surface des particules, en faisant intervenir la diffusion des atomes d'aluminium comme étape limitante, doit conduire à une concentration en oxydes beaucoup plus élevée en surface qu'au centre des particules. La figure IV-2-8 présente une surface polie d'un échantillon fritté à partir d'une poudre fortement oxydée en surface (FR5 - \approx 5 à 7 % poids d'oxygène donc 20 % vol environ des oxydes).

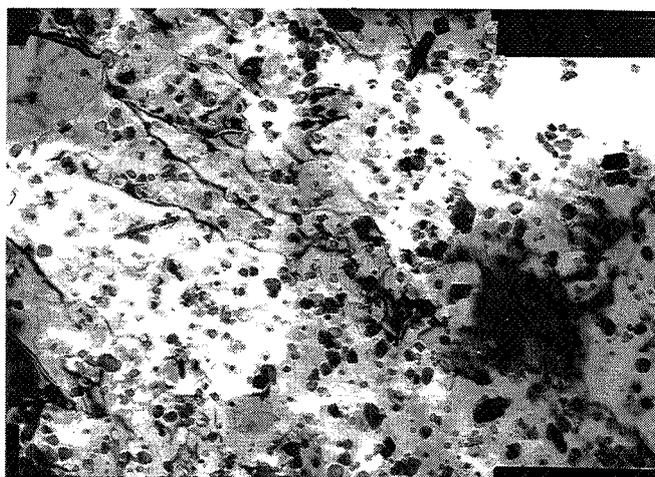
On distingue des formes circulaires ($\phi = 2$ à $4 \mu\text{m}$) qui correspondent aux particules de la poudre oxydée. Des points noirs de diamètre de $0,1 \mu\text{m}$ à $0,5 \mu\text{m}$ sont des oxydes (surtout le spinelle, mais aussi les premiers grains d' Al_2O_3). Leur concentration en surface semble beaucoup plus forte qu'au centre des hypothétiques particules de la poudre et confirme ainsi le mécanisme proposé. Nous signalons qu'une dispersion ($0,1 \mu\text{m}$) visible au centre provient de la dispersion des oxydes de surface et des oxydes formés "in situ" pendant la mécanosynthèse.

Remarque 2 :

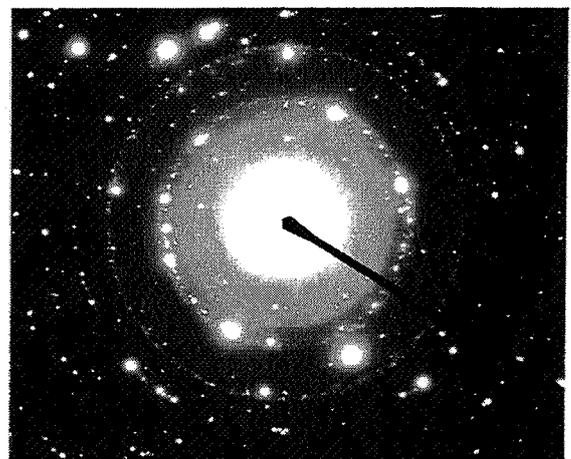
La formation du spinelle, telle que décrite ci-dessus a lieu dans le cas de la mécanosynthèse de courte durée. Dans le cas de l'attrition de la poudre préalliée et de la mécanosynthèse complète d'une part l'oxydation "in situ" conduit directement à la formation du spinelle dans les points de type A et B (Fig. IV-2-6-a) et d'autre part l'oxyde de fer (provenant de la poudre de fer, de l'oxydation "in situ" en début de synthèse) est transformé en spinelle sous l'effet du broyage, comme démontré par MATTEAZI et al. [MAT 91] par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer.

IV-2-3-3 - Confirmation de la formation du spinelle FeAl_2O_4 dans le cas de l'attrition et de la mécanosynthèse

Il n'y a pas de différence fondamentale par rapport à l'analyse effectuée dans le cas de la réaction aluminothermique (seulement la température de transformation du spinelle FeAl_2O_4 vers l'alumine est ici plus élevée - supérieure à 1150°C par rapport à 1100°C dans le cas de la réaction aluminothermique, cf. IV-2-3-1). Le taux d'oxygène étant nettement inférieur, nous nous plaçons après le frittage dans les limites du système étudié : B2-FeAl (Al > 32 at%) avec une dispersion d'oxydes. Leur fraction volumique étant inférieure à la limite de résolution de l'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse a été effectuée par microscopie électronique en transmission (MET) sur les échantillons frittés.

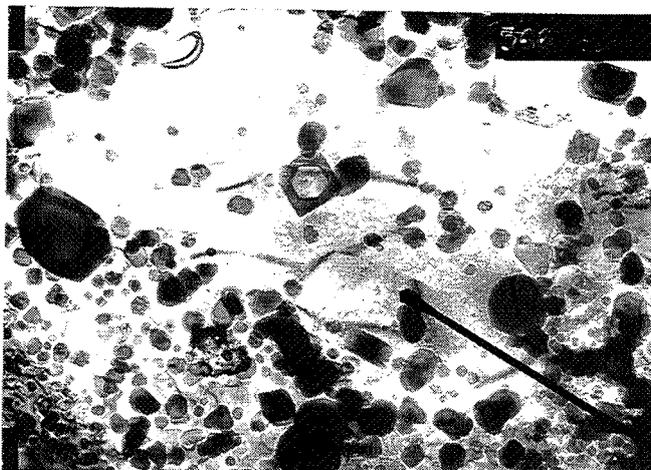


a. ----- 1 μm

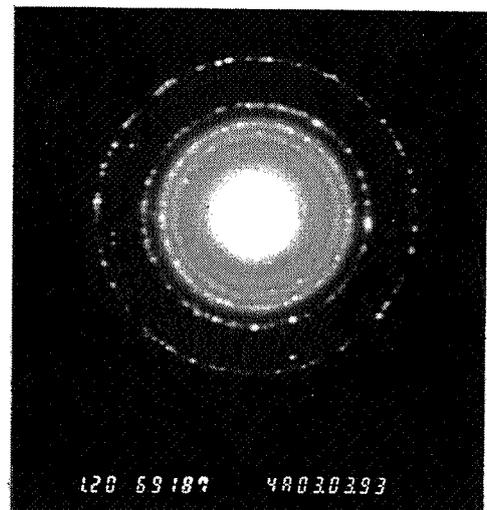


b.

Fig. IV-2-9 Image (a) et cliché de diffraction (b) de l'échantillon préparé par attrition et frittage à 1150°C .



a. ----- 1 μm



b.

Fig. IV-2-10 Image (a) et cliché de diffraction de l'échantillon préparé par mécanosynthèse et frittage à 1220°C .

Attrition

L'oxydation de la poudre préalliée de FeAl, pendant le broyage conduit à la formation de FeAl_2O_4 qui reste stable même après la densification complète effectuée par frittage à 1150°C pendant 90 min (FA65, cf. 22 - Tab. IV/V). La figure IV-2-9 présente l'image de la dispersion et le cliché de diffraction correspondant. Une faible taille de cette dispersion (50 à 100 nm) conduit à la formation d'anneaux concentriques, identifiés avec le spinelle FeAl_2O_4 .

Mécanosynthèse

Une analyse similaire a été effectuée sur l'échantillon FR27 préparé par mécanosynthèse et fritté à 1220°C pendant 1 h. Les anneaux (Fig. IV-2-10) correspondent également au spinelle FeAl_2O_4 .

IV-2-3-4 - Analyse de la stabilité de FeAl_2O_4 dans la matrice FeAl

L'alumine étant plus stable que le spinelle, ce dernier - dispersé dans une matrice de FeAl devrait se transformer en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette transformation s'accompagne du changement de la stoechiométrie de FeAl, d'autant plus important que le taux d'oxygène est plus élevé (Fig. IV-2-11). La variation de composition de FeAl entraîne la modification de son enthalpie libre de formation (cf. Tab. IV-2-6 et la légende qui explique la façon dont les calculs ont été effectués).

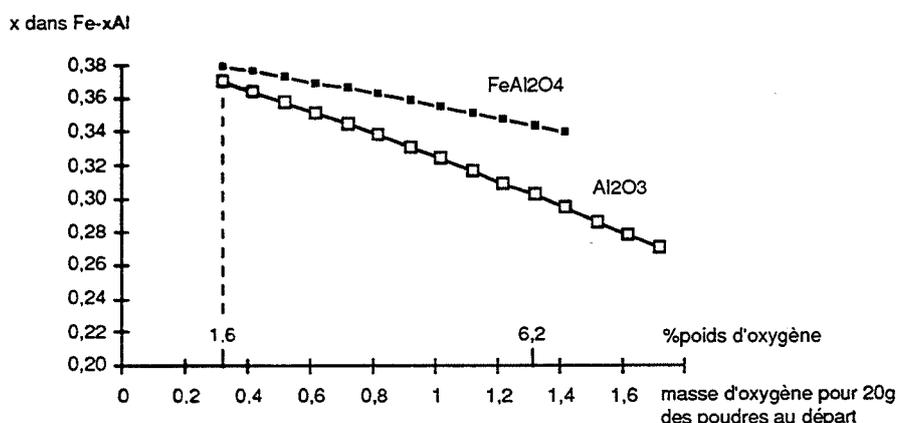


Fig. IV-2-11 Ecart de la stoechiométrie de Fe-xAl dû à la formation du spinelle (courbe du haut) et sa transformation en alumine α (courbe du bas), dans le cas des composites préparés par mécanosynthèse :

Les deux courbes ont été obtenues par calcul selon les hypothèses :

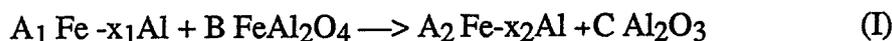
- les poudres initiales ont été mélangées en proportions :
Fe - 15.13g, Al - 4.87g, elles contiennent 0,32g (1.6% poids) d'oxygène.
- la teneur en oxygène supérieure à 1.6% poids provient de l'oxydation "in situ"
- tout oxygène présent dans le composite forme :
soit - le spinelle FeAl_2O_4 soit - l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- la teneur en carbone est nulle
- les atomes de fer et de l'aluminium qui ne participent pas à la formation du spinelle et de l'alumine, constituent la matrice de Fe-xAl.

	DeltaG=G(Fe _x Al _y)-xG(Fe)-yG(Al)			G(Fe _x Al _y)=DeltaG+xG(Fe)+yG(Al)		
kJ/mole	Enthalpie libre de formation de FeAl			Enthalpie libre de FeAl		
	T=1000K	T=1300K	T=1500K	T=1000K	T=1300K	T=1500K
Radcliff						
Fe-50at%Al	-26,46	-24,20	-22,70	-68,83	-89,58	-104,83
Fe-40at%Al	-24,29	-22,52	-21,35	-66,61	-87,77	-103,33
Fe-30at%Al	-20,93	-19,86	-18,88	-63,19	-84,98	-100,71
Fe-25at%Al	-18,81	-18,06	-17,56	-61,05	-83,12	-99,32
Eldridge						
Fe-50at%Al	-26,82	-25,75	-25,04	-69,19	-91,13	-107,17
Fe-40at%Al	-24,41	-23,47	-22,84	-66,73	-88,72	-104,82
Fe-30at%Al	-20,13	-19,36	-18,81	-62,39	-84,48	-100,64
Fe-25at%Al	-17,66	-17,02	-16,59	-59,90	-82,08	-98,35
	DeltaG=G(Fe _x Al _y)-xG(Fe)-yG(Al)			G(Fe _x Al _y)=DeltaG+xG(Fe)+yG(Al)		
kcal/mole	Enthalpie libre de formation de FeAl			Enthalpie libre de FeAl		
	T=1000K	T=1300K	T=1500K	T=1000K	T=1300K	T=1500K
Radcliff						
Fe-50at%Al	-6,33	-5,79	-5,43	-16,47	-21,43	-25,08
Fe-40at%Al	-5,81	-5,39	-5,11	-15,93	-21,00	-24,72
Fe-30at%Al	-5,01	-4,75	-4,52	-15,12	-20,33	-24,09
Fe-25at%Al	-4,50	-4,32	-4,20	-14,60	-19,88	-23,76
Eldridge						
Fe-50at%Al	-6,42	-6,16	-5,99	-16,55	-21,80	-25,64
Fe-40at%Al	-5,84	-5,61	-5,46	-15,96	-21,22	-25,08
Fe-30at%Al	-4,82	-4,63	-4,50	-14,93	-20,21	-24,08
Fe-25at%Al	-4,22	-4,07	-3,97	-14,33	-19,64	-23,53

Tab. IV-2-6 Enthalpies libres de formation de FeAl en fonction de la composition et de la température, calculées à partir des mesures de RADCLIFFE [RAD 61] ou ELDRIDGE [ELD 64], exprimées soit en kJ/mole soit en Kcal/mole. Dans les colonnes de gauche nous avons directement les valeurs de ΔG de la réaction $x\text{Fe} + y\text{Al} \rightarrow \text{Fe}_x\text{Al}_y$, tandis que dans les colonnes de droite elles sont exprimées selon la méthode adoptée par KUBASCHEVSKI [BAR 73].

Les enthalpies libres de formation de FeAl n'étant pas disponibles dans les bases de données comme THERMODATA, KUBASCHEVSKI [BAR 73], nous les avons calculées dans le domaine de températures nous intéressant en nous basant sur les études d'ELDRIDGE [ELD 64] et de RADCLIFFE [RAD 61]. En particulier ELDRIDGE résume les résultats des mesures de ΔH et ΔS à 900°C, en fonction de la composition de Fe-xAl [ELD 64] : pour des températures de 1000 à 1500K nous avons admis les valeurs de ΔH et ΔS constantes et calculé l'enthalpie libre de formation d'une mole de FeAl (colonnes de gauche) selon la formule $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Tous nos calculs étant basés sur les données thermodynamiques compilées par KUBASCHEVSKI [BAR 73] nous avons exprimé les résultats de $\Delta G = f(\text{comp.}, T)$ dans la colonne de droite, selon la formule $G_{\text{Fe}_x\text{Al}_y} = \Delta G_{\text{Fe}_x\text{Al}_y}(\text{colonne de gauche}) + xG_{\text{Fe}} + yG_{\text{Al}}$ adoptée par l'auteur et facilitant les calculs.

Une stabilité étonnante du spinelle (cf. IV-2-2-3) nous a conduit à vérifier si le changement de stoechiométrie de FeAl, provoqué par la transformation du spinelle vers l'alumine, ne pouvait pas changer le sens de la réaction :



La formation de l'alumine est toujours accompagnée de la diminution de la teneur en Al dans Fe-xAl ($x_2 < x_1$ pour chaque taux d'oxygène, Fig. IV-2-11). Cette diminution de la teneur en aluminium conduit à la formation des composés Fe-xAl moins stables (Tab. IV-2-6). La question est de savoir si cet effet peut contrebalancer le gain de stabilité dû à la formation d'alumine.

Le changement de l'enthalpie libre associé à la réaction (I) de transformation de FeAl₂O₄ en α-Al₂O₃ dans la matrice de FeAl, a été calculé pour trois températures 1000, 1300 et 1500K et deux taux d'oxygène : minimal 1,6 % poids (0,32 g d'oxygène pour 20 grammes des poudres au total) et maximal - 6,2 % poids (1,32 g/21 g). Les coefficients A₁, A₂, B, C ainsi que x₁ et x₂ sont présentés dans le tableau IV-2-7. L'avant-dernière colonne donne la variation globale de ΔG_{réact} de réaction, tandis que les colonnes ΔG_{sp-al} et ΔG_{x1-x2} donnent les contributions respectives dues à la transformation du spinelle vers l'alumine (C*ΔG_{Al2O3} - B*ΔG_{FeAl2O4}) et au changement de la stoechiométrie de FeAl (ΔG_{x1-x2} = A₂*ΔG_{Fe-x2Al} - A₁*ΔG_{Fe-x1Al}). On a évidemment une relation ΔG_{réact} = ΔG_{sp-al} + ΔG_{x1-x2}. La figure IV-2-12 montre l'évolution du ΔG de la réaction (I) en fonction de la température pour 6,2 % poids d'oxygène sous forme de spinelle FeAl₂O₄ avant la réaction et sous forme d'alumine après la réaction. Les valeurs de ΔG ont été recalculées pour une quantité de spinelle contenant 32 g d'oxygène (1 mole) dans le but de rendre ce résultat directement comparable aux valeurs du tableau IV-2-5.

Taux d'oxygène	Temp [K]	A ₁	B	A ₂	C	x ₁	x ₂	ΔG _{sp-al}	ΔG _{x1-x2}	ΔG réact	ΔG 1mol
0,32g	1000	0,4260	0,0050	0,4277	0,0066	0,379	0,370	-0,251	+0,004	-0,246	-24,6
	1300							-0,231	-0,0010	-0,241	-24,1
	1500							-0,222	-0,018	-0,240	-24,0
1,32g	1000	0,3790	0,0206	0,3861	0,0275	0,343	0,302	-1,032	+0,022	-1,010	-24,5
	1300							-0,949	-0,038	-0,988	-23,9
	1500							-0,912	-0,067	-0,979	-23,7

Tab. IV-2-7

Résultats des calculs de ΔG en fonction du taux d'oxygène et de la température. A₁, B, A₂, C, x₁, x₂, sont les coefficients de la réaction (I).

ΔG_{sp-al} : variation de ΔG due à la transformation de FeAl₂O₄ en α-Al₂O₃

ΔG_{x1-x2} : variation de ΔG due aux changements de la stoechiométrie de FeAl

ΔG_{réact} : la somme de ΔG_{sp-al} et ΔG_{x1-x2}

ΔG/1 mole : les résultats ΔG_{réact} recalculés pour une quantité d'oxydes contenant 32g d'oxygène (1 mole)

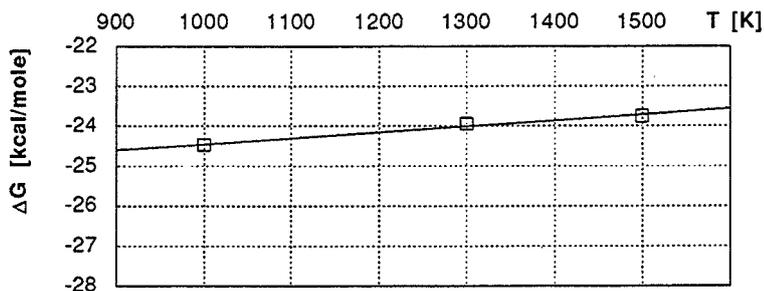


Fig. IV-2-12 Variation de l'enthalpie libre de la réaction (I) en fonction de la température pour 6,2 % poids d'oxygène, recalculée pour 32 grammes d'oxygène.

L'analyse de ces résultats montre que les modifications de composition de la matrice n'affectent pas, du point de vue thermodynamique, la transformation spinelle-alumine. La contribution pour le $\Delta G_{\text{réact}}$ due au changement de stoechiométrie de FeAl ($\Delta G_{x_1-x_2}$) est négligeable devant le $\Delta G_{\text{sp-al}}$ de la transformation $\text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tab. IV-2-7). En effet, la diminution de ΔG en fonction de x (Tab. IV-2-6) est compensée par l'augmentation de la quantité molaire de FeAl après la réaction ($A_2 > A_1$), ce qui fait que $\Delta G_{x_1-x_2}$ tend vers des valeurs très faibles devant $\Delta G_{\text{sp-al}}$.

En conclusion, nous pouvons donc affirmer que la transformation du spinelle vers l'alumine, dans la matrice de FeAl, est thermodynamiquement favorable.

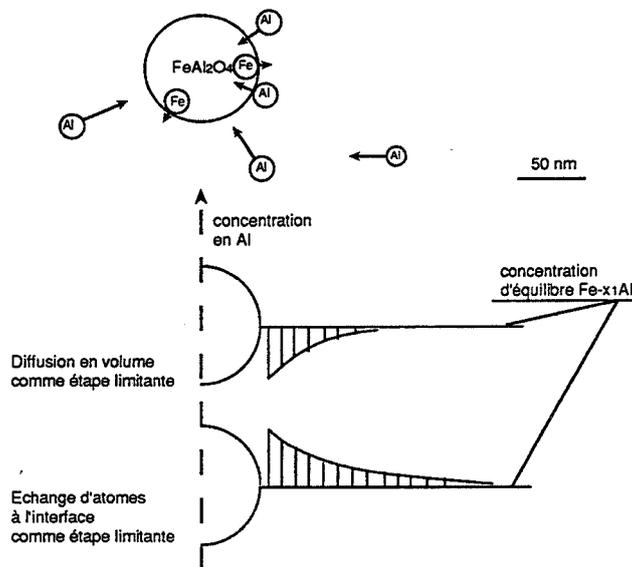


Fig. IV-2-13 Transformation du spinelle vers l'alumine. La diffusion des atomes d'aluminium et leur transfert à l'interface FeAl/spinelle sont nécessaires à la formation de l'alumine

L'explication qualitative du retard de la formation de l'alumine est ici très proche de celle donnée pour la transformation du Fe_2O_3 vers FeAl_2O_4 (cf. IV-2-3-2). En analysant

l'environnement local d'une particule de FeAl_2O_4 dans la matrice de $\text{Fe-x}_1\text{Al}$ (Fig. IV-2-13), on constate que la transformation vers l'alumine α demande : la diffusion des atomes d'aluminium vers le spinelle, leur transfert à l'interface, le transfert des atomes de fer dans l'autre sens et le réarrangement des atomes : Al et O pour former $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Chacune de ces étapes pourrait être limitante néanmoins le régime de formation de l'alumine reste cinétique et une augmentation de la durée et de la température de frittage doivent conduire à la transformation complète.

IV-2-3-5 - Mise en évidence de la transformation du spinelle FeAl_2O_4 vers l'alumine

Nous avons déjà montré (cf. IV-2-3-1, Fig. IV-2-5) que dans le cas d'une forte oxydation résultant de la réaction aluminothermique, le frittage à des températures supérieures à 1000°C conduit à la transformation du spinelle vers l'alumine, ceci dans la matrice de fer. Cette réaction est complète après un frittage d'une heure à 1200°C . Nous avons également signalé (cf. IV-2-3-3) que la diminution du taux d'oxygène semble augmenter la stabilité du spinelle et donc retarde la formation d' Al_2O_3 .

Le frittage de la poudre MP94 obtenue par mécanosynthèse à l'air sans acide stéarique (cf. III-1-2-4, taux d'oxygène élevé, avoisinant 10 % poids, donc l'analyse possible par diffraction des rayons X) met en évidence la formation de l'alumine pour $T > 1150^\circ\text{C}$ (Fig. IV-2-14).

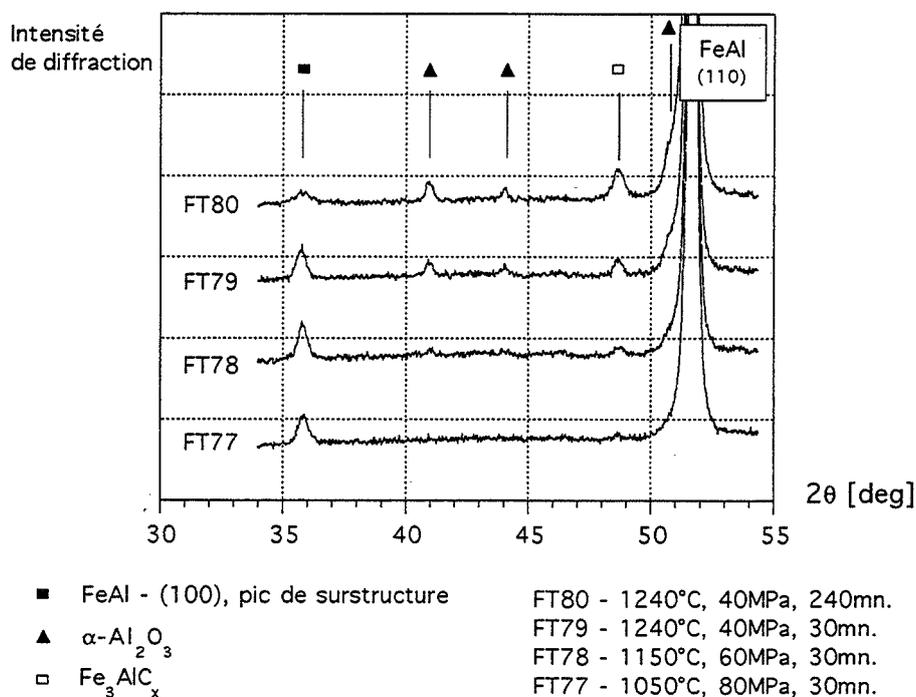


Fig. IV-2-14 Formation de l'alumine suite à l'augmentation de la température et de la durée de frittage de la poudre MP94 (mécanosynthèse sans acide stéarique sous air). Tous les échantillons contiennent le même taux d'oxygène sous forme d'oxydes. La taille de la dispersion dans FT77 (sûrement FeAl_2O_4 → cf IV-2-3-3) est trop fine pour donner une diffraction.

La transformation du spinelle en alumine est complète après le frittage de 4 heures à $T=1240^{\circ}\text{C}$ (FT80). Nous avons confirmé cette transformation par analyse au MET - comme en témoignent des images d'un grain d'alumine en champs clair et sombre ainsi que son cliché de diffraction (Fig. IV-2-16).

Tous les échantillons préparés dans les conditions d'oxydation contrôlée sont caractérisés par un taux d'oxygène inférieur à 5 % poids. Cet oxygène est réparti sous forme d'une dispersion nanométrique du spinelle, de l'alumine ou d'un mélange des deux - ceci en fonction de la température de frittage. La fraction volumique de la phase dispersée (spinelle ou alumine) en fonction du taux d'oxygène est représentée sur la figure IV-2-15.

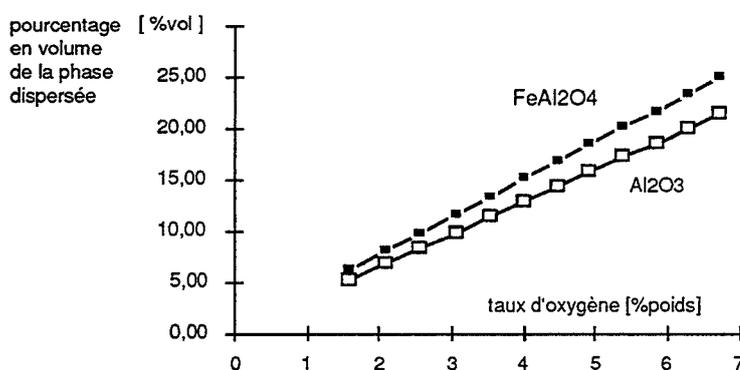
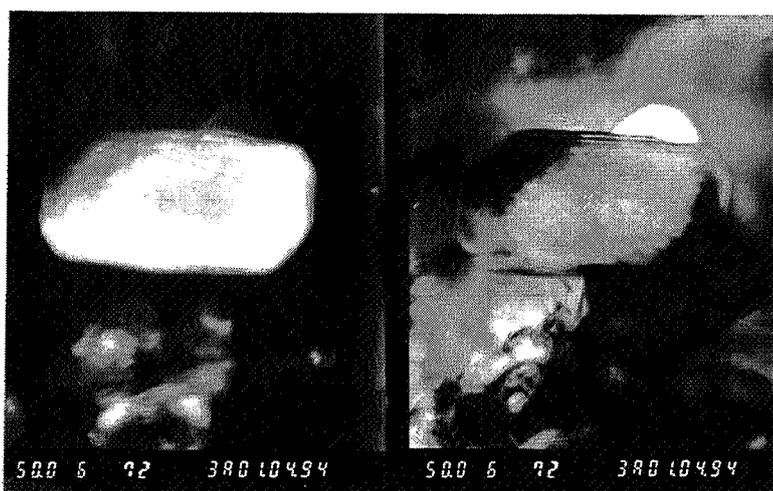
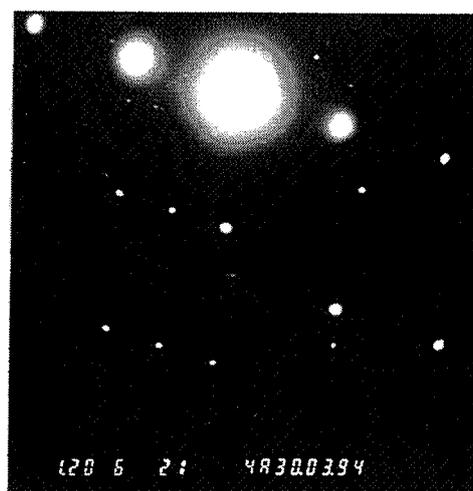


Fig. IV-2-15 Fraction volumique du spinelle ou de l'alumine en fonction du taux d'oxygène
Le calcul a été effectué selon les mêmes hypothèses que pour les courbes de la figure IV-2-11.



a., b. ---- 100 nm



c.
d.

Fig. IV-2-16 Image d'un grain d'alumine en champs sombre (a) et clair (b) ainsi que le cliché de diffraction (c) et l'indexation cohérente (d)

FeAl
(étalon interne)

IV-2-3-6 - Coalescence

IV-2-3-6-1 - Rappel de la théorie de la coalescence

En se basant sur la théorie de la coalescence, connue sous le nom "Ostwald ripening" [CAH 83], nous présentons ici les principaux facteurs qui gouvernent la coalescence de la phase β (alumine) dans une matrice α (FeAl) [MAR 76].

C'est l'énergie d'interface α/β qui est la force motrice de coalescence. Compte tenu d'une distribution des tailles des précipités, il existe des variations de concentration du soluté (atomes B de la phase β) dans la matrice α, au voisinage des surfaces courbées de la phase β. L'équation de Gibbs-Thompson relie cette concentration $C_B^\alpha(r)$ à la concentration à l'interface plane :

$$C_B^\alpha(r) = C_B^\alpha(\infty) * (1 + \frac{2\gamma V_{mB}}{RT r}) \dots \dots \dots (1)$$

- où $C_B^\alpha(\infty)$ - concentration des atomes B dans la phase α au voisinage d'une interface plane
- $C_B^\alpha(r)$ - concentration des atomes B dans la phase α au voisinage d'une interface dont le rayon de courbure est r
- γ - l'énergie d'interface
- V_{mB} - volume molaire du précipité
- r - rayon de courbure du précipité
- R, T - constante des gaz parfaits, température absolue.

Il en résulte que la concentration $C_B^\alpha(r)$ au voisinage des petites particules est plus grande qu'au voisinage des grandes. Le gradient de concentration ainsi créé conduit à la coalescence (dissolution des petites particules et reprécipitation sur celles dont le rayon est plus grand que le rayon moyen.

La cinétique de coalescence dépend de l'étape limitante [MAR 76] qui peut être soit la diffusion en volume, soit le transfert des atomes à l'interface d'une particule en dissolution.

Dans le cas du contrôle par diffusion en volume, on a :

$$r^3(t) - r_0^3 = \frac{3 D \gamma V_{mB} C_B^\alpha(\infty)}{2 RT} * t \dots \dots \dots (2)$$

Dans le cas du contrôle par transfert des atomes à l'interface, on a :

$$r^2(t) - r_0^2 = \frac{2 K \gamma V_{mB} C_B^\alpha(\infty)}{RT} * t \dots \dots \dots (3)$$

- où : r_0 - rayon moyen initial
- $r(t)$ - rayon moyen au bout du temps t
- $C_B^\alpha(\infty), \gamma, R, T$ - comme auparavant
- D - coefficient de diffusion
- K - constante exprimant la mobilité de l'interface α/β.
La dépendance de la température en $\exp(-Q/RT)$ est contenue dans les constantes D et K.

Compte tenu de deux régimes cinétiques différents, les mesures du rayon moyen en fonction du temps, permettent de définir l'étape limitante de la coalescence. D'autre part ces équations mettent en évidence le rôle primordial de l'énergie d'interface γ et de la concentration en équilibre C_B^∞ .

Un bon exemple de l'importance de ce phénomène provient de l'étude de la stabilité des précipités γ' dans la matrice γ , dans le cas des superalliages [DAV 69]. La solubilité de γ' dans γ étant importante, il était impératif de diminuer l'énergie d'interface cohérente γ/γ' or celle-ci est d'autant plus élevée que la différence du paramètre de maille entre γ et γ' est plus grande. L'utilisation des éléments d'alliage qui modifient les paramètres de maille de γ et γ' , a permis de les ajuster et ainsi d'éliminer la force motrice de coalescence, ce qui procure d'excellentes propriétés de résistance et de stabilité à haute température.

Dans le cas d'une dispersion de céramiques dans une matrice métallique, l'interface céramique-métal étant incohérente, contribue à élever la force motrice de la coalescence

IV-2-3-6-2 - Coalescence de l'alumine dans la matrice de FeAl

La coalescence de l'alumine a été observée dans tous les échantillons frittés au-dessus de 1200°C. Afin de rendre compte de la sensibilité de ce phénomène à la température, nous nous proposons d'analyser les microstructures des deux échantillons, préparés par mécanosynthèse, en fonction des paramètres d'élaboration (Fig. IV-2-17).

La synthèse de l'échantillon FT39 en trois étapes, avec les ouvertures intermédiaires de l'enceinte à l'air a résulté en un taux d'oxygène deux fois plus élevé que pour l'échantillon FT45. La densification d'une poudre est d'autant plus difficile que le taux d'oxygène est plus élevé, ce qui nous a conduit à élever la température et à allonger la durée de frittage de l'échantillon FT39. Ces cycles de frittage ont permis une densification complète des deux échantillons mais la microstructure qui en résulte témoigne d'une importante coalescence de l'alumine dans FT39, ce phénomène étant nettement moins marqué dans l'échantillon FT45.

La coalescence étant un phénomène thermiquement activé, il n'est pas étonnant de constater que ce sont là durée et la température qui contrôlent la vitesse de coalescence dans un système donné (paramètres γ , C_B^∞ - fixes).

Une dispersion de céramique dans une matrice métallique est considérée grâce à sa faible solubilité [CAH 83, MAR 76], comme un des moyens les plus sûrs de renforcement à haute température. Qualitativement cette faible solubilité C_B^∞ constitue une barrière à la coalescence, même si la force motrice

est importante. L'analyse théorique montre en effet (cf. IV-2-2-6-1) que la vitesse de coalescence pour $T = \text{const}$, dépend surtout du produit γC^{α_B} , le volume molaire du soluté variant peu d'un système à l'autre. Il en résulte que dans le cas d'une forte énergie d'interface, une solubilité même limitée peut conduire à la coalescence pour des températures suffisamment élevées.

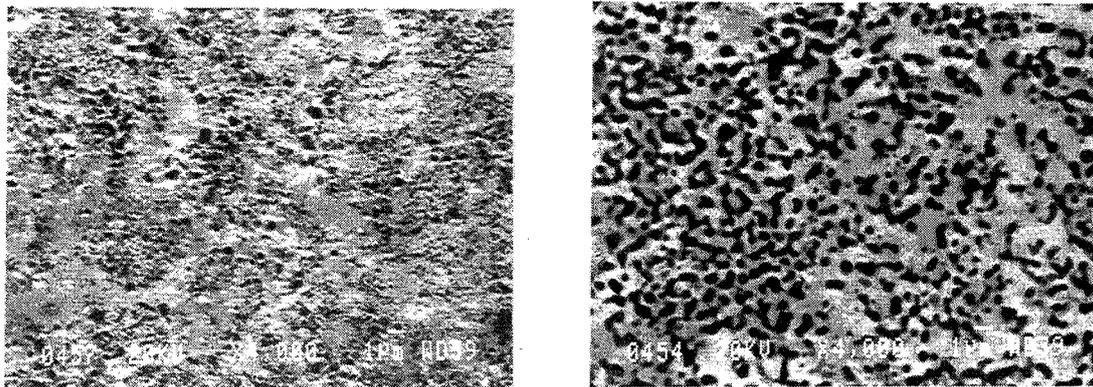
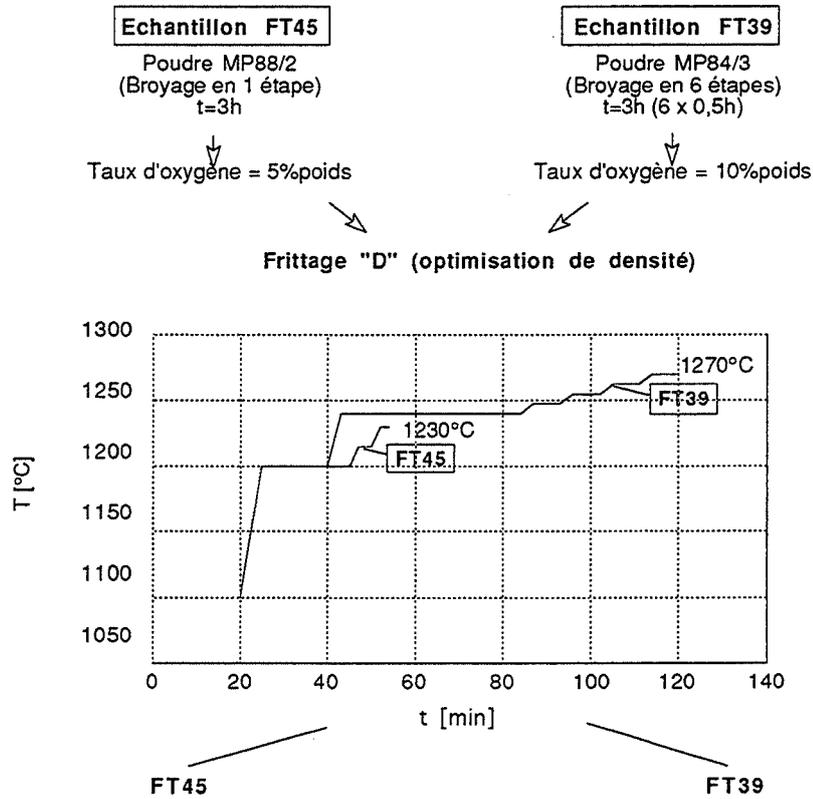


Fig. IV-2-17 Influence du cycle de frittage sur la coalescence d'une dispersion de céramiques, observée sur FT45 et FT39.

Le composite FeAl-alumine est caractérisé par une énergie d'interface γ très élevée - de l'ordre de $1J/m^2$ - valeur typique pour l'interface incohérente d'une céramique et d'un métal [MAR 76]. De plus, la solubilité de l'alumine n'est pas nulle. En effet, les calculs effectués

dans un système similaire (Ni-Al₂O₃) à la même température homologue (0,9 T_f) [KUB 64] montrent que cette solubilité est de l'ordre de 0,002 % poids d'Al₂O₃. En conséquence le produit γC^{α}_B est suffisamment élevé pour permettre la coalescence de l'alumine. Dans le cas étudié elle est significative à T = 1250°C donc au-dessus de 0,9 T_{fusion}.

Nous n'avons pas étudié quantitativement la cinétique de coalescence de l'alumine dans la matrice de FeAl, mais parmi les mécanismes pouvant la contrôler (diffusion en volume d'atomes d'oxygène, diffusion en volume d'atomes de la matrice - Fe, Al ou échange d'atomes à l'interface en dissolution) c'est le dernier qui a toutes les chances [DRO 62] d'être le plus lent, grâce à une importante stabilité thermodynamique de l'alumine et en conséquence une dissolution (échange d'atomes) difficile.

En conséquence, la cinétique de la coalescence peut être représentée par l'évolution du rayon moyen en racine de t (cf. IV-2-3-6-1). Cette loi sera utilisée ultérieurement pour évaluer la stabilité de la microstructure obtenue par frittage à basse température (cf. V-4-1-1).

IV-2-3-7 - Conclusions

Le frittage de la poudre de FeAl oxydée pendant l'attrition ou la mécanosynthèse conduit à la formation du composite FeAl- α Al₂O₃ en trois étapes :

- 1° Formation du spinelle nanométrique FeAl₂O₄ pour des températures de frittage inférieures à 1100-1150°C, ceci fonction du taux d'oxygène.
- 2° Transformation du spinelle en alumine : 1150°C-1200°C.
- 3° Coalescence de l'alumine pour des frittages au-delà de 1200°C.

La formation du spinelle FeAl₂O₄, thermodynamiquement moins stable que l'alumine, s'explique par l'analyse qualitative de la cinétique des réactions en jeu, en faisant intervenir le déficit en aluminium dans la zone de réaction.

Afin d'éviter la coalescence de l'alumine et garder une dispersion nanométrique, il est nécessaire de conduire le frittage au-dessous de 1200°C.

La formation du spinelle et de l'alumine conduit à l'écart à la stoechiométrie initiale du FeAl. Afin de conserver la structure B2 du Fe-xAl (x > 0,32), le taux d'oxygène ne peut pas dépasser 6 % poids.

IV-3 - FORMATION DES CARBURES

Le carbure le plus stable dans le système Fe-Al-C est un carbure mixte Fe_3AlC_x de structure perovskite. Il est considéré comme parasite dans le système étudié.

Nous présenterons dans cette section les sources de carbone, l'analyse détaillée de ce carbure (paramètre de maille, teneur en carbone) ainsi qu'une méthode de réduction en ZrC par l'utilisation d'hydrure de zirconium.

IV-3-1 - SOURCES DU CARBONE

IV-3-1-1 - Usure des billes et de l'enceinte de broyage

Les mesures systématiques de perte de poids des billes et de l'enceinte après chaque broyage ont permis de constater une usure qui était plus importante dans le cas de l'attrition que de la mécanosynthèse. Connaissant la perte de poids et le taux de carbone des billes (acier 100C6, 1 %poids), nous avons calculé des taux de carbone introduit par attrition (250 ppm + 30 ppm dans la poudre de FeAl) et par mécanosynthèse (100 ppm + 200 dans les poudres de fer et d'aluminium) (Fig. IV-3-1). L'analyse chimique donne des valeurs nettement supérieures qui témoignent d'une pollution non contrôlée (le nettoyage de l'enceinte et des billes par l'air comprimé contenant des gouttelettes d'huile pourrait être à l'origine de cette pollution).

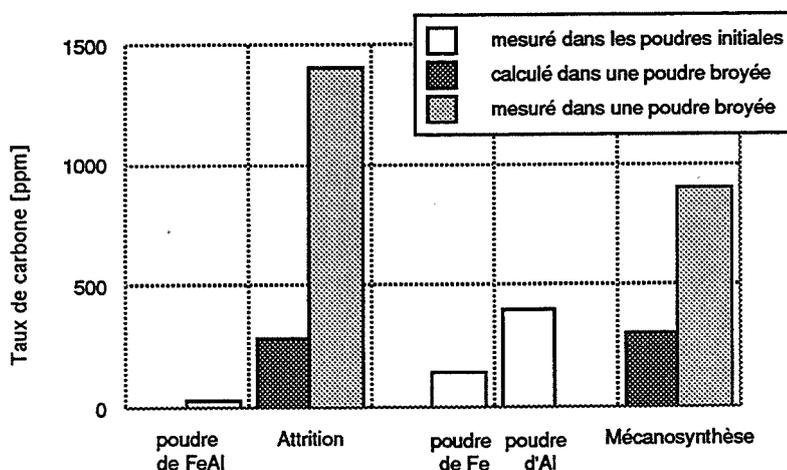


Fig. IV-3-1

Taux de carbone introduit par usure en fonction de la voie d'élaboration. Les valeurs calculées tiennent compte de la teneur initiale en carbone dans les poudres de fer et d'aluminium.

Une usure plus faible dans le cas de la mécanosynthèse s'explique par le fait que les éléments de broyage (enceinte, billes) se trouvent constamment recouverts par une couche du produit broyé, empêchant ainsi le frottement direct entre les billes et la paroi de l'enceinte, et entre les billes elles-mêmes.

IV-3-1-2 - Utilisation d'acide stéarique

L'utilisation de ce produit organique facilite la mise en oeuvre de la mécanosynthèse. Le taux d'acide stéarique a été optimisé à 2 % poids sur la base du minimum de colmatage de la poudre en deux heures de broyage.

Le carbone ainsi introduit peut être retenu en grande partie dans le matériau. En effet, la décomposition thermique de l'acide stéarique conduit au dégagement du CO_2 qui est réduit par l'aluminium (cf. IV-2-1-4) et à la fragmentation de la chaîne $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-...}$ suivie du dégagement de l'hydrogène. Les atomes de carbone ainsi libérés constituent 71 % du poids de l'acide stéarique, ce qui peut donner jusqu'à 1,4 % poids de carbone dans le composite.

En général, ce taux n'est pas atteint, surtout pour des durées courtes de synthèse où l'acide stéarique n'étant pas pleinement incorporé dans la structure du composite, il s'écoule en début de frittage ($T_{\text{fusion}} = 69^\circ\text{C}$). Le taux de carbone a été mesuré pour les échantillons FT87 et FT88 (mécanosynthèse de 24h) et a donné 1,06 % poids dans les deux cas, ce qui met en évidence une quantité beaucoup plus élevée que celle introduite par usure (cf. IV-3-1-1).

IV-3-1-3 - Diffusion de carbone lors du frittage

Toutes les poudres étant frittées dans des matrices en graphite, un gradient de concentration entre la matrice et l'échantillon conduit à la diffusion du carbone. Une série de diagrammes de diffraction des rayons X, effectuée sur l'échantillon FT3, fritté dans des conditions standard (cf. 36 - Tab. IV/V), met en évidence une diminution progressive des pics correspondant au carbure Fe_3AlC_x (cf. IV-3-2) après des décapages successifs de 0,2 mm (Fig. IV-3-2). L'évolution observée est significative de la diminution du taux de carbone vers le coeur de l'échantillon. Le taux de carbone à coeur introduit par diffusion varie de moins de 100 ppm (SAS2, 1150°C , 30 min) à 1500 ppm (FT44, 1250°C , 2h).

IV-3-1-4 - Conclusions

Le taux global de carbone dans tous les échantillons préparés sans acide stéarique est inférieur à 2500 ppm dont typiquement : moins de 1500 ppm par attrition ou moins de 900 ppm par mécanosynthèse et 200 à 1500 ppm par diffusion (en fonction du cycle de frittage).

L'utilisation de l'acide stéarique conduit à des taux de carbone supérieurs à 1 % poids et en conséquence une fraction volumique importante de carbures (cf. IV-3-2).

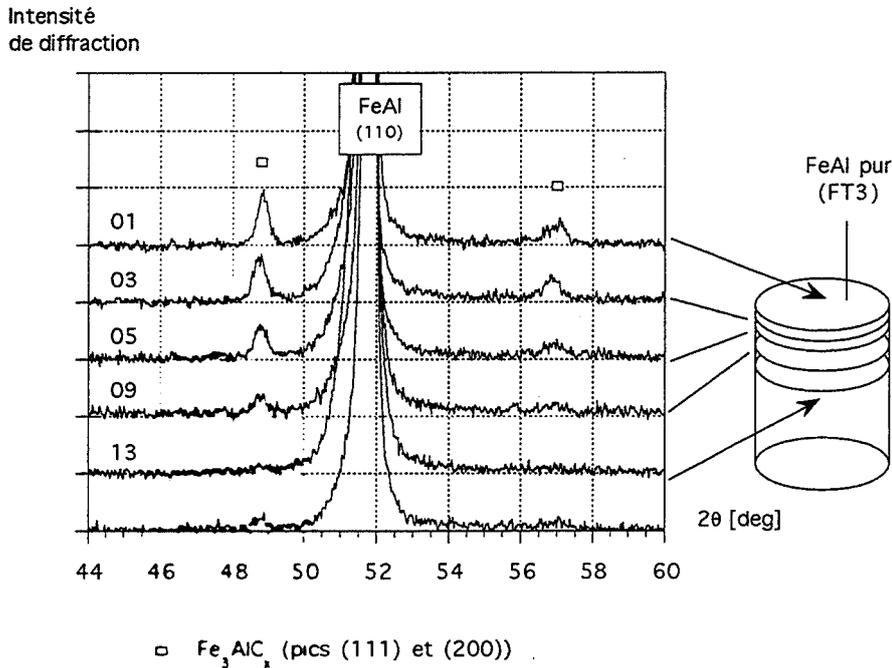


Fig. IV-3-2 Diagrammes de diffraction de FeAl pur (FT3), effectués à des profondeurs croissantes (de 0,1 à 1,3 mm de la surface).

IV-3-2 - FORMATION DE LA PHASE PEROVSKITE

IV-3-2-1 - Rappel bibliographique

L'existence du carbure mixte de fer et d'aluminium a été mise en évidence par MORRAL [MOR 34]. Depuis cette étude, tous les auteurs [HUE 58, INO 81] s'accordent sur la structure cristallographique de type perovskite, qui est constituée des atomes de fer et d'aluminium arrangés en $L2_1$ (cfc ordonnée - contrairement au Fe_3Al ayant la structure DO_3 donc cc ordonnée) avec les atomes de carbone en position $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ (Fig. IV-3-3).

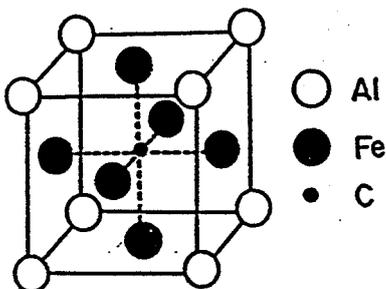


Fig. IV-3-3 Structure cristallographique du carbure Fe_3AlC_x (appelée aussi phase perovskite ou phase K).

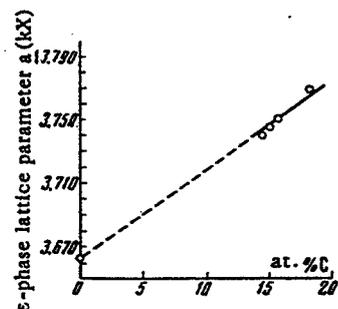


Fig. IV-3-4 Evolution croissante du paramètre de maille du Fe_3AlC_x en fonction du taux de carbone (ex. : $x = 0,7$ pour 15 at% C), [PAL 64].

Le taux de remplissage de cette structure par les atomes de carbone est variable et toujours inférieur à 1, ce qui influe sur le paramètre de maille. Avec un taux de carbone croissant, le paramètre de maille devrait augmenter [INO 81], ce qui a été effectivement mesuré par PALATNIK [PAL 64] - (Fig. IV-3-4). Les résultats de KUCHLY [KUC 71] sont néanmoins en vive contradiction avec ces derniers et suggèrent une décroissance du paramètre de maille avec le taux de carbone croissant (Fig. IV-3-5).

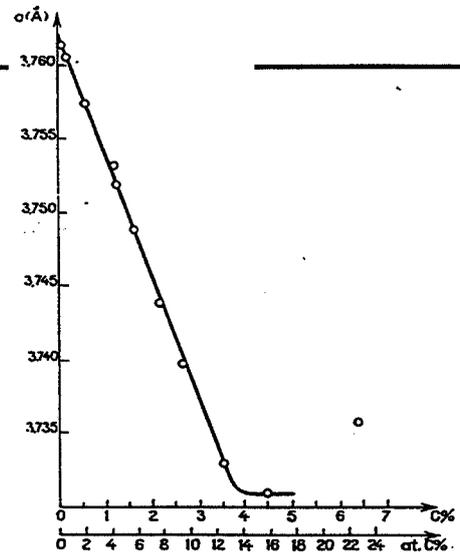


Fig. IV-3-5 Evolution décroissante du paramètre de maille du Fe_3AlC_x en fonction du taux de carbone [KUC 71]

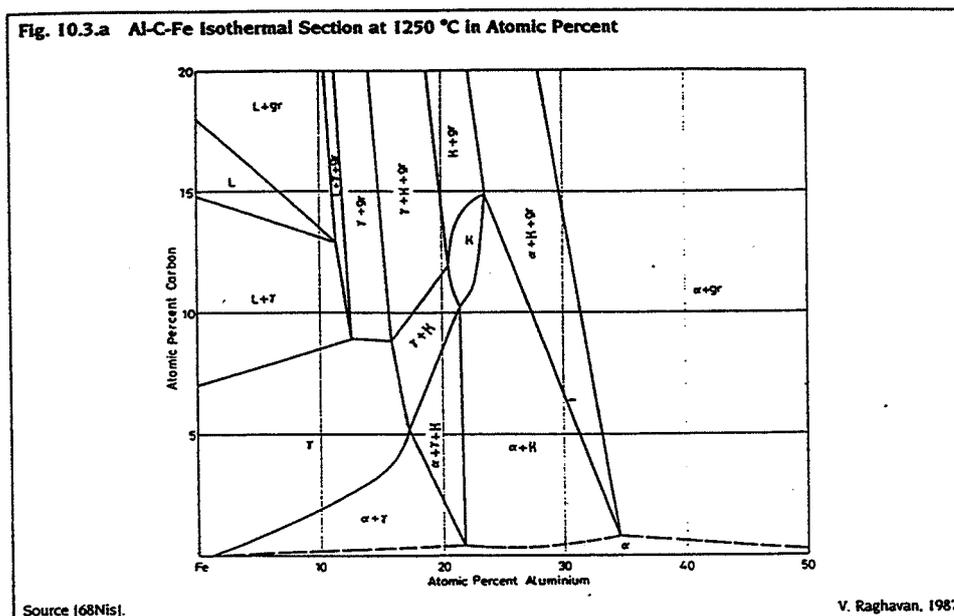
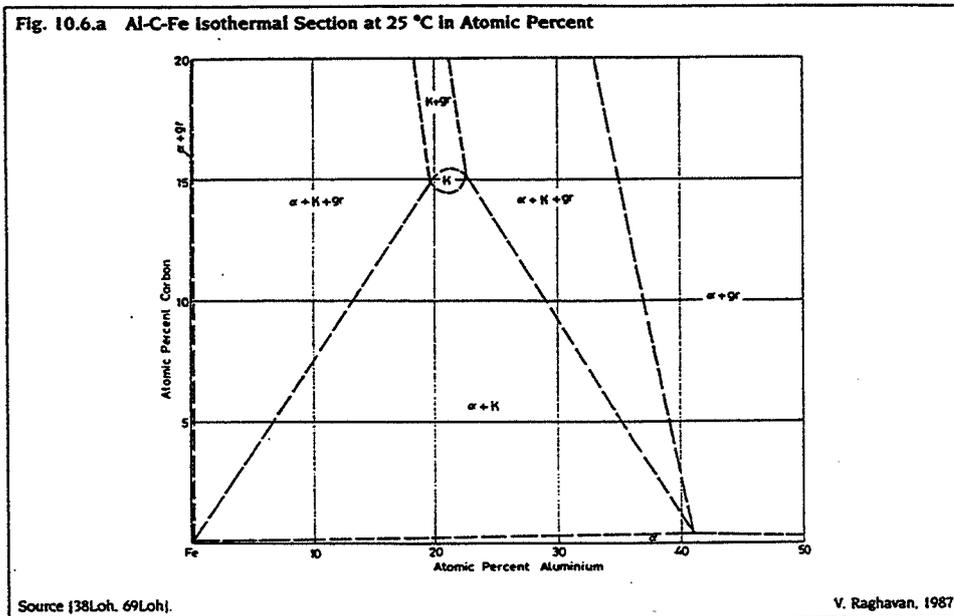


Fig. IV-3-6 Diagramme de phases du système Fe-Al-C à 25°C et à 1250°C [RAG 87].

Selon ces deux auteurs, l'intervalle de teneur en carbone est large ($0,1 < x < 0,9$ donc 2 à 18 at% C, Fig. IV-3-4 et 5). Les mesures systématiques de NISHIDA [publiées dans RAG 87] montrent toutefois une zone de stabilité de la phase perovskite beaucoup plus restreinte ($0,6 < x < 0,8$) aussi bien à 25°C qu'à 1250°C, température proche de celle de la fusion (Fig. IV-3-6).

Nous notons également que la fiche ASTM 29-44 correspondant au carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$ d'après [PAL 64] est erronée. Les distances interréticulaires données dans cette fiche correspondent à la stoechiométrie $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,9}$ (18 at% C) (Fig. IV-3-4) et non pas à $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$. De plus cette fiche ne tient pas compte de l'évolution du paramètre de maille en fonction de la concentration en carbone, pourtant établie par les auteurs (Fig. IV-3-4).

Les propriétés magnétiques de Fe_3AlC_x ont été analysées à température ambiante par spectrométrie Mössbauer [LES 70]. Cette phase est considérée comme paramagnétique avec un moment quadripolaire $2\varepsilon = 1,3$ mm/s aussi bien dans l'état ordonné que désordonné (Fig. IV-3-7). Une étude ultérieure [GRA 76] a permis de confirmer cet effet quadripolaire très intense, désormais considéré comme caractéristique dans des structures de type perovskite, et donne une liste exhaustive des paramètres Mössbauer ; en effet les deux pics caractéristiques de l'effet quadripolaire sont constitués de deux paires, chacune due à un environnement précis (1 ou 2 atomes de carbone - premiers voisins) de l'atome de fer. Les valeurs sont les suivantes : $\delta_1 = 0,13$, $\delta_2 = 0,19$ mm/s (les deux par rapport au fer α), $2\varepsilon_1 = 0,9$ mm/s, et $2\varepsilon_2 = 1,3$ mm/s. De plus, le rapport d'intensités de ces deux paires a permis à ces auteurs de déterminer une teneur en carbone de $x = 0,8$. La température de Curie de transition vers l'état magnétique est de 100K [GRA 76], le carbure devient faiblement magnétique avec $H = 115$ KG.

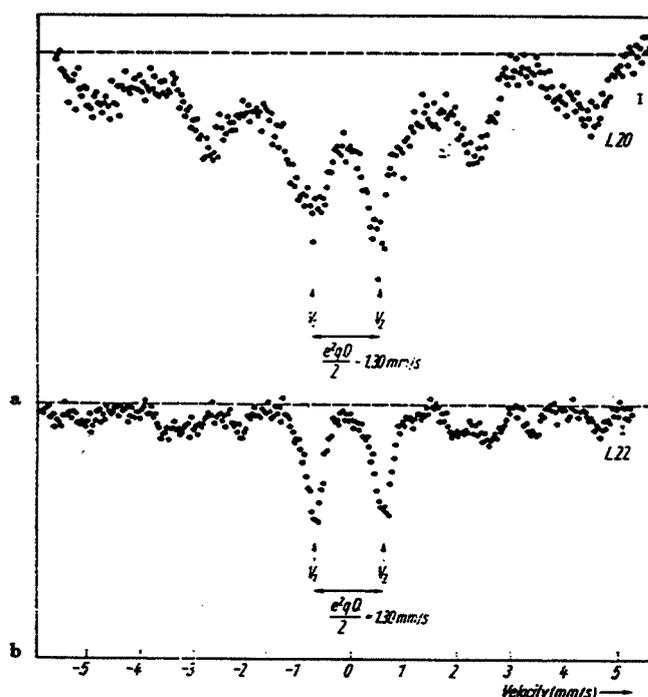


Fig. 3. a) $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{C})$ compound spectrum in the quenched state;
b) $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{C})$ compound after tempering at 400°C

Fig. IV-3-7

Spectre Mössbauer de Fe_3AlC_x mettant en évidence la présence du doublet quadripolaire, caractéristique de la structure de type perovskite [LES 70]

IV-3-2-2 - Formation de la phase Fe_3AlC_x de type perovskite

Le carbure mixte de fer et d'aluminium Fe_3AlC_x a été observé dans tous les échantillons frittés. Sa teneur en volume dépend de la quantité de carbone retenue dans la structure (cf. IV-3-1-4), donc de la voie d'élaboration.

Nous avons suivi la formation de cette phase par traitement thermique de la poudre MP47 préparée par mécanosynthèse en 24 heures (Fig. IV-3-8). Le traitement thermique d'une heure à 400°C permet déjà de la distinguer, en 10 h à 600°C sa formation est très avancée et à 900°C en 10 min (diagramme non présenté) elle est achevée selon l'analyse aux rayons X.

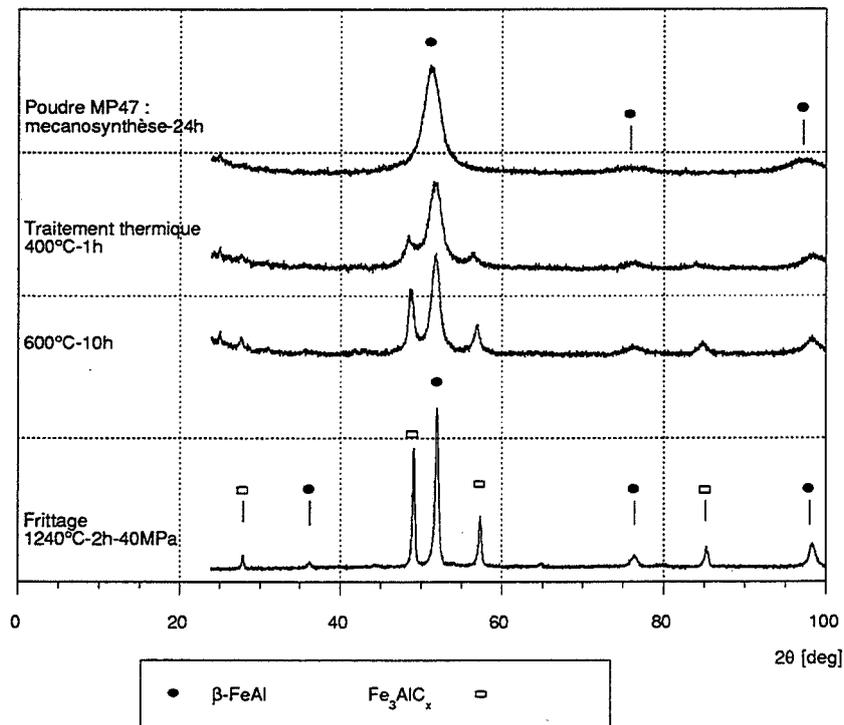


Fig. IV-3-8 Formation de la phase perovskite Fe_3AlC_x à partir de la poudre MP47, obtenue par mécanosynthèse avec acide stéarique

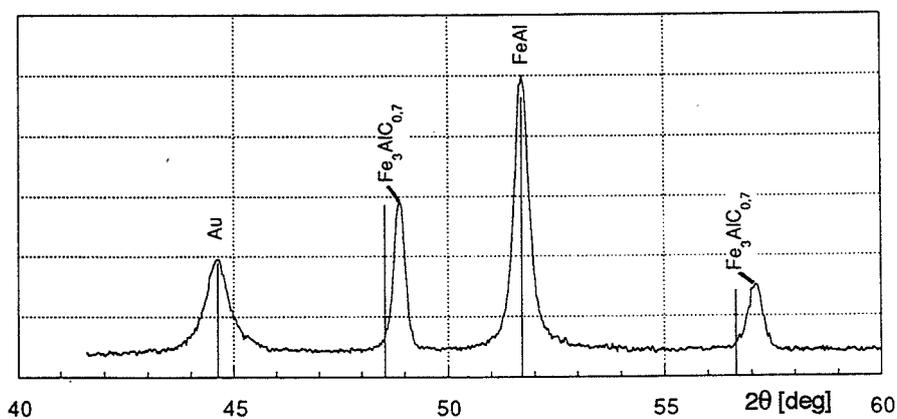


Fig. IV-3-9 Décalage des pics du carbure Fe_3AlC_x par rapport aux positions données par la fiche ASTM 29-44.

Le paramètre de maille a été systématiquement décalé par rapport à la fiche ASTM ($a_{\text{ASTM}} = 3,770 \text{ \AA}$, IV-3-2-1). Des mesures effectuées sur des échantillons métallisés à l'or (étalon "interne", cf. III-3-1-1) : FT87, FT88 et FT9 (Fig. IV-3-9) ont permis de déterminer le paramètre de maille de $3,744 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

En ce qui concerne la taille des cristallites, l'extraction de la contribution cauchienne (cf. III-3-1-3) des pics de diffraction des rayons X donne une valeur moyenne de taille des cristallites de Fe_3AlC_x de l'ordre de $1 \mu\text{m}$.

IV-3-2-3 - Détermination du taux de carbone dans Fe_3AlC_x

IV-3-2-3-1 - Par mesure du rapport des intensités des pics (200) et (111)

Nous avons calculé, à l'aide d'un programme informatique (cf. III-3-1-2), les intensités théoriques des pics de diffraction des rayons X de la phase Fe_3AlC_x en fonction du taux de carbone - x (Tab. IV-3-1).

L'analyse de ces résultats permet de remarquer que le rapport I_{200}/I_{111} varie de façon significative avec x ce qui constitue un moyen d'accès à la stoechiométrie du carbure Fe_3AlC_x (pour le rapport Fe/Al = 3/1, généralement admis dans la littérature).

Le rapport : $I_{(200)}/I_{(111)}$ a été mesuré sur l'échantillon FT88 et est égal à 0,525, ce qui donne $x = 0,69$ par interpolation (Tab. IV-3-1). La précision est néanmoins faible, du fait de l'incertitude de mesure des intensités relatives ($\pm 1 \%$). Nous l'estimons à $\pm 0,15$.

Fe_3AlC_x	C _{0,0}	C _{0,5}	C _{1,0}	ASTM 29-44
(100)	5,7	10,3	16,4	18
(110)	4,2	2,4	1,0	6
(111)	100,0	100,0	100,0	100,0
(200)	44,6	50,1	56,4	47
(210)	1,4	2,3	3,5	3
(220)	23,2	26,1	29,2	18

Tab. IV-3-1 Intensités relatives calculées des pics de diffraction des rayons X pour Fe_3AlC_x en fonction de x, et les valeurs expérimentales pour $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,9}$ (ASTM 29-44).

IV-3-2-3-2 - Par analyse chimique et diffraction X.

Le calcul du taux de carbone - x dans le carbure Fe_3AlC_x est basé sur :

- 1° la mesure, par analyse chimique, du taux global de carbone dans le composite $\text{FeAl-Fe}_3\text{AlC}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$
- 2° la détermination de la fraction pondérale de la phase perovskite par analyse quantitative aux rayons X.

La détermination de la fraction pondérale de Fe_3AlC_x passe par le calcul du rapport des fractions volumiques selon la formule :

$$\frac{V_{\text{FeAl}}}{V_{\text{Fe}_3\text{AlC}_x}} = \frac{I_{\text{FeAl}}}{I_{\text{Fe}_3\text{AlC}_x}} * \frac{i_{\text{Fe}_3\text{AlC}_x}^*}{i_{\text{FeAl}}^*}$$

où : $I_{\text{FeAl}(110)}/I_{\text{Fe}_3\text{AlC}_x(111)}$ rapport des intensités des pics les plus intenses mesuré à partir du diagramme de diffraction de rayons X.

i_{FeAl}^* intensité théorique de la diffraction du Fe-yAl sur le plan (110) - valeur calculée pour $y = 35\text{at}\%\text{Al}$ (Fig. IV-3-10).

$i_{\text{Fe}_3\text{AlC}_x}^*$ intensité théorique de la diffraction de Fe_3AlC_x sur le plan (111) - valeur calculée pour $x = 0,7$ (cf. IV-3-2-3-1).

La fraction volumique de l'alumine a été calculée à partir du taux d'oxygène obtenu par analyse chimique (l'alumine, étant fine, n'est pas visible sur le diagramme de diffraction).

Les fractions volumiques ont été converties en fractions pondérales. Connaissant le taux global de carbone et le pourcentage en masse du Fe_3AlC_x (défini par diffraction X ci-dessus) on a calculé la teneur x en carbone.

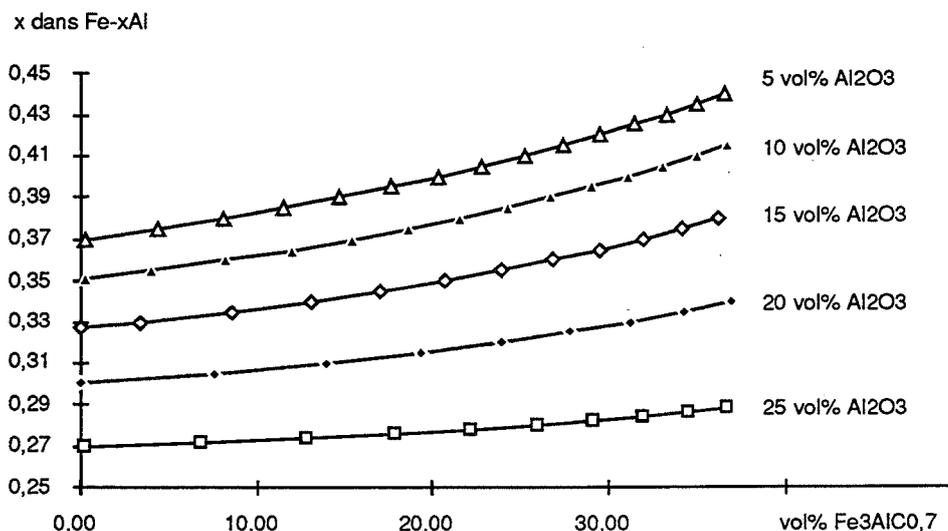


Fig. IV-3-10 Evolution de la stoechiométrie de la matrice $\text{Fe}-x\text{Al}$ en fonction de la fraction volumique du $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ pour des fractions volumiques d'alumine allant de 5 à 25 %.

Les courbes ont été obtenues par calcul selon les hypothèses :

- les poudres initiales ont été mélangées en proportions : Fe-15,13 g ; Al-4,87 g ; dont 0,32 g d'oxygène sous forme d'oxydes
- tout l'oxygène (contenu initialement et introduit lors du broyage) conduit à la formation de l'alumine
- tout le carbone conduit à la formation de la phase perovskite de composition $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$
- une partie du fer et de l'aluminium qui ne participe pas à la formation des dispersions de l'alumine et du $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ forme le $\text{Fe}-x\text{Al}$.

Cette analyse effectuée sur l'échantillon FT88 a donné le taux global de carbone de 1,06 % poids et la fraction pondérale du Fe_3AlC_x de 25 %, ce qui conduit à $x = 0,71$, avec une précision de l'ordre de 0,05 (l'erreur venant surtout de la détermination de la fraction pondérale de $\text{Fe}_3\text{AlC}_x - \pm 5 \%$).

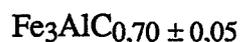
Puisque les intensités théoriques dépendent des stoechiométries Fe-yAl et Fe_3AlC_x , le calcul de x est en principe itératif. Nous n'avons néanmoins effectué qu'une seule itération puisque la valeur de $x = 0,71$ obtenue par ce calcul est sensiblement la même que celle ($x = 0,69$) obtenue en IV-3-2-3-1 et prise comme point de départ.

IV-3-2-3-3 - A partir du paramètre de maille

Nous nous basons sur l'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en carbone établie par PALATNIK (cf. Fig. IV-3-4). Le paramètre de maille étant de $3,744 \pm 0,005 \text{ \AA}$ (cf. IV-3-2-2) nous déduisons le taux de carbone de 15 at % ce qui donne $x = 0,70$. La précision est de $\pm 0,04$.

IV-3-2-3-4 - Conclusion

Les trois méthodes de détermination du taux de carbone dans la phase Fe_3AlC_x ont donné le même résultat et nous permettent de proposer la formule :



pour ce carbure mixte de fer et d'aluminium obtenu par le procédé de mécanosynthèse avec utilisation de l'acide stéarique.

La formule proposée, qu'équivaut à 15 at. % de carbone et 21 at. % d'aluminium correspond au domaine de stabilité de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ (connu aussi sous le nom de phase K, ou phase perovskite) déterminé par NISHIDA [RAG 87] (Fig. IV-3-6).

IV-3-2-4 - Analyse des propriétés magnétiques par spectrométrie Mössbauer

Nous avons effectué trois mesures sur la poudre MP47 en fonction du type de traitement thermique (Fig. IV-3-11). La poudre initiale - MP47, caractérisée par un champ hyperfin de 250 kG (cf. IV-1-1-5), caractéristique de la structure Fe-35at%Al à l'état désordonné, ne comporte aucun indice de la présence de la phase perovskite. Des traitements thermiques à 300°C et à plus forte raison à 500°C mettent en évidence l'apparition du doublet quadripolaire - caractéristique de Fe_3AlC_x (cf. IV-3-2-1).

Le dépouillement du spectre après le traitement à 500°C permet d'identifier le doublet quadripolaire, comme étant constitué de deux doublets, dont les paramètres Mössbauer ainsi que le pourcentage de sites sont les suivants :

doublet 1 : $\delta_1 = 0,19$ $2\varepsilon_1 = 1,35$ 24 % - site 1

doublet 2 : $\delta_2 = 0,13$ $2\varepsilon_2 = 0,90$ 4 % - site 2

Ces deux doublets correspondent à la phase perovskite Fe_3AlC_x . Le premier est associé aux atomes de fer ayant deux atomes de carbone - premiers voisins (site1), le deuxième aux atomes de fer ayant un atome de carbone premier voisin (site 2).

Connaissant les fractions d'atomes de fer occupant ces deux sites, on peut déduire la composition $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,9}$. Le taux de carbone $x = 0,9$ a été obtenu après le traitement thermique à basse température, et il n'est pas directement comparable à celui calculé pour ce carbure après la formation à 1200°C (cf. IV-3-2-3-4). Par contre, la teneur en volume de la phase perovskite calculée à partir du pourcentage de sites de fer caractéristiques de cette phase (24 % + 4% = 28% au total) est de 27 %, en bon accord avec la valeur de 25 % en volume obtenue pour FT88 (cf. IV-3-2-3-2).

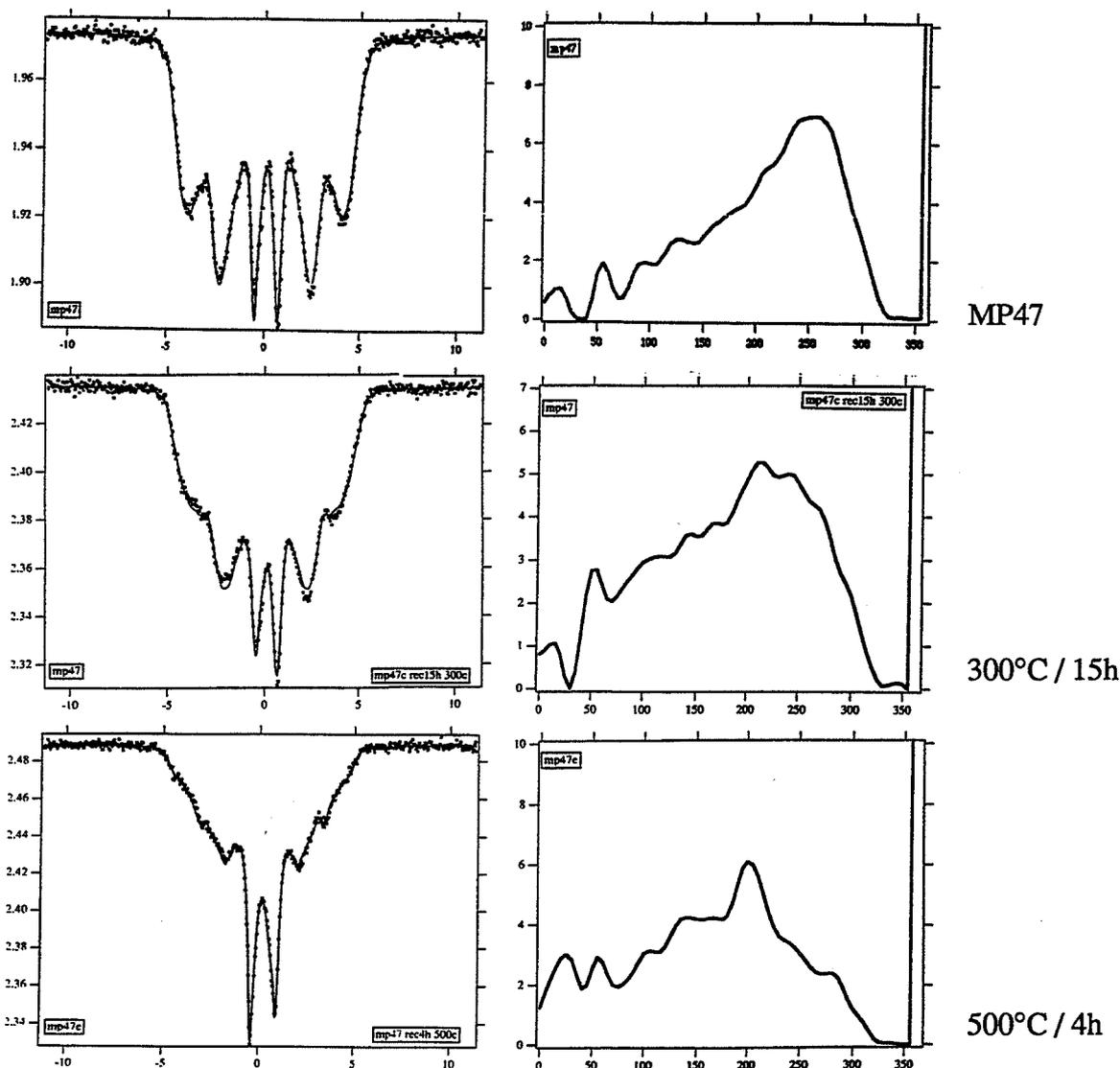


Fig. IV-3-11

Evolution du spectre Mössbauer de la poudre MP47 en fonction du traitement thermique. On montre également l'intensité absorbée en fonction du champ magnétique interne. (mesures effectuées à l'Ecole des Mines de Nancy, LSG2M).

IV-3-2-5 - Détermination de la fraction volumique du $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$

On montre facilement que 1000 ppm de carbone résultent en la formation de 2,4 vol % de phase $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ dans les échantillons frittés. Compte tenu de l'analyse du taux de carbone (cf. IV-3-1), la fraction volumique de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ au coeur de l'échantillon est de l'ordre de :

- 0,5 vol % : dans les échantillons frittés en-dessous de 1150°C, à partir de poudres non broyées
- 2,5 à 5 vol % : dans les échantillons frittés au-dessus de 1150°C, à partir de poudres broyées (attrition et mécanosynthèse sans acide stéarique).
- 5 à 25 vol% : lorsqu'on utilise l'acide stéarique.

L'évolution de la teneur en phase perovskite en fonction de la durée de la mécanosynthèse, pour le même taux d'acide stéarique au départ (2 % poids) est présentée sur la figure IV-3-12. Une croissance importante de sa teneur s'explique par le fait qu'une fraction de plus en plus grande d'acide stéarique se trouve incorporée dans les particules de poudre broyée. Cette partie d'acide stéarique va réagir aux interfaces Fe-Al des sandwichs pour donner $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$, tandis que l'autre partie a toutes les chances de s'écouler ($T_{\text{fusion}} = 69^\circ\text{C}$) ou de s'évaporer ($T_{\text{évap}} = 367^\circ\text{C}$) avant que la densification ne commence.

En ce qui concerne la composition de la matrice, la formation de la phase perovskite compense en partie l'écart à la stoechiométrie de Fe-xAl provoquée par la formation de l'alumine (cf. Fig. IV-3-10).

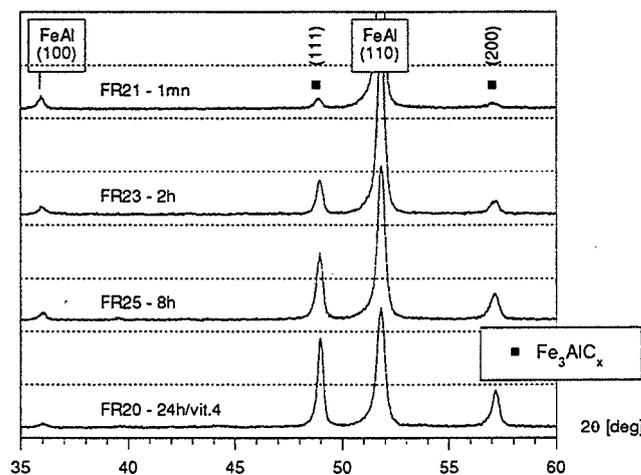


Fig. IV-3-12

Augmentation du taux de phase perovskite dans les échantillons frittés en fonction de la durée de la mécanosynthèse

IV-3-2-6 - Stabilité thermodynamique de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$

L'analyse de l'élaboration de FeAl par métallurgie des poudres montre que tout le carbone, quelle que soit sa source, conduit à la formation du carbure mixte $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$, il est donc plus stable que Fe_3C et que Al_4C_3 . D'autre part l'utilisation du zirconium comme élément carburigène est efficace (cf. IV-3-3). Les enthalpies libres de formation (pour une mole de carbone) de ces carbures sont présentées dans le tableau IV-3-2. En l'absence des données thermodynamiques du $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$, nous pouvons ainsi donner une première estimation de l'enthalpie libre de formation (ΔG) de ce carbure : $- 43,6 \text{ Kcal/mole} < \Delta G < - 10,9 \text{ Kcal/mole}$, pour une mole de carbone.

$3\text{Fe} + \text{C} \longrightarrow \text{Fe}_3\text{C}$	$\Delta G_{1500} = + 0,02 \text{ Kcal/mole}$
$4/3 \text{ Al} + \text{C} \longrightarrow 1/3 \text{ Al}_4\text{C}_3$	$\Delta G_{1500} = - 10,9 \text{ Kcal/mole}$
$\text{C} + (1/3x) \text{ Fe} + (1/x) \text{ Al} \longrightarrow 1/x \text{ Fe}_3\text{AlC}_x$	$\Delta G_{1500} = ?$
$\text{Zr} + \text{C} \longrightarrow \text{ZrC}$	$\Delta G_{1500} = - 43,6 \text{ Kcal/mole}$

Tab. IV-3-2 Les enthalpies libres molaires de formation (pour une mole de carbone) des carbures susceptibles d'exister dans les matériaux analysés.

IV-3-2-7 - Conclusions

Le carbure mixte de fer et d'aluminium est caractérisé par une structure de type perovskite de stoechiométrie $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ dont le paramètre de maille est de $3,744 \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$.

La valeur de l'enthalpie libre de formation de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ est définie par les enthalpies libres de formation de Al_4C_3 et de ZrC . L'incertitude de cette estimation est néanmoins très grande : $- 43,6 \text{ Kcal/mole} < \Delta G < - 10,9 \text{ Kcal/mole}$.

C'est une phase d'une importante stabilité, toujours présente dans le système Fe-Al-C . Sa fraction volumique est inférieure à 5 % en volume dans les composites préparés sans utilisation d'acide stéarique et peut aller jusqu'à 25 % en volume dans les composites préparés par mécanosynthèse avec acide stéarique.

IV-3-3 - FORMATION DU CARBURE DE ZIRCONIUM

Le carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ étant considéré comme fragilisant [JUN 89], et conduisant à de fortes fractions volumiques (cf. IV-3-2-5) pour un taux de carbone donné, notre objectif était de "piéger" tout le carbone sous forme d'un autre carbure, pouvant jouer le même rôle que les oxydes au niveau du renforcement au fluage.

Nous avons choisi le zirconium de façon arbitraire, mais la transformation de la phase perovskite peut être effectuée à l'aide d'autres éléments, comme le titane ou le hafnium, du groupe 4a du tableau périodique, qui donnent également des carbures très stables.

Afin d'obtenir une réduction complète de la phase perovskite en carbure de zirconium, la distribution de zirconium doit être très homogène. Nous avons opté [JOU 93] pour l'utilisation de l'hydrure de zirconium. L'avantage d'utiliser un hydrure est double : d'abord il est sous forme d'une poudre très fine (325 mesh) et ensuite il se décompose facilement par traitement thermique à 400°C environ.

Nous présentons sur la figure IV-3-13 un diagramme de diffraction des rayons X d'une poudre préparée par mécanosynthèse de 3 heures en présence d'acide stéarique et d'hydrure de zirconium et un diagramme correspondant à l'échantillon fritté à partir de cette poudre. La quantité d'hydrure de zirconium (2,36g) a été calculée pour former ZrC à partir de tout le carbone introduit sous forme d'acide stéarique (2% poids - 0,4 g).

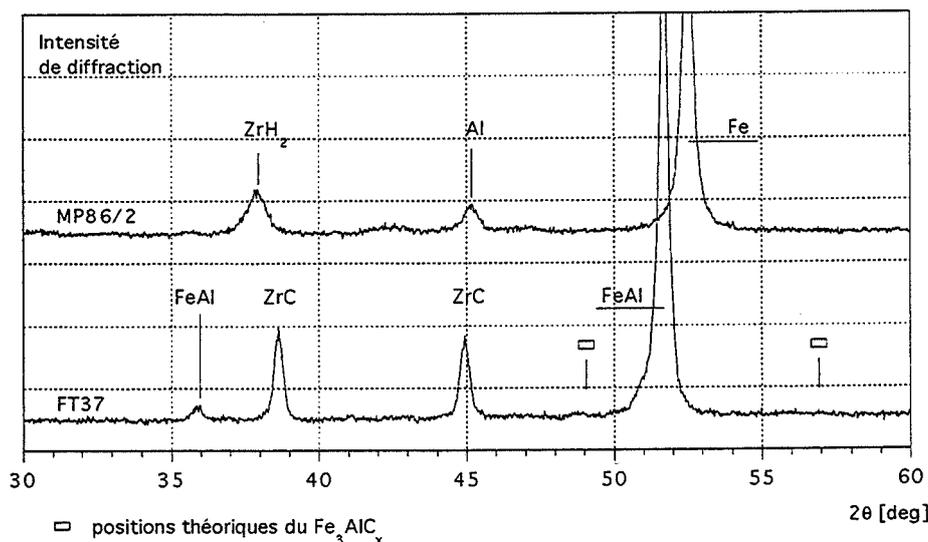


Fig. IV-3-13 Formation du carbure de zirconium à partir de son hydrure. L'utilisation de l'hydrure de zirconium pendant la mécanosynthèse (poudre MP86/2) empêche la formation de la phase perovskite lors du frittage (échantillon FT37).

Le frittage de cette poudre conduit à la formation de ZrC dans tout le volume de l'échantillon et empêche la formation de la phase perovskite (Fig. IV-3-13).

Le calcul basé sur les résultats de l'analyse chimique donne 17 vol% d'alumine et 9 vol% de ZrC dans la matrice Fe-32 at% Al. La fraction volumique du carbure de zirconium est trois fois plus faible que celle de la phase perovskite, pour le même taux de carbone.

L'utilisation de la poudre d'hydrure de zirconium reste également un excellent moyen pour introduire un élément carburigène lors de l'attrition ou de la mécanosynthèse sans acide

stéarique, où le taux de carbone est 5 à 10 fois plus faible. La fraction volumique de ZrC qui en résulte est de l'ordre de 1 à 2 %, de plus elle ne pourra que contribuer au renforcement au fluage.

IV-3-4 - CONCLUSIONS

Le carbone provient de quatre sources différentes :

- les poudres initiales (FeAlZrB - 30 ppm ; Fe + Al - 200 ppm)
- l'usure : attrition (1400 ppm), mécanosynthèse (700 ppm)
- frittage (200-1500 ppm), en fonction de la température
- l'utilisation de l'acide stéarique (jusqu'à 1 % poids).

En conséquence sa teneur dépend de la voie et des paramètres d'élaboration.

La présence de carbone conduit à la formation du carbure mixte de fer et d'aluminium. Nous avons déterminé sa stoechiométrie par trois méthodes différentes qui convergent vers la formule $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$. C'est une phase de type perovskite, dont le paramètre de maille est de $3,744 \pm 0,005 \text{ \AA}$. La fraction volumique de cette phase croît rapidement avec le taux de carbone. 0,1 % poids de carbone conduit à la formation de 2,4 % en volume du $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ dans le composite.

Nous présentons également une méthode originale de transformation de la phase $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ en carbure de zirconium (ZrC), par utilisation de l'hydrure de zirconium. Son efficacité a été démontrée dans le cas d'une poudre contenant 1 % poids de carbone. Cette réaction constitue un bon moyen pour éliminer le carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ si son effet fragilisant sur la matrice FeAl se confirme.

Tableau IV/V (p. 114-115)

Tab. IV/V Paramètres d'élaboration et caractéristiques rhéologiques des échantillons cités dans cette étude

Liste des symboles

A	attrition (dans l'attritor)
AMP	attrition (dans le mélangeur planétaire)
MS	mécanosynthèse (dans le mélangeur planétaire)
"D"	cycle de frittage d'optimisation de densité
"S"	cycle de frittage standard
VI	déformation en vitesse imposée à 727°C
FI	déformation en force imposée à 927°C

Commentaires (relatifs à certains groupes d'échantillons) :

- (1) déformés d'abord sous force imposée à 927°C, puis à vitesse imposée à 727°C
- (2) attrition exceptionnellement dans le mélangeur planétaire
- (3) pour l'analyse de la phase perovskite Fe_3AlC_x
- (4) étude de la formation du spinelle $FeAl_2O_4$
- (5) à partir du mélange Fe + Al, en différentes proportions
- (6) étude de la mécanosynthèse par diffraction aux rayons X et par spectrométrie Mössbauer

No	Référence poudre	Référence échantillon	Poudres initiales	Ajouts - [%poids]	Broyage - méthode / t[h] / vit[mm] / atm	Frittage-cycle / T[°C] / t[mm] / p[MPa]	Test à chaud FI / VI- oréf./n	Référence figures	
Attrition à l'air									
1	A0	"A"	FeAlZrB	—	—	"S" / 1120 / 60 / 40	FI	V-1,	
2	A3	"B"		α -Al ₂ O ₃ /5	A / 5mn / 400 / air	"S" / 1220 / 60 / 40	FI	V-14, V-15	
3	A1	"C"		—	A / 22 / 400 / air	"S" / 1220 / 60 / 40	FI + VI / 224	(1)	
4	A2	"D"		α -Al ₂ O ₃ /5	A / 22 / 400 / air	"S" / 1220 / 60 / 40	FI + VI / 225		
5	—	FT42		—	—	"S" / 1190 / 30 / 40	VI / 131 / 5,0	V-1,4,43	
6	—	FA21		—	—	"D" / 1020 / 30 / 40	VI / 160 (163)		
7	—	FA23		—	—	"D" / 1060 / 120 / 40	VI / 166 / -		
Attrition sous atmosphère contrôlée									
8	—	"a"-FA49	FeAlCrBY	—	—	"S" / 1120 / 60 / 40	VI / 113 / -	IV-2-1,4	
9	—	"b"-FA18		γ -Al ₂ O ₃ / 2.5	A / 5mn / 420 / air	"S" / 1150 / 60 / 40	VI / 120 / -	tab. IV-2-2	
10	A33	"c"-FA53		—	A / 15 / 420 / argon	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 213 / -	V-2,12b,16d	
11	A28	"d"-FA48		γ -Al ₂ O ₃ / 2.5	A / 15 / 420 / argon	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 231 / -	V-17,19	
Influence de l'oxydation "in situ"									
12	A34	FA55	FeAlCrBY	—	A / 6 / 210 / argon	"D" / 1150 / 60 / 40	VI / 141 / -	Tab. IV-2-2	
13	A31	FA51			A / 6 / 320 / argon	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 145 / -	Fig.V-12a,17	
14	A32	FA52			A / 6 / 420 / argon	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 178 / -		
15	A29	FA54			A / 15 / 210 / argon	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 150 / -		
16	A30	FA50			A / 15 / 320 / argon	"D" / 1175 / 60 / 40	VI / 162 / -		
Influence de l'alumine gamma									
17	A22	FA31	FeAlCrBY	γ -Al ₂ O ₃ / 2.5	A / 6 / 210 / argon	"D" / 1155 / 60 / 40	VI / 154 / -	Tab.IV-2-2 FigV-16,17	
18	A24	FA33			A / 6 / 320 / argon	"D" / 1160 / 85 / 40	VI / 158 / -		
19	A27	FA47			A / 6 / 420 / argon	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 165 / -		
20	A21	FA30			A / 15 / 210 / argon	"D" / 1175 / 45 / 40	VI / 195 / -		
21	A23	FA32			A / 15 / 320 / argon	"D" / 1190 / 55 / 40	VI / 200 / -		
Influence des poudres céramiques									
22	A38	FA65	FeAlZrB	—	A / 15 / 420 / argon	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 215 / -	Fig.IV-2-9,	
23	A40	FA63				γ -Al ₂ O ₃ / 0.5	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 219 / -	Fig.V-19,
24	A45	FA70				Fe ₂ O ₃ / 2.5	"D" / 1150 / 60 / 40	VI / 335 / -	Fig.V-29,
25	A44	FA69				Y ₂ O ₃ / 2.5	"D" / 1170 / 60 / 40	VI / 212 / -	Fig.V-30
26	A46	FA71				HfC / 2,5	"D" / 1150 / 60 / 40	VI / 292 / -	
Vérification de l'effet de Fe₂O₃									
27	MP60-2	FMP60-2	FeAlZrB	γ -Al ₂ O ₃ / 1,0	AMP-24/200/air	"D" / 1200 / 60 / 40	FI	Fig. V-12d	
28	MP60-3	FMP60-3		γ -Al ₂ O ₃ / 2.5		"D" / 1210 / 190 / 40		Fig. V-18	
29	MP59-3	FMP59-3		Fe ₂ O ₃ / 2.5		"D" / 1235 / 70 / 40		(2)	
Echantillons préparés dans des conditions optimisées									
30	A33	FT84	FeAlCrBY	—	A / 15 / 420 / argon	"S" / 1150 / 30 / 40	VI/237/14,1	Fig.V-31, 32,	
31	A28	FT85	FeAlCrBY	γ -Al ₂ O ₃ / 2.5	A / 15 / 420 / argon	"S" / 1150 / 30 / 40	VI/261/13,0	Tab.V-1, 5	
32	MP59/3	FT86	FeAlZrB	Fe ₂ O ₃ / 2.5	MP / 24 / 200 / air	"S" / 1150 / 30 / 60	VI/340/14,3		
Mécanosynthèse									
33	MP25/3	FR5	Fe + Al	as / 2,0	MS-24/200/air	"D" / 1235 / 20 / 40	VI/366/-	Fig. IV-2-8,	
34	MP26/3	FR6		as/2,0, γ -Al ₂ O ₃ /2,5	MS-24/200/air	"D" / 1210 / 20 / 40	VI/334/-	IV-2-10,	
35	MP41	FR14		as / 2,0	MS-8/400/air	"D" / 1255 / 80 / 40	VI/301/1077	V-25	
Frittage réactif + tests à 900°C									
36	—	FT3	Fe+Al	—	MS-5min/50/air	"D" / 1250 / 90 / 40	—	Fig.IV-3-2	
37	—	SAS2	(37at%)	—	MS-5min/50/air	"D" / 1150 / 45 / 40	VI-103/7,5	Fig.V-7,8,43	
38	MP47	FT67	Fe + Al	as/2%	MS / 24 / 400 / air	"S" / 900 / 10 / 40	—	Fig. IV-1.13	
39	MP92	FT89	Fe + Al	—	MS/8+6+2 / 200 / air	"S" / 900 / 10 / 40	—		
				γ -Al ₂ O ₃ / 2.5				(3)	
Réaction aluminothermique									
40	MP82/2	FT33	Fe + Al	as/2%	MS / 1,5 / 200 / air	"D" / 1260 / 60 / 40	VI-556/-	Fig. IV-2-5	
41	MP82/3	FT34			MS / 2,0 / 200 / air	"D" / 1300 / 60 / 40	VI-602/-		
42	MP82/2	FT52			MS / 1,5 / 200 / air	"S" / 1000 / 5 / 40	—		
43	MP82/2	FT50			MS / 1,5 / 200 / air	"S" / 1100 / 60 / 40	—		(4)

No	Référence poudre	Référence échantillon	Poudres initiales	Ajouts - [%poids]	Broyage - méthode / t[h] / vit[t/mn] / atm	Frittage-cycle / T[°C] / t[mn] / p[MPa]	Test à chaud FI / VI- $\sigma_{\text{réf}}$ / n	Référence figures
Frittage réactif								
44	---	FT15	Fe-47at%Al	---	MS / 5min/50/air	"D" / 1220 / 60 / 40	VI-11 / -	Fig. IV-1-6
45		FT24	Fe-42at%Al			"D" / 1220 / 60 / 40	VI-107/-	Fig. V-8,V-9,
46		FT8	Fe-37at%Al			"D" / 1200 / 60 / 40	VI-104/6,5	V-43
47		FT17	Fe-32at%Al			"D" / 1220 / 60 / 40	VI-96/-	
48		FT16	Fe-27at%Al			"D" / 1250 / 90 / 40	VI-83/-	(5)
Mécanosynthèse pour l'analyse par diffraction X et spectrométrie Mössbauer								
49	MP48	FR21	Fe + Al	as -acide stéarique 2% poids	MS / 1mn / 200 / air	"D" / 1165 / 75 / 40	VI-115/-	Fig.IV-1-2, 1-5, 1-9, 2-2, 2-3, 3-12, Fig. V-2-2 (6) Fig.IV-3-9, IV-3-11, V-21b
50	MP49	FR22			MS / 1 / 200 / air	"D" / 1120 / 75 / 40	VI-225/-	
51	MP50	FR23			MS / 2 / 200 / air	"D" / 1160 / 75 / 40	VI-267/-	
52	MP51	FR24			MS / 4 / 200 / air	"D" / 1150 / 75 / 40	VI-264/-	
53	MP52	FR25			MS / 8 / 200 / air	"D" / 1150 / 75 / 40	VI-290/-	
54	MP37	---			MS / 16 / 200 / air	---	---	
55	MP74	FT7			MS / 16 / 200 / air	"D" / 1250 / 90 / 40	VI-283/-	
56	MP38	---			MS / 24 / 200 / air	---	---	
57	MP75	FT9			MS / 24 / 200 / air	"D" / 1250 / 120 / 40	VI-324/-	
58	MP46	FR19			MS / 24 / 300 / air	"D" / 1170 / 90 / 40	VI-376/-	
59	MP47	FR20	MS / 24 / 400 / air	"D" / 1170 / 85 / 40	VI-388/-			
Mécanosynthèse : 15mn - 1h								
60	MP80/3	FT30			MS /15min/ 200 / air	"D" / 1230 / 60 / 40	VI-146/-	Fig. IV-2-2 Fig. V-21a
61	MP80/2	FT25			MS /30min/ 200 / air	"D" / 1200 / 60 / 40	VI-156/-	
62	MP81/2	FT31			MS /45min/ 200 / air	"D" / 1240 / 60 / 40	VI-165/-	
63	MP81/3	FT32			MS /60min/ 200 / air	"D" / 1250 / 60 / 40	VI-186/-	
Analyse de la coalescence								
64	MP85/3	FT36	Fe + Al	---	MS / 8 / 200 / air	"D" / 1250 / 30 / 40	VI-254/-	Fig. IV-1-10, IV-1-11, Fig. IV-2-3, 17
65	MP87/310	---	MP85/3		MS / 8+2 / 200 / air	---	---	
66	MP87/314	FT44	MP87/310		MS / +4 / 200 / air	"D" / 1280 / 130 / 40	VI-216/10,2	
67	MP88/2	FT45	Fe + Al		as/2%	MS / 3 / 200 / air	"D" / 1230 / 40 / 40	
68	MP84/3	FT39	Fe + Al		MS / 6*0,5/ 200 / air	"D" / 1270 / 80 / 40	VI-228-	
Formation du ZrC à partir de ZrH₂								
69	MP86/3	FT40	Fe + Al	as/0,2, ZrH ₂ /1,2	MS / 3 / 200 / air	"D" / 1240 / 120 / 40	VI-208/-	Fig. IV-3-13
70	MP86/2	FT37		as/2, ZrH ₂ /12	MS / 3 / 200 / air	"D" / 1270 / 30 / 40	VI-316/12->7	Fig.V-25
71	MP88/3	FT46		as/2, ZrH ₂ /3	MS / 8 / 200 / air	"D" / 1260 / 70 / 40	VI-235/-	
Analyse de la phase perovskite Fe₃AlC_{0,7}								
72	MP75	FT87	Fe + Al	as/ 2%	MS / 24 / 200 / air	"S" / 1050 / 30 / 80	VI-400/12,4	Fig.V-20,23, V-24
73		FT88	Fe-15,13g Al - 4,87g			"S" / 1240 / 30 / 40	VI-299/10,0	
Mécanosynthèse sans acide stéarique à l'air								
74	MP93	FT73	Fe + Al	---	MS /4+2+2/ 200 / air	"S" / 1050 / 30 / 80	FI	Fig. V-26
75		FT90	Fe-15,13g			"S" / 1240 / 30 / 40		
76		FT74	Al - 4,87g			"S" / 1220 / 60 / 40+ 1300 / 80 / 5		
77	MP94	FT77	Fe + Al	---	MS/6+2+2+2/200/air	"S" / 1050 / 30 / 80	VI-506/150 >10	Fig.IV-1-13,
78		FT78	(Fe-15g)			"S" / 1150 / 30 / 60	VI-392/13,5	2-14,2-16,
79		FT79	(Al - 6,5g)			"S" / 1240 / 30 / 40	VI-314/11,2	V-24,27,28,
80		FT80				"S" / 1240 / 30 / 40+ 1240 / 210 / 5	VI-250/9,0	V-40,41,42
Mécanosynthèse sans acide stéarique sous argon + test de stabilité								
81	MP95	FT81	Fe + Al	---	MS/6+2+2+2/200/ argon	"S" / 1050 / 30 / 80	VI-347/13,0	Fig.V-24,33,
82		FT82	(Fe-15,19g)			"S" / 1150 / 30 / 60	VI-292/12,1	V-34,35
83		FT83	(Al - 5,14g)			"S" / 1240 / 30 / 40	VI-261/11,4	Tab.V-3, 5
84		FT81-1	FT81			Traitement thermique 1000h/700°C/air	VI-341/12,2	Fig.V-37,38, 39
85		FT81-2			VI-350/11,9			

V - RÉSISTANCE AU FLUAGE DE FEAL EN CORRÉLATION AVEC LA MICROSTRUCTURE

L'objectif de ce chapitre est de montrer l'évolution de la résistance au fluage entre FeAl pur et renforcé par une dispersion de céramiques. L'évolution de la résistance est surtout fonction de la nature des poudres initiales, de la voie d'élaboration et des conditions de frittage. Tous ces éléments influent sur la microstructure qui détermine, par mécanismes élémentaires d'interaction précipité-dislocation, le niveau de la résistance au fluage.

Les détails des voies d'élaboration ainsi que l'analyse de la formation de tous les constituants du composite sont présentés dans le chapitre précédent. Nous allons nous concentrer dans ce chapitre sur l'analyse de la résistance au fluage par rapport à la microstructure, vue comme matrice mono ou biphasée avec une dispersion nano ou micrométrique des oxydes ou carbures.

V-1 - INTERMÉTALLIQUE FEAL SANS DISPERSION DE CÉRAMIQUES

L'objectif de cette première partie est de présenter la microstructure et les propriétés rhéologiques de FeAl non renforcé. Nous allons commencer par le matériau obtenu à partir de la poudre préalliée, aborder par la suite le matériau préparé par frittage réactif et conclure en précisant notre objectif de renforcement par une dispersion de céramiques.

V-1-1 - MATÉRIAUX PRÉPARÉS PAR FRITTAGE DES POUDRES PRÉALLIÉES DE FEAL

V-1-1-1 - Microstructure

Les caractéristiques des poudres sont décrites dans III-1-1-1. Le frittage a été réalisé selon le cycle standard (cf. III-2-3-1). L'échantillon FT42 (cf. 5 - Tab. IV/V) est représentatif de ce groupe de matériaux ne contenant pas de dispersion céramique volontairement introduite (les autres sont : "A", "a", FA21, FA23 - cf. 1,8,6,7 dans Tab. IV/V).

Ces matériaux sont caractérisés par une composition proche de Fe-40at%Al, une taille des grains de 2 à 10 μm (Fig. V-1a), et le taux d'oxygène de 0,35 % poids. Cet oxygène résulte en la formation de 1,3 % en volume du spinelle FeAl_2O_4 pour le frittage à basse température ($< 1150^\circ\text{C}$) ou en la formation de 1,1 % en volume de l'alumine α pour le frittage au dessus de 1150°C . En réalité, nous sommes sûrement en présence du mélange du spinelle et de l'alumine (cf. IV-2-3-3 / 5). Cette dispersion (50 à 100 nm) est distribuée sous forme des chaînes (Fig. V-1b), marquant les surfaces des particules de la poudre préalliée (prior particle boundaries).

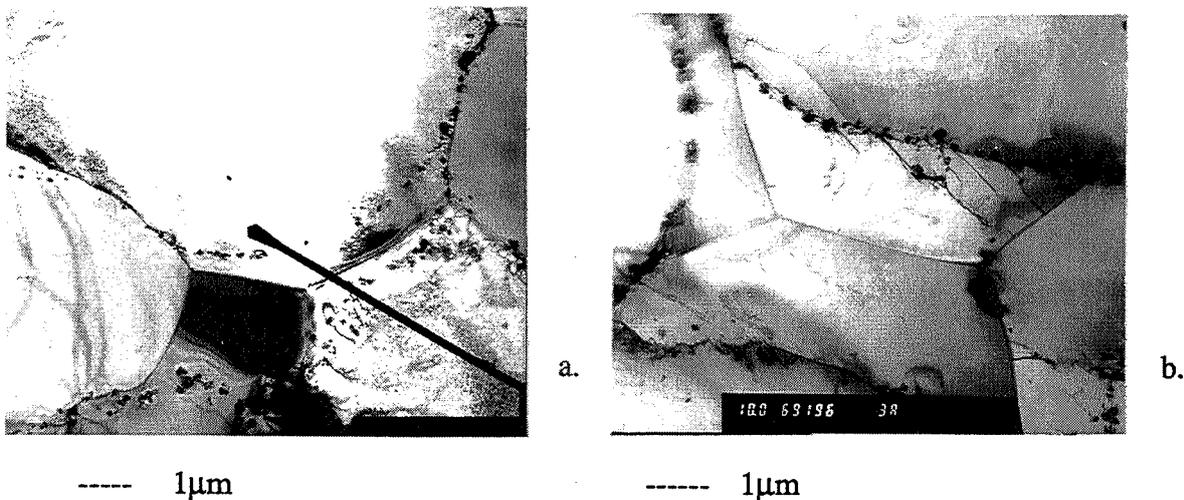
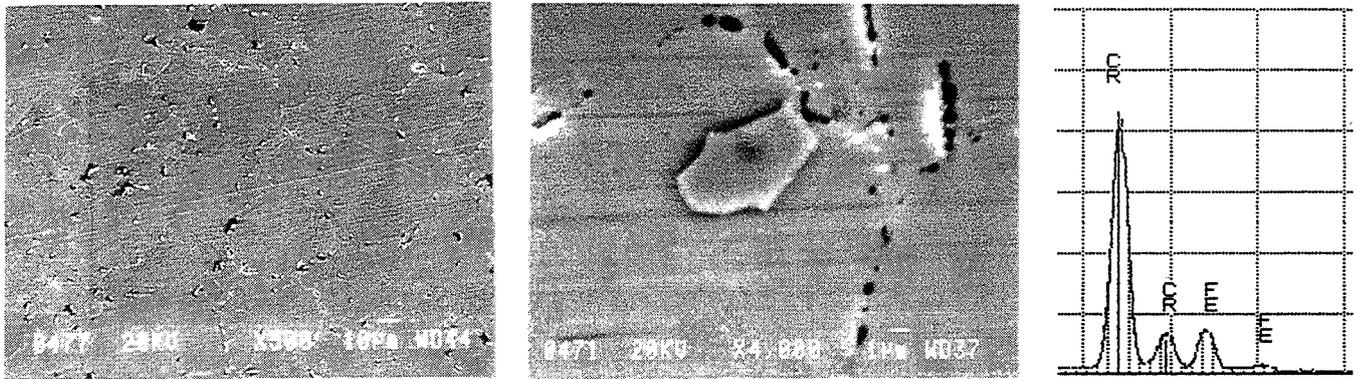


Fig. V-1 - Microstructure de FeAl obtenu par frittage de la poudre préalliée
 a - les grains sont de l'ordre de 5 à 15 μm
 b - la dispersion "en chaînes" provient des oxydes de surface.

Le taux de carbone faible (≈ 200 ppm $T < 1150^\circ\text{C}$) conduit à la formation de ZrC ($\approx 0,1$ vol%) et du carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ ($< 0,5$ vol.%, cf. IV-3-2-5). Le bore, présent dans les poudres de départ, est supposé ségréger dans les joints de grains et les renforcer. Le chrome de la nuance FeAlCrBY conduit à la formation des précipités ($\approx 10 \mu\text{m}$) Fe-Cr riches en chrome (Fig. V-2abc) et exempts d'aluminium.



a. b. c.
 Fig. V-2 - Précipités riches en chrome dans un échantillon fritté à partir de la poudre FeAlCrBY : surface polie et attaquée (a), un précipité isolé (b) et le résultat de la microanalyse (c).

V-1-1-2 - Détermination des paramètres rhéologiques - contrainte d'écoulement et coefficient de sensibilité à la contrainte

Les paramètres rhéologiques ont été déterminés dans les essais de déformation à vitesse de traverse imposée, en compression (cf. III-4-1-1). La forme des échantillons ainsi que le déroulement de l'essai sont décrits dans III-4-1-2, tous les détails et la procédure exacte d'exploitation de résultats sont présentés dans III-4-1-3.

Un exemple des courbes contrainte-déformation, pour une vitesse de déformation initiale $(d\epsilon/dt)_0$, obtenues à partir des enregistrements force-temps pour une vitesse de traverse constante (cf. III-4-1-3-1), est présenté sur la figure V-3. Le calcul a été effectué avec $n = 5$ (cf. Fig. V-4 pour vérification). Les deux courbes correspondent à deux échantillons identiques (découpés dans le même échantillon fritté), déformés dans les mêmes conditions ($T = 1000\text{K}$, $v = 0,02$ mm/mn \rightarrow erreur sur σ inférieure à 1 %). Toutes les deux présentent un plateau pour $\epsilon > 0,02$. Ces courbes n'ont pas été corrigées pour la déformation élastique du montage, puisque cette correction n'influe pas sur la valeur de la contrainte d'écoulement, prise systématiquement pour une déformation allant de 0,02 à 0,05 (donc sur le plateau). Nous obtenons ainsi une paire de valeurs : vitesse de déformation - contrainte d'écoulement à 1000K pour FeAl non renforcé. Afin d'accéder à la valeur du coefficient de sensibilité à la contrainte, nous avons effectué un essai à vitesses de déformation multiples (cf. III-4-1-3-2).

La figure V-4 présente, dans les axes logarithmiques, les valeurs de la contrainte d'écoulement à l'état stationnaire pour plusieurs vitesses de déformation à 727°C . Les points expérimentaux s'alignent selon une droite, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9988$, ce

qui nous permet de décrire le comportement de FeAl non renforcé, par une loi puissance - $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$ avec $n = 5,0$. A partir de l'équation de cette droite nous avons déterminé une contrainte de référence de 131 MPa pour une vitesse de déformation de $3,33 \cdot 10^{-5} [s^{-1}]$ ($h_0 = 10 \text{ mm}$, $v = 0,02 \text{ mm/mn}$). Nous notons cependant que les points expérimentaux présentent une légère concavité, ce qui se traduit par n variant de 5,2 pour des basses vitesses de déformation à 4,6 pour des vitesses plus élevées. Cette concavité est caractéristique de l'existence de la contrainte seuil (cf. V-4-2-3).

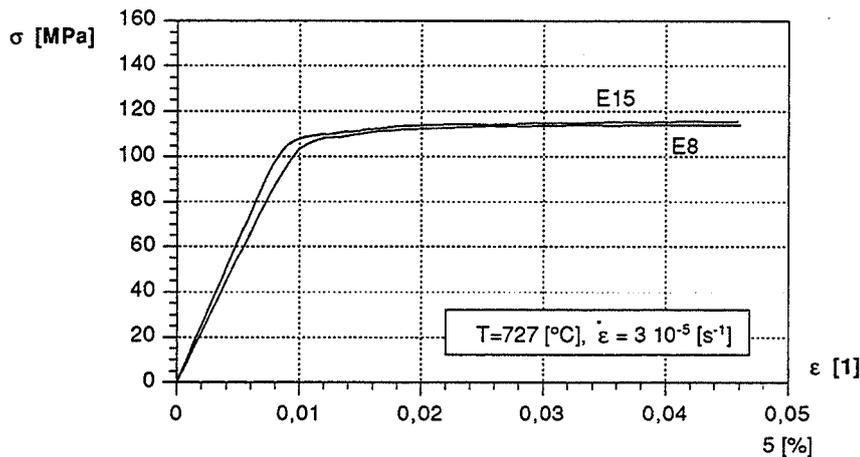


Fig. V-3 - Exemple des courbes $\sigma = f(\varepsilon)$, présentant un plateau pour $\varepsilon > 0,02$, pour deux échantillons identiques et déformés dans des conditions identiques.

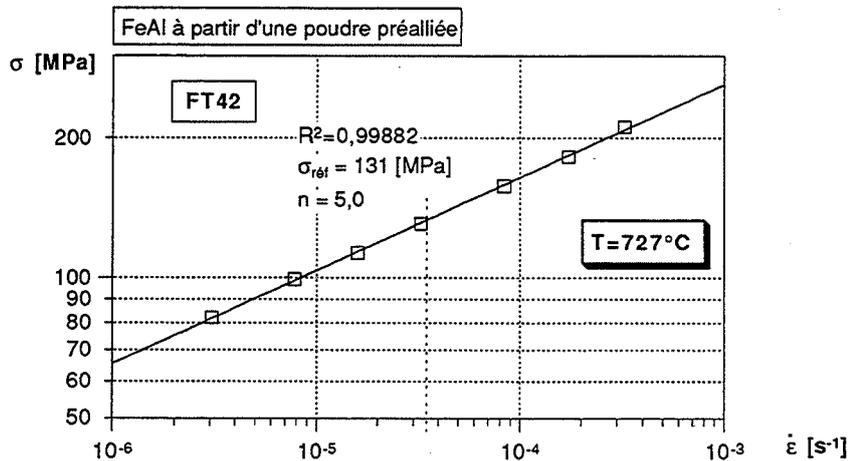


Fig. V-4 - Comportement rhéologique de FeAl non renforcé, préparé par frittage de la poudre préalliée FeAlZrB.

V-1-1-3 - Evolution de la contrainte de référence en fonction de la température et de la vitesse de déformation

Les échantillons utilisés dans ces essais (E4, E5, ..., E15) ont été découpés par électroérosion dans un seul échantillon $\phi 50 \text{ mm}$ (presse LPA Industrie - 10 tonnes, non

décrite dans ce travail) fritté à 1100°C à partir de la poudre FeAlZrB non attritée. Leur microstructure est identique à celle de l'échantillon FT42 (cf. V-1-1-1).

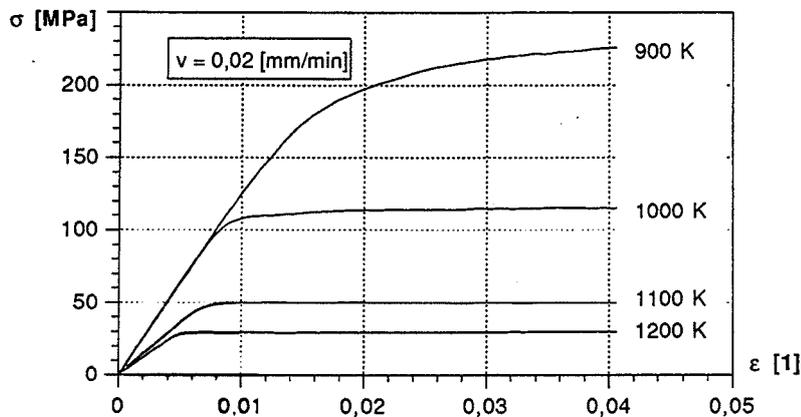


Fig. V-5 - Courbes contrainte-déformation $\sigma = f(\epsilon)$ pour 4 échantillons identiques de FeAl non renforcé à 4 températures (900-1200 [K]). On note un plateau pour $\epsilon > 0,02$ et $T > 1000$ [K].

Les courbes contrainte-déformation pour une vitesse de déformation initiale - $2,7 \cdot 10^{-5}$ [s^{-1}] ($h_0 = 12$ mm, $v = 0,02$ mm/mm) ont été obtenues pour quatre températures différentes (Fig. V-5). Seule la courbe à 900K (627°C) présente un écrouissage au delà de $\epsilon = 0,02$. Pour les températures de 727°C (1000K) et supérieures, les courbes sont caractérisées par un plateau (transformation effectuée arbitrairement avec $n = 5$ pour toutes les températures).

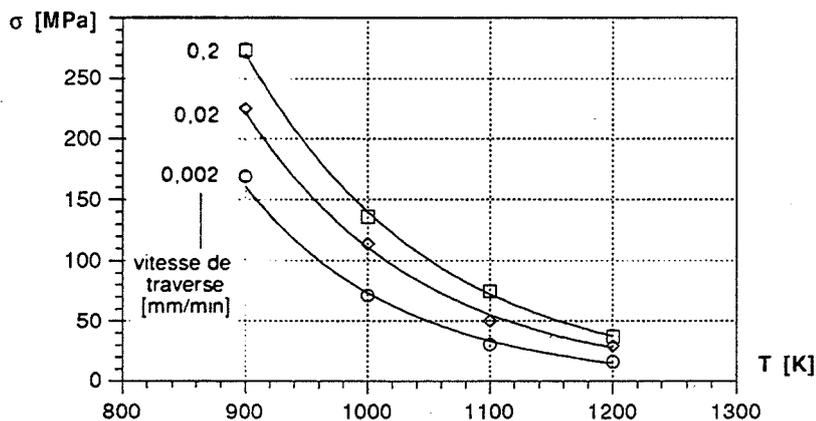


Fig. V-6 - Comportement rhéologique de FeAl en fonction de la température et de la vitesse de déformation.

Nous avons effectué douze essais au total, qui couvrent une gamme de températures de 627°C à 927°C et une gamme de vitesses de déformation de $2,7 \cdot 10^{-6}$ à $2,7 \cdot 10^{-4}$ [s^{-1}] (Fig. V-6). La contrainte d'écoulement diminue avec la température croissante et la vitesse de déformation décroissante, ceci conformément à une loi :

$$d\epsilon / dt = B\sigma^n \exp(-Q / RT)$$

La précision de mesure de la force pour des températures supérieures à 1000K a été néanmoins jugée insuffisante pour extraire des valeurs de l'énergie d'activation apparente du processus contrôlant la déformation de FeAl.

Nous avons, par la suite, effectué tous les tests de déformation à vitesse imposée à la température de 727°C, considérée comme température maximale d'utilisation de FeAl.

V-1-2 - MATÉRIAUX PRÉPARÉS PAR FRITTAGE DES POUDRES ÉLÉMENTAIRES

V-1-2-1 - Microstructure

Les poudres élémentaires de fer et d'aluminium (cf. III-1-2-1) ont été frittées (cf. III-2-4-2) selon le cycle de frittage "D" d'optimisation de densité (cf. III-2-3-2). Les échantillons FT8 et SAS2 représentent cette catégorie de matériaux (cf. 46,37 - Tab. IV/V).

Le taux d'oxygène est élevé (1,6 % poids), suite à une forte oxydation de la poudre d'aluminium (cf. IV-2-1-1). Cet oxygène conduit à la formation du spinelle (5,9 % vol.) pour des températures de frittage inférieures à 1150°C ou de l'alumine α (5,2 % vol., $T_{\text{frittage}} > 1150^\circ\text{C}$) (cf. IV-2-3-3/5). Sur une surface polie d'un échantillon fritté (Fig. V-7), cette dispersion (100 à 300 nm) marque la forme des particules de la poudre d'aluminium.

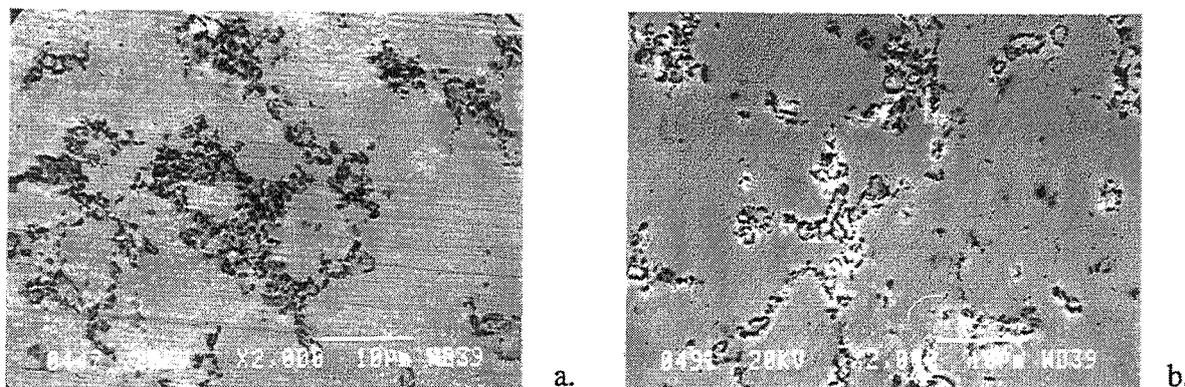


Fig. V-7 - Microstructure de FeAl obtenu par frittage réactif (SAS2). Zone avec une haute (a) et une densité modérée (b) des dispersions provenant uniquement de la transformation des oxydes de surface.

La composition de la matrice est de Fe-38at%Al dans le cas de la formation du spinelle ou de Fe-37at%Al dans le cas de la formation de l'alumine (cf. Fig. IV-2-11). La taille des grains est de 5 à 10 μm . Le taux de carbone mesuré sur FT3 est faible (200 ppm). En absence de zirconium il est lié sous forme de carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$, dont la teneur est inférieure à 0,5 vol%, donc négligeable (cf. IV-3-2-5).

V-1-2-2 - Détermination des paramètres rhéologiques

Nous avons effectué deux tests à vitesses de déformation multiples sur les échantillons FT8 et SAS2 préparés de façon indépendante. La contrainte de référence est pratiquement identique (103 et 104 MPa), par contre le coefficient de sensibilité à la contrainte (Fig. V-8) est supérieur pour le SAS2 ($n = 7,5$) par rapport au FT8 ($n = 6,5$). Cette différence provient probablement (cf. V-2-3) de la température de frittage, plus élevée dans le cas du FT8 (cf. 46, 37 - Tab. IV/V).

Les droites tracées dans les axes $\ln\sigma - \ln(\dot{\epsilon}/dt)$ sont ici à la limite d'être justes, à cause du faible coefficient de régression - $R^2 \approx 0,996$. En effet les points expérimentaux (cf. Fig. V-8) présentent pour les deux matériaux une concavité. Le calcul plus précis du coefficient de sensibilité à la contrainte montre qu'il augmente de $n = 5,5$ pour des vitesses de déformation rapides ($1.10^{-4} - 4.10^{-4}$) à $n = 7,2$ pour des vitesses de déformation plus lentes (calcul sur FT8). Nous allons admettre pour l'instant que le comportement rhéologique de ces matériaux est décrit correctement par une loi puissance simple avec $n = 7,0 \pm 0,5$. Nous allons discuter ultérieurement (cf. V-4-2-2/3) une représentation faisant intervenir la contrainte seuil.

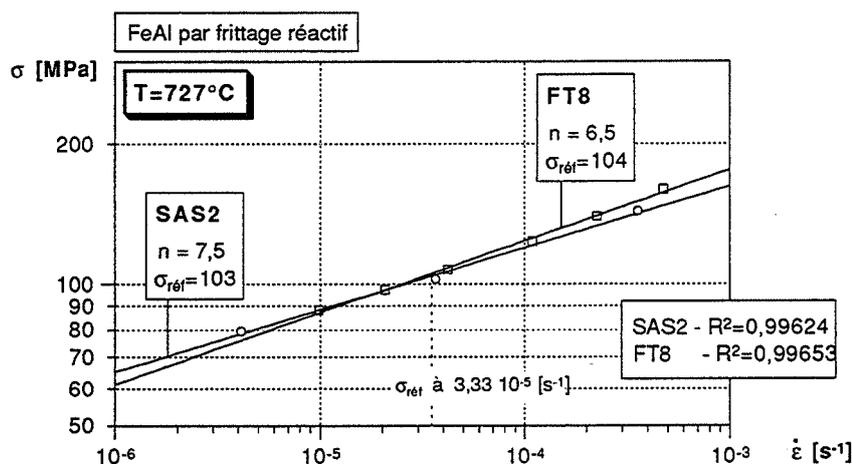


Fig. V-8 - Comportement rhéologique de FeAl obtenu par frittage réactif. Mesures sur deux échantillons préparés de façon indépendante.

La contrainte de référence de 104 MPa est plus faible que dans le cas des échantillons obtenus à partir de la poudre préalliée (cf. V-1-1-2). Cette différence peut s'expliquer par un effet durcissant des atomes de bore en solution solide (cf. II-1), et par la présence du ZrC en faible quantité (cf. V-1-1-1), les deux conduisant à une contrainte d'écoulement supérieure (131 MPa) dans les matériaux préparés à partir de la poudre FeAlZrB.

V-1-2-3 - Evolution de la contrainte d'écoulement avec la composition de Fe-x at% Al

Nous avons préparé cinq échantillons à partir des poudres de fer et d'aluminium, mélangées en différentes proportions. Elles ont été frittées selon le cycle "D" et déformées à

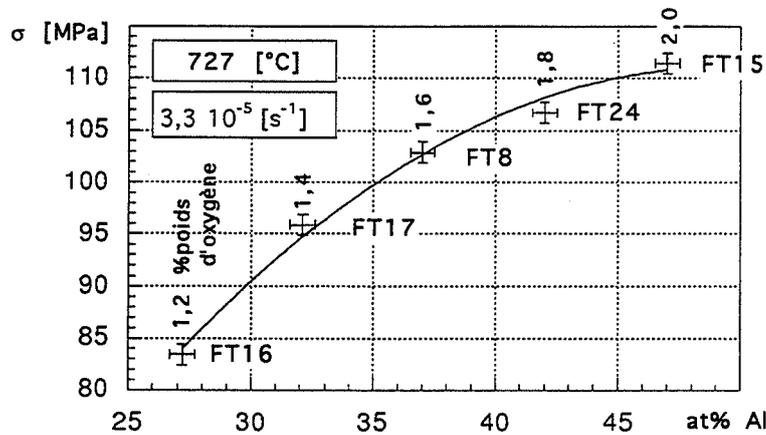


Fig. V-9 - Contrainte d'écoulement de Fe-x at% Al en fonction de la composition et de la teneur en oxydes.

727°C et 0,02 mm/mn. La contrainte d'écoulement en fonction de la composition de Fe-x at%Al (et indirectement en fonction du taux de la dispersion) est présentée sur la figure V-9. Nous n'avons pas pu confirmer la stabilité de la contrainte d'écoulement vis-à-vis de la composition (cf. Fig. II-16), sûrement à cause du renforcement par des oxydes dont la teneur augmente pour des compositions de plus en plus riches en aluminium (Fig. V-9).

V-1-2-4 - Discussion de la précision de mesure

La précision de l'acquisition de la force en fonction du temps ainsi que la précision de la transformation de ces données en courbes contrainte-déformation n'introduit pas d'erreur supérieure à 1 % dans la détermination de la contrainte d'écoulement (cf. Fig. V-3).

La simulation d'une erreur aléatoire de 1% sur les valeurs de σ , au départ parfaitement alignées dans les axes $\ln \sigma - \ln (d\epsilon/dt)$, montre que la valeur de n est stable à $\pm 0,4$.

Le coefficient de régression R^2 doit être supérieur à $R^2 = 0,995$ pour qu'on puisse admettre que les points expérimentaux soient alignés dans les axes $\ln \sigma - \ln (d\epsilon/dt)$. Afin de pouvoir dire que le coefficient de sensibilité à la contrainte est identique à $\pm 10 \%$ entre les petites (10^{-6} s^{-1}) et grandes (10^{-4} s^{-1}) vitesses de déformation, il faut que R^2 soit supérieur à 0,999 (cf. V-1-2-2, où $R^2 = 0,996$ conduit à la variation de n entre 5,5 et 7,2 !).

V-1-3 - OBJECTIF DU RENFORCEMENT EN TERMES DE PARAMÈTRES RHÉOLOGIQUES

Chaque matériau sollicité à haute température ($T > 0,5 T_f$) et obéissant à une loi puissance perd sa résistance au fluage avec la diminution de la vitesse de déformation. Cette perte est d'autant plus rapide que le coefficient de sensibilité à la contrainte est plus faible (Fig V-10).

Les vitesses de fluage typiques dans les applications industrielles sont de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-9} [s^{-1}], donc 1% de déformation en un an environ. Notre objectif doit être d'assurer une résistance au fluage maximale à ces basses vitesses de déformation.

N'ayant pas de moyens expérimentaux d'étudier le fluage à des vitesses inférieures à 10^{-6} [s^{-1}] nous avons étudié le comportement rhéologique de FeAl - en compression et dans le domaine de vitesses de déformation de 10^{-6} à 10^{-4} [s^{-1}]. Nous nous proposons de décrire le comportement des différents matériaux par une loi phénoménologique de type puissance. Nous considérons que la résistance au fluage sera d'autant plus forte que les paramètres rhéologiques, à savoir contrainte de référence et coefficient de sensibilité à la contrainte seront plus élevés. Cet approche nous permettra de choisir le matériau potentiellement le plus résistant.

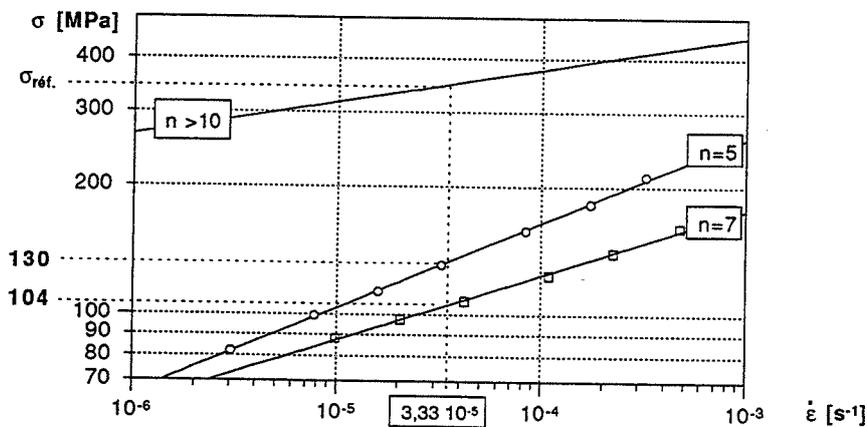


Fig. V-10 - Evolution de la contrainte en fonction de la vitesse de déformation pour trois matériaux caractérisés par des coefficients de sensibilité à la contrainte (n) différents.
 $n = 5$ et $n = 7$: résultats expérimentaux - FT42 et F8 respectivement
 $n > 10$: matériau hypothétique renforcé par une dispersion de céramiques.

En analysant les droites de la figure V-10, on voit que le comportement rhéologique est d'autant meilleur que les paramètres $\sigma_{\text{réf.}}$ et n sont plus élevés. Une droite hypothétique caractérisée par $n > 10$ illustre l'évolution des paramètres rhéologiques de FeAl, que nous souhaitons obtenir au moyen du renforcement par une dispersion nanométrique de céramiques.

V-2 - INFLUENCE DES PARAMÈTRES D'ÉLABORATION SUR LES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DE FEAL RENFORCÉ PAR DES DISPERSIONS DE CÉRAMIQUES.

Nous nous proposons d'analyser dans cette partie les étapes d'élaboration de composites basés sur le FeAl, qui influent de façon prépondérante sur le comportement rhéologique, notamment :

- formation par oxydation "in situ" d'une dispersion nanométrique d'oxydes
- conséquences de la formation des carbures, lors de la mécanosynthèse avec acide stéarique
- influence du cycle de frittage sur la microstructure du matériau et la résistance au fluage.

V-2-1- INFLUENCE DE LA TAILLE ET DE LA DISTRIBUTION DES OXYDES (ATTRITION)

Aussi bien la taille que la distribution des oxydes sont fonction de toutes les étapes d'élaboration du composite. En particulier, le choix entre les poudres céramiques introduites dès le départ ou l'oxydation "in situ" a fait l'objet de cette étude. Nous présentons dans cette partie les principaux résultats obtenus sur les poudres préallées, attritées avec de l'alumine α sous air (cf. III-1-1-2) ou avec de l'alumine γ sous argon (cf. III-1-1-3) ainsi que l'effet du broyage réactif avec Fe_2O_3 (cf. III-1-1-4).

V-2-1-1 - Introduction et description de l'attrition

L'attrition est un procédé de broyage, où les particules attritées sont fragmentées et déformées plastiquement lors des chocs entre les billes. Les particules de la poudre préallée, composées des grains de FeAl de 1 à 2 μm (cf. Fig. III-2), sont fragmentées, les grains déformés plastiquement en lamelles de 500 nm d'épaisseur sont par la suite ressoudés en particules composites de 5 μm environ (Fig. V-11). Nous parlons des particules composites, puisqu'elles contiennent en plus de FeAl, trois sortes d'oxydes :

- les oxydes de surface présents initialement sur la poudre de FeAl
- les oxydes introduits sous forme de poudres céramiques
- les oxydes créés par oxydation "in situ" au cours du broyage.

La nature chimique de ces oxydes a été analysée précédemment (cf. IV-2-3). En ce qui concerne la taille, elle est nanométrique pour les oxydes de surface et ceux formés "in situ", par contre les poudres céramiques étaient micrométriques (0,3-0,5 μm). L'homogénéité de la dispersion de tous ces oxydes est assurée par une durée optimisée du broyage (Fig. V-12).

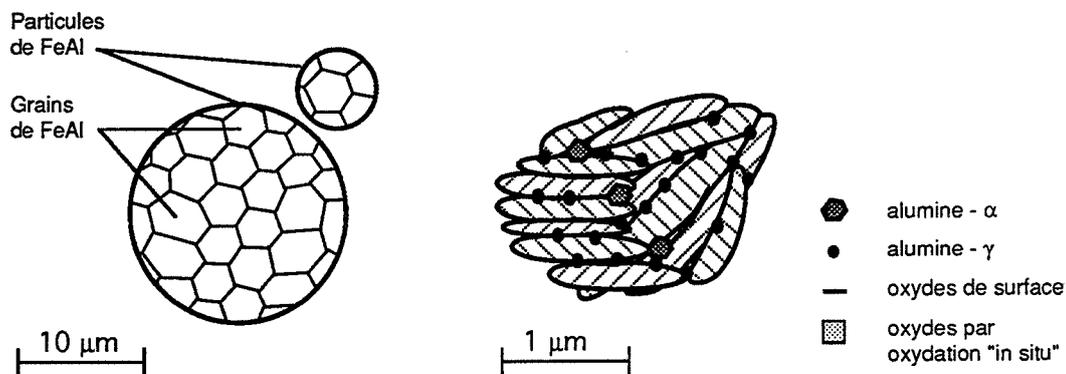


Fig. V-11 - Schéma d'attrition

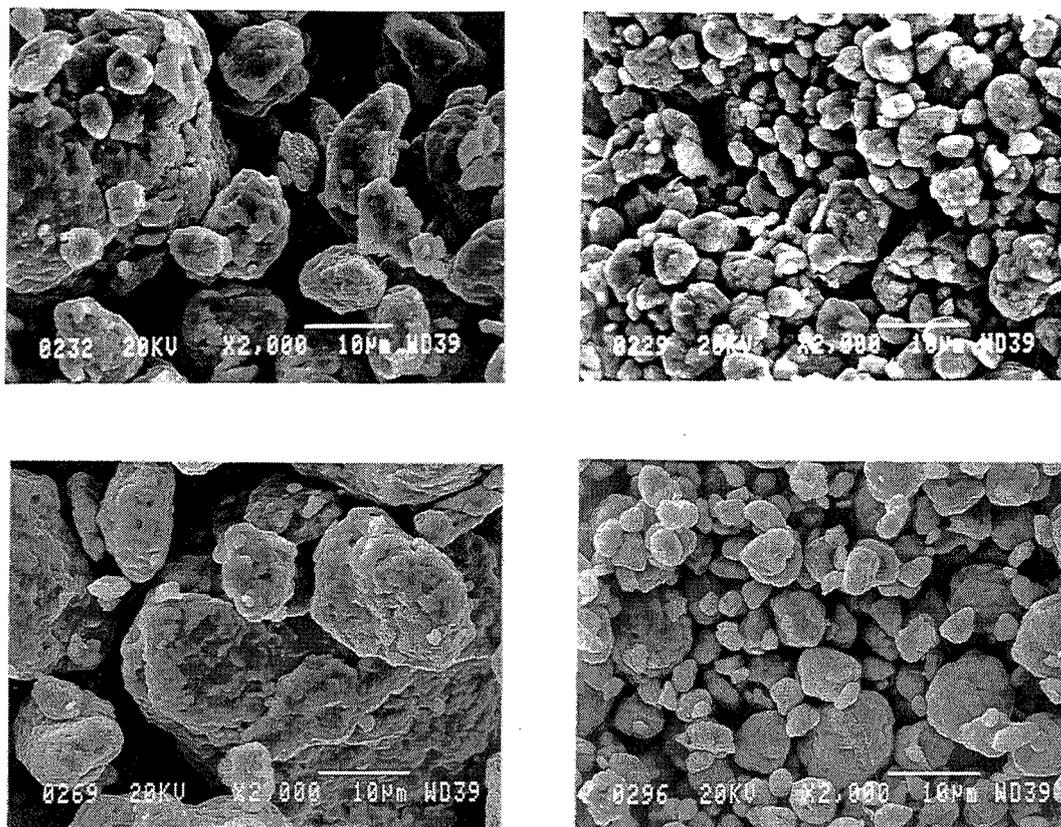


Fig. V-12 - Aspect morphologique de la poudre préalliée
 a - poudre A31 (6h, 320 t/min)
 b - poudre A28 (15h, 420 t/min).

a. b.
 c. d.

c - poudre attritée qui a servi à l'élaboration par extrusion de l'échantillon $\text{FeAlZrB} + \text{Y}_2\text{O}_3$ (cf. Fig. V-44)
 d - poudre MP59/3 (attrition de 24h, vit. 200 tours/min), dans le mélangeur planétaire, cf. 29 - Tab. IV/V).

La surface polie d'un échantillon fritté à partir d'une poudre attritée est présentée sur la figure V-13. La microstructure est ici révélée par la présence des oxydes qui mettent en évidence une forte déformation plastique des grains de FeAl et la formation d'une structure lamellaire.

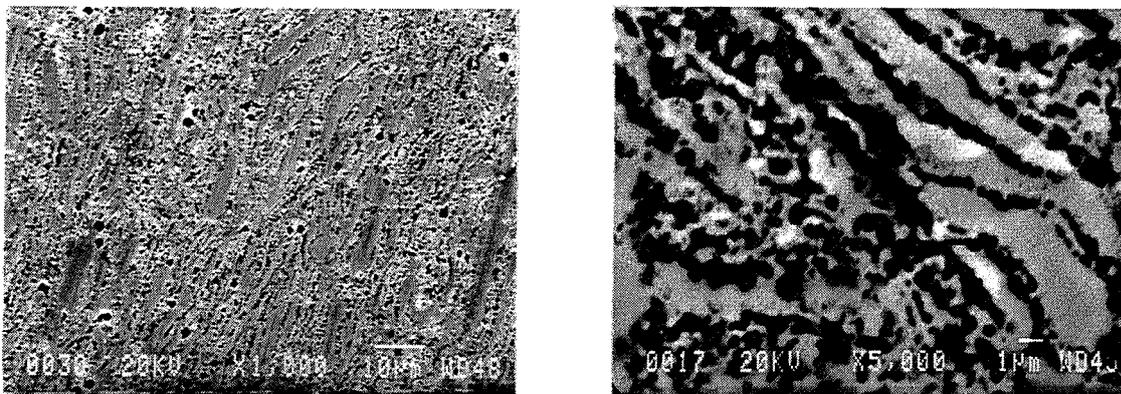


Fig. V-13 - Structure lamellaire d'un échantillon obtenu par attrition de 10h (billes ϕ 6,35 mm).

V-2-1-2 - Effet de la dispersion d'une poudre d'alumine α (attrition à l'air)

Nous nous proposons d'analyser l'influence de l'alumine α ($0,3 \mu\text{m}$) sur la résistance au fluage de FeAl. Quatre échantillons ("A", "B", "C" et "D", cf. 1-4 dans Tab. IV/V) ont été préparés par attrition à l'air (cf. III-1-1-2), frittés sous charge selon le cycle "D" (cf. III-2-3-2) et testés en fluage à 927°C sous force constante ($\sigma_{\text{init}} = 75 \text{ MPa}$, cf. III-4-2). La déformation en fonction du temps pour ces quatre échantillons, est présentée sur la figure V-14.

L'échantillon de référence "A", a été obtenu par frittage de la poudre préalliée de FeAlZrB, non attritée. L'échantillon "B" a été obtenu à partir du mélange (5 min) des poudres : FeAlZrB et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5 % poids). Les échantillons "C" - FeAlZrB sans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et "D" - FeAlZrB avec 5 % poids de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ont été obtenus à partir des poudres attritées pendant 22 heures, et possèdent une fraction importante d'oxydes (cf. IV-2-2-4-1) formés "in situ".

L'évolution de la microstructure en cours d'attrition (passage de "B" à "D") est présentée sur la figure V-15. La microstructure de l'échantillon "A" a déjà été décrite (cf. Fig. V-1), celle de l'échantillon "C" est similaire à "D", avec une densité en oxydes plus faible (cf. teneurs en alumine citées sur la figure V-14).

La comparaison des courbes : "B" par rapport à "A" et "D" par rapport à "C" montre que l'amélioration de la résistance au fluage due à l'alumine α (dans "B" et "D") est faible. Dans le cas de l'échantillon "B", l'alumine α est présente uniquement le long des surfaces des particules de FeAl et ne renforce qu'un très faible volume du matériau, d'où la vitesse de fluage presque aussi élevée que dans le cas du FeAlZrB non renforcé - "A".

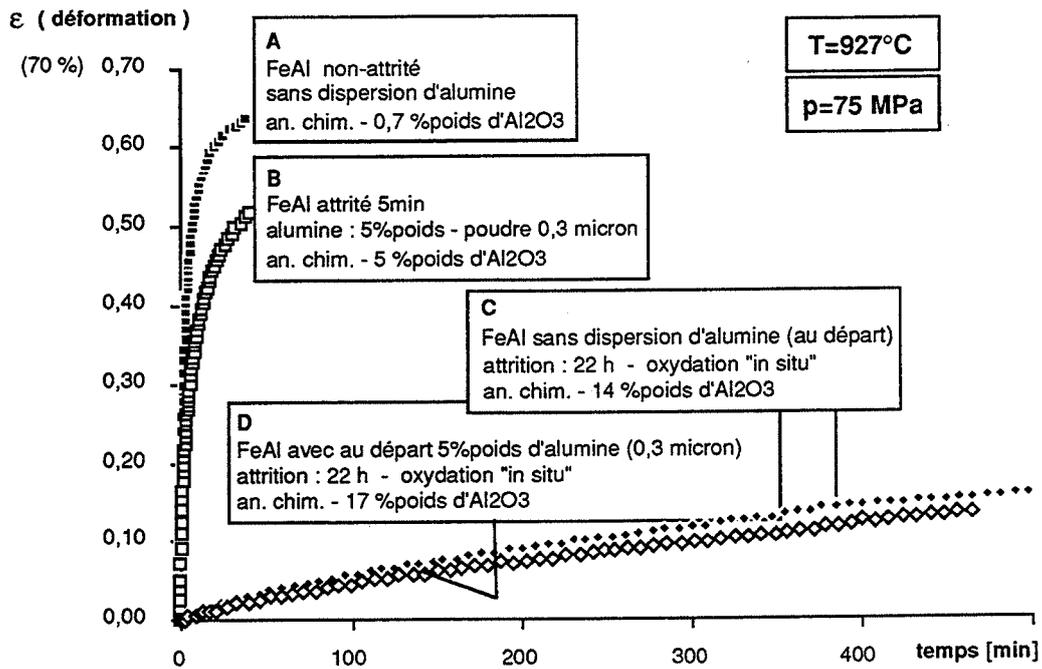
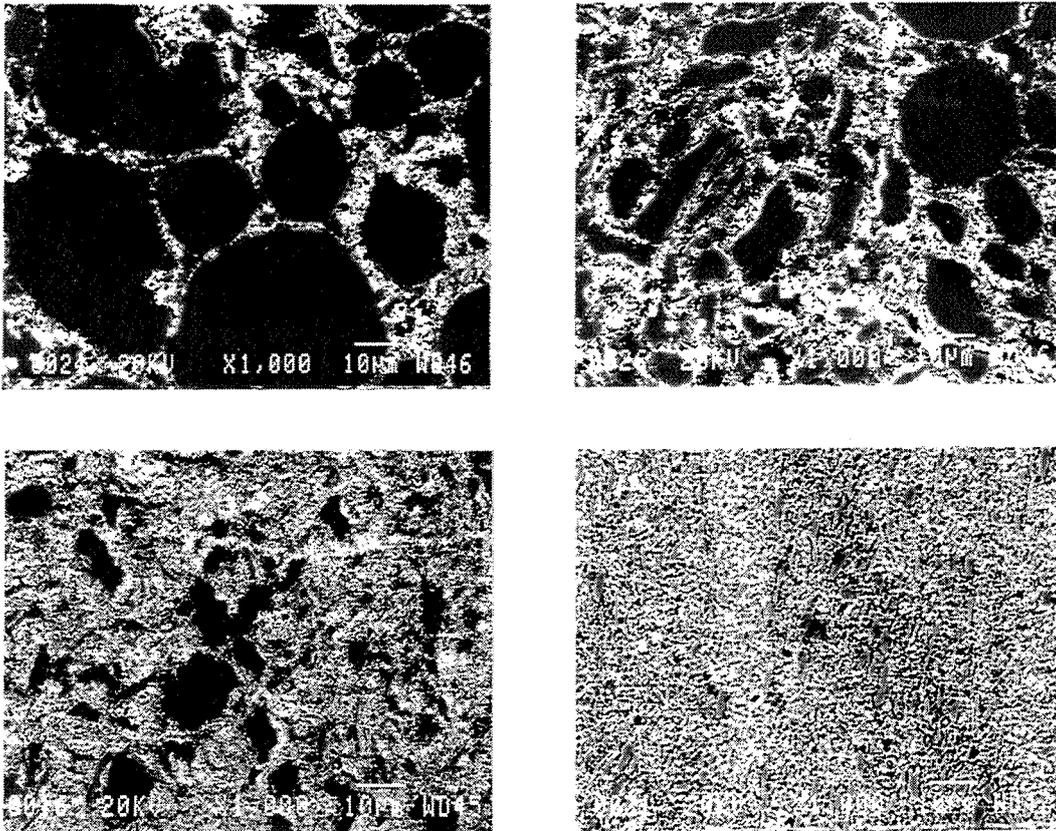


Fig. V-14 - Comportement en fluage à 927°C , des échantillons préparés par attrition à l'air.



- a. 5mn ("B", cf. 2 - Tab. IV/V) b. 2h
c. 10h d. 22h ("D", cf. 4 - Tab. IV/V)

Fig. V-15 - Evolution de la microstructure en fonction de la durée de l'attrition à l'air ; poudre FeAlZrB avec 5 % poids de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En comparant les courbes : "C" par rapport à "A" ou "D" par rapport à "B", on voit qu'une nette amélioration de la résistance au fluage est due surtout à la dispersion formée par oxydation "in situ". Cette dispersion - mélange du spinelle (minoritaire) et de l'alumine α (détectée aux rayons X) - étant nanométrique et dispersée de façon homogène, constitue un renforcement au fluage efficace. L'alumine α de diamètre 0,3 μm est d'une taille trop importante pour assurer une interaction efficace avec les dislocations et augmenter la résistance au fluage de FeAl.

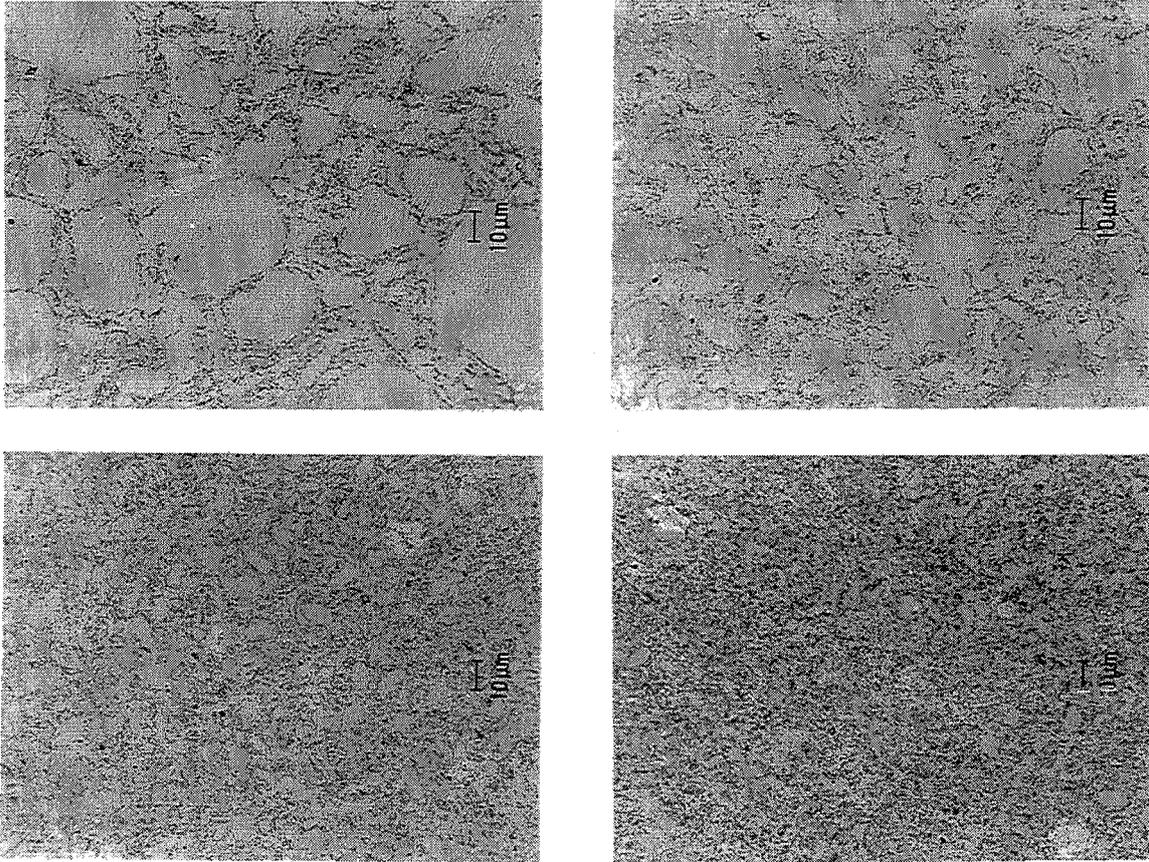
Les essais de déformation à vitesse imposée, à 727°C ont confirmé l'effet négligeable de l'alumine α sur la résistance au fluage (cf. Fig. V-19). La résistance des échantillons : "C" - 224 MPa et "D" - 225 MPa est pratiquement identique et supérieure à celle de FeAl non renforcé - 131 MPa (cf. V-1-1-2). Le gain de presque 100 MPa a été néanmoins obtenu avec plus de 20 % en volume d'alumine α créée "in situ", une quantité élevée, que nous chercherons à diminuer en effectuant l'attrition sous argon.

V-2-1-3 - Effet de la dispersion d'une poudre d'alumine γ (attrition sous argon)

Nous nous proposons d'analyser l'influence de l'alumine γ par rapport à l'oxydation "in situ" durant l'attrition sous argon. Deux séries d'échantillons ont été préparées par cette voie d'élaboration (cf. III-1-1-3) : une sans aucune poudre céramique ajoutée au départ, l'autre avec 2,5 % poids d'alumine γ . L'alumine γ a été choisie pour sa grande surface spécifique, donc une relative finesse (elle est présente sous forme d'agglomérats poreux de 0,5 μm de diamètre). L'utilisation de l'atmosphère protectrice d'argon nous a permis de contrôler le niveau d'oxygène à un taux inférieur à 1,5 % poids pour la poudre sans alumine γ et à moins de 2,8 % poids au total pour la poudre avec alumine γ . Ces poudres ont été frittées en dessous de 1200°C, ce qui résulte en une dispersion du spinelle FeAl_2O_4 (cf. IV-2-3-3). L'évolution de la microstructure de l'échantillon fritté, en fonction de la durée d'attrition, révélée par une dispersion d'alumine γ , est présentée sur la figure V-16.

La contrainte d'écoulement a été mesurée en fonction de la durée et de la vitesse d'attrition (Fig. V-17) pour les échantillons sans (lignes en pointillé) et avec une dispersion d'alumine γ (lignes continues). Les échantillons "a" et "b", sur l'axe des ordonnées, ont été obtenus à partir des poudres non attritées. L'augmentation de la vitesse et de la durée d'attrition conduit à une contrainte d'écoulement de plus en plus élevée. Les échantillons : "c" et "d", obtenus par attrition de 15 heures à 420 tours/mn, sont les plus résistants des deux séries respectives (sans et avec l'alumine γ).

Les conditions de broyage et de frittage de ces deux échantillons ont été identiques, ce qui résulte en des microstructures similaires, caractérisées par des grains de FeAl de l'ordre de 2 μm avec une dispersion du spinelle FeAl_2O_4 (partiellement transformé en alumine) de taille 50 à 100 nm (cf. IV-2-3-3).



a. 6[h] / 210 [tours/mn] (FA31) b. 6[h] / 320 [tours/mn] (FA33)
 c. 6[h] / 420 [tours/mn] (FA47) d. 15[h] / 420 [tours/mn] (FA48)

Fig. V-16 - Évolution de la microstructure de FeAl en fonction de la durée de l'attrition sous argon, révélée par la présence de l'alumine γ (cf. 17, 18, 19, 11 - Tab. IV/V)

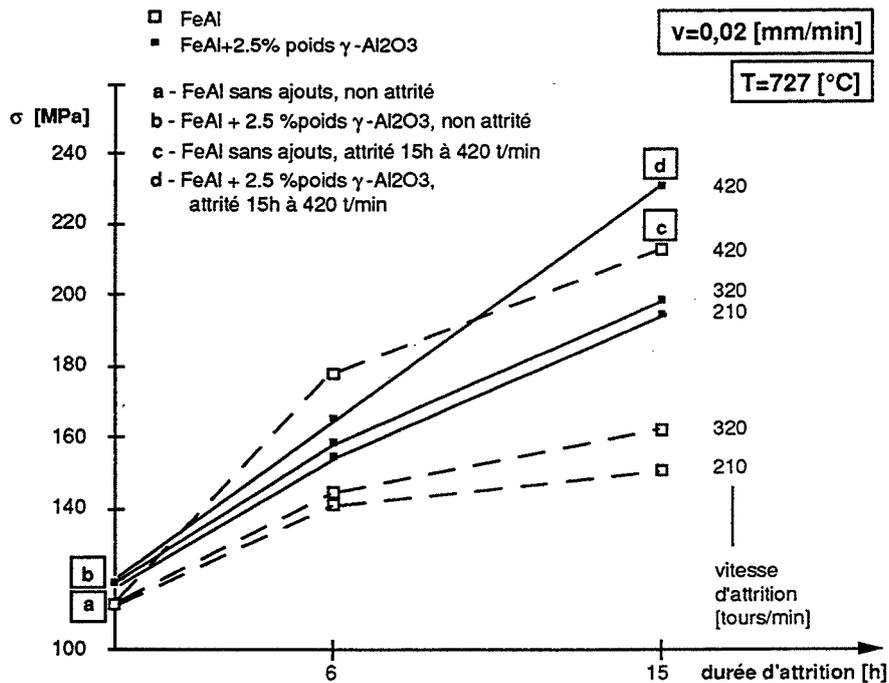


Fig. V-17 - Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse et de la durée d'attrition, pour des matériaux élaborés sous argon.

La seule différence se situe au niveau de la teneur en volume de la dispersion qui est de 5,4 vol% dans l'échantillon sans alumine γ et de 8,5 vol% dans l'échantillon contenant l'alumine γ au départ.

La comparaison de la résistance (précisément : de la contrainte d'écoulement) de l'échantillon "c" (sans γ , 213 MPa) et "d" (avec γ , 231 MPa) montre que le gain de résistance (≈ 20 MPa) dû à l'alumine γ est faible devant le gain (≈ 80 MPa) dû au spinelle formé "in situ" (213 MPa par rapport à 131 MPa (FT42)). Compte tenu du fait que l'ajout de 2,5 % poids d'alumine γ augmente la teneur en oxydes de 60 %, le gain supplémentaire en résistance au fluage de 20 MPa est trop faible pour justifier l'utilisation de cette poudre.

Cette comparaison et l'analyse (cf. V-2-1-2) du rôle de l'alumine α nous permettent de conclure que l'oxydation "in situ" est un moyen beaucoup plus efficace pour augmenter la résistance au fluage que l'utilisation directe des poudres céramiques, même très fines.

Nous remarquerons également que l'augmentation de la résistance obtenue par oxydation "in situ" sous argon ("c" - 1,45 % poids d'oxygène sous forme de 5,4 vol% de FeAl_2O_4 , $\sigma = 213$ MPa) est du même niveau que celle obtenue par oxydation "in situ" sous air ("C" - 6,67 % poids d'oxygène sous forme de 21 vol% d' Al_2O_3 , $\sigma = 224$ MPa). Une relativement faible augmentation de la contrainte d'écoulement pour l'échantillon "C" n'est pas due à l'alumine, elle-même, mais au cycle de frittage qui conduit à la coalescence de la dispersion pour $T_{\text{frittage}} > 1200^\circ\text{C}$, l'effet que nous allons discuter dans V-2-3.

V-2-1-4- Effet du broyage réactif avec une poudre de Fe_2O_3 (attrition sous argon)

Après avoir trouvé des conditions optimales d'attrition (420 tours/mn et 15 heures) nous avons effectué un broyage réactif, en ajoutant 2,5 % poids de Fe_2O_3 (FA70, cf. 24 - Tab. IV/V). La résistance de cet échantillon, testée en vitesse de déformation imposée à 727°C , est de 335 MPa, nettement plus élevée que celle de tous les échantillons préparés par attrition. Nous n'avons détecté aucune variation de paramètres d'élaboration (sauf ajout de Fe_2O_3) pouvant expliquer ce résultat.

Afin de s'assurer que cette résistance est due à l'ajout de Fe_2O_3 , nous avons effectué trois broyages de la poudre FeAlZrB (exceptionnellement dans le mélangeur planétaire) : le premier avec 1 % poids d'alumine γ , le deuxième avec 2,5 % poids d'alumine γ et le troisième avec 2,5 % poids de Fe_2O_3 , à chaque fois dans les mêmes conditions. Ces poudres ont été frittées (cf. 27-29, Tab. IV/V) et testées en fluage à 927°C , sous pression initiale de 100 MPa (Fig. V-18). La vitesse de fluage de l'échantillon contenant Fe_2O_3 est la plus faible, et confirme sa résistance au fluage la plus élevée.

Cette observation nous amène à une conclusion, que la formation d'une dispersion par réaction avec l'oxyde de fer est plus efficace (cf. aussi V-3-1-3) au niveau du renforcement au fluage que l'oxydation "in situ".

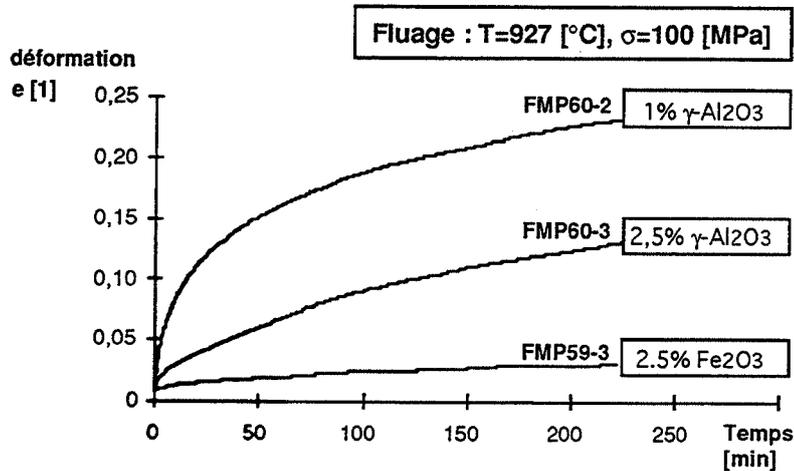


Fig.V-18 - Résultats de l'étude comparative du fluage des échantillons préparés par attrition, en fonction du type d'oxyde initialement introduit.

V-2-1-5 - Conclusion

Le moyen le plus efficace pour augmenter la résistance au fluage est la formation de la dispersion au cours de l'attrition. L'oxydation "in situ" des poudres attritées permet de doubler la contrainte d'écoulement (Fig. V-19) ; cette oxydation associée à la formation de la dispersion par broyage réactif avec Fe_2O_3 résulte en une contrainte d'écoulement de 335 MPa, 2,6 fois supérieure à la résistance de FeAl non renforcé (FT42, 131MPa).

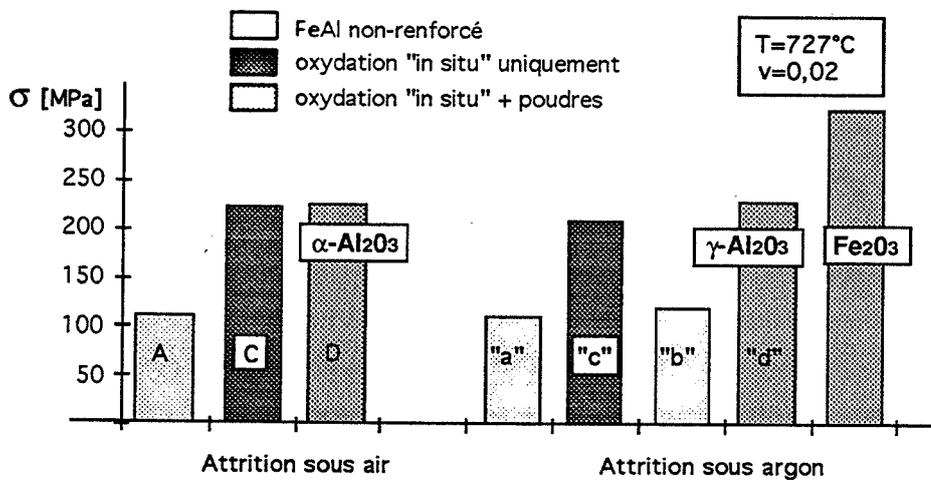


Fig. V-19 - Influence de l'ajout des poudres céramiques par rapport à l'oxydation "in situ", sur la résistance au fluage des échantillons préparés par attrition sous argon.

Par contre, l'ajout des poudres céramiques inertes, même submicroniques, en début de broyage est d'une très faible efficacité. En effet, l'augmentation de la contrainte d'écoulement due à ces poudres (300-500 nm) est négligeable devant celle due aux oxydes formés "in situ", qui sont nanométriques (50-100 nm après le frittage).

C'est donc la taille de la dispersion et l'homogénéité de la microstructure qui contrôlent la résistance au fluage du composite. Les propriétés rhéologiques en relation avec la microstructure seront discutées plus en détail dans le chapitre V-3-1.

Nous notons enfin une limitation, liée à la formation de la structure lamellaire lors de l'attrition, avec des lamelles qui restent d'une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, empêchant ainsi des distances inférieures entre les particules dispersées, pourtant souhaitables (cf. II-2-2-2/3) du point de vue de renforcement (le procédé de mécanosynthèse apporte un plus à ce niveau).

V-2-2 - INFLUENCE DES CARBURES - MÉCANOSYNTÈSE AVEC ACIDE STÉARIQUE

V-2-2-1 - Evolution de la composition et de la microstructure avec la durée de la mécanosynthèse

La formation du composite par mécanosynthèse a été étudiée dans le chapitre IV-1, où nous avons montré qu'elle s'accompagnait d'une diminution progressive de l'épaisseur des lamelles de fer et d'aluminium jusqu'à quelques nanomètres. L'oxydation "in situ", qui a lieu en même temps, conduit à la formation des oxydes à l'interface de ces lamelles. En conséquence les distances entre les particules dispersées (oxydes formés "in situ" et oxydes de surface des poudres d'aluminium et de fer), peuvent être aussi petites que l'épaisseur des "sandwichs", donc de l'ordre de quelques nanomètres.

Nous avons également montré que l'utilisation de l'acide stéarique (2 % poids) (cf. IV-1-1-2) facilite l'homogénéisation des poudres broyées, mais conduit à la formation du carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ (cf. IV-3-2), dont la teneur croît avec la durée de la mécanosynthèse (cf. Fig. IV-3-12).

Nous avons préparé une série de neuf échantillons (cf. 49-59 - Tab. IV/V) par mécanosynthèse sous air avec l'acide stéarique et frittage selon le cycle d'optimisation de densité - "D". Les échantillons se différencient par une durée de mécanosynthèse croissante et en conséquence par une teneur en phase perovskite $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ croissante.

Les grains de cette phase ont une composition trop proche de la matrice Fe-35 at% Al et le taux de carbone (4 % poids) trop faible, pour les localiser à l'aide de la microanalyse au MEB. La structure cristallographique étant différente (cf. IV-3-2-1) de celle de FeAl, nous avons pu déterminer la taille des grains (1 à 2 μm) par diffraction aux rayons X (cf. IV-3-2-2), et obtenir les clichés de diffraction par MET (Fig. V-20), qui mettent en évidence que ce carbure est présent sous forme de grains très similaires aux grains de FeAl, plutôt que sous forme d'une dispersion.

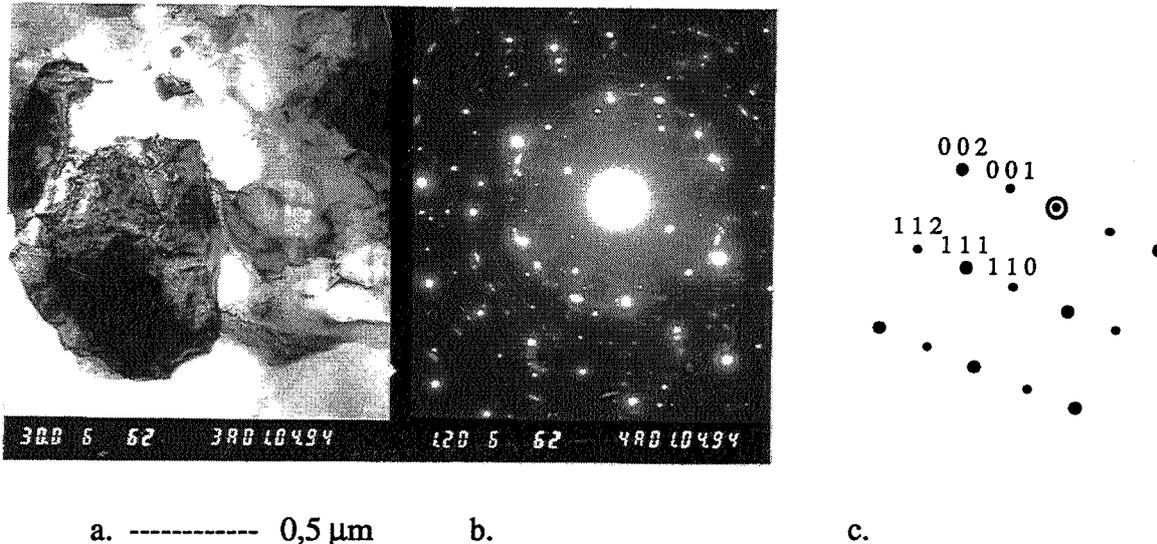
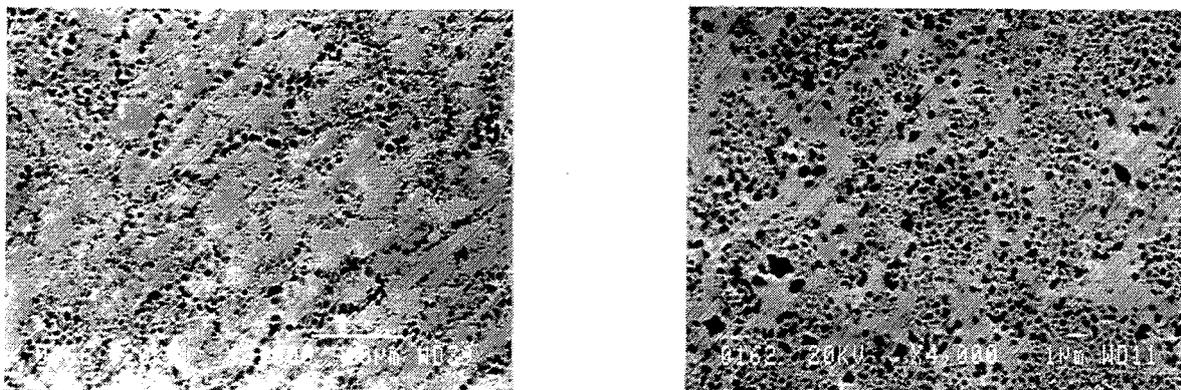


Fig. V-20 - Image d'un grain de la phase perovskite (a), le cliché de diffraction global (b), et l'indexation des tâches (c) correspondant au $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ (phase perovskite).

Le taux d'oxygène est constant et de 5 % poids (cf. IV-2-2-2). La teneur en oxydes est donc élevée. Elle est de l'ordre de 19 vol % si on admet la formation du spinelle, ou de l'ordre de 16 vol% dans le cas de la formation d'alumine, ce qui conduit au composé FeAl appauvri en aluminium : Fe-33at%Al. La formation de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ fait, par contre, revenir cette stoechiométrie vers Fe-35at% Al pour 25 vol% de la phase perovskite (cf. Fig. IV-3-10).



a. 30 mn

b. 24 h

Fig. V-21 - Evolution de la dispersion des oxydes en fonction de la durée de la mécanosynthèse
phase grise : FeAl + $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ phase noire : dispersion d' Al_2O_3

En ce qui concerne la taille de la dispersion, elle devrait être nanométrique, du fait de sa formation par oxydation "in situ". Le frittage à des températures proches de 1200°C a néanmoins conduit à une coalescence de cette dispersion (cf. IV-2-3-6-2) qui a finalement atteint une taille de l'ordre de 100 à 500 nm. L'évolution de la microstructure avec la durée de la mécanosynthèse est présentée sur la figure V-21 (surfaces non attaquées observées au MEB : les points noirs représentent une dispersion d'alumine, la matrice grise est biphasée Fe-35 at%Al + Fe₃AlC_{0,7} (≈ 25 vol%)).

V-2-2-2 - Evolution des paramètres rhéologiques

La série d'échantillons décrite dans V-2-2-1 a été testée à 727°C dans les essais de déformation à vitesse imposée. La contrainte d'écoulement ainsi que la teneur en Fe₃AlC_{0,7} sont présentées sur la figure V-22. La contrainte semble croître au rythme de la teneur en Fe₃AlC_{0,7} et atteint une valeur de 324 MPa pour une durée de mécanosynthèse de 24 heures (FT9). L'évolution de la contrainte durant la première heure de la mécanosynthèse ainsi que pour des vitesses plus élevées de broyage est présentée dans le tableau IV/V (58-63), elle s'inscrit correctement dans l'histogramme de la figure V-22. Certaines irrégularités (diminution de σ pour FR24 et FT7) s'expliquent par l'utilisation du cycle de frittage "D" qui engendre des degrés de coalescence différents.

Afin de lever ces ambiguïtés dues au cycle de frittage, nous avons préparé deux nouveaux échantillons à partir de la poudre MP75, qui a servi auparavant à préparer l'échantillon FT9. Ces poudres ont été frittées selon le cycle de frittage standard - "S" pendant 30 minutes : à 1050°C sous 80 MPa (FT87) et à 1240°C sous 40 MPa (FT88) (cf, 72,73 - Tab IV/V).

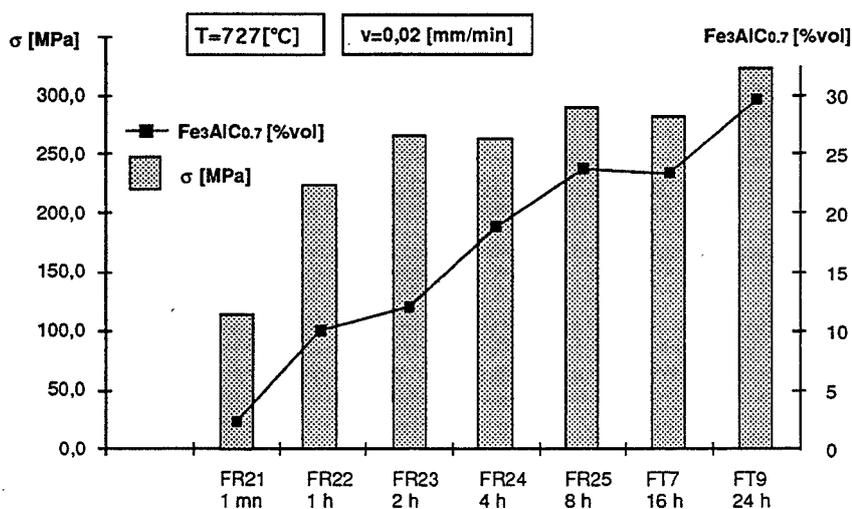


Fig. V-22 - Evolution de la contrainte d'écoulement et de la teneur en phase perovskite en fonction de la durée de la mécanosynthèse.

Etant préparés au départ de la même poudre, ces échantillons contiennent le même taux d'oxygène, qui est néanmoins présent sous deux formes différentes :

- dans la structure de FeAl_2O_4 de taille nanométrique dans l'échantillon fritté à 1050°C ou
- dans la structure de l'alumine α de taille micrométrique dans l'échantillon fritté à 1240°C .

L'intensité des pics de diffraction correspondant au carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ ainsi que leur largeur sont identiques dans FT87 et FT88, ce qui indique que cette phase n'évolue pas entre 1050°C et 1240°C .

Ces échantillons ont été testés à 727°C dans les essais de déformation à vitesse de déformation multiple (cf. III-4-1-3-2). Les résultats de ces tests ainsi que les points correspondant à l'échantillon de référence FT8 obtenu par frittage réactif (cf. V-1-2-2) sont présentés sur la figure V-23.

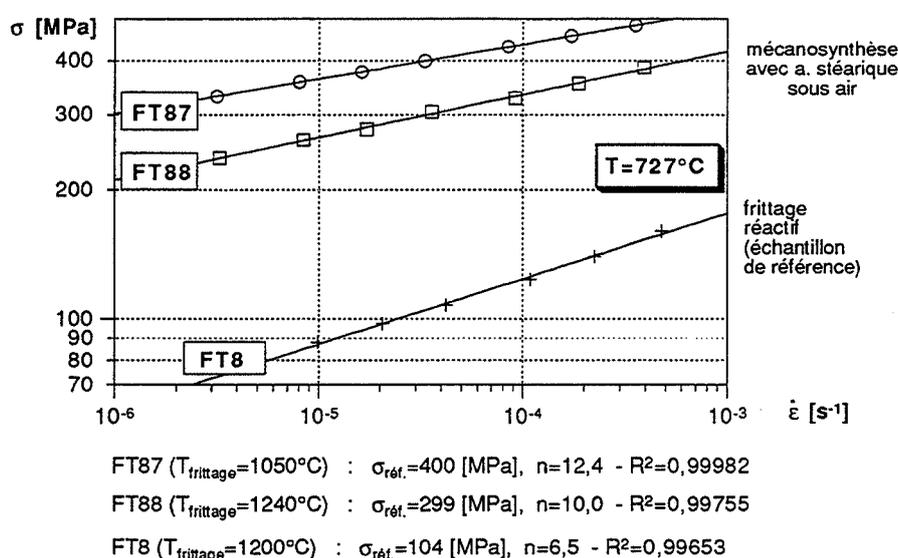


Fig. V-23 - Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour deux échantillons (FT87 et FT88) contenant le même taux (25 vol%) de la phase perovskite, et frittés à deux températures différentes (cf. 72,73 - Tab. IV/V).

L'augmentation de la température de frittage abaisse sensiblement la contrainte d'écoulement pour toutes les vitesses de déformation. De plus le coefficient de sensibilité à la contrainte baisse de 12,4 à 10,0 (Fig. V-23). Au vue d'une relative stabilité de la phase perovskite nous attribuons la perte de la résistance au fluage, constatée sur FT88, à une coalescence marquée de la dispersion de FeAl_2O_4 , accompagnée d'une transformation vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les résultats de la figure V-22 suggèrent que c'est la phase perovskite qui contrôle l'augmentation de la contrainte d'écoulement du composite. Pourtant, la comparaison de FR23 (12 vol % $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$, $\sigma = 267$ MPa) avec FR25 (24 vol % $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$, $\sigma = 290$ MPa) frittés selon les cycles de frittage presque identiques (cf. 51,53 - Tab IV/V) montre seulement une

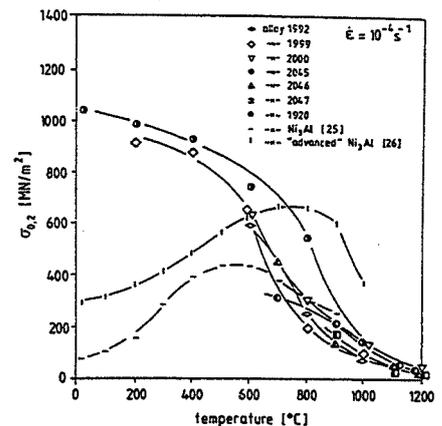
légère augmentation de σ pour le volume de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ doublé. Afin d'expliquer le rôle de cette phase dans la résistance du composite étudié, nous nous proposons d'analyser plus en détail son comportement rhéologique en commençant par l'analyse bibliographique.

V-2-2-3 - Rôle du carbure $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$

V-2-2-3-1 - Propriétés rhéologiques de $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ - rappel bibliographique

L'influence de la phase perovskite Fe_3AlC_x sur les propriétés rhéologiques de FeAl et indirectement le comportement de Fe_3AlC_x à températures ambiante et 550°C ont été étudiés sur un matériau préparé par mécanosynthèse (avec ou sans graphite comme lubrifiant) suivie de la fusion et de la solidification rapide par melt-spinning [MOR 90-1]. Les tests effectués en traction ont montré que la phase perovskite, dont la teneur en volume était de 23%, donnaient un renforcement significatif jusqu'à 400°C et que la perte de résistance était très rapide entre 400°C et 600°C [cf. Fig. II-25a]. Les particules de la phase perovskite, dont la taille était de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$, ne donnaient aucun renforcement au delà de 600°C , ceci suite à leur cisaillement par les dislocations de la matrice.

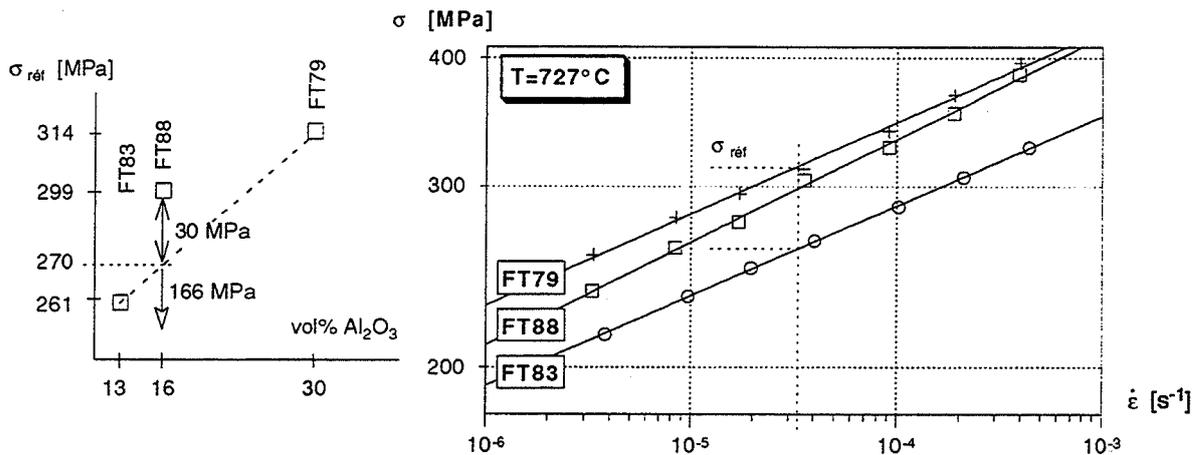
Le fluage de la phase perovskite a été analysé dans le domaine de températures de 950°C à 1250°C par SAUTHOFF et al. [JUN 89]. Seulement une figure [JUN 89] (ci-contre) présente la contrainte d'écoulement à 727°C , mais elle a été mesurée sur les alliages biphasés : $\text{Fe}_3\text{AlC}_x + \text{Fe } \alpha$ (1999, 2045) ou $\text{Fe}_3\text{AlC}_x + \text{graphite}$ (1952), à $10^{-4} [\text{s}^{-1}]$. Elle est de l'ordre de 400 MPa. Le coefficient de sensibilité à la contrainte étant $n = 4$, la contrainte de référence à $3.10^{-5} [\text{s}^{-1}]$ serait de l'ordre de 350 MPa, toujours pour le matériau biphasé.



V-2-2-3-2 - Influence sur la résistance au fluage de FeAl

Trois échantillons (FT83, FT88 et FT79) ont été obtenus par mécanosynthèse de 24h et frittage à 1240°C selon le même cycle - "S" (cf. 83, 73, 79 - Tab. IV/V). Ces échantillons diffèrent par la teneur en $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ et en alumine, ceci suite aux différentes voies d'élaboration (cf. tableau ci-dessous). On notera que du fait du cycle de frittage identique, l'alumine est caractérisée par le même degré de coalescence dans tous ces échantillons.

Référence	Mécano-synthèse	acide stéarique	$\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ [vol%]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [vol%]	σ [MPa]
FT79	à l'air	non	5	30	314
FT88	à l'air	oui	25	16	299
FT83	sous argon	non	5	13	261



Elaboration : mécanosynthèse - 24 h, suivie du frittage "S" : 1240°C, 40 MPa, 30 min

FT79 (sans a.s., sous air : 30vol% d' Al_2O_3) : $\sigma_{\text{ref.}}=314$ [MPa], $n=11,2$ - $R^2=0,99615$

FT88 (avec a.s., sous air : 16 vol% d' Al_2O_3) : $\sigma_{\text{ref.}}=299$ [MPa], $n=10,0$ - $R^2=0,99755$

FT83 (sans a.s., sous argon : 13 vol% d' Al_2O_3) : $\sigma_{\text{ref.}}=261$ [MPa], $n=11,4$ - $R^2=0,99973$

Fig. V-24 - Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour trois échantillons qui diffèrent par la teneur en alumine et en $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ (FT88 en contient 25 % en volume, 5 fois plus que les deux autres).

En analysant les valeurs du tableau ci-dessus et le schéma de la figure V-24, on voit que la contrainte d'écoulement croît avec la teneur en alumine, l'effet de la phase perovskite étant certes positif, mais peu marqué. En supposant une évolution linéaire de la contrainte d'écoulement en fonction de la teneur en alumine, on devrait obtenir une contrainte d'écoulement de 270 MPa pour FT88. Le gain de 30 MPa environ dû aux 25 % en volume de la phase perovskite est très faible devant 166 MPa (différence entre 270 et 104 MPa (FT8)) dû aux 16 % d'alumine (cf. schéma de la Fig. V-24). En conséquence nous considérons, que la phase perovskite ne conduit pas à un renforcement au fluage efficace. Nos mesures confirment le résultat obtenu par MORRIS (cf. V-2-2-3-1) ; nous ne pouvons, par contre, pas les confronter à celui de SAUTHOFF, puisqu'il a étudié le système biphasé (cf. V-2-2-3-1).

En revenant à la figure V-22, qui présente une dépendance apparente de la contrainte d'écoulement avec la teneur en phase perovskite, nous pensons qu'en réalité cette augmentation est en grande partie due à une dispersion d'alumine de plus en plus homogène avec la durée croissante de la mécanosynthèse, plutôt qu'à l'évolution de la teneur en $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$.

V-2-2-3-3 - Conclusions

Compte tenu d'une faible contribution de la phase perovskite dans le renforcement au fluage de FeAl d'une part et de sa grande fragilité à température ambiante

[JUN 89] d'autre part, cette phase doit être considérée comme à éviter dans le composite étudié.

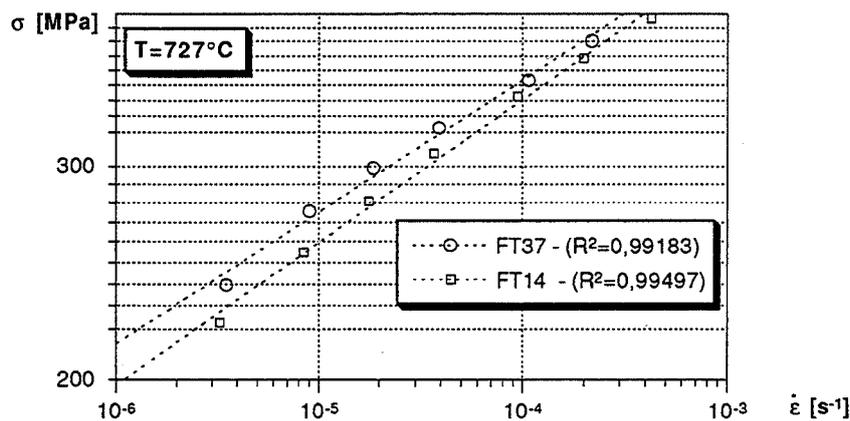
La solution serait d'éliminer la principale source de carbone dès le départ, en effectuant la mécanosynthèse sans acide stéarique (cf. IV-1-2). Les échantillons obtenus par cette voie seront analysés dans V-3-2.

Une alternative consiste à transformer cette phase en ZrC par l'utilisation d'une poudre d'hydrure de zirconium (cf. IV-3-3). Les propriétés rhéologiques du composite, qui résulte de cette transformation, sont discutées ci-dessous.

V-2-2-4 - Influence du carbure de zirconium

Une possibilité de former le carbure de zirconium en utilisant simultanément l'acide stéarique et l'hydrure de zirconium a été décrite dans IV-3-3. Nous avons préparé trois échantillons par cette voie - FT40, FT37, FT46 (cf. 69-71, Tab. IV/V). Tous ces échantillons ont été frittés selon le cycle de frittage "D" à des températures supérieures à 1250°C.

Nous présentons les résultats rhéologiques concernant l'échantillon FT37 en même temps avec l'échantillon FR14 (cf. 35, Tab. IV/V), qui a été préparé dans des conditions similaires, mais sans l'hydrure de zirconium. La figure V-25 montre donc le comportement rhéologique des deux échantillons contenant une dispersion micrométrique ($T_f > 1250^\circ\text{C}$) d'alumine α (16 vol%), dont chacun contient une phase supplémentaire : ZrC (9 vol%) pour FT37 et $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ (20 vol%) pour FR14.



FR14 - mécanosynthèse de 8h avec a.s. - (Frittage-"D" : $T_{\text{max}}=1255^\circ\text{C}$, 40 MPa, 80mn) :
 $\sigma_{\text{réf.}}=301$ [MPa], $n=10,0 \rightarrow 7,0$ - $R^2=0,99497$

FT37 - mécanosynthèse de 3h avec a.s. et ZrH_2 - (Frittage-"D" : $T_{\text{max}}=1270^\circ\text{C}$, 40 MPa, 30 mn) :
 $\sigma_{\text{réf.}}=316$ [MPa], $n=11,8 \rightarrow 6,6$ - $R^2=0,99186$

Fig. V-25 - Perte de résistance au fluage pour de faibles vitesses de déformation - suite au frittage à très haute température. Une loi de type puissance ne s'applique pas (lignes en pointillés).

Dans les deux cas la loi puissance n'est pas respectée (Fig. V-25). En effet, la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation, présente une convexité très marquée avec des coefficients de corrélation inférieurs à 0,995 (cf. V-1-2-4). Les coefficients de sensibilité à la contrainte diminuent de $n > 10$ jusqu'à $n = 7$ pour de faibles vitesses de déformation, ce qui traduit une perte de résistance au fluage.

Cette évolution défavorable pour FR14 était prévisible, compte tenu de conditions de frittage, par contre une évolution similaire pour FT37 montre que la dispersion de ZrC, nanométrique au départ, puisque formée "in situ" et que l'on pouvait supposer dimensionnellement plus stable ($T_F = 3400^\circ\text{C}$) que l'alumine, a dû également subir le phénomène de coalescence. Cette analyse est basée uniquement sur les propriétés rhéologiques puisque après avoir jugé le taux global des dispersions dans cette série d'échantillons trop élevé ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrC} > 25 \text{ vol}\%$), la microstructure n'a pas été analysée.

V-2-2-5 - Conclusion sur le rôle des carbures

La phase perovskite $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ ne peut pas être considérée comme favorable pour le renforcement de FeAl au fluage, il est donc important de l'éliminer du composite, soit en évitant l'utilisation de l'acide stéarique, soit en formant le carbure de zirconium suite à l'utilisation de l'hydruure de zirconium.

La voie, avec la formation de ZrC, nous semble prometteuse pour créer une dispersion nanométrique, mais les conditions de frittage doivent être optimisées.

Nous constatons la nécessité d'optimiser le cycle de frittage, en allant vers des températures de frittage plus basses, ce qui oblige à augmenter la pression au delà de 40 MPa (cf. III-2-2).

V-2-3 - INFLUENCE DU CYCLE DE FRITTAGE

V-2-3-1 - Conséquences sur la transformation des oxydes

Nous avons montré (cf. IV-2-3-5) que l'augmentation de la température de frittage au dessus de 1150°C conduit à la transformation du spinelle FeAl_2O_4 en alumine α et à sa coalescence (cf. IV-2-3-6). L'utilisation du cycle de frittage "D" (cf. III-2-3-2) avec une pression maximale limitée à 40 MPa, nous a obligé à effectuer des frittages à des températures souvent supérieures à 1200°C , ce qui a accentué ces transformations.

La transformation du spinelle en alumine α s'accompagne d'une diminution du volume (cf. Fig. IV-2-15). La coalescence de l'alumine se traduit par l'augmentation de la taille

moyenne de la dispersion. Ces deux phénomènes sont néfastes pour la résistance au fluage du composite, comme indiqué par l'analyse D'OROWAN (cf. Fig. II-12).

Nous avons analysé la coalescence de l'alumine dans deux échantillons FT45 et FT39 (cf. IV-2-3-6-2). L'échantillon FT39 contenant plus d'oxydes mais fritté à plus haute température est caractérisé par une contrainte d'écoulement de 228 MPa. Elle est plus faible que celle (262 MPa) mesurée sur l'échantillon FT45, contenant deux fois moins d'oxydes mais fritté à plus basse température (cf. 68, 67 - Tab. IV/V).

Nous avons observé la même relation entre la coalescence et la contrainte d'écoulement pour les échantillons FT36 et FT44 préparés par mécanosynthèse sans acide stéarique (cf. 64, 66, Tab. IV/V). De nouveau, la température et la durée du frittage plus élevées, conduisent à la coalescence de l'alumine et en conséquence à une faible contrainte d'écoulement.

Dans les deux cas du frittage prolongé à température élevée (FT39 et FT44) la dispersion d'alumine est de taille micrométrique et nous nous retrouvons dans le cas similaire à l'introduction directe de la poudre de l'alumine α , dont le manque d'efficacité a été démontré auparavant (cf. V-2-1-2). En conclusion, une dispersion de taille micrométrique, même à un taux élevé, ne peut pas assurer de renforcement efficace au fluage.

V-2-3-2 - Analyse systématique de l'influence des paramètres de frittage sur le comportement rhéologique

Suite à l'analyse effectuée au chapitre précédent (cf. V-2-3-1), il apparaît indispensable de diminuer la température et la durée du frittage, ceci dans le but d'empêcher la coalescence de l'alumine. Afin d'assurer une densification complète des échantillons, la pression a dû être augmentée au delà de la limite de 40 MPa (cf. III-2-2). Pour assurer une reproductibilité des frittages, nous avons opté pour un cycle standard - "S" (cf. III-2-3-1) : 30 minutes de palier, avec une pression de 60 MPa à 1150°C ou de 80 MPa à 1050°C.

Afin de mettre clairement en évidence l'importance du cycle de frittage sur les propriétés rhéologiques nous nous proposons d'analyser le comportement des deux séries d'échantillons.

Les échantillons FT73, FT90 et FT74 (cf. 74-76, Tab IV/V) ont été obtenus à partir de la même poudre MP93 préparée par mécanosynthèse sous air, sans acide stéarique (cf. III-1-2-4). Ils ont été frittés selon le cycle "S". Ils sont tous caractérisés par le même taux d'oxygène. En fonction du cycle de frittage, cet oxygène est présent sous forme :

du spinelle nanométrique FeAl_2O_4 (cf. IV-2-3-3) dans FT73 (1050°C, 30mn)

d'alumine α submicronique (0,2-0,4 μm) dans FT90 (1240°C, 30mn)

d'alumine α micrométrique (0,5-1 μm) dans FT74 (1240°C, 4h).

Les résultats des tests en fluage (cf. III-4-2) à 927°C sous pression initiale de 100 MPa sont présentés sur la figure V-26. Les conditions sévères de température et de pression ont conduit à un fluage rapide (10^{-4} [s⁻¹] en début de déformation). La différence de comportement en fonction des conditions de frittage est néanmoins très nette. La diminution de la température de frittage conduit à une diminution de la vitesse de fluage et donc de la déformation totale pendant l'essai. Nous relierons cette différence directement à la taille de la dispersion de céramiques.

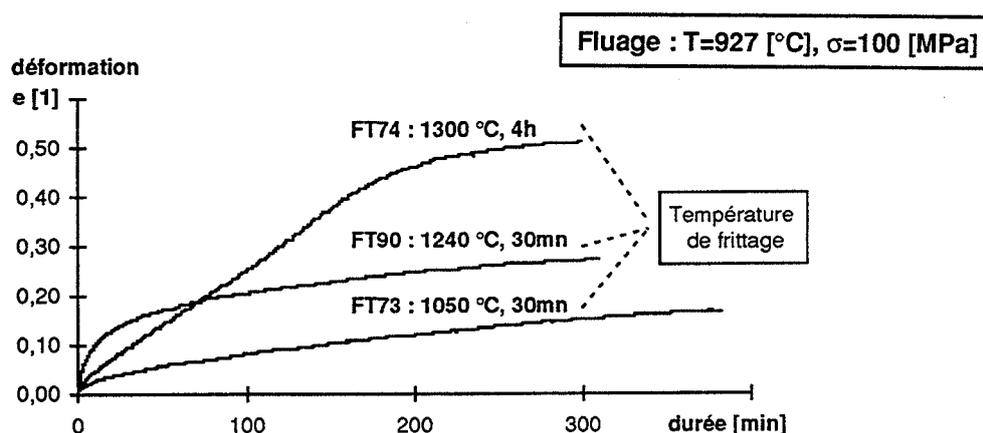
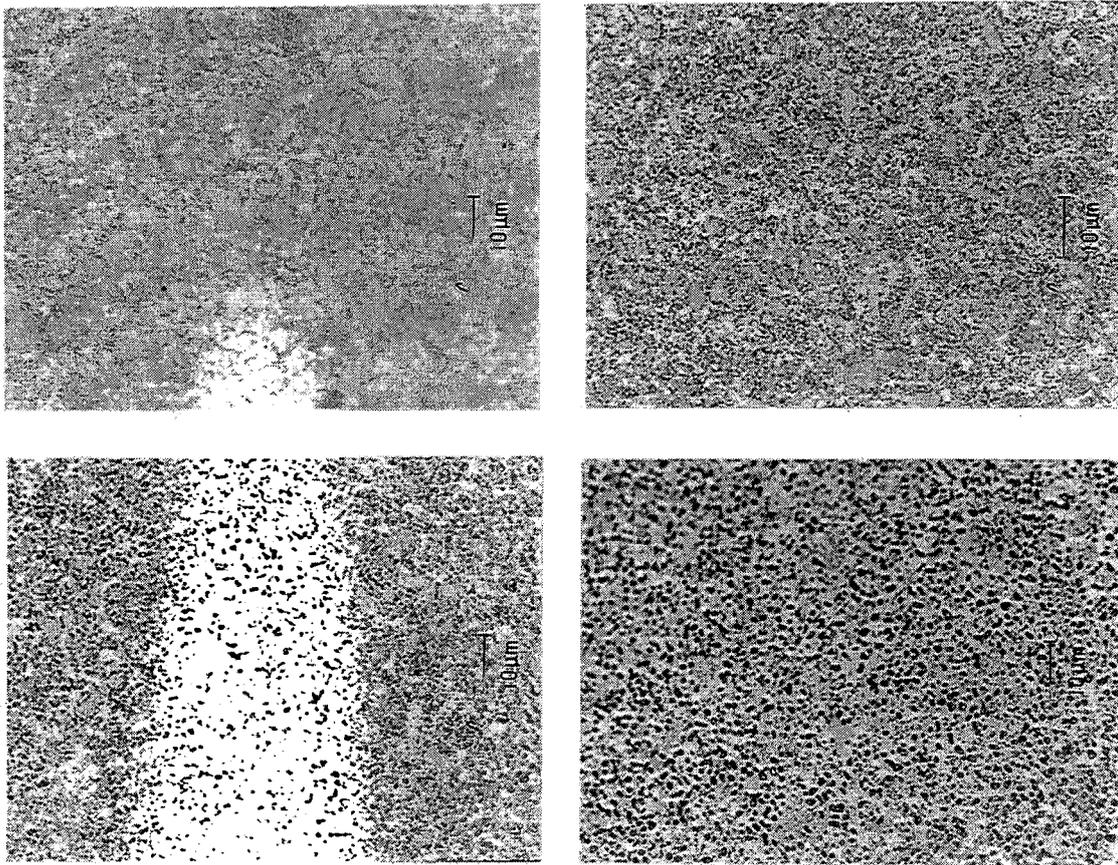


Fig. V-26 - Déformation relative ($\Delta h/h_0$) en fonction de la durée du fluage sous force constante ($\sigma_{init} = 100$ MPa), pour trois échantillons frittés à des températures différentes.

La deuxième série d'échantillons a été également préparée à partir d'une poudre obtenue par mécanosynthèse à l'air sans acide stéarique (MP94). Quatre échantillons (FT77, FT78, FT79 et FT80) ont été frittés à des températures croissantes (cf. 77-80 dans Tab. IV/V).

L'évolution de la microstructure est présentée par une série de photos prise au microscope optique (Fig. V-27). On note une forte coalescence de la dispersion avec la température de frittage croissante. La nature de cette dispersion a été analysée par diffraction aux rayons X (cf. Fig. IV-2-14), et discutée dans IV-2-3. Nous admettons une dispersion du spinelle $FeAl_2O_4$ dans FT77 qui se transforme progressivement en alumine α (surtout FT 80 suite à un frittage prolongé à 1240°C).

En analysant les résultats de tests à 727°C (Fig. V-28) nous constatons immédiatement que la diminution de la température de frittage s'accompagne de l'augmentation de la contrainte d'écoulement de référence et du coefficient de sensibilité à la contrainte. Les échantillons FT78-FT80 présentent un comportement linéaire, tandis que FT77 fritté à 1050°C, dont la contrainte d'écoulement est la plus élevée, est caractérisé par une courbure convexe dans les axes $\ln\sigma$ - $\ln(d\epsilon/dt)$. Cette courbure est significative de la perte de résistance au fluage pour des basses vitesses de déformation (cf. paramètres rhéologiques sur la Fig. V-28).

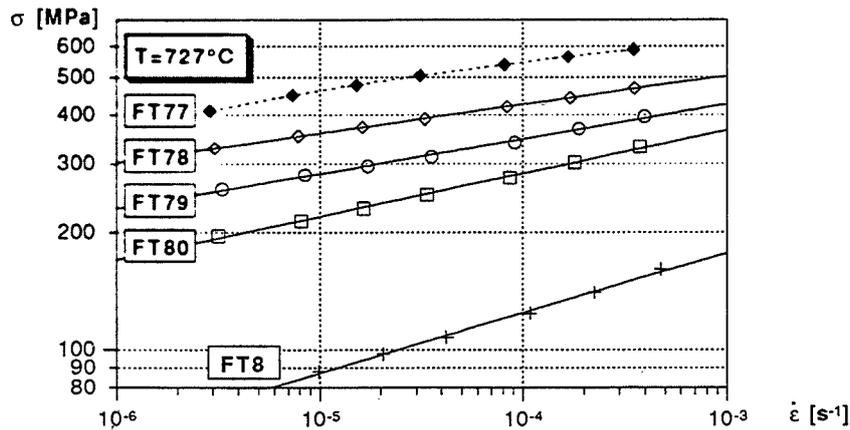


a. 1050°C / 30 mn / 80 MPa
c. 1240°C / 30 mn / 40 MPa

b. 1150°C / 30 mn / 60 MPa
c. 1240°C / 30 mn / 40 MPa
+ 1240°C / 3h30 / 5 MPa

Fig. V-27 -

Coalescence d'une dispersion d'oxydes en fonction du cycle de frittage (cf. 77-80, Tab. IV/V).



FT77 (Frittage : 1050°C, 80 MPa, 30 min)	: $\sigma_{réf.}=506$ [MPa], $n=15,5 \rightarrow 10,6$ - $R^2=0,99170$
FT78 (Frittage : 1150°C, 60 MPa, 30 min)	: $\sigma_{réf.}=392$ [MPa], $n=13,5$ - $R^2=0,99976$
FT79 (Frittage : 1240°C, 40 MPa, 30 min)	: $\sigma_{réf.}=314$ [MPa], $n=11,2$ - $R^2=0,99615$
FT80 (Frittage : 1240°C, 40 MPa, 4 h)	: $\sigma_{réf.}=250$ [MPa], $n=9,0$ - $R^2=0,99780$
FT8 (Frittage : 1200°C, 40 MPa, 60 min)	: $\sigma_{réf.}=104$ [MPa], $n=6,5$ - $R^2=0,99653$

Fig. V-28 -

Evolution des paramètres rhéologiques (σ_0 , n) en fonction du cycle de frittage pour les échantillons préparés par attrition à l'air (cf. 77-80, Tab. IV/V).

On remarquera également que des valeurs de contrainte de référence presque quatre fois supérieures (FT78, 392 MPa, $n = 13$) à la valeur de référence (FT8, 104 MPa, $n = 6,5$) et le coefficient de sensibilité à la contrainte (n) doublé, ont pu être obtenus grâce à l'optimisation du cycle de frittage. De plus, une valeur élevée du coefficient de régression (FT78, $R^2 = 0,99976$) nous assure une stabilité de n dans le domaine étudié ($3 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ [s^{-1}]) et permet de prévoir une contrainte élevée pour des faibles vitesses de déformation.

V-2-3-3 - Conclusion sur l'utilisation des cycles "D" et "S" de frittage

Le cycle de frittage "D" d'optimisation de densité a conduit à des températures de frittage trop élevées ($T = 1200-1270^\circ\text{C}$) ce qui a provoqué une baisse sensible des paramètres rhéologiques ($\sigma_{\text{réf}}$, n), suite à la transformation du spinelle en alumine et à la coalescence de cette dernière. Ce n'est pas le cycle "D" lui-même qui en est responsable à 100 % mais la pression utilisée - 40 MPa (cf. III-2-2), trop faible pour fritter le FeAl renforcé par une dispersion de céramiques, en dessous de 1200°C .

L'optimisation des paramètres de frittage nous a permis de trouver deux cycles de frittage standard - "S" qui assurent à la fois une bonne densité et une dispersion nanométrique des céramiques :

- cycle 1 $p = 60 \text{ MPa}$ $T = 1150^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$
- cycle 2 $p = 80 \text{ MPa}$ $T = 1050^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$.

V-2-4 - CONCLUSION

Les paramètres clés pour augmenter la résistance au fluage de FeAl par une dispersion d'oxydes sont :

- 1°) oxydation "in situ" - qui est beaucoup plus efficace que l'introduction directe des poudres céramiques
- 2°) optimisation du cycle de frittage - qui permet d'obtenir une dispersion nanométrique du spinelle FeAl_2O_4
- 3°) élimination de la phase perovskite $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$ - soit par l'utilisation de l'hydrure de zirconium, soit en effectuant la mécanosynthèse sans acide stéarique.

V-3 - ANALYSE DES PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DU COMPOSÉ FEAL RENFORCÉ PAR UNE DISPERSION D'OXYDES

Nous avons montré au chapitre précédent que l'oxydation "in situ", l'élimination des carbures et le frittage à basse température permettent d'optimiser les paramètres rhéologiques de FeAl renforcé par une dispersion de céramiques.

Nous présentons dans ce chapitre l'analyse de la microstructure et des propriétés rhéologiques des meilleurs matériaux préparés par attrition de la poudre préalliée de FeAl (V-3-1) ou par mécanosynthèse à partir des poudres élémentaires de fer et d'aluminium (V-3-2), après l'optimisation de procédés d'élaboration.

V-3-1 - MATÉRIAUX OBTENUS PAR ATTRITION DES POUDRES PRÉALLIÉES DE FEAL

V-3-1-1 - Analyse de la microstructure par MET

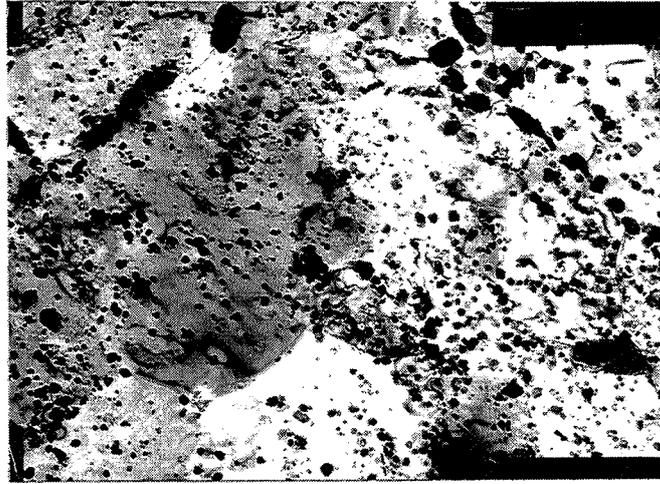
Les matériaux FT84, FT85, FT86 (cf. 30, 31, 32 - Tab. IV/V) ont été obtenus à partir des poudres préallières de FeAl, dans des conditions optimisées d'attrition (cf. V-2-1-3 / 4) et de frittage (cf. V-2-3). L'échantillon FT84 a été attrité sans aucun ajout, tandis que 2,5 %poids d'alumine γ ont été ajoutés dans FT85 et 2,5 %poids de Fe_2O_3 dans FT86. Nous rappelons dans le tableau V-1 les résultats des calculs et des mesures du taux d'oxygène. En considérant que tout l'oxygène est sous forme du spinelle FeAl_2O_4 (cf. IV-2-3-3), nous avons calculé sa teneur en volume ainsi que la composition de la matrice Fe-xat%Al (Tab. V-1). Ces valeurs nous montrent que l'ajout des poudres de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de Fe_2O_3 double presque le volume de la dispersion alors que la composition de la matrice reste légèrement inférieure à Fe-40 at% Al.

Echantillon	Ajout/ [% Poids]	[% poids] Taux d'oxygène calculé/mesuré	Spinnelle FeAl_2O_4 [% vol.]	Composition Fe-xat%Al	Poudre initiale
FT84	---	1,61 / 1,45	5,4	39,2	FeAlCrBY
FT85	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / 2,5	2,78 / 2,31	8,5	39,9	FeAlCrBY
FT86	Fe_2O_3 / 2,5	2,4 / ---	8,9	38,1	FeAlZrB

Tab. V-1 - Paramètres caractéristiques des échantillons FT84-FT86.

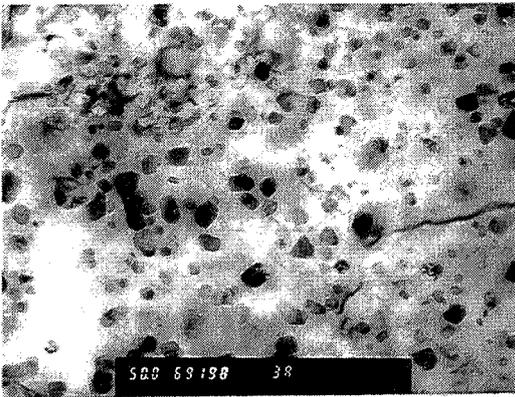
L'analyse de la microstructure par MET a été effectuée uniquement sur l'échantillon FA65 (cf. 22 - Tab IV/V) préparé dans les mêmes conditions d'attrition et de frittage que

FT84, donc contenant uniquement les oxydes de surface (1,3 vol%) et ceux formés par oxydation "in situ" (4 vol% environ)(cf. IV-2-2-1).

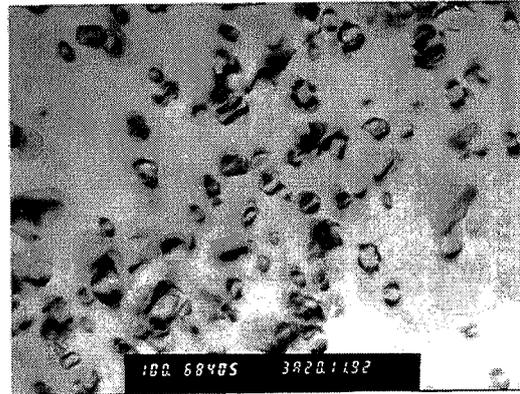


----- 1 μm

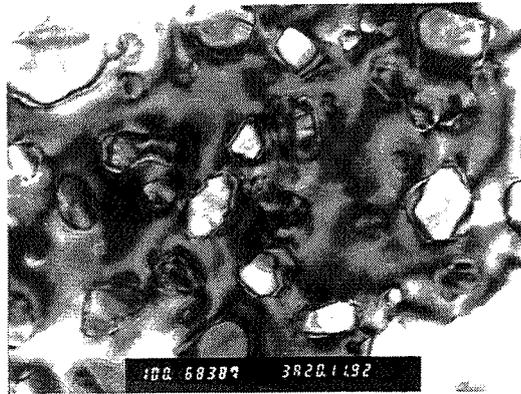
Fig. V-29 - Dispersion nanométrique du spinelle FeAl_2O_4 (50-100 nm) dans une matrice de FeAl (1 à 5 μm). Ech. FA65.



a. --- 100 nm



b. ----- 100 nm



c. ----- 100 nm

Fig. V-30 - Dispersion nanométrique du spinelle FeAl_2O_4 :
 a - distribution des tailles
 b - contraste dû aux contraintes élastiques dans la matrice
 c - morphologie de la dispersion.

La distribution de la dispersion du FeAl_2O_4 ainsi que la taille des grains de la matrice (1 à 5 μm) sont présentés sur la figure V-29. Cette dispersion est intragranulaire en majeure partie et légèrement alignée. Cet alignement est une conséquence de la structure interne en lamelles, des particules de la poudre composite à la fin de l'attrition (cf. Fig. V-11).

L'observation à fort grossissement (Fig. V-30) nous a permis d'accéder à la taille de cette dispersion - 50 à 100 nm (a,c) et de mettre en évidence des contraintes élastiques dans les grains de FeAl (b), dues sûrement à la différence des coefficients de dilatation entre la matrice et la dispersion.

V-3-1-2 - Propriétés rhéologiques en fonction de la vitesse de déformation

Les échantillons FT84, FT85 et FT86 ont été testés dans les essais de compression à plusieurs vitesses de déformation (cf. III-4-1-3-2). La contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation, tracée dans les axes $\ln\sigma$ - $\ln(d\varepsilon/dt)$ est représentée pour ces échantillons ainsi que pour l'échantillon de référence FT42 (cf. V-1-1-2) sur la figure V-31. Les points expérimentaux correspondant à chaque échantillon s'alignent avec des coefficients de régression supérieurs à 0,999. Les valeurs des contraintes de référence - 237, 261 et 340 MPa, respectivement pour FT84, FT85, FT86 (Fig. V-31) sont en bon accord avec des valeurs trouvées précédemment sur les mêmes types d'échantillons (cf. V-2-1-3/4 et 22-24, Tab. IV/V).

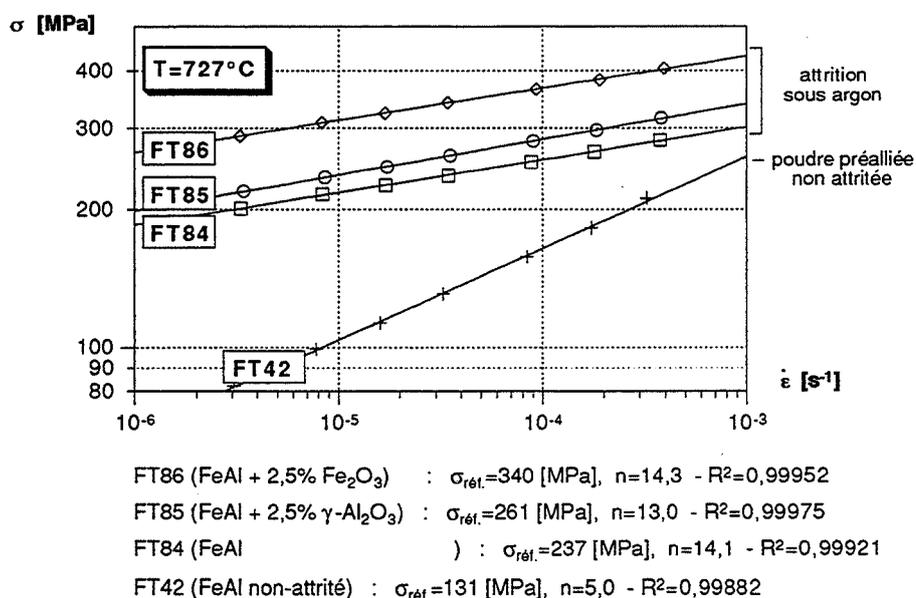


Fig. V-31 - Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour les échantillons préparés par attrition sous argon et frittés à 1150°C en 30 min.

Les coefficients de sensibilité à la contrainte $n=14$ pour FT84 et FT86 et $n=13$ pour FT85 sont parmi les plus élevés de tous les échantillons analysés dans cette étude.

V-3-1-3 - Discussion du renforcement au fluage obtenu

Tous les échantillons avec une dispersion du spinelle (il s'agit toujours du spinelle FeAl_2O_4 , partiellement transformé en alumine) sont caractérisés par une contrainte d'écoulement beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon de référence - FT42. L'oxydation "in situ" seule (FT84) permet de l'augmenter de plus de 100 MPa, avec un taux global de dispersion de 5,4 % en volume. L'ajout de l'alumine γ (FT85), qui augmente le taux de dispersion jusqu'à 8,5 % en volume, résulte en une augmentation supplémentaire de σ de 24 MPa seulement (261 MPa), par contre l'ajout de Fe_2O_3 (FT86) est nettement plus bénéfique (340 MPa), pour le même taux de spinelle (8,9 % en volume ; la transformation de l'oxyde de fer en spinelle pendant le broyage en présence d'une poudre d'aluminium a été récemment mise en évidence par spectrométrie Mössbauer [MAT 91]).

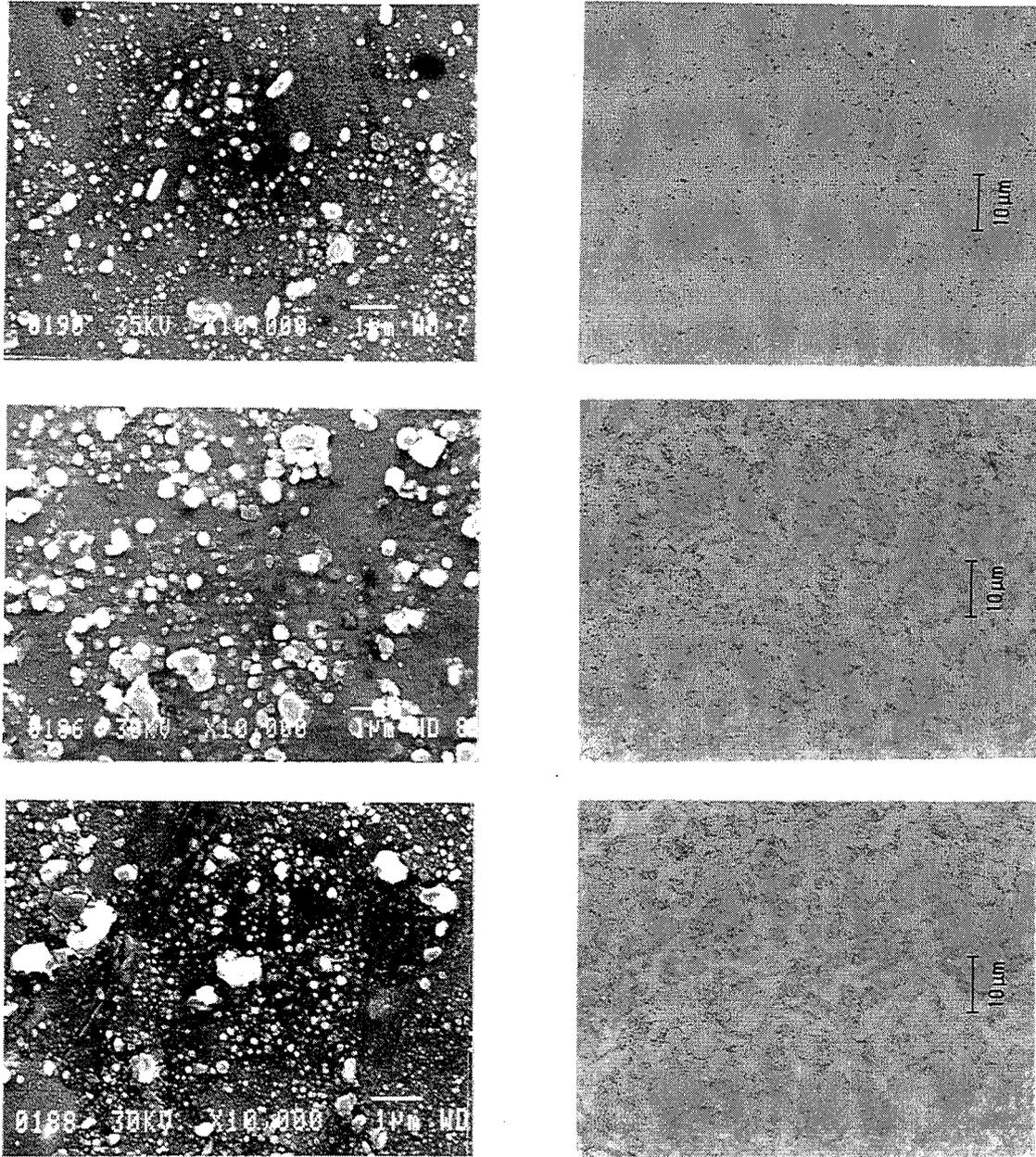
C'est surtout une valeur élevée de σ pour FT86 qui est intrigante, du fait du même taux de dispersion que dans FT85. Ni l'analyse de toutes les étapes d'élaboration ni celle des microstructures ne nous ont permis d'expliquer pourquoi la formation de la dispersion par réaction avec Fe_2O_3 est plus efficace pour le renforcement au fluage que l'oxydation "in situ".

En ce qui concerne l'élaboration, on remarquera par exemple, que les échantillons FT84 et FT85 ont été obtenus à partir de la poudre FeAlCrBY ($\sigma = 113$ MPa), moins résistante que FeAlZrB ($\sigma = 131$ MPa), qui a servi à préparer FT86 (cf. Tab. V-1 et 5,8, Tab. IV/V). De plus, FT86 a été obtenu à partir d'une poudre attritée 24h (au lieu de 15h pour FT84 et FT85), ce qui conduit à augmenter σ (cf. V-2-1-3). Nous ne pouvons toutefois pas baser cette explication sur les faits cités ci-dessus, puisque l'analyse antérieure des échantillons FA65, FA63 et FA70 (cf. 22-24, Tab. IV/V), montre une évolution similaire de la contrainte d'écoulement (FA70 - Fe_2O_3 - 335 MPa, FA63 - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ - 219 MPa, FA65 - sans ajout - 215 MPa) que dans la série FT86-FT84, bien qu'ils aient été préparés à partir de la même poudre et dans les mêmes conditions d'attrition et de frittage.

En ce qui concerne les microstructures, les micrographies optiques (Fig. V-32 b,d,f) montrent les inhomogénéités de la dispersion du spinelle à l'échelle du micron. Ces microstructures reflètent la morphologie de la poudre composite après l'attrition et un taux de déformation relativement faible lors du frittage sous charge (pas d'homogénéisation par mise en forme). La dispersion obtenue dans le FT86 (à partir de Fe_2O_3) semble être plus fine (Fig. V-32 a,c,e) que celle obtenue dans FT85 (à partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) et FT84 ("in situ" seulement). Il est néanmoins difficile de corrélérer quantitativement cette dispersion (homogénéité, taux, distribution de tailles) avec les contraintes d'écoulement mesurées.

Le meilleur résultat de σ obtenu dans le cas du broyage réactif (FT86) pourrait s'expliquer en considérant que seulement la dispersion formée par voie chimique (formation de FeAl_2O_4 par oxydation "in situ" et transformation de Fe_2O_3 en FeAl_2O_4) contribue de façon significative au renforcement au fluage. Avec cette hypothèse, la fraction du spinelle

FeAl₂O₄ ainsi formé est nettement plus élevée dans le FT86 (oxydation "in situ" + réaction) que dans les FT84 et FT85 (oxydation "in situ" uniquement), ce qui donne une explication qualitative de l'évolution de σ observée. Pour être validée, cette explication demande néanmoins une étude approfondie, par MET, afin de distinguer les deux classes de dispersions et montrer que seules celles formées par voie chimique sont efficaces vis-à-vis du renforcement au fluage.



a. FA65 (22)
c. FA63 (23)
e. FA70 (24)

b. FT84 (30)
d. FT85 (31)
f. FT86 (32)

Fig. V-32 -

Microstructure des échantillons obtenus par attrition de la poudre préalliée (15[h], 420 [±/min]) - sans ajouts (a,b), avec l'alumine γ (c,d) et avec l'oxyde de fer (e,f) ; observée par MEB sur une surface polie et attaquée (x 10000, colonne de gauche) et par microscope optique sur une surface non attaquée (x 500, colonne de droite). (cf. 22-24, 30-32, Tab. IV/V).

Nous nous proposons d'analyser également l'augmentation du coefficient de sensibilité à la contrainte ($n = 13$ à 14 par rapport à $n = 5$ dans FT42). L'écart de σ entre l'échantillon de référence et les matériaux renforcés (cf. V-1-3), que nous venons de discuter pour $d\varepsilon/dt = 3.3 \cdot 10^{-5} [s^{-1}]$, est accentué pour de faibles vitesses de déformation. Les mesures effectuées à $3.3 \cdot 10^{-6} [s^{-1}]$ le montrent clairement et avec l'hypothèse d'invariabilité de n (vérifiée dans le domaine étudié) on pourrait prévoir un excellent comportement des trois nuances, pour des vitesses de déformation relevant du domaine du fluage (10^{-8} - 10^{-9}).

Le comportement linéaire observé pour ces matériaux suggère qu'il n'y a pas de contrainte seuil. L'étude d'autres systèmes ainsi que l'analyse des courbes de fluage d'Ashby (cf. Fig. II-9) montrent tout de même que pour des vitesses de déformation inférieures à celles qui ont été étudiées, la contribution des mécanismes diffusionnels de fluage augmente et le coefficient apparent de sensibilité à la contrainte a toutes les chances de diminuer. En conséquence, la contrainte d'écoulement ainsi prévue, risque d'être surestimée, à moins que le matériau présente une contrainte seuil pour de bas $d\varepsilon/dt$ (cf. V-4-2-2).

V-3-1-4 - Conclusion

L'attrition sous argon permet d'obtenir des matériaux avec une dispersion nanométrique (50-100 nm) du spinelle $FeAl_2O_4$ dont la teneur est de 5,4 % en volume dans FT84 et de l'ordre de 9 % en volume dans FT85 et FT86. Cette dispersion augmente la contrainte d'écoulement de référence de plus de 100 MPa (FT84, $\sigma = 237$ MPa, oxydation "in situ" uniquement), et surtout modifie profondément le comportement rhéologique. En effet le coefficient de sensibilité à la contrainte est presque triplé ($n = 14$) par rapport au matériau de référence ($n = 5$), ce qui assure le maintien de la contrainte d'écoulement pour de basses vitesses de déformation (vérifié jusqu'à $3.3 \cdot 10^{-6} [s^{-1}]$).

L'ajout d'une poudre céramique n'a aucune influence sur la valeur de n , par contre il augmente la contrainte d'écoulement. Cette tendance est beaucoup plus marquée pour la poudre réactive (Fe_2O_3 , $\sigma = 340$ MPa) que pour la poudre inerte (alumine γ , $\sigma = 261$ MPa).

V-3-2 - MATÉRIAUX OBTENUS PAR MÉCANOSYNTHÈSE (SOUS ARGON, SANS ACIDE STÉARIQUE)

V-3-2-1 - Analyse de la microstructure par MET

Les échantillons analysés dans cette partie (FT81, FT82, FT83, cf. 81-83 - Tab. IV/V) ont été obtenus à partir de la poudre MP95 préparée par mécanosynthèse sous argon sans acide stéarique (cf. III-1-2-5). La différence entre eux provient surtout du cycle de frittage, réalisé toujours avec un palier de 30 minutes, à des températures croissantes $1050^\circ C$, $1150^\circ C$,

1240°C respectivement pour FT81, FT82 et FT83. Les taux de carbone et d'oxygène, basés sur les résultats de l'analyse chimique, ainsi que les teneurs en phase perovskite et en oxydes (cf. IV-2-3-3), calculées, sont présentés dans le tableau V-2a.

Echantillon	Temp. de frittage	Taux de carbone [%poids]	Fe ₃ AlC _{0,7} [vol%]	Taux d'oxygène [%poids]	Oxyde majoritaire (cf. IV-2-3-3)
FT81	1050°C	0,10	2,4	4,0	FeAl ₂ O ₄
FT82	1150°C	0,15	3,6		FeAl ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃
FT83	1240°C	0,25	6,0		α-Al ₂ O ₃

Tab. V-2a Taux de carbone et d'oxygène basés sur les résultats de l'analyse chimique ainsi que les teneurs en phase perovskite et en oxydes en fonction de la température de frittage. La dernière colonne, est une estimation basée sur l'analyse effectuée dans IV-2-3-3.

On notera que ces échantillons contiennent un taux d'oxygène identique qui devrait être majoritairement sous forme de spinelle dans FT81 et sous forme d'alumine α dans FT83 (cf. IV-2-3-3), et que cette transformation n'est sûrement pas complète au bout de 30 minutes de frittage (cf. Fig. IV-2-14). D'autre part, une teneur en phase perovskite relativement faible, nous conduira à négliger son influence sur les paramètres rhéologiques (cf. V-2-3).

En considérant les deux extrêmes, formation complète de FeAl₂O₄ ou de l'alumine α, nous avons calculé la teneur en volume de la dispersion ainsi que la composition de la matrice Fe-xat%Al et la densité du composite (Tab. V-2b, les paramètres sont calculés pour des échantillons hypothétiques contenant 100% d'une dispersion donnée). Nous y avons également inclus l'alumine γ (cf. discussion plus loin).

Phase dispersée (100%)	Taux d'oxygène	Phase dispersée [vol %]	Fe-xAt% Al [at%]	ρ [g/cm ³]
FeAl ₂ O ₄	4 % poids	15,0	x = 37,5	5,87
γ-Al ₂ O ₃		13,7	x = 35,1	5,89
α-Al ₂ O ₃		12,7	x = 35,1	5,96

Tab. V-2b - Calcul des paramètres du composite en fonction du type de dispersion

Matrice Fe-xAl

L'analyse par diffraction des rayons X montre la formation de la structure ordonnée pour tous les échantillons, ainsi qu'un léger élargissement des raies, significatif, soit des contraintes résiduelles, soit d'une taille submicronique des grains de FeAl.

Aucune attaque chimique ne nous a permis de révéler et d'observer par microscopie optique ou par MEB, la microstructure de ce composite. Les images en champ clair ainsi que

les clichés de diffraction obtenus par MET sont présentés sur la figure V-33. La taille submicronique des grains de FeAl est confirmée, elle est de l'ordre de 200 nm dans FT81 et croît jusqu'à environ 1 μm dans FT83. Cette faible taille se traduit par la formation des anneaux concentriques sur les clichés de diffraction. L'indexation de ces anneaux confirme que tous ceux qui sont intenses appartiennent au FeAl, de structure B2.

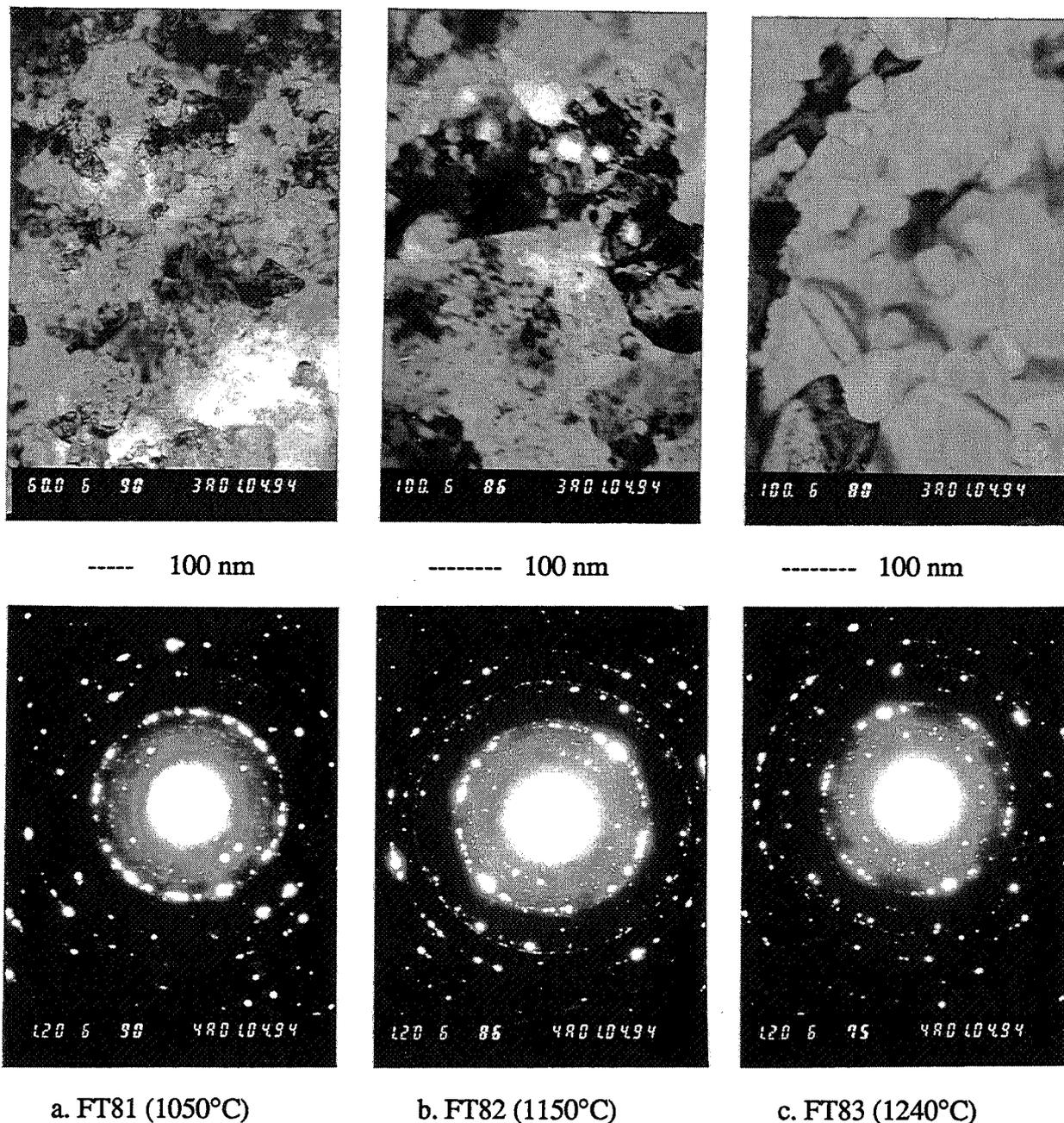


Fig. V-33 - Microstructure et clichés de diffraction des échantillons obtenus à partir de la poudre MP95 par frittage à des températures croissantes (cf. 81-83, Tab. IV/V).

Dispersion

La dispersion est formée à partir de produits d'oxydation "in situ", en cours de frittage. Cette dispersion est de mieux en mieux cristallisée, avec la température de frittage croissante,

comme présenté par des images en champ clair sur les figures V-33 et V-34. Pour FT83 (1240°C) on peut constater sa forme irrégulière et sa taille de l'ordre de 50 à 100 nm. Pour des températures de frittage plus faibles, elle a pu être visualisée par diffraction en champ sombre. Sa taille est de l'ordre de 10 à 20 nm pour FT81 et ne dépasse pas 50 nm pour FT82.

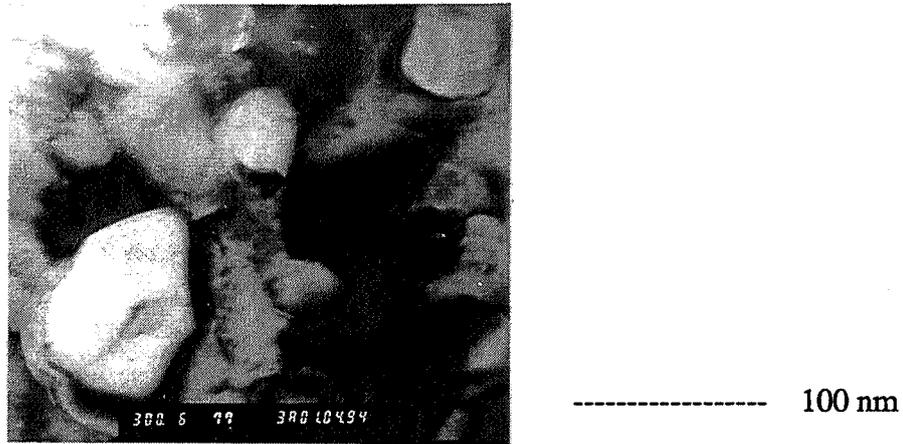


Fig. V-34 - Dispersion de céramiques dans l'échantillon FT83 (1240°C / 30 min)

Parmi des anneaux de diffraction qui n'ont pas été indexés, comme appartenant au FeAl, nous avons identifié ceux qui sont caractéristiques de FeAl_2O_4 (surtout d_{220} et d_{311}) dans tous les échantillons et ceux qui sont caractéristiques de l'alumine α (d_{012} et d_{104} - de très faible intensité) dans FT83. Nous avons également observé dans tous les échantillons des anneaux correspondant à l'alumine γ (surtout d_{440} - le plus net parmi tous les anneaux attribués à la dispersion de céramiques), dont l'intensité était la plus élevée dans FT82.

La détection de la formation de l'alumine γ suggère une étape transitoire dans la transformation du spinelle FeAl_2O_4 en alumine α . Par contre, l'intensité de ces anneaux étant faible par rapport aux anneaux dus au FeAl, nous n'avons pas pu suivre cette transformation plus avant (par exemple, il semble que l'augmentation de la température de frittage se traduise par des anneaux de moins en moins continus - donc composés de points isolés, ce qui est significatif du début de coalescence). L'analyse par diffraction des rayons X s'avère également inefficace, la quantité d'oxydes étant inférieure à la limite de résolution.

Nous avons cherché à accéder à la nature de cette dispersion par mesures de densité (cf. Tab. V-2b), qui sont : 5,93 5,92 et $5,92 \pm 0,01$ respectivement pour FT81, FT82, FT83. En raisonnant sur les variations de densité, plutôt que sur des valeurs absolues (une erreur systématique dans les valeurs mesurées ou calculées est toujours possible), on voit que des transformations qui ont lieu entre 1050°C (FT81) et 1240°C (FT83) se font à densité constante ($\pm 0,01$), ce qui suggère la transformation $\text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cf. Tab. V-2b) et la coalescence (pas de variation de densité!), plutôt qu'une transformation directe en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De plus, cette évolution est en accord avec le dépouillement des clichés de diffraction, où nous avons constaté une présence simultanée de FeAl_2O_4 et de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

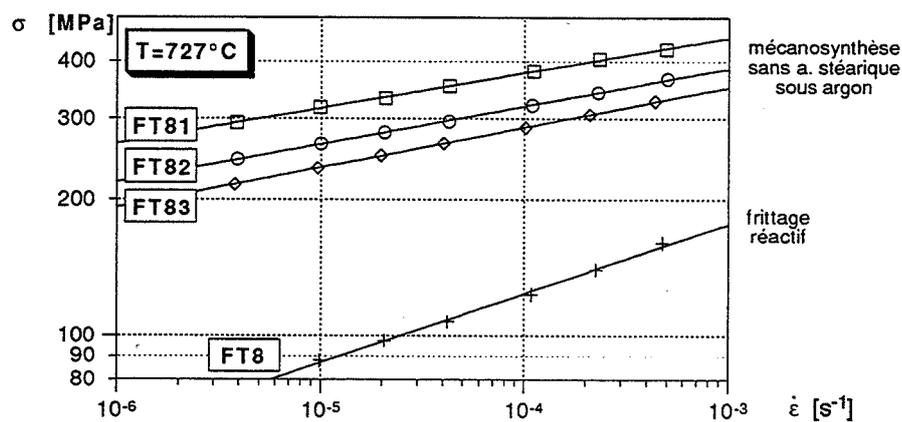
La transformation vers l'alumine α nécessite un frittage prolongé à 1240°C , comme constaté sur les échantillons FT79 et FT80 (cf. Fig. IV-2-14), où elle ne fait que débuter après 30 min de frittage. Pour conclure, nous présentons dans le tableau V-3 les principales caractéristiques des échantillons analysés.

Echantillon	Temp. de frittage	Grains de FeAl [μm]	Taille de la dispersion [nm]	Nature de la dispersion $\text{FeAl}_2\text{O}_4 / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		
FT81	1050°C	0,1-0,2	10-20	++	++	-
FT82	1150°C	0,2-0,5	20-50	+	+++	-
FT83	1240°C	0,5-2,0	50-100	+	++	+

Tab. V-3 Les principales caractéristiques microstructurales des échantillons FT81, FT82, FT83 (symboles : - non détecté, + peu, +++ beaucoup)

V-3-2-2 - Propriétés rhéologiques en fonction de la vitesse de déformation

Les échantillons FT81, FT82 et FT83 ont été testés à 727°C dans des essais de compression, à plusieurs vitesses de déformation (cf. III-4-1-3-2). Les résultats pour ces échantillons ainsi que pour l'échantillon de référence - FT8 (cf. V-1-2-2) sont représentés sur la figure V-35, où tous les points expérimentaux s'alignent avec des coefficients de régression supérieurs à 0,999.



FT81 (Frittage : 1050°C , 80 MPa, 30 min)	: $\sigma_{\text{réf.}}=347$ [MPa], $n=13,0$ - $R^2=0,99916$
FT82 (Frittage : 1150°C , 60 MPa, 30 min)	: $\sigma_{\text{réf.}}=292$ [MPa], $n=12,1$ - $R^2=0,99939$
FT83 (Frittage : 1240°C , 40 MPa, 30 min)	: $\sigma_{\text{réf.}}=261$ [MPa], $n=11,4$ - $R^2=0,99973$
FT8 (Frittage : 1200°C , 40 MPa, 60 min)	: $\sigma_{\text{réf.}}=104$ [MPa], $n=6,5$ - $R^2=0,99653$

Fig. V-35 - Contrainte d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation pour des matériaux préparés par mécanosynthèse sous argon, et frittés à trois températures différentes.

Les coefficients de sensibilité à la contrainte sont tous supérieurs à 10, et augmentent avec la température de frittage décroissante. L'évolution de la contrainte de référence suit la même tendance et atteint son maximum pour FT81 ($\sigma_{\text{réf}} = 347$ MPa, $n = 13$) fritté à 1050°C.

V-3-2-3 - Discussion du renforcement au fluage obtenu

Dans le comportement rhéologique des échantillons FT81, ..., FT83 nous retrouvons des tendances constatées déjà auparavant, notamment :

- a. augmentation importante, par rapport à FT8, du coefficient de sensibilité à la contrainte, ce qui conduit à améliorer le comportement du composite pour de basses vitesses de déformation (la discussion de cet effet dans V-3-1-3 est également valable ici).
- b. influence du cycle de frittage sur les propriétés rhéologiques : l'augmentation de $\sigma_{\text{réf}}$ et de n avec la diminution de la température de frittage (cf. V-2-3)
- c. vérification d'une loi puissance simple $d\epsilon/dt = A\sigma^n$, sans contrainte seuil.

Ces échantillons diffèrent néanmoins de ceux analysés précédemment (cf. V-3-1-3) par une taille submicronique des grains de FeAl, taille en général très défavorable à une bonne tenue au fluage (à cause du glissement dans les joints de grains). Il n'en est pas ainsi pour le FeAl déformé en dessous de 1200K comme l'a montré BAKER [BAK 86] dans le domaine micrométrique (cf. Fig. II-18) sur le FeAl pur ; en effet, diminuer la taille des grains de FeAl conduit à augmenter la contrainte d'écoulement (à vérifier dans le domaine nanométrique).

En diminuant la température de frittage nous diminuons à la fois la taille des grains de FeAl et la taille de la dispersion. Si le résultat obtenu par BAKER dans le domaine de tailles de particules de quelques dizaines de micromètres, reste valable pour une taille de particules de quelques centaines de nanomètres, une diminution de la température de frittage est doublement favorable à l'augmentation de la résistance au fluage.

Une forte croissance de la contrainte d'écoulement entre FT83 et FT81 pourrait jouer en faveur de cette hypothèse, mais nous ne pouvons pas la confirmer, puisque les deux contributions - celle de la taille des grains de FeAl et celle de la taille de la dispersion, sûrement bénéfique - ne peuvent pas être séparées. Il est possible qu'à une température de frittage plus basse, une forte augmentation de la résistance au fluage, due à la taille de la dispersion de céramiques plus fine, compense une légère diminution de la résistance au fluage due à la taille des grains de FeAl plus fine.

V-3-2-4 - Conclusions

La mécanosynthèse sous argon sans acide stéarique suivie du frittage dans des conditions optimisées ($T = 1050^\circ\text{C}$) permet d'obtenir un composite, contenant 13 à 15 vol% d'une dispersion de céramiques, caractérisé par une contrainte de référence proche de 350 MPa et un coefficient de sensibilité à la contrainte $n = 13$.

Ces propriétés sont obtenues grâce à la formation d'une structure doublement nanométrique : grains de FeAl de l'ordre des centaines de nanomètres avec une dispersion du spinelle FeAl_2O_4 , dont la taille est de l'ordre des dizaines de nanomètres.

La transformation du spinelle en alumine α , pour des températures de frittage plus élevées, s'accompagne d'une formation transitoire d'alumine γ , une transition que nous n'avons pas détectée auparavant (cf. IV-2-2).

L'augmentation de la température de frittage a pour effet de diminuer la contrainte d'écoulement ainsi que le coefficient de sensibilité à la contrainte. Ceci résulte d'une coalescence de la dispersion et probablement d'une croissance des grains de FeAl. Tous ces matériaux sont correctement décrits par une loi puissance simple $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$, avec $n > 10$.

V-3-3 - CONCLUSIONS

L'optimisation du procédé de broyage (aussi bien de l'attrition que de la mécanosynthèse) ainsi que du cycle de frittage nous a permis de préparer des matériaux composites avec une dispersion nanométrique du spinelle FeAl_2O_4 , partiellement transformé en $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Cette dispersion augmente la contrainte d'écoulement de référence de 2 à 3 fois (jusqu'à 350 MPa) et le coefficient de sensibilité à la contrainte dans les mêmes proportions (jusqu'à $n = 14$), ce qui confère à ces matériaux un excellent comportement rhéologique pour de basses vitesses de déformation (vérifié jusqu'à $3.3 \cdot 10^{-6} [\text{s}^{-1}]$).

Tous les matériaux analysés vérifient une loi puissance sans contrainte seuil : $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$, avec des coefficients de régression toujours supérieurs à 0,9990, qui garantissent l'invariabilité de n dans le domaine des vitesses de déformation étudiées ($3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$).

Des conclusions plus détaillées sur ces matériaux sont présentées dans V-3-1-4 (élaboration par attrition) et V-3-2-4 (élaboration par mécanosynthèse).

V-4 - DISCUSSION GÉNÉRALE

Nous nous proposons d'analyser dans ce chapitre la stabilité des microstructures obtenues à basse température de frittage et la validité de la loi puissance utilisée dans la représentation phénoménologique des résultats rhéologiques. Avant de conclure nous situerons la résistance au fluage atteinte dans le FeAl renforcé, par rapport à d'autres matériaux conçus pour des applications à haute température.

V-4-1 - ANALYSE DE LA STABILITÉ DES MICROSTRUCTURES OBTENUES À 1050°C

V-4-1-1 - Estimation de la stabilité de la dispersion nanométrique à 700°C

Nous avons montré (cf. V-3, V-2-3) que les meilleures propriétés rhéologiques ont été atteintes pour des basses températures de frittage (1050°C) et que l'augmentation de cette température jusqu'à 1240°C conduisait systématiquement à une baisse importante de la contrainte d'écoulement, que nous avons attribuée à la coalescence de la dispersion du spinelle FeAl₂O₄.

La question que l'on pourrait se poser est la suivante : "quelle est la stabilité, dans des conditions d'utilisation, de la microstructure obtenue à 1050°C ?" Nous considérons que FeAl peut être utilisé à des températures maximales de l'ordre de 700°C (par exemple, FeAl est testé par EDF à 670°C dans des chaudières industrielles). Tous les calculs ainsi que le test de stabilité (cf. V-4-1-2) ont donc été effectués à cette température.

Avant de présenter l'estimation de la stabilité de la microstructure à 700°C, nous voudrions préciser que, du fait de plusieurs hypothèses simplificatrices, et ne connaissant pas les valeurs numériques propres au système FeAl - FeAl₂O₄, ce calcul ne peut que dégager des tendances dans le comportement du matériau lors du traitement thermique.

Les hypothèses sont les suivantes :

- 1° La coalescence de la dispersion du spinelle est le seul phénomène qui conduit à la dégradation des propriétés rhéologiques ($\sigma_{\text{réf}}$, n).
- 2° La coalescence est contrôlée par le même mécanisme entre 700°C et 1240°C.
- 3° Les mécanismes pouvant contrôler la coalescence et pris en compte sont les suivants : (i) diffusion de l'oxygène dans la matrice de FeAl, (ii) diffusion des atomes de fer et d'aluminium dans la matrice de FeAl, (iii) transfert d'atomes par dissolution à l'interface dispersion/matrice (Fe, Al, O).

- 4° Dans les lois de coalescence (cf. IV-2-3-6-1) nous prenons tous les paramètres invariables par rapport à T, et négligeons une dépendance en $1/T$ en considérant que les variations de ces facteurs sont petites devant la variation en $\exp(-Q/RT)$.
- 5° L'exposant (p) ainsi que l'énergie d'activation (Q) dans l'équation I, caractéristiques de ces mécanismes de coalescence, sont cités dans le tableau V-4. Les valeurs des énergies d'activation ont été compilées d'après les données de [WHI 86] correspondant au FeAl et celles de [DRO 62] correspondant au système Ni-Al₂O₃.

Nous avons constaté que la taille moyenne des dispersoïdes dans FT81 fritté à 1050°C en 30 min était de 10 nm, et que fritter cette poudre à 1240°C en 30 min conduit à une taille moyenne de 100 nm (cf. V-3-2-1). Nous savons également que la cinétique de coalescence est décrite (cf. IV-2-3-6-1) par une loi :

$$d^p(t) - d_0^p = A \cdot \exp(-Q/RT) \cdot t \quad (I)$$

avec : d_0^p - diamètre moyen initial de la dispersion
 $d^p(t)$ - diamètre moyen de la dispersion au bout du temps t
 p - exposant : p=3 pour le contrôle par diffusion en volume
 p=2 pour le contrôle par échange d'atomes à l'interface
 A - constante (hypothèse 4)
 R - constante des gaz
 Q - énergie d'activation du mécanisme en jeu
 T - température absolue
 t - durée de maintien à la température T

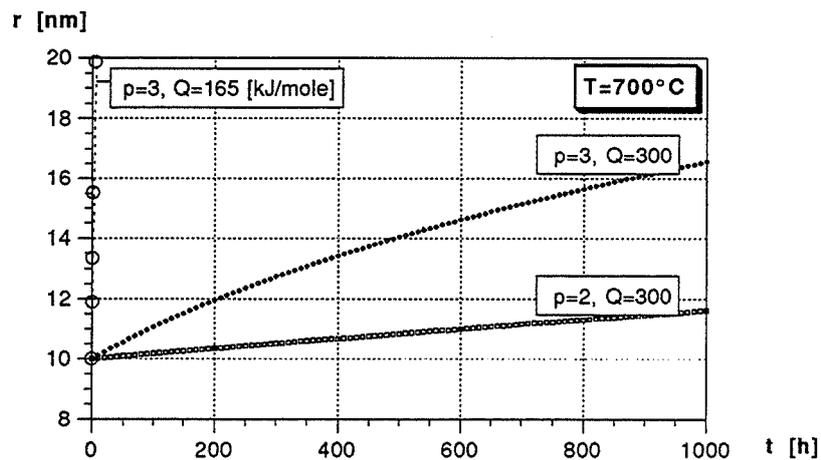
En sachant qu'un palier de 30 mn à 1240°C augmente la taille de la dispersion de 10 à 100 nm, on peut calculer la valeur de A pour les trois mécanismes de coalescence (Tab. V-4).

	Mécanisme contrôlant la vitesse de coalescence	p	Q [kJ/mole]	A(calculé)	d_{100h} [μm]
(i)	diffusion de l'oxygène en volume	3	165	$1,0 \cdot 10^{12}$	0,58
(ii)	diffusion en volume du Fe et d'Al	3	300	$4,6 \cdot 10^{16}$	0,58
(iii)	transfert d'atomes par dissolution à l'interface	2	300	$4,6 \cdot 10^{14}$	1,40

Tab. V-4 - Paramètres (p, Q, A) de l'équation (I) en fonction du mécanisme contrôlant la coalescence ; d_{100h} → taille de la dispersion calculée pour T = 1240°C et t = 100h.

Connaissant tous les paramètres (A, p, Q) pour chaque mécanisme, nous avons calculé la taille de la dispersion au bout de 100 h à 1240°C (Tab. V-4). La valeur de 0,58 μm (t=100 h) obtenue pour le contrôle par diffusion en volume (i, ii) est plus faible que celle observée sur FT80 (de l'ordre de 0,8 μm) au bout de seulement 4 heures, ce qui suggérerait l'échange d'atomes à l'interface, comme mécanisme contrôlant la coalescence. De plus, la prévision de la taille de 1,40 μm (100h, 1240°C) semble réaliste pour ce mécanisme(cf. (iii) - Tab. V-4).

Les données du tableau V-4 et l'hypothèse (2°) nous permettent de calculer l'évolution de la taille de la dispersion formée à 1050°C, en fonction de la durée de maintien isotherme à 700°C. Nous la présentons entre 0 et 1000 heures sur la figure V-36 pour tous les mécanismes. On voit que, selon les modèles utilisés, le contrôle par échange d'atomes à l'interface ($p = 2$) permet de prévoir une plus grande stabilité (évolution de σ de 10 à 11 nm) que le contrôle par diffusion d'atomes de fer et d'aluminium en volume. On notera aussi que le contrôle par diffusion d'oxygène se traduit par une croissance extrêmement rapide de la dispersion (courbe presque verticale, suite à une faible énergie d'activation, Fig. V-36).



$n=3, Q=165$: coalescence contrôlée par diffusion des atomes d'oxygène en volume
 $n=3, Q=300$: coalescence contrôlée par diffusion des atomes de Fe et d'Al en volume
 $n=2, Q=300$: coalescence contrôlée par échange d'atomes à l'interface en dissolution

Fig. V-36 - Evolution de la taille de la dispersion formée à 1050°C en fonction de la durée du traitement thermique à 700°C pour trois mécanismes de contrôle de la coalescence.

Le fait que les particules dispersées contiennent les mêmes éléments métalliques que la matrice : Fe et Al (en plus de l'oxygène), suggère que la diffusion en volume à longue distance d'atomes de Fe et d'Al n'est pas nécessaire à la coalescence, d'autre part la diffusion d'atomes d'oxygène est considérée comme rapide [DRO 62] et ne devrait pas être limitante. De plus, ces deux mécanismes basés sur la diffusion, conduisent à des tailles de dispersions plus faibles que celles observées expérimentalement (cf. ci-dessus), ce qui nous amène à les exclure et à considérer l'échange d'atomes à l'interface en dissolution comme mécanisme limitant (c'est raisonnable, compte tenu des fortes liaisons dans les oxydes - cf. IV-2-3-6-2).

En conséquence, un traitement thermique de 1000 h à 700°C ne devrait pas affecter de façon significative (cf. Fig. V-36) la dispersion de 10 nm, formée à 1050°C (la valeur numérique de 11 nm souffre évidemment de toutes les simplifications, mais elle nous indique une très faible coalescence).

V-4-1-2- Vérification expérimentale

Afin de vérifier cette stabilité, prévue par le calcul (cf. V-4-1-1) nous avons découpé quatre échantillons dans le FT81. Deux d'entre eux (FT81-1, FT81-2) ont subi un traitement thermique sans charge à 700°C pendant 1000 heures (1 mois et 10 jours). Nous n'avons pas constaté de modifications de microstructure (Fig. V-37). La dispersion observée en champ sombre ne semble pas avoir coalescé par rapport à celle avant traitement thermique (cf. Fig. V-33a, FT81).

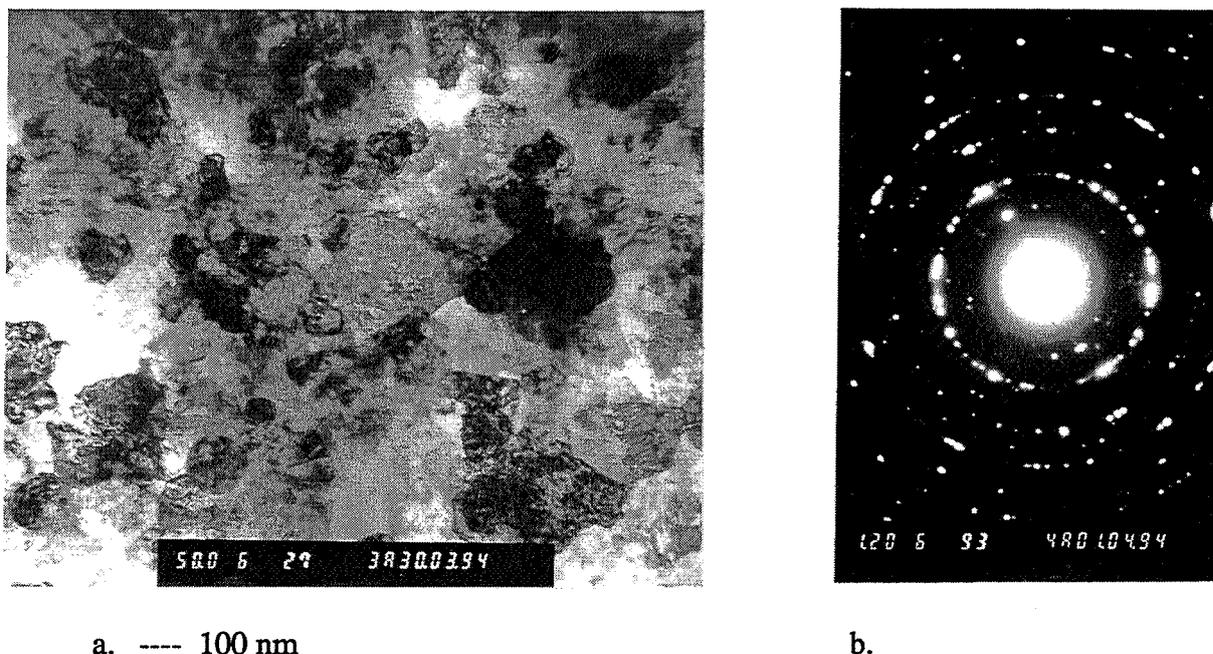
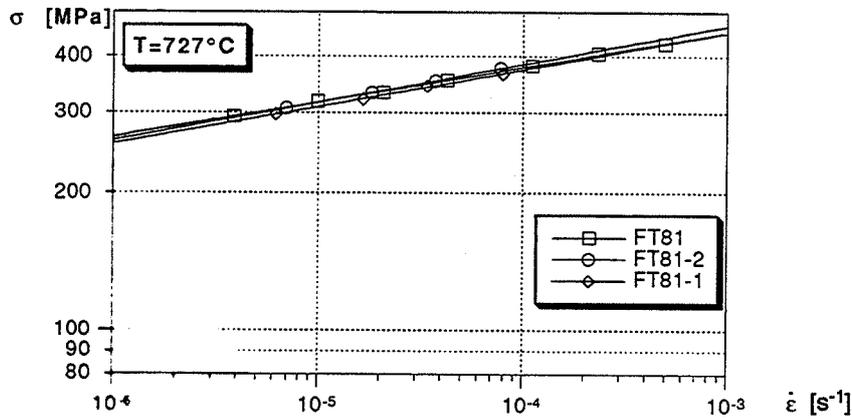


Fig. V-37 - Microstructure (a) et cliché de diffraction (b) des échantillons frittés à 1050°C, après le traitement thermique de 1000 h à 700°C (cf. 84,85 - Tab. IV/V).

Ces deux échantillons (FT81-1, FT81-2, cf. 84,85 - Tab. IV/V) ont été également testés à 727°C dans les essais de compression à plusieurs vitesses de déformation (cf. III-4-1-3-2). Les résultats de ces tests sont présentés en même temps avec les résultats obtenus sur FT81 avant traitement thermique (Fig. V-38). La contrainte d'écoulement de référence n'a pas été affectée, tandis que le coefficient de sensibilité à la contrainte a diminué de $n = 13$ à $n = 12$ en moyenne. Compte tenu du faible écart entre les valeurs de n pour FT81-1 ($n = 12,2$) et pour FT81-2 ($n=11,9$), cette diminution est considérée comme réelle et significative d'une légère coalescence, que nous n'avons pas détectée par observation au MET.

Afin de s'assurer que la stabilité de $\sigma_{\text{réf}}$ et la diminution de n sont réelles, nous avons pris en compte le frottement. En effet, les échantillons FT81-1 et FT81-2, suite à la découpe dans FT81, ont été caractérisés par un rapport : hauteur sur diamètre - inférieur à 1 ($H/D < 1$) et différent pour chaque échantillon. Nous avons effectué le calcul de correction pour le frottement [DAJ 90] avec le coefficient de frottement pris arbitrairement : $m = 0,15$ (Fig. V-39). Cette correction abaisse la valeur de $\sigma_{\text{réf}}$, mais augmente celle de n , sans changer les

tendances dans leur évolution décrites précédemment (cf. Fig. V-38). On notera que l'écart entre les valeurs de $\sigma_{\text{réf}}$ pour FT81-1 et FT81-2 a été diminué par cette correction et qu'il est de l'ordre de 1 % (cf. V-1-2-4). Globalement, on constate que les modifications du comportement rhéologique, dues au traitement thermique, sont très faibles.



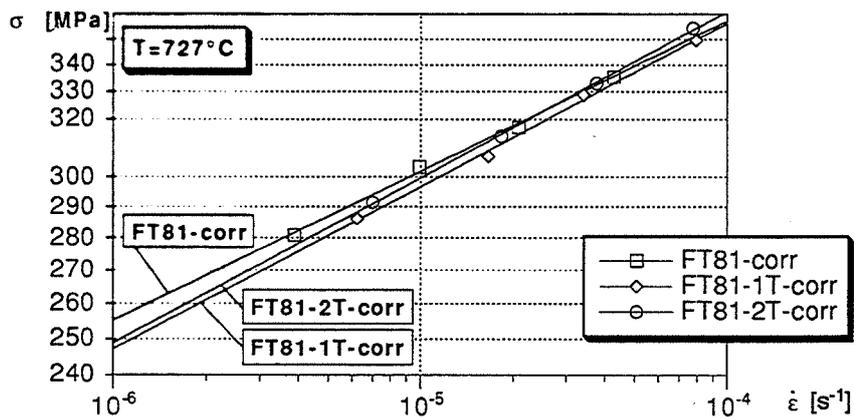
FT81 (Frittage 1050°C, 80 MPa, 30 min) : $\sigma_{\text{réf.}}=347$ [MPa], $n=13,0$ - $R^2=0,99916$

FT81-1T, FT81-2T deux échantillons (découpés dans FT81)
après le traitement thermique identiques : $T=700^\circ\text{C}$, $t=1000$ heures

FT81-2T $\sigma_{\text{réf.}}=350$ [MPa], $n=11,9$ - $R^2=0,99944$

FT81-1T $\sigma_{\text{réf.}}=341$ [MPa], $n=12,2$ - $R^2=0,99733$

Fig. V-38 - Influence du traitement thermique de 1000 h à 700°C (FT81-1, FT81-2) sur les propriétés rhéologiques. FT81 est l'échantillon sans traitement thermique.



FT81-corr (Frittage : 1050°C, 80 MPa, 30 min) : $\sigma_{\text{réf.}}=330$ [MPa], $n=13,6$ - $R^2=0,99867$

FT81-1T, FT81-2T : deux échantillons (découpés dans FT81)
après le traitement thermique identiques : $T=700^\circ\text{C}$, $t=1000$ heures

FT81-2T-corr : $\sigma_{\text{réf.}}=330$ [MPa], $n=12,4$ - $R^2=0,99936$

FT81-1T-corr : $\sigma_{\text{réf.}}=326$ [MPa], $n=12,6$ - $R^2=0,99712$

Fig. V-39 - Résultats de la figure V-38, après la correction pour le frottement.

V-4-1-3 - Conclusions

Nous avons démontré par le calcul basé sur la cinétique de coalescence et l'observation par microscopie en transmission que la microstructure des composites obtenus par frittage à 1050°C était stable lors du traitement thermique de 1000 heures à 700°C (0,6 T_F).

De très faibles modifications du comportement rhéologique des échantillons après le traitement thermique ($\sigma_{\text{réf}}$ ne varie pas, n baisse de 8 %) confirment la stabilité de la microstructure prévue par le modèle de coalescence (cf. V-4-1-1).

La comparaison des prévisions du modèle avec l'expérience suggère que la coalescence de la phase dispersée dans la matrice de FeAl est contrôlée par le transfert d'atomes à l'interface.

V-4-2 - VALIDITÉ DU MODÈLE PHÉNOMÉNOLOGIQUE UTILISÉ

V-4-2-1 - Représentation par une loi puissance simple

Une loi puissance simple $d\epsilon/dt = A\sigma^n$, donc arbitrairement sans contrainte seuil, constitue la méthode la plus courante de représentation phénoménologique des résultats expérimentaux dans le domaine du fluage (plus précisément de la déformation à vitesse imposée).

Nous avons systématiquement utilisé cette loi pour décrire nos résultats. Elle conduit à une représentation linéaire dans les axes $\ln\sigma - \ln(d\epsilon/dt)$ et permet de déterminer la valeur du coefficient de sensibilité à la contrainte. Pour des matériaux renforcés par une dispersion d'oxydes cette loi conduit à des valeurs de n souvent supérieures à 10.

Deux déviations par rapport à ce comportement linéaire sont possibles :

1° courbure convexe - la valeur du coefficient n décroît en diminuant la vitesse de déformation (cf. V-2-2-4), ce qui traduit une contribution croissante des mécanismes diffusionnels y compris le fluage visqueux ($n = 1$) à plus haute température.

2° courbure concave - la valeur du coefficient n augmente en diminuant la vitesse de déformation (cf. V-1-1-2), ce qui peut traduire l'existence d'une contrainte seuil.

V-4-2-2 - Représentation par une loi $d\epsilon/dt = B (\sigma - \sigma_0)^4$

Les matériaux présentant une concavité dans les axes $\ln\sigma - \ln(d\epsilon/dt)$ peuvent être représentés par une loi puissance avec contrainte seuil et coefficient de sensibilité à la contrainte posée arbitrairement $n = 4$. Cette loi est souvent préférée [MOR 90-1] par rapport à

une loi puissance simple, puisque d'une part la valeur de $n = 4$ est justifiée par la théorie (cf. II-2-1-2) et d'autre part la contrainte seuil s'explique très bien par le mécanisme d'Orowan (cf. Fig. II-11). Nous nous proposons ici d'essayer d'appliquer cette représentation à nos résultats expérimentaux, en prenant l'échantillon FT78 comme représentatif des matériaux renforcés par une dispersion nanométrique de céramiques.

Afin d'accéder à la valeur de σ_0 on représente les paires de valeurs $(\sigma, d\varepsilon/dt)$ dans les axes : $\sigma = f(d\varepsilon/dt)^{1/4}$. Si l'évolution de la contrainte est linéaire, on trace une droite et son intersection avec l'axe des ordonnées donne une valeur de σ_0 .

Les valeurs expérimentales pour l'échantillon FT78 sont représentées par des carrés sur la figure V-40, mais leur alignement caractérisé par $R^2 = 0,989$ est insatisfaisant et la contrainte seuil de 276 MPa obtenue à partir de la droite en pointillés, n'a pas de sens physique. On montre également l'évolution de σ pour des basses vitesses de déformation, calculée à partir de la loi puissance simple (cf. V-2-3-2) avec $n = 13,5$ et $R^2 = 0,999 +$, qui tend naturellement vers zéro.

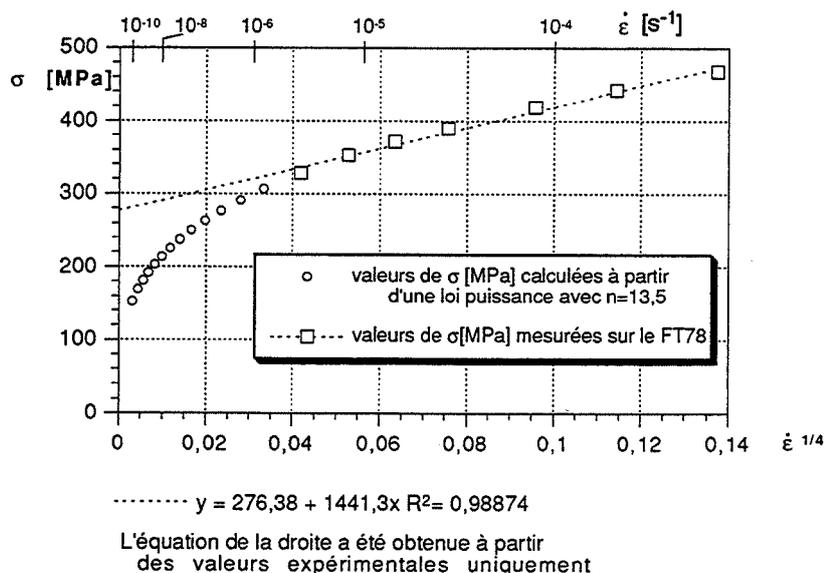


Fig. V-40 - Représentation de résultats pour FT78 selon une loi $d\varepsilon/dt = B(\sigma - \sigma_0)^4$ (carrés, $R^2 = 0,988$). L'approximation vers des basses vitesses de déformation (ronds, $R^2 = 0,999 +$) a été obtenue à partir d'une loi puissance simple (cf. V-2-3-2)

En se basant sur cette analyse et surtout sur une très faible valeur du coefficient de régression ($R^2 \ll 0,999$), nous sommes amenés à conclure que le comportement rhéologique de l'échantillon FT78 (représentatif des échantillons renforcés, de cette étude) ne peut pas être convenablement décrit par une loi puissance avec le coefficient $n = 4$. Nous noterons également que cette loi conduit à des valeurs de σ_0 très élevées et de ce fait surestime la résistance au fluage pour de basses vitesses de déformation.

V-4-2-3 - Représentation par une loi $d\epsilon/dt = C (\sigma - \sigma_0)^n$

Le reproche que l'on pourrait faire à la méthode décrite ci-dessus (cf. V-4-2-2) est de prendre arbitrairement $n = 4$; le même reproche pourrait être formulé contre la loi puissance simple où on prend arbitrairement $\sigma_0 = 0$ (cf. V-4-2-1).

Nous nous proposons ici d'analyser une méthode de détermination simultanée de σ_0 et de n , basée sur la maximisation du coefficient de régression dans les axes $\sigma = f((d\epsilon/dt)^{1/n})$. Cette méthode consiste à représenter les points expérimentaux dans les axes $\sigma - (d\epsilon/dt)^{1/n}$, tracer une droite et calculer le coefficient de régression R^2 , toutes ces opérations en fonction du n croissant de $n_{\min} = 1$ à n_{\max} déterminé à partir d'une loi puissance simple. Pour tout matériau caractérisé par une concavité dans les axes $\ln \sigma - \ln (d\epsilon/dt)$ (cf. V-4-2-1) la fonction $R^2 = f(n)$ passe par un maximum, ce qui nous permet de prendre la valeur de n^* pour R^2_{\max} , tracer une droite dans les axes $\sigma - (d\epsilon/dt)^{1/n^*}$ et déterminer σ_0 par l'intersection de cette droite avec l'ordonnée.

Nous avons appliqué cette méthode à l'échantillon FT78, précédemment analysé (cf. V-4-2-2). L'évolution de R^2 en fonction de n est présentée sur la figure V-41. R^2 atteint son maximum pour $n = 11$. Les points expérimentaux tracés dans les axes $\sigma - (d\epsilon/dt)^{1/11}$ donnent une droite et par son intersection avec l'axe des ordonnées, une contrainte seuil $\sigma_0 = 72$ MPa (Fig. V-42).

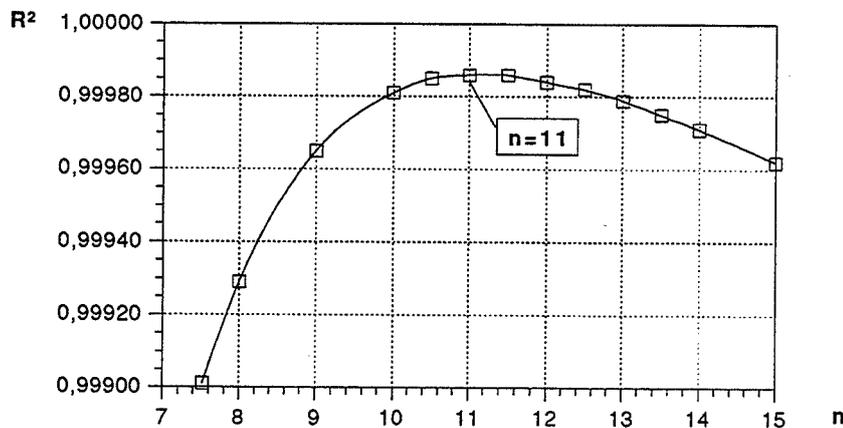
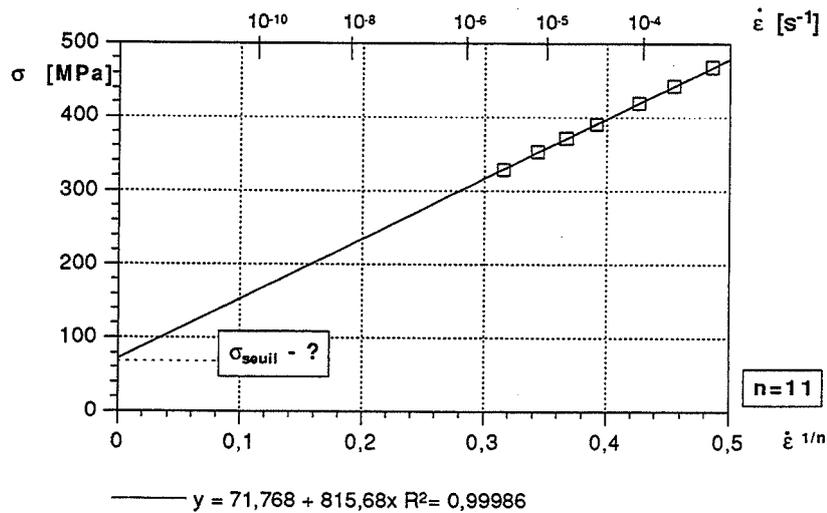


Fig. V-41 - Evolution du coefficient de régression (R^2) en fonction de n dans une loi puissance $d\epsilon/dt = C(\sigma - \sigma_0)^n$, (échantillon FT78).

Cette méthode a été appliquée d'une part à des échantillons renforcés par une dispersion de céramiques (cf. V-3 et 30-32, 81-83 - Tab. IV/V) et d'autre part à des échantillons de référence (cf. V-1 et 5, 37, 46 - Tab IV/V). Les résultats sont présentés dans le tableau V-5 pour les échantillons renforcés et sur la figure V-43 pour les échantillons de référence. Avant de discuter ces résultats, nous nous proposons d'analyser la précision de la méthode.



Le meilleur coefficient de corrélation - R^2 , dans les axes : $\sigma = f(\dot{\epsilon}^{1/n})$ a été obtenu pour $n=11$, ce qui donne une contrainte-seuil non-nulle.

Fig. V-42 - Détermination de la contrainte seuil - dans une loi $d\epsilon/dt = C(\sigma - \sigma_0)^{n^*}$ avec n trouvé par maximisation du coefficient de régression R^2 (cf. Fig. V-41).

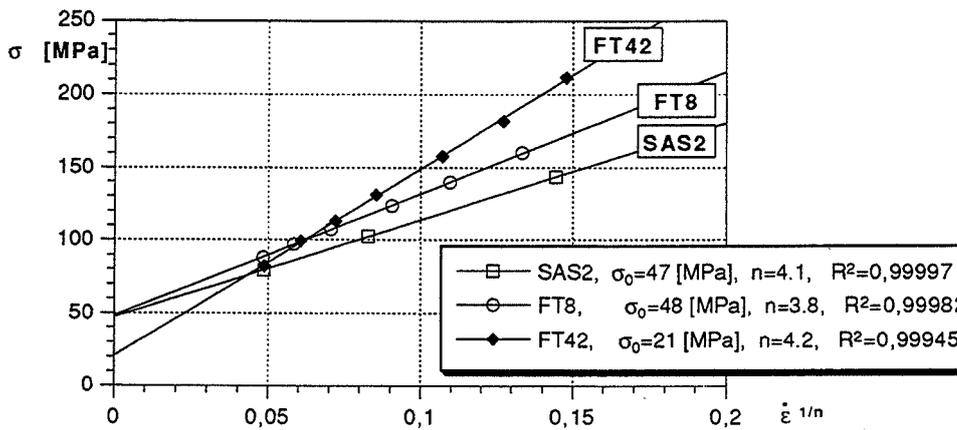


Fig. V-43 - Paramètres rhéologiques des matériaux de référence, obtenus par maximisation du coefficient de régression (R^2) dans la loi $d\epsilon/dt = C(\sigma - \sigma_0)^n$.

Echantillon N°/symbole	$n^*[1]$	σ_0 [MPa]	R^2
30/FT84	10,5	60	0,99950
31/FT85	10,3	54	0,99994
32/FT86	11,3	72	0,99968
81/FT81	12,9	2	0,99916
82/FT82	9,1	74	0,99975
83/FT83	10,9	12	0,99973

Tab. V-5 - Valeurs du coefficient de sensibilité à la contrainte n^* et de la contrainte seuil σ_0 obtenues par maximisation du coefficient de régression R^2 .

Analyse de la méthode

Cette méthode donne à la fois σ_0 et n , mais elle est très sensible à la précision avec laquelle les valeurs de σ et de $d\varepsilon/dt$ sont mesurées (c'est d'ailleurs plus le problème de la dépendance entre $d\varepsilon/dt$ et σ en puissance n -élevée que de la méthode elle-même).

Une analyse de la stabilité de solution, effectuée sur l'échantillon FT42 montre qu'une erreur de 1% sur σ , prise de façon aléatoire, fait varier σ_0 entre 15 et 30 MPa et n entre 3,8 et 4,4. La même analyse effectuée sur FT78 conduit à des résultats instables : n entre 9 et 17 et σ_0 entre -90 et +130 MPa (les valeurs négatives de σ_0 traduisent la diminution de n avec la diminution de $d\varepsilon/dt$ (comportement convexe) donc un matériau sans contrainte seuil, cf. V-4-2-1.

En conclusion, plus le matériau est sensible à la contrainte plus celle-ci doit être mesurée précisément (logique), afin de permettre une utilisation fiable de cette méthode. La précision de 1% sur les mesures de σ est donc insuffisante pour des matériaux renforcés par une dispersion de céramiques mais pourrait être acceptée pour des matériaux non renforcés.

Discussion des résultats

Les résultats de la figure V-43, concernant les matériaux de référence, montrent qu'ils sont tous caractérisés par $n = 4,0 \pm 0,2$. De plus les matériaux FT8, SAS2 préparés par frittage réactif et ayant le même taux d'oxydes présentent la contrainte seuil identique (48MPa) et plus élevée que celle du matériau FT42 (21MPa) contenant nettement moins d'oxydes.

Les résultats concernant les matériaux préparés par attrition sous argon (FT84,...., FT86 - Tab. V-5), montrent qu'aussi bien σ_0 que n sont très proches d'un échantillon à l'autre, ceci sûrement suite à des microstructures similaires. Ces matériaux, contenant une dispersion nanométrique d'oxydes, sont caractérisés par l'existence d'une contrainte seuil qui pourrait être corrélée à la contrainte d'Orowan. Le coefficient de sensibilité à la contrainte reste supérieur à 10.

La cohérence de ces deux résultats est étonnante pour nous, compte tenu de l'analyse d'erreurs ci-dessus, à moins que l'erreur sur la mesure de σ (relative et non absolue comme déterminée dans V-1-2-4) soit nettement inférieure à 1 %. Par contre, les résultats concernant la série FT81,...., FT83, qui semblent bénéficier des erreurs proches de 1 % sur la mesure de σ , ne sont donc pas exploitables par cette méthode.

En conclusion la méthode décrite ci-dessus devrait être considérée comme quelque chose de plus qu'une curiosité purement mathématique et associée à des mesures rigoureuses, devrait permettre de déterminer les paramètres rhéologiques (σ_0 et n) avec précision.

V-4-2-4 - Conclusions

L'analyse d'une représentation de nos résultats expérimentaux par deux lois phénoménologiques : puissance simple ($d\varepsilon/dt=A\sigma^n$) et puissance avec contrainte seuil et $n = 4$ ($d\varepsilon/dt=B(\sigma-\sigma_0)^4$) montre que tous les matériaux renforcés par une dispersion nanométrique de céramiques sont mieux décrits par une loi puissance simple, avec une valeur de n supérieure à 10 ; par contre des matériaux non renforcés sont bien représentés par la loi avec l'exposant $n=4$ ($\pm 0,2$) et une contrainte seuil entre 20 et 50 MPa.

Une méthode basée sur la maximisation du coefficient de régression R^2 conduit, pour des matériaux renforcés, à une diminution de n , qui reste néanmoins élevé ($n = 9 - 11$) et à l'apparition d'une contrainte seuil de l'ordre de 50 à 70 MPa. Nous avons également mis en évidence des difficultés liées à la précision des mesures, dans la détermination de n et σ_0 , surtout pour des matériaux caractérisés par une forte sensibilité à la contrainte.

L'utilisation de cette méthode nous dispense du choix arbitraire de $\sigma_0 = 0$ dans la loi : $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$ où de $n = 4$ dans la loi : $d\varepsilon/dt = B(\sigma-\sigma_0)^4$ et permet d'accéder automatiquement à ces valeurs. La détermination précise de σ_0 et n est d'une grande importance dans deux cas :

1° Estimation de la contrainte d'écoulement pour des basses vitesses de déformation - où l'utilisation de la loi avec $n = 4$ (arbitrairement) conduit à des contraintes seuil très élevées, donc surestime la résistance au fluage (même la loi puissance simple la surestime, à cause d'un changement inévitable des mécanismes de fluage pour $d\varepsilon/dt$ très faible).

2° Etude des mécanismes de renforcement au fluage - où la connaissance du coefficient de sensibilité à la contrainte et de la contrainte seuil (si elle existe) devrait précéder l'analyse détaillée des mécanismes de renforcement, les travaux dans ce sens sont actuellement menés par deux équipes [MOR 92, ARZ 93, cf. II-2-2-3].

V-4-3 - COMPARAISON AVEC DES MATÉRIAUX INDUSTRIELS

L'objectif de ce travail était d'augmenter la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl. Il a été atteint par la formation "in situ" d'une dispersion nanométrique de céramiques, comme démontré par les essais de compression à vitesse imposée (cf. V-3). Afin de pouvoir comparer le comportement à haute température de ces composites avec des matériaux existants, nous en avons sélectionné 5 et testé dans les mêmes conditions : à 727°C pour des vitesses de déformations allant de 3.10^{-6} à 3.10^{-4} [s^{-1}]. Tous ces résultats sont représentés dans les axes $\ln\sigma - \ln(d\varepsilon/dt)$ donc par une loi puissance simple (Fig.V-44).

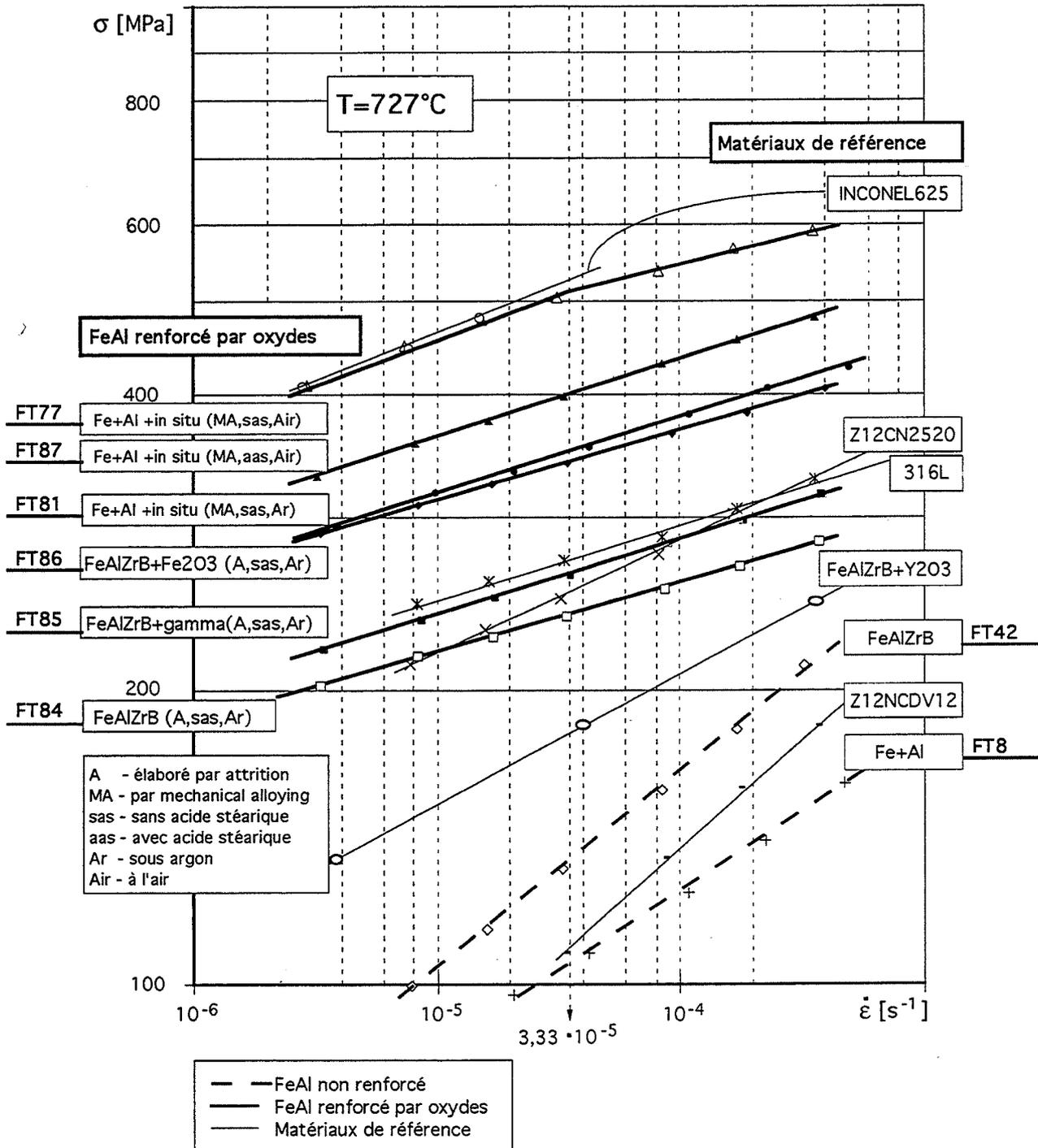


Fig. V-44 - Comparaison de la résistance au fluage des composites basée sur FeAl par rapport aux matériaux de référence.

Cette figure présente trois groupes de matériaux :

FeAl non renforcé (deux matériaux) - ce sont des matériaux de référence préparés au laboratoire, ne contenant pas de dispersion homogène d'oxydes - c'était en même temps le point de départ de ce travail :

- Fe+Al (FT8) - FeAl obtenu par frittage réactif des poudres élémentaires
- FeAlZrB (FT42) - FeAl obtenu par frittage de la poudre préalliée.

Composites FeAl avec une dispersion de céramiques (six matériaux) - préparés au cours de ce travail par techniques de métallurgie des poudres

FT84, FT85, FT86 - à partir des poudres attritées (cf. V-3-1)

FT77, FT87, FT81 - par mécanosynthèse (cf. V-2-3, V-2-2, V-3-2).

Matériaux de référence (cinq matériaux) :

- Z12NCDV12 - un acier utilisé pour les arbres des turbines dans les moteurs d'hélicoptères, par TURBOMECA (c'est le seul industriel français qui a établi un cahier des charges pour le FeAl pour une application aéronautique). En effet, FeAl présente à la fois une bonne résistance à la corrosion et une rigidité spécifique (le critère limitant dans le dimensionnement de l'arbre) supérieures à celle de l'acier en question.

- FeAlZrB + Y_2O_3 - un matériau préparé dans le cadre du contrat [BRITE], par attrition avec Y_2O_3 suivie de l'extrusion et présentant une ductilité satisfaisante (13 % d'allongement à température ambiante). Ce matériau fait actuellement partie d'une recherche dans le cadre de l'action CEASI (Concerted European Action on Structural Intermetallics) initiée en 1992 par M.H. Loretto.

- Z12CN2520, 316L - des aciers (réfractaires, inoxydables) utilisés à haute température dans les milieux corrosifs (c'est le créneau, où on prévoit les applications pour FeAl).

- INCONEL 625 - superalliage de référence, faisant partie des matériaux métalliques dont la résistance au fluage est actuellement la plus élevée.

En conclusion, suite à cette étude comparative, on peut dire que :

1° FeAl doit être renforcé par une dispersion de céramiques, afin d'être compétitif par rapport aux aciers réfractaires.

2° Demander aux composites basés sur FeAl, d'égaliser la résistance au fluage des superalliages, serait trop pour une combinaison entre fer, aluminium et oxygène, même si celle-ci (FT77) sous forme d'un cermet (30 % vol de céramiques) présente la même contrainte d'écoulement que l'INCONEL 625.

V-4-4 - CONCLUSION

Nous avons montré que tous les composites FeAl-FeAl₂O₄ sont stables à la température d'utilisation puisque ni la microstructure ni les propriétés rhéologiques n'ont été affectées par le traitement thermique de 1000h à 700°C. Cette stabilité est en accord avec le modèle de coalescence contrôlée par l'échange d'atomes à l'interface FeAl₂O₄/FeAl.

Nous avons évalué une possibilité de représenter nos résultats expérimentaux par deux lois phénoménologiques de type puissance $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$ et $d\varepsilon/dt = B(\sigma - \sigma_0)^4$, et conclu qu'une loi puissance simple ($A\sigma^n$) représente mieux le comportement rhéologique des composites renforcés par une dispersion de céramiques.

Nous avons également montré qu'une méthode de détermination de σ_0 et n dans une loi puissance $d\varepsilon/dt = C(\sigma - \sigma_0)^n$, basée sur la maximisation du coefficient de régression permet d'accéder simultanément à ces paramètres rhéologiques, mais exige une grande précision de mesures (meilleure que 0,5 % pour des matériaux caractérisés par une haute sensibilité à la contrainte). L'application de cette méthode à nos composites donne une valeur de n de l'ordre de 10, typique pour les matériaux renforcés par des particules dispersées et une contrainte seuil de l'ordre de 50 à 70 MPa.

La comparaison du comportement rhéologique de ces composites avec des matériaux de référence montre d'une part l'efficacité du renforcement par des céramiques et d'autre part la nécessité d'une telle approche pour rendre les alliages de FeAl compétitifs vis-à-vis de matériaux actuellement en service.

VI. CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de cette étude était d'améliorer la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl, par une dispersion de céramiques.

Il a été atteint grâce à la formation "in situ" d'une dispersion nanométrique (50 nm) du spinelle FeAl_2O_4 .

ÉLABORATION DES COMPOSITES

Deux méthodes issues de la métallurgie des poudres : attrition et mécanosynthèse, couplées à l'oxydation "in situ" et suivies du frittage sous charge ont été utilisées pour élaborer les composites à matrice FeAl. Plusieurs étapes doivent être optimisées en vue de l'obtention d'une dispersion nanométrique du spinelle FeAl_2O_4 , qui contrôle la microstructure et la résistance au fluage. Nous avons montré que :

le broyage - par attrition (de la poudre préalliée de FeAl) ou par mécanosynthèse (des poudres élémentaires de Fe et d'Al) permet d'obtenir une poudre composite - FeAl contenant une dispersion homogène de produits d'oxydation "in situ".

l'oxydation "in situ" - est un moyen efficace pour permettre la formation d'une dispersion nanométrique de FeAl_2O_4 .

la mécanosynthèse - cette technique présente un avantage de partir des poudres élémentaires et compte tenu de la formation de FeAl lors du broyage (ATD, RX) conduit à une dispersion des produits d'oxydation à l'échelle des distances interatomiques.

La mécanosynthèse prolongée permet de combiner la totalité des atomes de fer avec les atomes d'aluminium dans une structure cubique centrée, où chaque atome de fer a en moyenne 5 à 6 atomes d'aluminium premiers voisins (spectrométrie Mössbauer).

Un traitement thermique (par ex. frittage) est néanmoins nécessaire pour créer l'ordre à longue distance donc la structure B2-FeAl.

l'utilisation de l'acide stéarique - en tant que lubrifiant (process control agent) facilite le procédé de mécanosynthèse, mais conduit dans le système Fe-Al-C à la formation du carbure mixte de fer et d'aluminium (structure de type perovskite, stoechiométrie -

$\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$, paramètre de maille - $3,744 \pm 0,005 \text{ \AA}$ - valeurs sensiblement différentes par rapport à la fiche ASTM 29-44). Cette phase est considérée comme parasite dans le système étudié. Nous avons présenté deux méthodes pour l'éliminer :

- réduction en ZrC par l'utilisation de l'hydruure de zirconium lors de la mécanosynthèse
- mise au point du procédé de mécanosynthèse sans acide stéarique

la transformations des oxydes - les produits d'oxydation "in situ" se transforment au cours du frittage en dessous de 1150°C en une dispersion nanométrique du spinelle FeAl_2O_4 . Le frittage à des températures supérieures à 1150°C conduit à la transformation du spinelle : d'abord en alumine γ et puis en alumine α qui coalesce ($T > 1200^\circ\text{C}$) en particules de taille micrométrique.

l'optimisation du frittage - afin d'empêcher la coalescence de la dispersion, la température de frittage ne peut pas dépasser 1150°C . L'augmentation de la pression jusqu'à 80 [MPa] a permis de satisfaire à cette condition tout en assurant une densification complète.

La microstructure

La prise en compte de tous ces phénomènes nous a permis d'élaborer une série de composites $\text{FeAl}-\text{FeAl}_2\text{O}_4$, dont la microstructure dépend de la voie d'élaboration :

- dispersion nanométrique (50-100 [nm]) du spinelle FeAl_2O_4 (5-9 [vol%]) dans les grains (5 μm environ) de FeAl - attrition
- dispersion nanométrique (10-50 [nm]) du spinelle FeAl_2O_4 et de l'alumine γ (13-15 [vol%]) dans les grains submicroniques de FeAl - mécanosynthèse sans acide stéarique

La stabilité de cette microstructure a été confirmée par un traitement thermique de 1000 heures (40 jours) à 700°C .

RÉSISTANCE AU FLUAGE - les principaux résultats concernent :

la méthode d'évaluation - la résistance au fluage a été évaluée à 727°C par des tests de compression à vitesse de déformation imposée, qui donnent accès à deux paramètres rhéologiques : la contrainte d'écoulement de référence - $\sigma_{\text{réf}}$, mesurée à $3.3 \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$ et le coefficient de sensibilité à la contrainte - n.

la référence - FeAl non-renforcé est caractérisé par

- $n=4$, $\sigma_{\text{réf.}}=104$ [MPa] - FeAl par frittage réactif et
- $n=4$, $\sigma_{\text{réf.}}=131$ [MPa] - FeAl par frittage de la poudre préalliée.

le bénéfice de l'oxydation "in situ" par rapport à l'ajout de poudres céramiques - l'oxydation "in situ" conduit à la formation de la dispersion nanométrique du spinelle FeAl_2O_4 qui donne l'amélioration la plus significative de la résistance au fluage.

A l'opposé, l'ajout direct des poudres céramiques, même submicroniques (alumine α et γ), n'est pas efficace - sauf en cas de broyage réactif avec l'oxyde de fer.

les résultats les plus significatifs (représentés selon une loi puissance simple, $\sigma_0=0$):

- $n=14$, $\sigma_{\text{réf.}}=237$ [MPa] - attrition suivie du frittage à 1150°C
- $n=14$, $\sigma_{\text{réf.}}=340$ [MPa] - attrition avec Fe_2O_3 suivie du frittage à 1150°C
- $n=13$, $\sigma_{\text{réf.}}=350$ [MPa] - mécanosynthèse suivie du frittage à 1050°C

La représentation selon une loi puissance avec contrainte seuil - σ_0 et l'utilisation d'une méthode de détermination simultanée de σ_0 et n , basée sur la maximisation du coefficient de régression, donne des valeurs de n toujours très élevées ($n>10$) et une faible contrainte seuil, de l'ordre de 50 [MPa].

le comportement en fluage - l'augmentation de la contrainte de référence et surtout le coefficient de sensibilité à la contrainte - triplé, traduisent un excellent comportement au fluage pour des basses vitesses de déformation (vérifié jusqu'à $3 \cdot 10^{-6}$ [s^{-1}]).

La résistance au fluage de l'intermétallique FeAl, considérée longtemps comme insuffisante, a été sensiblement améliorée par une dispersion nanométrique de FeAl_2O_4 . Elle est meilleure que celle des aciers réfractaires et compte tenu de sa supériorité en résistance à l'oxydation, l'intermétallique FeAl renforcé est prometteur pour les applications dans les milieux corrosifs jusqu'à 700°C.

PERSPECTIVES

Ce travail ouvre deux directions d'études dans le domaine des intermétalliques renforcés par une dispersion nanométrique de céramiques :

l'amélioration de leur résistance au fluage par optimisation des procédés de mécanosynthèse et d'attrition qui sont universels et peuvent être appliqués pour élaborer d'autres composites ($\text{FeAl}+\text{ZrC}$, $\text{NiAl}+\text{NiAl}_2\text{O}_4$, systèmes ternaires Fe-Ni-Al, Fe-Al-Ta,...)

l'étude des mécanismes de renforcement au fluage par une dispersion de céramiques dans des structures ordonnées. Orientée vers les mécanismes élémentaires de renforcement, elle doit être précédée par l'élaboration de ces matériaux (attrition, mécanosynthèse) et la description phénoménologique de leur comportement rhéologique (détermination simultanée de σ_0 et n dans une loi puissance). Cette étude devrait aboutir à une explication de la sensibilité à la contrainte élevée ($n>10$, aucune théorie ne l'explique actuellement).

»

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LES OUVRAGES GÉNÉRAUX

- [BAR 73] I. BARIN, O. KNACKE ; preface O. KUBASCHEWSKI
"Thermodynamical Properties of Inorganic Substances" (1973)
+ supplément (1977), Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [CAH 83] R.W. CAHN, P. HAASEN
"Physical Metallurgy Parts I and II"
Elsevier Science Publishers B.V. 1983, ISBN 0444 86 628 0
pp. 1309-1340 : Mechanical properties, strongly temperature-dependent, Weertman
pp. 1341-1409 : Mechanical properties of solid solutions and intermetallics, Haasen
pp. 1411-1485 : Mechanical properties of multiphase alloys, Strudel
- [EMP 79] "Eléments de Métallurgie Physique" - Tome V - Déformation Plastique
Edité par Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quere
Commissariat à l'Energie Atomique, 1979
ISBN-2-7272-0008-0 (édition complète)
ISBN-2-7272-0037-4 (tome 5)
pp. 1559-1632 - chapitre 39 - Fluage
- [KLU 74] M.P. KLUG, L.E. ALEXANDER
"X-Ray Diffraction Procedures"
Editeur : John Wiley & Sons, New York, London (1974)
pp. 618-709 : Crystallite Size and Lattice Strains from Line Broadening.
- [KUB 64] O. KUBASCHEWSKI, E. EVANS
"La Thermochimie en Métallurgie"
Gauthier-Villars Editeur, Paris, 1964
pp. 372-374 ; "Solubilité de l'alumine dans le nickel".
- [MAC 66] J. MACKOWIAK
"Physical Chemistry for Metallurgists"
Editors : C.R. Tottle, J.C. Wright ; George Allen & Unwin Ltd, 1966
- [MAR 76] J.W. MARTIN, R.D. DOHERTY
"Stability of Microstructure in Metallic Systems"
Editors : R. W. Cahn, A. J. Forty, I. M. Ward
Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1976
pp. 173-209 ; "Precipitate coarsening - Ostwald ripening".
- [MRS 39] "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys"
Editors ; C.C. Koch, C.T. Liu, N.S. Stoloff,
Symposium 26-28 November (1984), Boston, Massachusetts, USA
Materials Research Society, MRS 39, Pittsburgh, PA, (1985).
- [MRS 81] "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II"
Editors : N.S. Stoloff, C.C. Koch, C.T. Liu, O. Izumi
Symposium : 2-4 December 1986, Boston, Massachusetts, USA
Materials Research Society, MRS 81, Pittsburgh, PA (1987).

- [MRS 133] "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys III"
Editors : C.T. Liu, A.I. Taub, N.S. Stoloff, C.C. Koch
Symposium : 29 Nov.-1 Dec. 1988, Boston, Massachusetts, USA
Materials Research Society, MRS 133, Pittsburgh, PA, (1989).
- [MRS 213] "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV"
Editors : L.A. Johnson, D.P. Pope
Symposium : 27-30 Nov. 1990, Boston, Massachusetts, USA
Materials Research Society, MRS 213, Pittsburgh, PA (1991).
- [MRS 288] "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys V"
Editors : I. Baker, R. Darolia, J.D. Whittenberger, M.H. Yoo
Materials Research Society, MRS 288, Pittsburg, PA, (1993).
- [ORD 69] "Ordered Alloys - Structural Applications and Physical Metallurgy"
Proc. Third Bolton Landing Conf., Lake George, New York, 1969
Editors : B.H. Kear, C.T. Sims, N.S. Stoloff, J.H. Westbrook
Claitors Publishing Division (1970).
- [STO 66] N.S. Stoloff,
"The Mechanical Properties of Ordered Alloys"
Pergamon Press (1966).

LES ARTICLES

- [ARZ 85] J.H. SCHRÖDER, E. ARZT
"Weak Beam Studies of Dislocation / Dispersoid Interaction in an ODS Superalloy"
Scripta Met. 19 (1985), 1129-1134.
- [ARZ 91] E. ARZT
"Creep of Dispersion Strengthened Materials : A Critical Assessment"
Res. Mechanica 31 (1991), 399-453.
- [ARZ 93] E. ARZT, E. GÖHRING
"Effects of Order on Dispersion Strengthening at High Temperatures :
A First Model"
Scripta Metal et Mater. 28 (1993), 843-848.
- [ASH 70] M.F. ASHBY
"The Mechanical Effect of a Dispersion of a Second Phase"
in "Proc. Second Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys"
Am. Soc. Metals, Asilomar Ca (1970), 507-541.
- [ASH 72] M.F. ASHBY
"A First Report on Deformation-Mechanism Maps"
Acta Met. 20 (1972), 887-897.
- [BAK 87-1] I. BAKER, D.J. GAYDOSH
"Flow and Fracture of Fe-Al"
Mat. Sci. and Eng., 96 (1987), 147-158.
- [BAK 87-2] I. BAKER, D.J. GAYDOSH
"The Microstructure and Tensile Properties of Extruded Melt-Spun Ribbons of Iron-
Rich B2-FeAl
dans [MRS 81], 315-320.

- [BEN 70] J.S. BENJAMIN
"Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying"
Met. Trans., 1 (1970) 2943-2951.
- [BEN 74] J.S. BENJAMIN, T.E. VOLIN
"The Mechanism of Mechanical Alloying"
Met. Trans., 5 (1974) 1929-1934.
- [BRITE] "Development of High Aluminium Steels Resistant to Wear and to Highly Corrosive Media at High Temperature".
CEA-Grenoble, CSM-Rome, EMSE-St-Etienne, CRM-Liège, Unirec-Firminy
Contrat BRITE N° E-RI.0181.C(CD), EEC project 2038-87
- [BRU 93] P. Le BRUN, L. FROYEN, L. DELAEY
"The Modelling of the Mechanical Alloying Process in a Planetary Ball Mill : Comparison Between Theory and "in situ" Observations"
Mat. Sci. and Eng. A161 (1993), 75-82.
- [CHA 91] K.M. CHANG, R. DAROLIA, H.A. LIPSITT
"Fracture of B2 Aluminide Single Crystals"
dans [MRS 213], 597-602.
- [CRI 86] M.A. CRIMP, K. VEDULA
"Effect of Boron on the Tensile Properties of B2 FeAl"
Mat. Sci. and Eng., 78 (1986), 193-200.
- [CRI 87] M.A. CRIMP, K.M. VEDULA, D.J. GAYDOSH
"Room Temperature Tensile Ductility in Powder Processed B2 FeAl Alloys"
dans [MRS 81], 499-504.
- [DAV 69] R.G. DAVIES, T.L. JOHNSTON
"The Metallurgical Design of a Superalloy"
in [ORD 69] pp. 447-474.
- [DAV 88] R.M. DAVIS, B. McDERMOTT, C.C. KOCH
"Mechanical Alloying of Brittle Materials"
Met. Trans. A., 19A (1988), 2867-2874.
- [DEA 90] K. WOLSKI
"Composés Intermétalliques de Structure B2. Cas du FeAl avec une Dispersion de Céramiques"
DEA, EMSE, Saint Etienne, 1990.
- [DIM 89] D.M. DIMIDUK, D.B. MIRACLE
"Directions in High Temperature Intermetallics Research"
dans [MRS 133], 349-359.
- [DRO 62] J.A. DROMSKY, F.V. LENEL, G.S. ANSELL
"Growth of Aluminium Oxide Particles in a Nickel Matrix"
Trans. of A.I.M.E. 224 (1962) 236-239.
- [ELD 64] J. ELDRIDGE, K.L. KOMAREK
"Thermodynamic Properties of Solid Iron-Aluminium Alloys"
Trans. of A.I.M.E., 230 (1964) 226-233.
- [EST 91] J.L. ESTRADA, J. DUSZCZYK, B.M. KOREVAAR
"Gas Entrapment and Evolution in Prealloyed Aluminium Powders"
J. of Mat. Sci. 26 (1991) 1431-1442.

- [FIL 91] R.Y. FILLIT et AL.
"Accurate Structural Characterization of ZrN Coatings and Epitaxial Layers by X-ray Diffraction Using the Dosophatex System", pp. 1-8
Non destructive Charact. of Mat. IV, Edited by C.O. Roud, Plenum Press N.Y., 1991.
- [FOC 77] J. FOCT, G. LE CAËR,
"Application de la Spectrométrie Mössbauer à la Métallurgie"
Bulletin du Cercle d'Études des Métaux, 13 [9] (1977) 381-429.
- [GAF 94] E. GAFFET
"A Mathematical and Experimental Dynamical Phase Diagram for Ball Milled Ni₁₀Zr₇" to be published in Journal of Alloys and Compounds.
- [GAY 89] D.J. GAYDOSH, S.L. DRAPER, M.V. NATHAL
"Microstructure and Tensile Properties of Fe-40 at% Al Alloys with C, Zr, Hf and B Additions"
Met. Trans. A, 20A (1989) 1701-1714.
- [GRA 76] F. GRANDJEAN, A. GERARD
"Study by Mössbauer Spectroscopy of the Series of Perovskite Carbides M₃M'C with M = Fe or Mn, and M' = Al, Ga, Ge, Zn, Sn"
J. Phys. F : Metal Phys. 6 (1976) 451-467.
- [HAC-1] G.A.J. HACK
"Fundamentals of Mechanical Alloying"
Rapport de Wirgin Alloys Limited INCOMAP
- [HAC-2] G.A.J. HACK
"Production Properties and Fabrication of Mechanically Alloyed Dispersion Strengthened Alloys"
Report : Inco Ltd, Hereford, UK, p. 309-321.
- [HAR 78] D. HARDWICK, G. WALLWORK
"Iron-Aluminium Base Alloys : A Review of their Feasibility as High Temperature Materials"
Reviews on High-Temperature Materials, IV [1] (1978), 47-74.
- [HER 70] R. HERGT, E. WIESER, H. GENGNAGEL, A. GLADUN
"The Magnetic Behaviour of Fe-Al Alloys of B2 Structure Investigated by Mössbauer Spectroscopy"
Phys. Stat. Sol. 41 (1970) 255-263.
- [HUE 58] L.J. HUETTER, H.H. STADELMAIER,
"Ternary Carbides of Transition Metals with Aluminium and Magnesium"
Acta Met. 6 (1958) 367-370.
- [HUF 67] G.P. HUFFMAN, R.M. FISHER
"Mössbauer Studies of Ordered and Cold Worked Fe-Al Alloys Containing 30 to 50 at% Aluminium"
J. of App. Phys. 38 (1967) 735-742.
- [INO 81] A. INOUE, T. MINEMURA, A. KITAMURA, T. MASUMOTO,
"Non-equilibrium Phases in Rapidly Quenched Fe-Al-C Ternary Alloys"
Met. Trans. 12A (1981) 1041-1046.
- [JHA 89] S.C. JHA, R. RAY, J.D. WHITTENBERGER
"Carbide Dispersion Strengthened B2 NiAl"
Mat. Sci. and Eng. A119 (1989), 103-111.

- [JOU 93] JOUBERT
Communication privée, mai 93.
- [JUN 87] I. JUNG, M. RUDY, G. SAUTHOFF
"Creep in Ternary B2 Aluminides and Other Intermetallic Phases"
dans [MRS 81], 263-274.
- [JUN 89] I. JUNG, G. SAUTHOFF,
"High Temperature Deformation Behaviour of the Perovskite-Type Phases Fe₃AlC
and Ni₃AlC"
Z. Metallkde 80 (1989) 490-496.
- [KOC 87] C.C. KOCH
"Dispersoids in Intermetallic Alloys : A Review"
dans [MRS 81], 369-380.
- [KUB 55] O. KUBASCHEWSKI, W.A. DENCH
"The Heats of Formation in the Systems TiAl and TiFe"
Act. Met. 3 (1955) 339-346.
- [KUC 71] J.P. KUCHLY, L. RIMLINGER
Sur le Carbure Mixte de Fer et d'Aluminium Formé dans des Alliages de Type Fe₃Al
Contenant jusqu'à 6,43 % de Carbone
Compt. Rend. 272C (1971) 898-901.
- [LAW 60] A. LAWLEY, J.A. COLL, R.W. CAHN
"Influence of Crystallographic Order on Creep of Iron-Aluminium Solid Solutions"
Trans. of AIME, 218 (1960), 166-176.
- [LES 70] M.R. LESOILLE, P.M. GIELEN
"The Order-Disorder Transformation in Fe₃Al Alloys"
Phys. Stat. Sol. 37 (1970) 127-139.
- [LIU 89] C.T. LIU, E.H. LEE, C.G. Mc KAMEY
"An Environmental Effect as the Major Cause for Room Temperature Embrittlement
in Fe-Al"
Scr. Met. 23 (1989) 875-880.
- [LIU 91] C.T. LIU, E.P. GEORGE
"Effect of Aluminium Concentration and Boron Dopant on Environmental
Embrittlement in FeAl Aluminides"
dans [MRS 213], 527-532.
- [LUN 76] R.W. LUND, W.D. NIX
"High Temperature Creep of Ni-20Cr-2ThO₂ Single Crystals"
Acta Met. 24 (1976), 469-481.
- [MAU 90] D. R. MAURICE, T. H COURTNEY
"The Physics of Mechanical Alloying : A First Report"
Met. Trans. 21A (1990) 289-303
- [MAT 91] P. MATTEAZZI, G. LE CAËR
"Mechanochemical Reduction of Hematite by Room Temperature Ball Milling"
Hyp. Int. 68 (1991) 177-180.
- [MEN 87] M.G. MENDIRATTA et AL.
"A Review of Recent Developments in Iron Aluminides"
dans [MRS 81], 393-404.

- [MIS 90] A. K. MISRA
"Identification of Thermodynamically Stable Ceramic Reinforcement Materials for Iron Aluminide Matrices"
Met. Trans. 21A (1990) 441-446
- [MOR 34] F. MORRAL
"The Constitution of Iron-rich Fe-Al-C Alloys",
J. Iron St. Inst. 130 (1934) 419-428.
- [MOR 68] P. MORGAND, P. MOUTURAT, G. SAINFORT
"Structure et Propriétés Mécaniques des Alliages Fer-Aluminium"
Acta Met. 16 (1968), 867-875.
- [MOR 90-1] M.A. MORRIS, D.G. MORRIS
"Dispersoid Additions and their Effect on High Temperature Deformation of Fe-Al"
Acta Metall. Mater. 38 (1990), 551-559.
- [MOR 90-2] D.G. MORRIS, M.A. MORRIS
"Mechanical Alloying of Fe-Al with Oxide and Carbide Dispersoids"
Mat. Sci. and Eng. A125 (1990), 97-106.
- [MOR 92] M.A. MORRIS
"Creep Deformation of an Aluminium Alloy with Intermetallic Particles"
Phil. Mag. A 65 [4] (1992) 943-960.
- [NOE 91] R.D. NOEBE, R.R. BOWMAN, C.L. CULLERS, S.V. RAJ
"Flow and Fracture Behaviour of NiAl in Relation to the Brittle-to-Ductile Transition Temperature
dans [MRS 213], 589-596.
- [PAL 64] L.S. PALATNIK, I.A. TANANKO, Y.G. BOBRO
"On the Nature of the ϵ -phase in Iron-Aluminium-Carbon Alloys"
Sov. Phys. Cryst. 9 (1964) 163-165.
- [RAB 91] B.H. RABIN, R.N. WRIGHT
"Synthesis of Iron Aluminides from Elemental Powders : Reaction Mechanisms and Densification Behaviour"
Met. Trans A, 22A (1991) 277-286.
- [RAB 92] B.H. RABIN, R.N. WRIGHT
"Microstructure and Tensile Properties of Fe₃Al Produced by Combustion Synthesis / Hot Isostatic Pressing"
Met. Trans. A, 23A (1992) 35-40.
- [RAD 61] S.V. RADCLIFFE, B.L. AVERBACH, M. COHEN
"Relative Thermodynamic Properties of Solid Iron-Aluminium Alloys"
Acta Met. 9 (1961) 169-176.
- [RAG 87] V. RAGHAVAN, "The Al-C-Fe system"
publié dans "Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys",
Part 1, ASM International, Metals Park, OH (1987) 89-97.
- [RIE 69] J. RIEU, C. GOUX
"Etude du Durcissement par Trempe des Alliages Ordonnés Fe-Al de Type L20"
Mém. Sci. Rev. Mét. LXVI 12 (1969), 869-880.
- [ROS 90] J. RÖSLER, E. ARZT
"A New Model-based Creep Equation for Dispersion Strengthened Materials"
Acta Metall. Mater. 38 (1990), 671-683.

- [RUD 86] M. RUDY, G. SAUTHOFF
"Dislocation Creep in the Ordered Intermetallic (Fe, Ni) Al Phase
Mat. Sci. and Eng., 81 (1986), 525-530.
- [SAI-X] G. SAINFORT, J. GREGOIRE, P. MOUTURAT, M. ROMEGGIO
"Influence de l'Irradiation sur les Propriétés Mécaniques du FeAl₄₀"
X^{ème} Colloque de Métallurgie, 187-198.
- [SAU 86] G. SAUTHOFF
"Intermetallic Phases as High-Temperature Materials"
Z. Metall., 77 (1986), 654-666.
- [SCH 83] E.M. SCHULSON, D.R. BARKER
"A Brittle to Ductile Transition in NiAl of a Critical Grain Size"
Scripta Met. 17 (1983) 519-522.
- [SCH 89] B. SCHMIDT, P. NAGPAL, I. BAKER
"Annealing Studies of B2 FeAl"
dans [MRS 133], 755-760.
- [SCH 92-1] G.B. SCHAFFER, P.G. Mc CORMICK
"On the Kinetics of the Mechanical Alloying"
Met. Trans., 23A (1992) 1285-1290.
- [SCH 92-2] J.H. SCHNEIBEL, P. GRAHE, J. RÖSLER
"Mechanical Alloying of FeAl with Y₂O₃"
Mat. Sci. and Eng. A153 (1992), 684-690.
- [SEY 66] A.U. SEYBOLT
"Oxide Dispersion-Strengthened NiAl and FeAl"
Trans. of the ASM, 59 (1966) 860-875.
- [SMI 90] J.L. SMIALEK, J. DOYCHAK, D.J. GAYDOSH, "Oxidation Behaviour of FeAl + Hf, Zr, B" dans "Oxidation of High Temperature Intermetallics", Editors : T. Grobstein, J. Doychak, The Minerals, Metals and Materials Society (1989) 83-95.
- [SPE 74] M.O. SPEIDEL
"Hydrogen Embrittlement of Aluminium Powders"
Hydrogen in Metals, ASM (1974) 329-351.
- [STE 85] J.R. STEPHENS
"The B2 Aluminides as Alternative Materials"
dans [MRS 39], 381-398.
- [STE 88] J.R. STEPHENS, M.V. NATHAL
"Statue and Prognosis for Alternative Engine Materials"
NASA Technical Memorandum N° 100903
- [STO 84] N.S. STOLOFF
"Ordered Alloys - Physical Metallurgy and Structural Applications"
Int. Mat. Rev., 29 [3] (1984), 123-135.
- [STO 85] N.S. STOLOFF
"Ordered Alloys for High Temperature Applications"
dans [MRS 39], 3-27.
- [STO 93] N.S. STOLOFF
"Toughening Mechanisms in Intermetallics"
Met. Trans. A., 24A, (1993), 561-567.

- [STR 69] P.R. STROTT, R.A. DODD
"Creep in Ordered Alloys"
in [ORD 69] pp. 475-504.
- [STR 87] S. STROTHERS, K. VEDULA
"Hot Extrusion of B2 Iron-Aluminide Powders"
Prog. in Pow. Met. 43 (1987), 597-610.
- [TIT 85] R.H. TITRAN, K.M. VEDULA, G.G. ANDERSON
"High Temperature Properties of Equiatomic FeAl with Ternary Additions"
dans [MRS 39], 309-318.
- [TOM 78] P. TOMASZKIEWICZ, G.R. WALLWORK
"Iron-Aluminium Alloys : A Review of Their Oxidation Behaviour"
dans "Reviews on High-Temperature Materials", IV [1] (1978) 75-105.
- [VED 87] K. VEDULA, J.R. STEPHENS
"B2 Aluminides for High Temperature Applications"
dans [MRS 81], 381-391.
- [WAN 90] L. WANG, R.J. ARSENAULT
"Microstructure of TiB₂-NiAl"
Mat. Sci. and Eng. A127 (1990), 91-98
- [WHI 83] J.D. WHITTENBERGER
"Influence of Thermomechanical Processing on Elevated Temperature Slow Plastic Flow Properties of B2 Aluminide Fe-39,8 at% Al"
Mat. Sci and Eng., 57 (1983), 77-85.
- [WHI 86] J.D. WHITTENBERGER
"The Influence of Grain Size and Composition on Slow Plastic Flow in FeAl between 1100 and 1400K"
Mat. Sci. and Eng., 77 (1986) 103-113.
- [WHI 91] J.D. WHITTENBERGER, R. RAY, S.C. JHA
"Does a Treshold Stress for Creep Exist in HfC - Dispersed NiAl"
dans [MRS 213], 581-587.
- [YEL 92] E.P. YELSUKOV, E.V. VORONINA, V.A. BARINOV
"Mössbauer Study of Magnetic Properties Formation in Disordered Fe-Al Alloys"
J. of Mag. and Mag. Mat. 115 (1992) 271-280.

Communications orales et écrites :

Wolski K., Thévenot F., Le Coze J.
"Effect of oxide dispersions on B2-FeAl high temperature creep resistance" in IRC-92 Proceedings "Processing Properties and Applications of Metallic and Ceramic Materials" 7-10 September 1992, Birmingham, England, editors : M.H. Loretto, C.J. Beevers, p. 775-780, vol. 2, ASBN 0947817557

Wolski K., Thévenot F., Le Coze J.
"Improvement of the creep strength by dispersion of oxides in the mechanically alloyed FeAl intermetallic" ; International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials - ISMANAM-94 Grenoble 27 Juin - 1 Juillet 1994 (à paraître)

Actes de congrès :

Wolski K., Thévenot F., Le Coze J.
"Comportement à chaud de l'intermétallique Fe-40at%Al renforcé par une dispersion de céramiques" ; SF2M 1991
8-10 Octobre 1991, Paris ; Revue de Métallurgie, N°9, 1991, p.589.

Wolski K., Thévenot F., Le Coze J.
"Formation du composite FeAl-Al₂O₃ par mécanosynthèse"
Congrès : "Matériaux : science et industrie"
11-12 Juin 1992, La Villette, Paris, p.145.

Wolski K., Thévenot F.
"Elaboration of intermetallic FeAl-Al₂O₃ composites by attrition milling"
Symposium : Attrition and wear in powder technology
12-14 Octobre 1992, Utrecht, Pays-Bas, p. 511-512.

Lefort A., Webb G., Le Coze J., Thévenot F., Wolski K., Fanzoni U., Tassa O.
"Development of dispersion strengthened Fe-Al composites for high temperature applications"
Exposition européenne MAT-TEC 92
14-16 Octobre 1992, Grenoble, 7p.

Wolski K., Thévenot F., Le Coze J.
"Improvement of the high-temperature resistance of Fe-40at%Al alloys by oxide dispersion"
Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux, tome XVI, N°6, Mai 1993, p. 14.1-14.7.

Thesis prepared at Ecole des Mines de Saint Etienne
158, cours Fauriel, 42 023 Saint Etienne, FRANCE
Order number 114 TD
October 1994

Author : **Krzysztof WOLSKI**

Subject : Materials Science

Title : **INFLUENCE OF CERAMIC DISPERSION ON THE CREEP STRENGTH OF FEAL INTERMETALLIC.**

Key-Words : Intermetallics, FeAl, IMC - intermetallic matrix composites, MA - mechanical alloying, "in situ" oxidation, Dispersion of nanoparticles, ripening, FeAl₂O₄ spinel, Fe₃AlC_{0,7} perovskite phase, Creep, high temperature deformation and reinforcement mechanisms.

Abstract

The aim of this study was to improve the creep strength of FeAl intermetallic by dispersion of ceramic particles. The materials have been prepared either by mechanical alloying (MA) or by attrition, both coupled with "in situ" oxidation and followed by hot pressing.

A range of physico-chemical properties, occurring during the elaboration, has been analysed :

- the complete formation of FeAl by MA has been shown by DTA, X-rays and Mössbauer analysis,
- using stearic acid results in Fe₃AlC_{0,7} carbide formation, unsuitable, due to its brittleness,
- this carbide can be transformed into ZrC by using ZrH₂ or eliminated by removing stearic acid,
- the dispersion formed by "in situ" oxidation is more efficient than directly introduced powders,
- the oxidation products are transformed into FeAl₂O₄ spinel during sintering ($T_f < 1150^\circ\text{C}$),
- raising T_f results in spinel transformation into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, followed by its coarsening.

The optimisation of milling and sintering cycles by "in situ" oxidation, the removal of the process control agent (stearic acid) and the decrease in T_f leads to FeAl-FeAl₂O₄ composites, where the spinel phase (5 à 15 vol%) is present as a nanometric dispersion (10 à 50 nm).

The rheological properties of FeAl-FeAl₂O₄ composites have been analysed at 727°C in constant velocity (approx. $3 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ s⁻¹) compression tests and represented by a simple power law without threshold stress - $d\varepsilon/dt = A\sigma^n$. The flow stress ($\sigma = 350$ MPa) and the stress sensitivity coefficient ($n = 13$) have been shown to be three times higher than unreinforced FeAl ($\sigma = 105$ MPa, $n = 4$), which is significant of good creep strength at low strain rates.

This improvement is essentially due to the nanometric dispersion of FeAl₂O₄ spinel, whose stability has been analysed with respect to the ripening kinetics and experimentally verified ($T = 700^\circ\text{C}$, $t = 1000\text{h}$). The rheological properties, achieved in this study, are compared to other high temperature materials, currently used today.

The method of intermetallic matrix composites elaboration by mechanical alloying as well as the analysis of rheological parameters by maximisation of the regression coefficient, developed in this study, can be applied to other systems and set up a basis for analysis of the mechanisms of reinforcement in ODS materials.

Nom : Krzysztof WOLSKI

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Titre : **Influence de la dispersion de phases céramiques sur la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl**

Mots-Clés : Intermétalliques, FeAl, matériaux composites à matrice intermétallique, mécanosynthèse, oxydation "in situ", dispersion de nanoparticules, spinelle FeAl_2O_4 , phase perovskite $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$, coalescence, fluage, mécanismes de déformation à chaud et de renforcement.

Résumé

L'objectif du présent travail était d'améliorer la résistance au fluage de l'intermétallique FeAl par dispersion d'une phase céramique. Les matériaux ont été préparés par mécanosynthèse ou par attrition, toutes deux couplées à l'oxydation "in situ" et suivies du frittage sous charge.

Les phénomènes physico-chimiques suivants, intervenant au cours de l'élaboration, ont été analysés :

- la formation complète de FeAl par mécanosynthèse a été démontrée (ATD, DRX, Mössbauer),
- l'utilisation du lubrifiant (acide stéarique) conduit à la formation du carbure fragilisant $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,7}$,
- ce carbure a été transformé en ZrC par l'ajout de ZrH_2 ou éliminé par suppression du lubrifiant,
- la dispersion formée par oxydation "in situ" est plus efficace que l'ajout de poudres céramiques,
- les produits d'oxydation sont transformés au cours du frittage ($T_f < 1150^\circ\text{C}$) en spinelle FeAl_2O_4 ,
- l'augmentation de T_f conduit à la transformation du spinelle en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui coalesce par la suite.

L'optimisation des cycles de broyage et de frittage (oxydation "in situ", suppression du lubrifiant et diminution de T_f) a permis d'élaborer des composites FeAl- FeAl_2O_4 , où le spinelle (5 à 15 vol%) est présent sous forme d'une dispersion nanométrique (10 à 50 nm).

Les propriétés rhéologiques des composites FeAl- FeAl_2O_4 , ont été analysées par des essais de compression à vitesse de déformation imposée ($3 \cdot 10^{-6}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}) à 727°C , et décrites à l'aide d'une loi puissance sans contrainte seuil $d\epsilon/dt = A\sigma^n$. La contrainte d'écoulement ($\sigma = 350$ MPa) et le coefficient de sensibilité à la contrainte ($n = 13$) sont triplés par rapport au FeAl non renforcé ($\sigma = 105$ MPa, $n = 4$), ce qui procure à ces composites un excellent comportement au fluage.

Cette amélioration est essentiellement due à la dispersion nanométrique du spinelle, dont la stabilité a été analysée du point de vue de la cinétique de coalescence et vérifiée expérimentalement ($T = 700^\circ\text{C}$, $t = 1000\text{h}$). Les propriétés rhéologiques atteintes sont comparées à celles des matériaux réfractaires actuellement en service.

La méthode d'élaboration des matériaux composites à matrice intermétallique par mécanosynthèse ainsi que l'analyse des paramètres rhéologiques par maximisation du coefficient de régression, proposées dans le cadre de ce travail, peuvent être appliquées à d'autres systèmes et constituent un point de départ pour l'analyse des mécanismes de renforcement au fluage.