



HAL
open science

Transformation de phases et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-al

Mayerling Martinez Celis

► **To cite this version:**

Mayerling Martinez Celis. Transformation de phases et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-al. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2007. Français. ⟨NNT : 2007INPT004G⟩. ⟨tel-04599862⟩

HAL Id: tel-04599862

<https://hal.science/tel-04599862v1>

Submitted on 4 Jun 2024

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

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



HAL Authorization

N° d'ordre : 2473

THESE

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

École doctorale : Matériaux – Structure - Mécanique

Spécialité : Science et génie des matériaux.

Par Mayerling Martinez Celis

Titre de la thèse

**TRANSFORMATION DE PHASES ET COMPORTEMENT A
L'OXYDATION D'ALLIAGES FE-AL**

Soutenue le 4 mai 2007 devant le jury composé de :

Alain Hazotte	Professeur à l'Université de Metz à Metz	Président
Anna Fraczkiewicz	Maitre de recherche à l'EMSE à Saint Etienne	Rapporteur
Jean François Dinhut	Professeur à l' Université de la ROCHELLE à La Rochelle	Rapporteur
Bernard Viguié	Professeur à l'ENSIACET à Toulouse	Directeur de thèse
Philippe Maugis	Directeur de recherche à l'ENSIACET à Toulouse	Examineur
Miroslav Cieslar	Docteur à l'Université de Charles à Prague	Examineur
Jacques Lacaze	Directeur de recherche à l'ENSIACET à Toulouse	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe MEMO (Mécanique-Microstructure-Oxydation) du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT-UMR5085, INP/UPS/CNRS) à l'ENSIACET.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Anna Fraczkiewicz de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et à Monsieur Jean François Dinhut de l'Université de la Rochelle pour avoir jugé ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également Messieurs Alain Hazotte, de l'Université de Metz, et Miroslav Cieslar de l'Université Charles de Prague pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Le travail présenté dans ce mémoire a été encadré par Messieurs Bernard Viguière, Philippe Maugis et Jacques Lacaze. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour les apports scientifiques et humains qu'ils ont entretenus avec moi : Philippe Maugis pour ses appuis et éclaircissements dans le domaine de la diffusion et de transformations de phases, Bernard Viguière pour la confiance qu'il m'a accordée, en m'ouvrant la porte de ce monde magique qu'est la microscopie et pour m'avoir fait découvrir ce qu'est un aveyronnais, Jacques Lacaze pour ses conseils scientifiques, pour l'aide pour comprendre le Français et les Français, pour les discussions sur tout et rien autour d'un « cafecito ».

Je remercie l'ensemble du personnel de l'équipe MEMO pour l'ambiance chaleureuse qui me rappelle des souvenirs tropicaux. Une attention tout particulière pour Marie-Christine Lafont pour sa formation au MET et l'ambiance agréable qu'elle a su donner à chaque étape de la formation.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux amis rencontrés dès mon arrivée en France, qui m'ont tant apporté dès les premiers mois de mon séjour: Yannick, Emilie, Nadia, Rocio, Simon,

Rhislène, Iris, Juanito et Paola. Merci pour leur compagnie et les soirées autour d'un verre de vin...ou deux.

Merci aussi aux nouveaux arrivants, et en particulier à ceux qui comme moi viennent de latitudes plus chaudes, et enfin à ceux avec qui j'ai partagé le bureau : Jonathan, Loïc et Jean Baptiste.

Cette étude a été réalisée avec l'appui du Programme Alban, Programme de bourses de haut niveau de l'Union Européenne pour l'Amérique latine.

Estas líneas en castellano son para mi gente, mis venezolanos queridos a quienes les debo una parte de lo que soy, de lo que he logrado. Gracias a mi familia, a mis padres Iris y Emilio, mi hermano Douglas, a mis "konsentidas" y a mis hermanas adoptivas Noelia y Lorena, por su apoyo constante, por su respeto, por siempre estar ahí. Gracias a Nathalie y Joseba por su amistad, ellos me recibieron y acompañaron durante los primeros días en estas tierras que por aquel entonces eran desconocidas, ellos me hicieron conocer a la gente del laboratorio, por eso hoy escribo estas líneas desde aquí, desde el sur oeste de Francia.

Y gracias a Alfredo por estar, por los tangos compartidos, por el mate al final del día, por tus consejos, por tu apoyo, por darme un espacio en tu vida, por haber recorrido conmigo las callecitas caraqueñas, los caminos tolosanos y gracias también por los periplos que siguen.

A la sonrisa de mi gente linda,
Al silencio compartido de una conversación sin palabras,
Al azul de la catedral de Albi, el mismo azul del mar que nos une y nos separa,
A la solidaridad que me enseñaste a cultivar y descubrir en los demás,
A las *saudades*.

Table de matières

CHAPITRE I : INTRODUCTION	1
CHAPITRE II: REVUE DES CONNAISSANCES	
II.1 Les alliages intermétalliques.	5
II.1.1 Introduction.	5
II.1.2 Caractéristiques des alliages intermétalliques fer-aluminium.	6
II.1.3 Diagramme de phases et structure cristalline.	7
II.1.4 Défauts dans les alliages fer-aluminium.	10
II.1.4.1 Défauts ponctuels.	10
II.1.4.2 Dislocations.	11
II.1.4.3 Mise en ordre: Domaines et parois d'antiphase.	12
II.1.4.4 Défauts plans, dits défauts complexes.	14
II.2 Oxydation des alliages Fe-Al.	16
II.2.1 Concepts de base.	16
II.2.2 Oxydation des alliages FeAl.	17
II.2.3 Morphologie et croissance de la couche d'oxyde.	19
II.2.4 Intégrité de la couche d'oxyde.	19
II.2.4.1 Formation de cavités.	19
II.2.4.2 Contraintes de croissance et thermiques.	20
II.2.5 Oxydation du fer pur.	21
II.2.6 Effet de l'addition d'aluminium.	22
II.3 Diffusion.	23
CHAPITRE III: MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
III.1 Présentation des matériaux.	27
III.1.1 Elaboration et composition chimique des matériaux.	27
III.1.2 Microstructure des matériaux dans l'état de réception.	28
III.1.2.1 Alliages modèles.	28
III.1.2.2 Alliage FAY.	30
III.1.2.3 Fer.	31

III.2	Techniques expérimentales.	32
III.2.1	Essais d'oxydation.	32
III.2.1.1	Préparation des échantillons.	33
III.2.1.2	Calcul du k_p .	34
III.2.2	Microscopie électronique à balayage.	35
III.2.2.1	Morphologie et contraste chimique.	36
III.2.2.2	Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS).	36
III.2.3	Microscopie électronique en transmission.	37
III.2.3.1	Préparation des échantillons massifs.	37
III.2.3.2	Préparation des échantillons en section transverse.	37
III.2.3.3	Diffraction et imagerie.	38
III.2.4	Diffraction de rayons X.	39
III.3	Réalisation des couples de diffusion.	40
CHAPITRE IV: ETUDE DES MICROSTRUCTURES		
IV.1	Défauts structuraux dans les alliages Fe-Al.	45
IV.1.1	Structure des défauts.	45
IV.1.2	Caractérisation des défauts complexes.	48
IV.2	Couples de diffusion.	54
IV.2.1	Observation générale des couples de diffusion.	55
IV.2.1.1	Caractérisation globale. Couples refroidis au four.	55
IV.2.1.2	Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure.	57
IV.2.1.3	Evaluation de la teneur en carbone dans le fer.	59
IV.2.2	Profil de concentration.	61
IV.2.2.1	Calculs de diffusion.	61
IV.2.2.2	Profils de diffusion et modélisation.	61
IV.2.2.3	Discussion.	66
IV.2.3	Synthèse.	72
IV.2.4	Domaines d'antiphase au sein des couples de diffusion.	73
IV.2.4.1	Couples FA-FGF et FA-FGF-A.	75
IV.2.4.2	Effet de l'addition des éléments sur la morphologie	84

CHAPITRE V: OXYDATION DES ALLIAGES	
V.1 Oxydation à haute température des alliages Fe-Al.	
V.1.1 Importance de l'état de surface.	93
V.1.2 Eléments d'alliages.	95
V.1.2.1 Courbes de prise de masse, cinétiques.	95
V.1.2.2 Caractérisation des oxydes: MEB, DRX.	97
V.1.2.3 Etude de la couche d'oxyde par MET.	100
V.1.2.4 Discussion.	103
V.1.2.5 Synthèse.	109
V.1.3 Effet de l'épaisseur des échantillons sur l'oxydation.	110
V.1.3.1 Cinétique d'oxydation et morphologie des couches d'oxydes.	110
V.1.3.2 Calculs de diffusion.	112
V.1.3.3 Synthèse.	114
V.1.4 Effet de la température.	115
V.1.4.1 Alliage FAY.	115
V.1.4.2 Alliage FANB, lames minces.	119
V.1.4.3 Discussion.	122
V.1.4.4 Synthèse.	125
V.2 Oxydation de tranches des couples de diffusion.	126
V.2.1 Oxydation du couple entier (coupe parallèle au profil).	127
V.2.1.1 Résultats.	127
V.2.1.2 Discussion.	132
V.2.2 Effet de la teneur en aluminium sur l'oxydation des lames minces.	137
CHAPITRE VI : DISCUSSION DE SYNTHESE ET CONCLUSIONS	139
Bibliographie.	145
Annexe A: Images utilisées pour le calcul de la teneur en carbone.	151
Annexe B: Artefacts de la préparation de lames minces.	154
Annexe C: Oxidation microstructure of iron aluminides. Article présenté dans les Proceedings of the Sixth international Conference « Microscopy of Oxydation ».	156
Annexe D : Liste des publications.	163

Table de figures

Figure II. 1 Diagramme de phases du système Fe-Al.	8
Figure II. 2 Paramètre d'ordre correspondant de la structure $D0_3$ (I_{111}/I_{222}) [Mor94a].	9
Figure II. 3 Structures cristallines désordonnées A2 (a) et ordonnées B2 (b) et $D0_3$ (c).	9
Figure II. 4 Variation de la concentration de lacunes avec la teneur en aluminium [Jor03].	11
Figure II. 5 Parois d'antiphase (APB) dans un alliage AB. Le passage de la superpartielle produit un défaut plan qui met en vis-à-vis des atomes de même nature.	12
Figure II. 6 Vecteurs de déplacement des APB dans la structure B2 (a) et $D0_3$ (b).	13
Figure II. 7 Domaines d'antiphases : APD-B2 [Mor94a] (a) et APD- $D0_3$ dans du Fe_3Al [Mar05] (b), APD dans du Cu_3Au [Por92] (c).	14
Figure II. 8 Défauts plan dans un alliage Fe-37Al [Bak86] (a,b) et Fe-40Al (c,d). Les vecteurs de diffraction sont indiqués sur chaque micrographie [Pan01].	15
Figure II. 9 Diagramme d'Arrhenius comparant les constantes de vitesse parabolique des alliages FeAl [Rom96] et NiAl [Bru92].	18
Figure II. 10 Diagramme de phases fer-oxygène.	21
Figure II. 11 Diagramme d'Arrhenius de l'interdiffusion dans le système fer-aluminium et la diffusion du fer et de l'aluminium pour un alliage Fe-48Al (a), Fe-33Al (b) et Fe-25.5Al (c).	24
Figure III. 1 Microstructure des alliages modèles révélée après attaque chimique : alliage binaire, FA (a); alliage dopé avec bore, FAB (b); alliage avec bore et nickel, FANB (c).	29
Figure III. 2 Microstructure de l'alliage FAY. Par microscopie optique sur des échantillons attaqués on observe la disposition des grains le long de l'axe d'extrusion (a et b) et dans le plan perpendiculaire (c). On note la présence des particules d'yttria sur l'image en MEB d'un échantillon non attaqué (d).	30
Figure III. 3 Images en champ clair de l'alliage FAY. Grains equiaxes (a), petits précipités riches en Y, Al et O (indiqués par flèches) (b), de grosses particules riches	

en Y et O (indiqués par flèches) et des dislocations (c).	31
Figure III. 4 Microstructure du fer après attaque chimique avec Nital (2%) fer FGF(a,b), fer F (c) et fer FAR (d).	32
Figure III. 5 Thermobalances SETARAM TAG 24.	33
Figure III. 6 Schéma du montage pour l'élaboration des lames en biseau (a), échantillon en biseau (b) échantillons cuveté (c).	34
Figure III. 7 Protocole de préparation des lames minces.	38
Figure III. 8 Clichés de diffractions montrent l'axe de zone 110 caractéristique de la structure D03 (a) et le mode « deux ondes » dans un alliage de structure B2 (b).	39
Figure III. 9 Dimensions de chaque partie du couple (a) et montage de l'ensemble fer-alliage pour l'élaboration des couples de diffusion (b).	40
Figure III. 10 Cycle thermique utilisé pour l'élaboration des couples de diffusion.	41
Figure IV. 1 Axes de zones caractéristique de la structure B2: [100] (a), [110] (b), et [012] (c).	45
Figure IV. 2 Structure des défauts des quatre alliages dans l'état de réception: FA (a-c), FAB (d-e), FANB (f-h) et FAY (i-j).	47
Figure IV. 3 Dislocation dans l'alliage FA imagée pour différentes conditions de diffraction : $\mathbf{g} = 0\bar{1}1$ (a), $\mathbf{g} = 2\ 0\ 0$ (b) et $\mathbf{g} = \bar{1}1\ 0$ (c).	48
Figure IV. 4 Défaut complexe dans l'alliage FAB imagée pour différentes conditions de diffraction: $\mathbf{g} = 0\bar{1}1$ (a), $\mathbf{g} = 0\ 1\ 1$ (b), $\mathbf{g} = 1\bar{1}\bar{1}$ (c), $\mathbf{g} = 0\ 0\ 1$ (d), $\mathbf{g} = 0\ 0\ 2$ (e).	49
Figure IV.5 Défaut complexe dans l'alliage FANB. Le défaut est visualisé avec les vecteurs de diffraction $\mathbf{g} = 1\ 0\bar{1}$ (a), $\mathbf{g} = 0\ 0\ 1$ (b), $\mathbf{g} = \bar{1}\ 1\bar{1}$ (c), $\mathbf{g} = 0\ 0\ 2$ (d), $\mathbf{g} = \bar{1}\ 1\ 0$ (e), $\mathbf{g} = 1\ 0\ 0$ (f). La projection stéréographique indique les orientations pour lesquelles ont été réalisées les images (g).	51
Figure IV.6 Défaut complexe dans l'alliage FANB. Le défaut est visualisé avec les vecteurs de diffraction $\mathbf{g} = 1\bar{1}\ 0$ (a), $\mathbf{g} = 1\ 1\ 2$ (b), $\mathbf{g} = 1\ 0\bar{1}$ (c), $\mathbf{g} = 0\bar{1}1$ (d), $\mathbf{g} = 0\ 0\ 2$ (e).	52
Figure IV. 7 Images simulées avec le logiciel Cufour [Sha93] du défaut complexe en contraste résiduel avec un vecteur de translation $\frac{1}{2} [0\ 0\ 1]$ (a) et $\frac{1}{2} [0\ \delta\ 1]$, $\delta = 0,2$ (b). Conditions de simulation: normale à la lame $[3\ 7\ 1]$, épaisseur de la lame 220 nm, u	

= [1 0 0], $b = \frac{1}{2} [0 0 1]$, séparation entre les dislocations 300 nm, $g = 1 \bar{1} 0$.	53
Figure IV. 8 Microstructure en section longitudinale des couples de diffusion refroidis au four. Couple FA-FGF (a-c), FAB-FGF (d-f), FANB-FGF (g-i) et FAY-FGF (j-l).	56
Figure IV. 9 Interface entre la zone 1 et la zone 2 des couples de diffusion refroidis lentement. FA-FGF (a), FANB-FGF (b) et FAY-FGF (c).	57
Figure IV. 10 Microstructure en section longitudinale des couples de diffusion refroidis à l'air. Couple FA-FGF (a), FAB-FGF (b), FANB-FGF (c) et FAY-FGF (d).	58
Figure IV. 11 Interface entre la zone 1 et la zone 2 des couples de diffusion refroidis au four : FAB-FGF (a), FANB-FGF (b) et FAY-FGF (c).	58
Figure IV. 12 Profil de diffusion des couples refroidis au four et fabriqués avec le fer FGF FA-FGF (a), FAB-FGF (b) et FAY-FGF (c) et avec le fer FAR , FA-FAR (d) et FAB-F,AR (e). Le point de rupture de pente est indiqué par une flèche.	62
Figure IV. 13 Profil de diffusion des couples refroidis au four: FANB-FGF (a), FANB-FGF-A (b), FANB-F-3 (c) et FANB-F-14 (d) et microstructure en section longitudinale du couple FANB-FGF avec les profils de composition en Al et Ni superposés (e).	64
Figure IV. 14 Coefficient d'interdiffusion à 1000 °C [Nis71].	65
Figure IV. 15 Profil de diffusion estimé au MET (▲) et calculé par la méthode de différences finies (—).	65
Figure IV. 16 Schéma des zones microstructurales et profil de diffusion (T.T.: traitement thermique).	67
La Figure IV. 17 Schéma microstructural de l'interface observée entre la zone 1 et la zone 2 (a) diffusion du carbone et déplacement de l'interface mobile lors du refroidissement (b).	68
Figure IV. 18 Isotherme à 1050 °C du système Fe-Al-Ni [Ele06] (a) isoplethe du FeAlNi (b).	69
Figure IV. 19 Profil de diffusion estimé au MET (▲) et calculé par la méthode de différences finies (—).	71
Figure IV. 20 Obtention d'une lame mince de composition variable.	73

Figure IV.21 Lames minces de composition variable issues des couples de diffusion: amincies au Tenupol (a) et au PIPs (b). L'interface est mise en évidence (flèches noires).	74
Figure IV.22 Clichés de diffraction des couples FA - FGF: 19 % d'Al (a), 26% d'Al(b), 33% d'Al (c) pour l'axe de zone [110]. Diagrammes de diffraction calculés avec le logiciel Carine Cristallographie pour les structures A2 (d), D0 ₃ (e) et B2 (f).	75
Figure IV.23 Domaines d'antiphase de type D0 ₃ au sein du couple de diffusion FA-FGF. Les images on été réalisées avec un vecteur de diffraction du type 111.	77
Figure IV.24 Parois d'antiphases de type B2 dans le couple FA-FGF. Les images on été faites avec un vecteur de diffraction du type 222 ou 200.	78
Figure IV.25 Domaines d'antiphase de type D0 ₃ (a-c) et B2 (d-f) au sein du couple de diffusion FA-FGF-A. Ces images on été réalisées avec un vecteur de diffraction du type 111 (a-c) et 222 (d-f)	79
Figure IV.26 Taille de APD-D0 ₃ en fonction de la composition. Couple FA-FGF (▼) et FA-FGF-A (●).	81
Figure IV.27 Répartition des zones de la mise en ordre des composés Fe-Al au sein des couples de diffusion après refroidissement lent.	83
Figure IV.28 Clichés de diffraction des couples FANB - FGF: 22% d'Al (a), 26% d'Al (b), 36% d'Al (c).	84
Figure IV.29 Domaines d'antiphase de type D0 ₃ au sein du couple de diffusion FANB-FGF refroidi à l'air	85
Figure IV.30 Taille des APD-D0 ₃ en fonction de la composition. Couple FA-FGF (▼) et FANB-FGF (▲).	85
Figure IV.31 Domaines d'antiphase de type B2 au sein du couple de diffusion FANB-FGF refroidi au four	85
Figure IV.32 Domaines d'antiphase de type D0 ₃ (a,b et c) et B2 (d et e) au sein du couple de diffusion FANB-FGF-A.	86
Figure IV.33 Domaines d'antiphase de type D0 ₃ au sein du couple de diffusion FAB-FGF : 24 % d'Al (a), 25% (b) et 27.5 %.	89
Figure IV.34 Domaines d'antiphase de type D0 ₃ au sein du couple de diffusion	

FAY-FGF à 24.7 % (a) et 26.8 % (b) d'aluminium.	89
Figure IV.35 Taille des APD-DO ₃ en fonction de la composition: couple FA-FGF (▼), FAB-FGF (▲), FANB-FGF (●) et FAY-FGF (◆).	90
Figure V. 1 Prise de masse des alliages FA, FAB, FANB et FAY oxydés à 800 °C sous air synthétique.	95
Figure V. 2 Evolution de la constante parabolique en fonction de la prise de masse par unité de surface.	96
Figure V. 3 Diagramme d'Arrhenius comparant les constantes de vitesse parabolique des alliages FA (●), FAB (▼), FANB (■) et FAY (▲), aux valeurs tirées de la littérature.	97
Figure V. 4 Morphologie de la surface de l'oxyde après oxydation à 800°C sous air synthétique : FA (a-c), FAB (d-f), FANB (g-i) et FAY (j-l)	98
Figure V. 5 Diagramme de diffraction de rayons X, angle d'incidence 3°.	99
Figure V. 6 Section transverse de la couche d'oxyde sur FA oxydé à 800 °C. Ensemble de la couche (a); détail qui montre la nature duplex de la couche et l'identification par diffraction d'électrons (b).	101
Figure V. 7 Section transverse de la couche d'oxyde sur FANB oxydé à 800 °C. Ensemble de la couche (a); détail montrant la concentration de dislocations près de l'interface (b); identification par diffraction d'électrons des oxydes (c).	103
Figure V. 8 Sections transverse de la couche d'oxyde de l'alliage FAY oxydé à 800 °C.	103
Figure V. 9 Schéma du flux des éléments et des lacunes lors de l'oxydation des alliages NiAl (a) et FeAl (b). L'oxydation est contrôlée par diffusion cationique de l'Al	108
Figure V. 10 Prise de masse de différents échantillons de l'alliage FANB oxydé à 800 °C sous air synthétique (a); évolution de la constante parabolique en fonction de la prise de masse par unité de surface (b).	110
Figure V. 11 Morphologie de la surface de l'oxyde après oxydation à 800 °C sous air synthétique des échantillons Biseau1 (a,b) et Lame0 (c,d)	111
Figure V. 12 Spectres de diffraction de rayons X de différents échantillons de	

l'alliage FANB.	111
Figure V. 13 Profil de composition dans l'alliage durant l'oxydation. k_p/D élevé et $X_s < X_{c0}$ (a), et k_p/D faible et $X_s \approx X_0$ (b).	113
Figure V. 14 Comparaison du profil de composition dans l'alliage en fonction de l'épaisseur déterminé par EDS au MEB et du profil calculé.	114
Figure V. 15 Effet de la température sur la vitesse d'oxydation de l'alliage FAY	
Figure V. 16 Le diagramme d'Arrhenius montre les constantes paraboliques des alliages FAY à 800 °C (●) et 1000 °C (●) et FANB à 800 °C (■) et 1000 °C (■) comparées aux cinétiques d'oxydation tirées de la littérature	115
Figure V. 17 Diagramme de diffraction de rayons X de la couche d'oxyde développée sur l'alliage FAY, angle d'incidence 3°.	116
Figure V. 18 Evolution de la microstructure de la couche d'oxyde sur FAY après oxydation aux températures de 600 °C (a, b), 800 °C (c, d), 1000 °C (e, f).	117
Figure V. 19 Effet de la température sur la vitesse d'oxydation sous air synthétique de lames minces de l'alliage FANB	118
Figure V. 20 Morphologie de l'oxyde après oxydation de lames minces de l'alliage FANB: 800 °C (a-c), 1000 °C (d-f). Atmosphère : air synthétique.	119
Figure V. 21 Diagramme de diffraction de rayons X de la couche d'oxyde développée sur l'alliage FANB, angle d'incidence 3°.	120
Figure V. 22 Echantillons issus du couple de diffusion FA-FGF : coupe parallèle (a) et perpendiculaire au profil de diffusion (b).	121
Figure V. 23 Microstructure observée en microscopie optique du couple après oxydation à 800 °C sous air synthétique (24 h) (a), microstructure et profil de concentration avant oxydation (b).	126
Figure V. 24 Evolution de la microstructure en surface de la couche d'oxyde en fonction de la teneur en aluminium, les nombres entre parenthèses indiquent la position de la micrographie sur le profil d'interdiffusion (en μm).	127
Figure V. 25 Section transverse après oxydation de l'échantillon de composition 11variable. Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la teneur en aluminium. Nous détaillons en (b) les différentes strates observées pour ces	130

couches: un dépôt de nickel (contraste clair) qui protège la couche d'oxyde (contraste noir) et l'alliage (contraste gris foncé)

Figure V. 26 Nodules d'oxyde de fer formé à 12.7% d'Al. Images de la section transverse en mode d'électrons électrodifusés (a) et en mode d'électrons secondaires (b). Spectres qualitatifs de composition (c-f) 130

Figure V. 27 Analyse qualitative de la couche d'oxyde développé sur la partie du couple contenant environ 4% d'Al. Analyse près de l'interface gaz/oxyde (a), près de l'interface métal/oxyde (b) 131

Figure V. 28 Schéma de la coupe transverse de la lame à composition variable 131

Figure V. 29 Composition de la couche d'oxyde sur des alliages FeAl à $T < 570$ °C. Fe-0.5 % pd. Al (a) et Fe-4.9 % pd. Al (b) 133

Figure V.30 Courbes de prise de masse typique de la croissance de nodules par fracture de la couche et par croissance mixte [Ban00]. 134

Figure V.31 Prise de masse des alliages FA issue des couples de diffusion lors de l'oxydation à 800 °C 135

Figure V.32 Prise de masse totale après 100h d'oxydation à 800°C pour des alliages FA en fonction de la teneur en aluminium. 137

Figure A.1 Microscopie optique des zones 1 et 2 après attaque chimique des couples de diffusion 138

Figure B. 1 Effet de la préparation par bombardement ionique à 5 KeV 158

Figure B. 2 Cliché de diffraction (a) et image en fond noir faite avec l'une des taches supplémentaire (b). 159

Chapitre I: Introduction

Les intermétalliques sont des composés obtenus par combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques et qui présentent une structure cristalline différent de celle des éléments qui les composent. La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières. Initialement, ces composés étaient employés comme phases durcissantes, puis ils ont été isolés afin de les développer comme principal composant dans différentes applications, et non plus comme une phase mineure, en profitant de leurs propriétés magnétiques ($\text{Fe}_3(\text{Si},\text{Al})$, Ni_3Fe), comme alliages à mémoire de forme (CuZn-Al) ou bien comme barrière thermique (NiAl , CoAl).

Parmi les nombreux matériaux intermétalliques existants, ceux correspondants au système fer-aluminium font l'objet de cette étude. Ils possèdent, comme la plupart des composés intermétalliques, une résistance mécanique élevée, une température de fusion élevée et une bonne résistance à l'oxydation. Cependant, leur fragilité à température ambiante et une faible résistance au fluage constituent la pierre d'achoppement pour leur application au niveau industriel. Afin de surmonter ces limitations, des alliages FeAl de structure B2 contenant différents éléments d'addition (B, Zr, Mo, Ni) ou une dispersion d'oxyde (Y_2O_3), ou encore présentant des grains de taille très faible (de l'ordre du micron) ont été élaborés.

Ce travail de thèse a pour objectif l'étude de l'oxydation isotherme de différents alliages fer-aluminium et la caractérisation de la structure des défauts et des domaines d'antiphases caractéristiques de ces composés. Le manuscrit présente au Chapitre II une revue bibliographique qui précise le contexte de l'étude et les bases théoriques nécessaires pour mieux comprendre son déroulement. Le Chapitre III est dédié à la présentation des matériaux employés dans cette étude et des techniques expérimentales utilisées. Le Chapitre IV présente une étude microstructurale de la structure des défauts des alliages dans l'état de

réception et les analyses de l'effet des éléments d'addition sur la morphologie et les transformations de phases dans des éprouvettes de composition variable (élaborés par la technique des couples de diffusion). Le Chapitre V est consacré à l'étude de l'oxydation isotherme et, en particulier, des effets de l'état de surface, des éléments d'addition, de la température, des dimensions des échantillons et de la teneur en aluminium sur la cinétique d'oxydation. Enfin le Chapitre VI présente une discussion globale du travail de recherche accompli, les conclusions et les perspectives.

Chapitre II: Revue des connaissances

II.1 Les alliages intermétalliques	-5-
II.1.1 Introduction	- 5 -
II.1.2 Caractéristiques des alliages intermétalliques fer aluminium	- 6 -
II.1.3 Diagramme de phases et structure cristalline	- 7 -
II.1.4 Défauts dans les alliages fer-aluminium.	- 10 -
II.1.4.1 Défauts ponctuels	- 10 -
II.1.4.2 Dislocations	- 11 -
II.1.4.3 Mise en ordre: Domaines et parois d'antiphase.	- 12 -
II.1.4.4 Défauts plans, dits défauts complexes	- 14 -
II.2 Oxydation des alliages Fe-Al	-16-
II.2.1 Concepts de base	- 16 -
II.2.2 Oxydation des alliages FeAl	- 17 -
II.2.3 Morphologie et croissance de la couche d'oxyde	- 19 -
II.2.4 Intégrité de la couche d'oxyde	- 19 -
II.2.4.1 Formation de cavités	- 19 -
II.2.4.2 Contraintes de croissance et thermiques	- 21 -
II.2.5 Oxydation du fer pur	- 21 -
II.2.6 Effet de l'addition d'aluminium	- 22 -
II.4 Diffusion	-24-

II.1 Les alliages intermétalliques.

II.1.1 Introduction

Les composés intermétalliques sont constitués de deux ou plusieurs éléments métalliques et présentent une structure cristallographique différente de celle des éléments qui les composent. Dans ces composés, les forces de liaison entre atomes de natures différentes (A-B) sont plus fortes que celles entre atomes similaires (A-A ou B-B), leur température de fusion est élevée et leur structure cristallographique ordonnée [Sau95, Rus03]. Il est habituel de différencier les composés intermétalliques qui présentent une composition stœchiométrique, des alliages intermétalliques qui existent dans un ample domaine de composition qui peut être fonction de la température. En raison de la nature directionnelle de leur liaison, les intermétalliques possèdent des caractéristiques intermédiaires entre celles des métaux et des céramiques. Ils ont une densité plus faible, une résistance mécanique et à la corrosion plus élevée que les alliages ordinaires. Cependant, leur application industrielle est limitée par leur fragilité à température ambiante qui rend aussi plus délicats les procédés de fabrication. Depuis environ 40 ans de nombreuses recherches visent à l'amélioration des propriétés mécaniques via l'addition d'éléments d'alliage, le contrôle de la taille de grains ou les traitements thermomécaniques [Rus03, Suz04].

Parmi le grand nombre de composés intermétalliques existants, ceux basés sur des aluminures de métaux de transition comme le nickel, le fer ou le titane ont été largement étudiés durant les dernières décennies pour leur application comme éléments structuraux à hautes températures. Ces aluminures possèdent des bonnes propriétés mécaniques, des températures de fusion élevées, ils sont relativement légers et présentent des concentrations en aluminium suffisantes pour former des couches d'alumine protectrices et adhérentes quand ils sont exposés à des atmosphères oxydantes [Dee96].

II.1.2 Caractéristiques des alliages intermétalliques fer-aluminium

Les alliages intermétalliques riches en fer du système fer-aluminium, Fe_3Al et FeAl , ont des caractéristiques très intéressantes pour des applications mécaniques à haute température et, à la différence d'autres aluminures, ils présentent l'intérêt supplémentaire d'être composés d'éléments non stratégiques. Les principales raisons qui limitent leur application sont leur fragilité à température ambiante et une forte diminution de leur résistance pour des températures supérieures à 600 °C [Sto98]. Le comportement fragile à température ambiante de ces composés est attribué à de nombreux phénomènes dont la fragilisation environnementale en présence de vapeur d'eau, ou d'une autre source d'hydrogène, des joints de grains faibles, un durcissement et une fragilisation lacunaire. Les alliages du type FeAl sont affectés par ces trois phénomènes tandis que les alliages du type Fe_3Al sont affectés de manière plus notable par la fragilisation environnementale [Dee96, Sto98, Liu98a].

L'amélioration des propriétés mécaniques des composées fer-aluminium nécessite l'ajout d'éléments d'alliage, et/ou d'une dispersion d'oxydes, et la mise au point de procédés spéciaux d'élaboration. Le chrome est l'élément d'addition qui améliore le plus efficacement la ductilité des alliages Fe_3Al , tandis que le Mo augmente la résistance au fluage. L'addition de bore au FeAl améliore légèrement la ductilité en renforçant les joints de grains par ségrégation intergranulaire modifiant en conséquence le mode de rupture. D'autres éléments comme le Mo, le Ni et le Zr augmentent la ductilité à température ambiante et la résistance aux températures élevées. La réduction de la taille de grain (de l'ordre du micron) et la dispersion de particules comme l'yttria contribuent aussi à l'amélioration des propriétés mécaniques du FeAl puisqu'elles augmentent la résistance au fluage. La vitesse de refroidissement après traitement thermique, qui détermine la concentration de lacunes thermiques, est également un facteur important. Un refroidissement contrôlé peut améliorer la ductilité de l'alliage [Bak99, Col04, Dee96, Liu98a, Suz04, Sto98].

II.1.3 Diagramme de phases et structure cristalline

Les alliages Fe-Al riches en fer peuvent présenter une structure cristallographique ordonnée (B2 ou D0₃) ou désordonnée (A2), la structure cristallographique et/ou la proportion entre les deux phases étant fonction de la composition, de la température, et éventuellement des traitements thermiques. La Figure II.1 présente le diagramme de phases Fe-Al. La région du diagramme de phases d'intérêt dans cette étude est le côté riche en fer où les phases α Fe, Fe₃Al et FeAl sont stables. La phase ordonnée FeAl de structure B2 est présente entre 23 et 52 % d'Al, la phase ordonnée Fe₃Al de structure D0₃ entre 23 et 36 % d'Al, tandis que le domaine de composition de la structure désordonnée α Fe correspond aux basses teneurs en aluminium. Les structures ordonnées peuvent être décrites par un paramètre d'ordre (L) qui varie de 1 à 0 en fonction de la température, des éléments d'addition et du traitement thermique de l'alliage. L vaut 1 quand la structure est complètement ordonnée: dans un composé AB, les atomes A (B) occupent les sites du sous réseau A (B). En revanche, les atomes A et B présentent une distribution aléatoire sur les sites de la maille lorsque L vaut 0. Pour un alliage AB, L est défini par:

$$L = \frac{r_A - X_A}{1 - X_A} \text{ ou } \frac{r_B - X_B}{1 - X_B}$$

où X_A (ou X_B) représente la fraction molaire de l'élément A (ou B) et r_A (ou r_B) est la probabilité qu'un site du sous réseau A (B) soit occupé par l'atome correct [Por92].

De façon générale les transitions ordre-désordre peuvent être de premier ordre ou de deuxième ordre au sens thermodynamique. Lors des transformations de premier ordre, le volume et l'enthalpie du système changent de manière discontinue, la variation brusque de l'enthalpie correspondant à la chaleur latente de transformation. La transition a lieu par germination et croissance d'une nouvelle phase qui coexiste avec la phase mère. Les grandeurs telles que la composition et le paramètre d'ordre changent localement dans les sites de germination, et la transformation se poursuit par la croissance de ces germes. En revanche, pendant les transformations de deuxième ordre, il n'y a pas de changement discontinu de l'enthalpie et donc il n'y a aucune chaleur latente impliquée dans ce type de transition et l'état d'ordre change de manière continue dans l'alliage. Tout le matériau se

trouve dans un état intermédiaire entre l'ancienne et la nouvelle phase et il n'y a pas coexistence de phases [All76, Loi96].

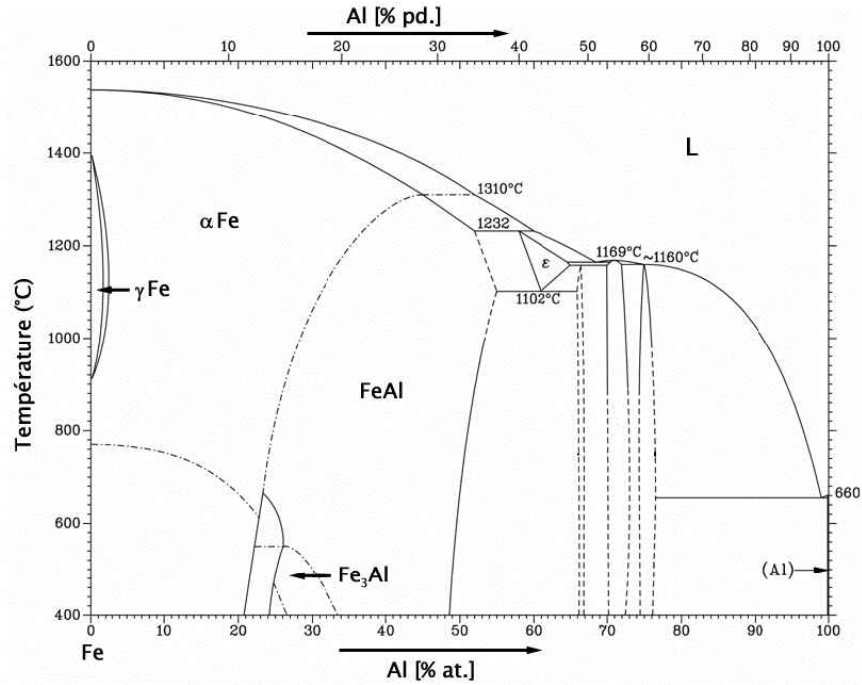


Figure II. 1 Diagramme de phases du système Fe-Al.

Le diagramme de phases Fe-Al présente, à basse teneur en aluminium (< 27 %), deux réactions de premier ordre: selon la composition la phase désordonnée αFe peut se transformer en un mélange de $\alpha\text{Fe} + \text{B2}$ qui se transforme ensuite en $\alpha\text{Fe} + \text{D0}_3$, ou bien la phase αFe se transforme directement en $\alpha\text{Fe} + \text{D0}_3$, ceci dépend de la composition et de la température. Pour des teneurs variant de 27 % à 36 % en aluminium les transformations sont de deuxième ordre $\alpha\text{Fe} \rightarrow \text{B2}$ et avec la diminution de la température $\text{B2} \rightarrow \text{D0}_3$.

La Figure II.2 représente la variation du paramètre d'ordre des alliages fer-aluminium sans et avec addition de Cr, Nb, Si et B [Mor94a]. L'état d'ordre a été estimé dans cette étude à partir de l'intensité des pics de diffraction de rayons X, le paramètre d'ordre de la structure D0_3 étant déterminé par le rapport entre les réflexions 111 et 222 (I_{111}/I_{222}). L'état d'ordre de la structure change de manière continue avec la température, comme on peut l'attendre d'une transformation de deuxième ordre.

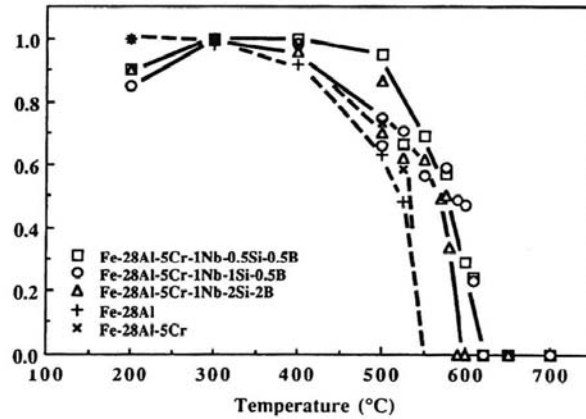


Figure II. 2 Paramètre d'ordre correspondant de la structure D0₃ (I₁₁₁/I₂₂₂) [Mor94a].

Les structures cristallines A2, B2 et D0₃ sont schématisées sur la Figure II. 3. La structure désordonnée A2 est une structure cubique centrée et possède un paramètre de maille a , les atomes de fer et d'aluminium sont distribués de manière aléatoire dans le réseau ainsi que schématisé sur la Figure II. 3a. La structure ordonnée B2 est aussi cubique avec un paramètre identique à celui de la structure désordonnée, les atomes de fer étant situés sur les sommets et les atomes d'aluminium au centre de la maille (Figure II. 3b). Enfin, la structure cristalline D0₃ possède un paramètre de maille $a_0 = 2a$. Dans l'alliage stœchiométrique Fe₃Al de structure D0₃ les sites α et β sont occupés par les atomes de fer tandis que les atomes d'aluminium occupent les sites γ tel que définis sur la Figure II. 3c.

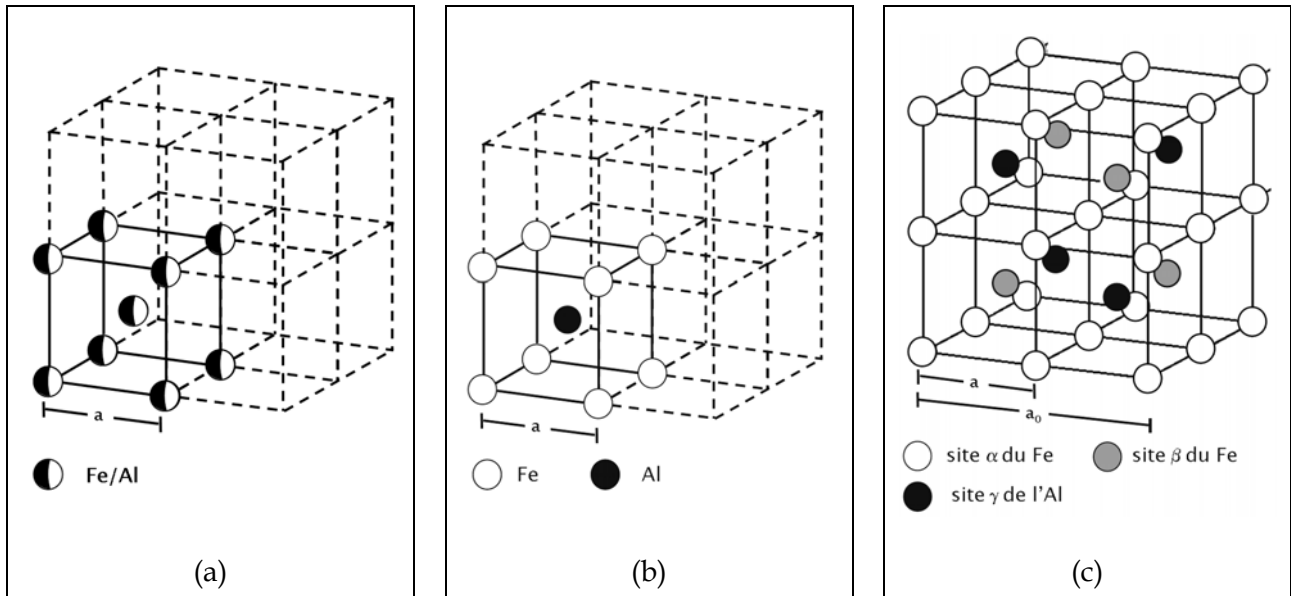


Figure II. 3 Structures cristallines désordonnées A2 (a) et ordonnées B2 (b) et D0₃ (c).

II.1.4 Défauts dans les alliages fer-aluminium.

II.1.4.1 Défauts ponctuels

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

Les alliages FeAl, comme d'autres alliages, forment des lacunes thermiques pendant un traitement thermique. Cependant, à la différence d'autres métaux et alliages intermétalliques, les composés FeAl peuvent contenir de grandes concentrations de lacunes (quelques %), et ce même après un refroidissement lent. Ceci est lié, d'une part, à une faible enthalpie de formation de lacunes (ΔH_f) et, d'autre part, à une enthalpie de migration ΔH_m plus élevée que ΔH_f (Tableau II.1) qui gêne l'annihilation des lacunes.

Alliage	Structure	Enthalpie de formation ΔH_f (eV)	Enthalpie de migration, ΔH_m (eV)
Fe ₃ Al	DO ₃	0.7-1.2	1.3-1.5
FeAl	B2	0.3-1.5	1.0-1.7

Tableau II.1 Enthalpie de formation et de migration des lacunes dans les d'alliages intermétalliques FeAl [Jor03].

La Figure II.4 présente que la concentration des lacunes en excès est fortement influencée par la concentration en aluminium et la température. Les teneurs en lacunes ont été mesurées à température ambiante après une trempe depuis différentes températures (indiquées sur les courbes) pour des teneurs variables en aluminium. Ces mesures indiquent que la concentration en lacunes augmente avec la température et dans un certain domaine avec la teneur en aluminium. Cette dernière dépendance pourrait être associée à une augmentation de l'enthalpie de migration avec la teneur en aluminium. Le moyen le plus efficace pour éliminer les lacunes en excès consiste à faire subir à l'alliage un recuit long à 400 °C [Col04, Jor03].

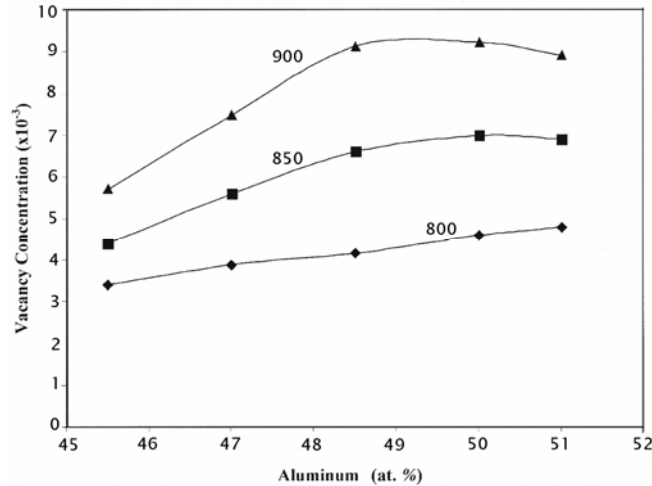


Figure II.4 Variation de la concentration de lacunes avec la teneur en aluminium [Jor03].

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

II.1.4.2 Dislocations

Les alliages du système Fe-Al de structure B2 présentent différents systèmes de glissement qui dépendent de la température. Ainsi, aux températures basses et moyennes, les dislocations présentent un vecteur de Burgers du type $\langle 111 \rangle$ tandis qu'aux températures élevées le vecteur est de type $\langle 100 \rangle$. La température à laquelle a lieu la transition du vecteur de glissement est fonction de la teneur en aluminium. La transition dans un alliage Fe-30Al est située à 1000 °C alors que pour un alliage FeAl elle est de 400 °C. Les plans de glissement changent aussi avec la température: les plans de glissement sont de type $\{112\}$ à basse température, $\{110\}$ aux températures moyennes et, pour les plus hautes températures le glissement sur les plans $\{100\}$ est aussi observé.

Le mouvement d'une dislocation parfaite $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ dans un alliage désordonné A2 ne laisse pas de défaut dans le réseau après glissement. Les mêmes dislocations sont dissociées dans l'alliage ordonné. Le système, ou superdislocation, est donc composé de deux superpartielles et d'une surface appelée paroi d'antiphase (APB). Le mouvement d'une des

superpartielles crée un défaut plan ou APB (Figure II.5) qui est éliminé ou réparé lors du passage de la deuxième superpartielle.

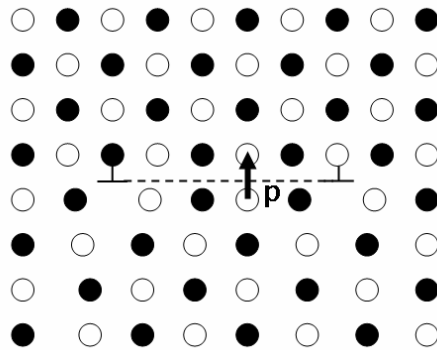


Figure II. 5 Parois d’antiphase (APB) dans un alliage AB. Le passage de la superpartielle produit un défaut plan qui met en vis-à-vis des atomes de même nature.

Dans les structures ordonnées avec des teneurs en aluminium élevées le caractère ordonné est plus fort et l’énergie (γ) des APB plus élevée (Tableau II.2). En conséquence, la distance de séparation des superpartielles diminue avec l’augmentation de la teneur en cet élément [Mor95].

Alliage	Structure	γ_{110} [mJ/m ²]	γ_{112} [mJ/m ²]
Fe ₃ Al	D0 ₃	40-100	-
FeAl	B2	182-650	800-1000

Tableau II.2 Energie des parois d’antiphase dans des alliages fer-aluminium [Wes00].

II.1.4.3 Mise en ordre: Domaines et parois d’antiphases.

Les domaines et parois d’antiphase (APD et APB, respectivement) sont des caractéristiques particulières des alliages ordonnés qui ne sont pas présentes dans les alliages désordonnés. Une paroi d’antiphase est une interface qui sépare deux régions d’un cristal, ou domaines, de même orientation cristallographique mais déplacées d’un vecteur \mathbf{p} qui appartient à la structure désordonnée (Figure II.5). Un domaine d’antiphase (APD) est une région entourée par des APB [Wes00, Por92]. Les alliages FeAl de structure B2 présentent un seul type d’APB (**APB-B2**) qui est caractérisé par un vecteur de déplacement $R_0 = a/2 \langle 111 \rangle$, où a représente le paramètre de maille. En revanche, les alliages de structure D0₃ présentent deux types d’APB: (i) les APB du type B2 (**APB-B2**), le vecteur de

déplacement vaut alors $a_0/4 \langle 111 \rangle$, où a_0 représente le paramètre de maille de la structure $D0_3$ (celui-ci est équivalent au vecteur $a/2 \langle 111 \rangle$ de la structure B2) (ii) les APB de type $D0_3$ (APB- $D0_3$), pour lesquels le vecteur de déplacement est $a_0/2 \langle 100 \rangle$. La Figure II.6 représente la formation de ces parois d'antiphase lors du refroidissement depuis une région désordonnée.

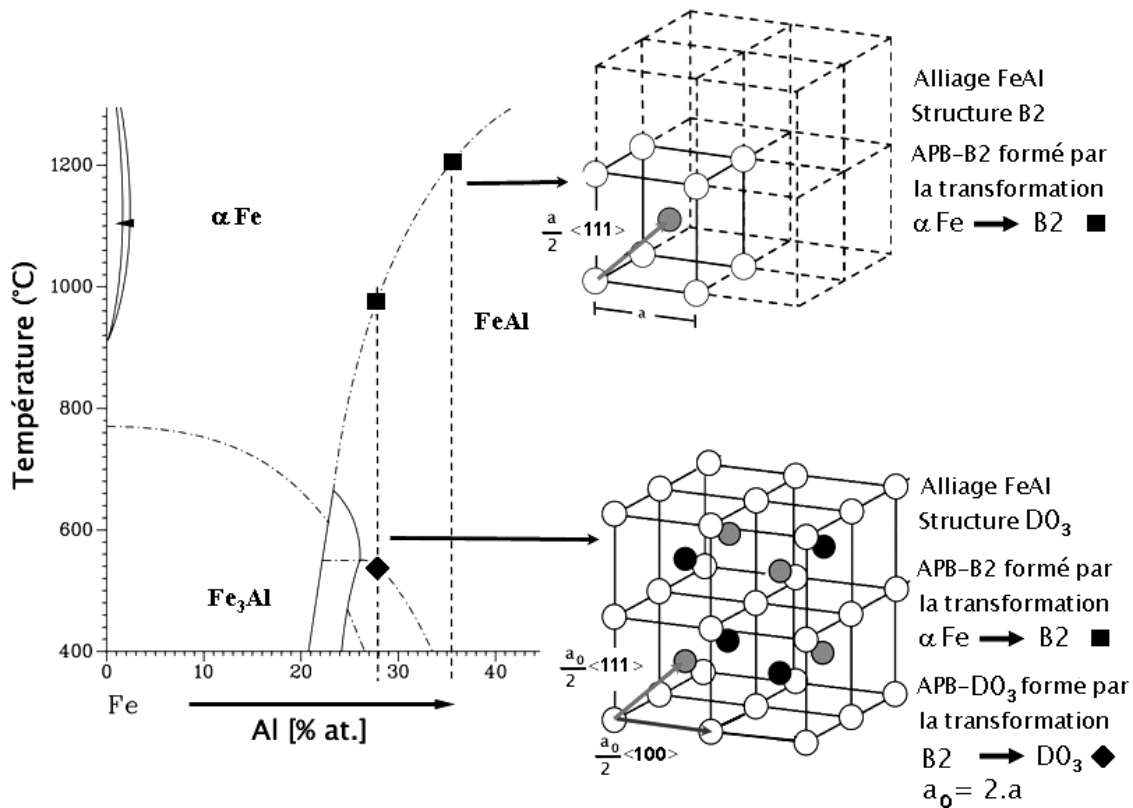


Figure II. 6 Vecteurs de déplacement des APB dans la structure B2 (a) et $D0_3$ (b).

De la même manière, on retrouve deux types de domaines APD-B2 et APD- $D0_3$, dans les alliages fer-aluminium. Ces domaines constituent en général des structures aléatoires de domaines APD-B2 qui enferment des APD- $D0_3$ plus petits [Kar97]. Les Figures II.7a et b présentent des images des domaines d'antiphases caractéristiques des alliages fer-aluminium. Les domaines APD- $D0_3$ et APD-B2 formés lors du refroidissement sont isotropes. La Figure II.7c représente un exemple de domaines d'antiphases anisotropes dans du Cu_3Au qui sont alignés dans une direction parallèle aux plans $\{100\}$ afin de diminuer l'énergie du système.

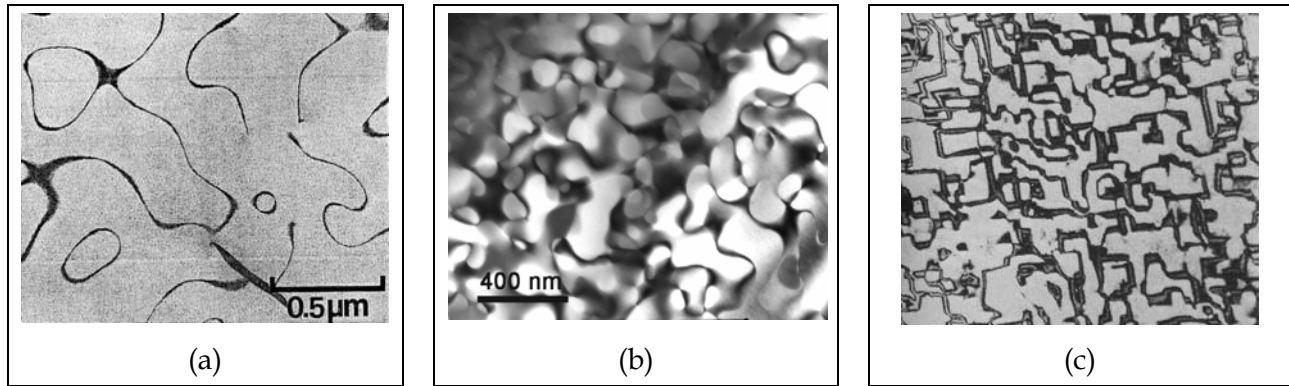


Figure II. 7 Domaines d'antiphases : APD-B2 [Mor94a] (a) et APD-D0₃ dans du Fe₃Al [Mar05] (b), APD dans du Cu₃Au [Por92] (c).

La forme et la taille des domaines d'antiphase (APD-B2 et APD-D0₃) sont affectées par le traitement thermique, la température de transformation et les éléments d'addition. Prakash et coll. [Pra91a-c] ont mis en évidence que le Mo augmente les températures de transition A2 → B2 et B2 → D0₃, et diminue la taille des domaines de type B2.

Lou et coll. [Lou99a, Lou99b] étudient l'effet du Mn sur la microstructure, la structure cristalline et la ductilité des alliages Fe-28Al. Leurs résultats révèlent qu'aussi bien la taille des grains comme celle des APD-D0₃ diminue avec l'addition de Mn. La structure cristalline est la même mais le degré d'ordre de l'alliage diminue, ceci étant lié à une densité des joints de grains et des parois plus élevée. L'influence d'autres éléments d'alliage comme le chrome a été étudiée par Cairney et coll. [Cai99]. Ils ont déterminé que l'addition de 2% de Cr au binaire Fe-25Al ne modifie ni la température de transition B2 → D0₃ ni la taille de APD-D0₃.

L'addition d'éléments peut également produire des modifications non seulement sur la taille des APB mais aussi sur leur morphologie. Par exemple l'addition de 5 % de Ti dans du Fe₃Al produit des APBs anisotropes qui se trouvent dans les plans {100} [Men85].

II.1.4.4 Défauts plans, dits défauts complexes

Les études de Crimp et coll. [Cri86] sur les propriétés mécaniques des alliages Fe-46Al avec et sans addition de bore ont mis en évidence un changement du mode rupture de l'alliage, d'intergranulaire à transgranulaire, mais aussi la présence de défauts plans. Ces défauts sont interprétés par les auteurs comme des défauts d'empilement. Baker et Gaydos

[Bak86] ont publié la même année une étude sur la structure des défauts dans des alliages Fe-37Al contenant différents éléments d'alliage (Ni, Mo, Cr, Co). Leurs résultats indiquent la présence d'un défaut dans le plan (100) qui présente un contraste de franges similaire à celui des défauts d'empilement. Baker et Gaydosch [Bak86] expliquent que ce défaut n'est pas un défaut d'empilement et qu'il semble provenir d'une fine précipitation. Le vecteur de déplacement du type $a/2\langle 100 \rangle$ est parallèle au plan du défaut. Les Figures II.8a et b représentent ce défaut plan imagé avec des vecteurs de diffraction fondamentaux.

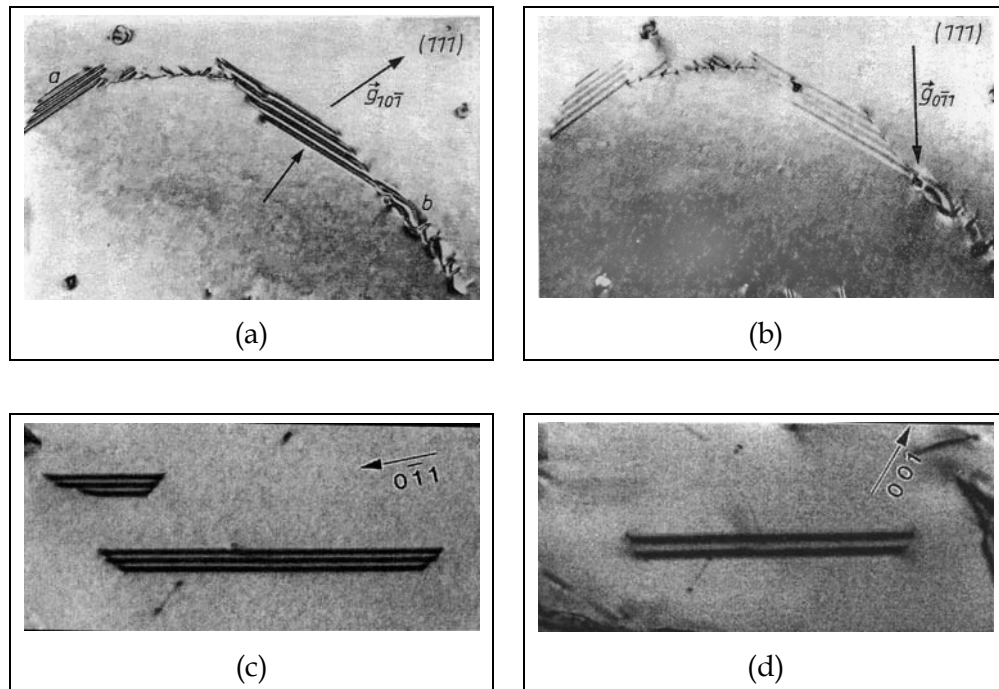


Figure II. 8 Défauts plan dans un alliage Fe-37Al [Bak86] (a,b) et Fe-40Al (c,d). Les vecteurs de diffraction sont indiqués sur chaque micrographie [Pan01].

Song et coll. [Son91] ont étudié la structure des alliages Fe-35Al après une déformation plastique à température ambiante de 4%. Les résultats révèlent la présence de défauts qu'ils identifient comme des défauts d'empilement dans le plan (100). Le vecteur de déplacement du défaut est de type $\frac{1}{2} [001]$, contenu dans le plan du défaut, le vecteur de Burgers des dislocations partielles est $\frac{1}{2}[001]$. Yoshimi et coll. [Yos96] ont aussi travaillé avec le binaire Fe-35Al et des alliages ternaires contenant du bore, du chrome, du palladium ou du tungstène. Les analyses au MET mettent en évidence deux types de défauts: des APB dans tous les échantillons examinés dans les plans {111} et d'autres défauts dans les plans {100}, mais ceci seulement dans l'alliage FeAl contenant du bore. Yoshimi et coll. [Yos96]

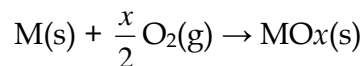
indiquent que ces derniers défauts ont à la fois des caractéristiques d'APB et de défaut d'empilement, ils les appellent donc CPF (complex planar fault).

Plus récemment Pang et Kumar [Pan98a, Pan98b, Pan01] ont confirmé la présence de ces CPF dans des alliages Fe-40Al-0.7C-0.5B (Figures II.8 c et d). D'après ces auteurs la formation de ces défauts, métastables et avec un vecteur de déplacement $\frac{1}{2}\langle 001 \rangle$, a lieu pendant le refroidissement entre 1000 °C et 900 °C. Les études au MET en contraste Z [Pan98a, Chi00] révèlent qu'il manque un plan d'atomes d'aluminium dans la séquence d'empilement du défaut qui est remplacé par un plan d'atomes de bore. La substitution d'Al par le B est à l'origine de la formation d'un borure métastable dérivé de la structure B2. Chisholm et coll. [Chi00] proposent que l'ordre soit préservé et que le réseau soit localement déformé par l'absence d'une colonne d'atomes d'Al remplacés par des atomes de B. Le borure présente une structure quadratique de composition $\text{Fe}_{16}\text{Al}_{14}\text{B}_2$. Cadel et coll. [Cad04a] mettent en évidence, après des études par sonde atomique, un enrichissement local en bore et un appauvrissement en aluminium du fait de la diffusion du bore grâce aux lacunes d'aluminium.

II.2 Oxydation des alliages Fe-Al

II.2.1 Concepts de base

L'oxydation des métaux à haute température, ou corrosion sèche, résulte de l'attaque des métaux par un gaz ou un mélange gazeux. Lors de l'attaque par l'oxygène, les éléments qui composent l'alliage peuvent former un oxyde selon la réaction globale:



Au début du processus, le métal est en contact direct avec le gaz oxydant mais, une fois la réaction démarrée, la pellicule d'oxyde formée à la surface du métal sépare les éléments réactifs. La réaction ne peut se poursuivre que s'il y a diffusion de l'oxygène de l'atmosphère gazeuse vers le métal, ou bien diffusion du métal à travers la couche d'oxyde pour entrer en contact avec le gaz oxydant. S'il y a diffusion d'oxygène (sous forme d'anions O^{2-}), l'oxyde est qualifié d'oxyde à croissance anionique, alors que dans le deuxième cas, quand c'est l'élément métallique qui diffuse (sous forme de cations M^{n+}), il est qualifié

d'oxyde à croissance cationique. Enfin, on parle d'oxyde à croissance mixte quand les deux composants diffusent. La cinétique d'oxydation des alliages est représentée typiquement à l'aide d'un paramètre (k_p) qui relie le gain de masse produit par la formation d'oxyde au temps d'oxydation.

II.2.2 Oxydation des alliages FeAl

La cinétique d'oxydation des alliages FeAl de structure B2 présente des caractéristiques similaires à celles de l'oxydation des alliages NiAl avec la même structure. FeAl, comme NiAl, contient un réservoir d'Al suffisant pour former une couche composée exclusivement d'alumine. La couche d'oxyde développée à basses températures, typiquement 800 °C, est composée d'oxydes d'alumines métastables (θ -, γ - et δ -Al₂O₃), tandis qu'aux températures élevées, telle que 1100 °C, la phase stable α -Al₂O₃ est la seule présente. La cinétique de croissance de cette dernière est plus lente que celle des alumines métastables et, de ce fait, les essais d'oxydation menés à des températures moyennes présentent deux périodes: une période transitoire avec une cinétique à croissance rapide liée à la présence des alumines métastables et une période stationnaire associée à la croissance de l'alumine α [Gra99].

Rommerskirschen et coll. [Rom96] ont réalisé des essais d'oxydation de différents alliages FeAl, en particulier Fe-48Al, à des températures variant de 800 °C à 1100 °C sous He - 1%O₂ pendant 300 h. La prise de masse par unité de surface diminue entre 950 °C et 1050 °C du fait du changement de la nature de la couche d'oxyde. Les oxydes développés à 900 °C ont la forme de plaquettes caractéristiques de la croissance de θ -Al₂O₃ tandis que la présence de rides en surface à 1100 °C est typique de la croissance de α -Al₂O₃. La même équipe de recherche [Bru92] a réalisé des études sur du NiAl dans le même type d'atmosphère à des températures variant de 700 °C à 1400 °C. Aux basses températures la couche d'oxyde est composée de γ -Al₂O₃, aux températures intermédiaires de γ -Al₂O₃ et θ -Al₂O₃, et aux plus hautes températures la couche est constituée de α -Al₂O₃ uniquement. Les k_p correspondant à ces deux études [Rom96, Bru92] sont reportés sur la Figure II. 9. Les valeurs de k_p correspondant à la croissance des alumines de transition sur chacun de ces deux alliages sont en très bon accord alors que celles associées à l'alumine α sont plus

dispersées. La cinétique de croissance de l'oxyde α - Al_2O_3 sur du FeAl et du NiAl présente la même tendance sur le diagramme d'Arrhenius. Cependant, la croissance de la phase stable α - Al_2O_3 sur du NiAl révèle une pente plus élevée que pour du FeAl.

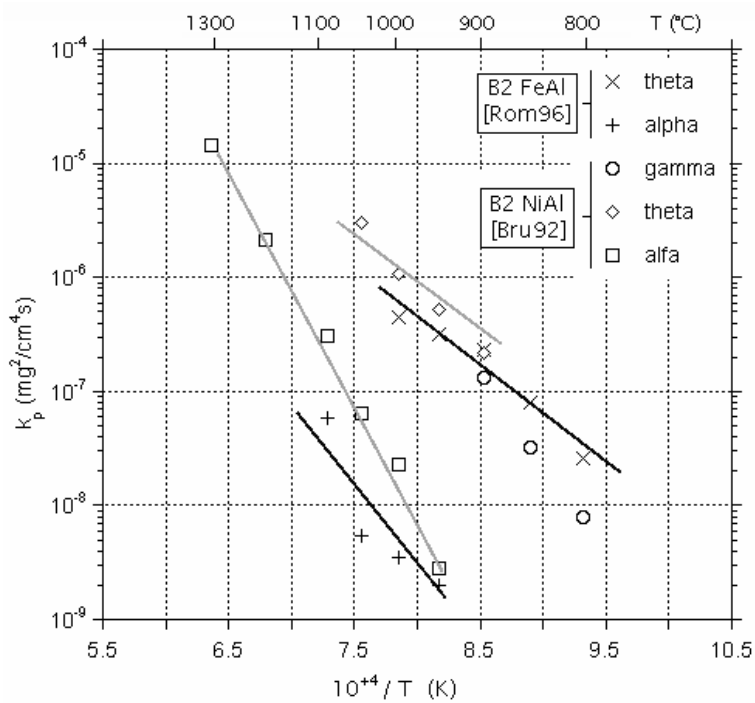


Figure II. 9 Diagramme d'Arrhenius comparant les constantes de vitesse parabolique des alliages FeAl [Rom96] et NiAl [Bru92].

D'autres études concernant l'oxydation d'alliages FeAl de structure B2 ont été réalisées à des températures variant de 800 °C à 1200 °C [Ber04, Cha01, Gao02, Li01, Lan03, Mig98, Mon01, Mon03, Ped05, Smi90, Xu00a, Xu01a]. Ces travaux concernent des essais d'oxydation sur des alliages FeAl contenant entre 36 % et 40 % d'Al et des éléments d'addition tels que l'Y, le Hf, le B et le Zr et des oxydes en dispersion comme l' Y_2O_3 . Mignone et coll. [Mig98] et Berlanga et coll. [Ber04] indiquent que l'addition d' Y_2O_3 a un effet négligeable vis à vis de la cinétique d'oxydation pour des températures variant de 750 °C à 1200 °C. En revanche Chan et coll. [Cha01] reportent une diminution de la vitesse d'oxydation ainsi qu'une meilleure adhésion de la couche d'oxyde dans les mêmes domaines de température. De plus Xu et coll. [Xu01, Xu03] ont mis en évidence que l'addition d'yttrium diminue la vitesse d'oxydation et augmente l'adhérence de la couche, tandis que la présence de Zr ou du mélange Y+Zr présente un comportement qui varie en fonction de la température. Ils ont reporté la présence d'oxydes de zirconium dans la couche

développée sur ces alliages. L'addition d'autres éléments comme le B et le Hf [Smi90] induit une vitesse d'oxydation plus importante que dans le binaire principalement du fait de la formation d'oxydes de hafnium et de spinelles de Fe et d'Al.

II.2.3 Morphologie et croissance de la couche d'oxyde

L'oxydation des alliages FeAl à des températures inférieures à 1000 °C est en général caractérisée par la présence des oxydes métastables γ -, δ - et θ -Al₂O₃. Ces oxydes à croissance rapide sont caractérisés par une morphologie en forme d'aiguilles ou plaquettes indiquant une croissance par diffusion cationique de l'aluminium [Gra99, Pin95]. Pour des temps d'oxydation plus longs, les alumines se transforment en forme stable α -Al₂O₃. La transition commence typiquement à l'interface métal/oxyde et continue vers l'extérieur [Sto97, Yan98].

Si la couche d'oxyde est composée uniquement de α -Al₂O₃, la croissance de l'oxyde se poursuit par le transport des espèces à travers la couche. De nombreux travaux ont été faits afin d'établir le mode de croissance (par diffusion cationique ou anionique le long des chemins de diffusion) de cet oxyde. Le mécanisme qui prédomine est probablement fonction de la taille de grain de l'oxyde et de la présence ou non des impuretés.

II.2.4 Intégrité de la couche d'oxyde

La présence d'écaillage de la couche d'oxyde due à la perte d'adhérence entre le métal et l'oxyde a été souvent observée, et ce sur différents alliages. Plusieurs phénomènes ont été proposés pour expliquer le détachement de la couche d'oxyde: la formation de cavités et/ou la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde, ou bien encore le développement de contraintes thermiques et de croissance.

II.2.4.1 Formation de cavités

Lors de l'oxydation d'un alliage AB les atomes de l'élément le moins noble (B) diffusent pour former la couche d'oxyde, BO_x. L'élément B est appauvri à l'interface et les atomes de A diffusent vers le cœur de l'alliage pour compenser le gradient de concentration. Les différences entre les coefficients de diffusion de A (D_A) et de B (D_B) produisent un flux net de lacunes dans l'alliage. Si D_A > D_B il y aura un flux de lacunes vers l'interface

métal/oxyde qui peuvent ensuite coalescer et constituer des cavités. Ce mécanisme de formation de cavités est similaire à la formation de pores lors de l'interdiffusion où il prend la dénomination d'effet Kirkendall.

La croissance cationique de l'oxyde est un autre mode possible de formation de pores. La diffusion vers l'extérieur des atomes de B est accompagnée de la formation de lacunes près de l'interface qui peuvent ensuite se condenser en formant des cavités.

Le mécanisme de formation de pores par effet Kirkendall lors de l'oxydation des alliages NiAl a été reporté [Bru92, Gra99]. Cependant, lors de l'oxydation des alliages fer-aluminium, ce mécanisme ne semble pas approprié: en effet la diffusivité de l'aluminium étant supérieure à celle du fer, le flux net de lacunes devrait être vers le cœur de l'alliage et non vers l'interface métal/oxyde.

Les études de Rommerskirchen et coll. [Rom96] révèlent que la présence de cavités lors de l'oxydation des alliages fer-aluminium augmente avec la teneur en aluminium. Ils proposent que la présence des pores à l'interface métal/oxyde soit due à l'appauvrissement en aluminium. Plus récemment Hou et coll. [Hou03] ont reporté que la formation de ces cavités a lieu lors des premières étapes de l'oxydation. Les pores sont formés par condensation de lacunes due à la croissance cationique de l'oxyde. Des calculs complémentaires à cette étude [Ges03] indiquent que le volume total des lacunes est supérieur aux observations expérimentales. Gesmundo et Hou [Ges03] proposent l'existence de mécanismes efficace d'annihilation de lacunes à l'interface.

II.2.4.2 Contraintes de croissance et thermiques.

La transformation du métal en oxyde, lors de l'oxydation, est accompagnée d'une variation de volume appelée rapport de Pilling et Bedworth. Ce rapport détermine le type de contrainte généré par la formation de l'oxyde qui, dans le cas du Al_2O_3 , est de compression. Si la croissance de l'oxyde a lieu à l'interface gaz/oxyde, l'effet sur l'intégrité de la couche est négligeable. Au contraire, lorsque l'oxydation est contrôlée par diffusion cationique de l'aluminium et anionique de l'oxygène, la formation de l'oxyde aux joints de grains de l'oxyde est possible et peut ainsi produire des contraintes internes dans la couche [Sar00].

Les contraintes thermiques se produisent lors du refroidissement du fait de la différence des coefficients d'expansion thermique de l'oxyde et du métal. En général les oxydes présentent un coefficient d'expansion inférieur à celui du métal, donc la couche est soumise à des contraintes de compression lors du refroidissement. Si ces contraintes dépassent la résistance de l'oxyde, la couche s'écaille. Cependant, un refroidissement lent permet la relaxation des contraintes et diminue la tendance à l'écaillage.

II.2.5 Oxydation du fer pur

Lors de l'oxydation du fer à des températures élevées, le métal développe un oxyde composé de plusieurs sous couches: FeO (wustite), Fe₃O₄ (magnétite), Fe₂O₃ (hématite). Le diagramme de phases Fe-O représenté sur la Figure II. 10 indique que la wustite n'est pas stable en dessous de 570 °C. En conséquence à des températures inférieures à 570 °C la couche est duplex et est composée d'une couche interne de Fe₃O₄ et d'une couche externe de Fe₂O₃. Au dessus de 570 °C une troisième sous couche à l'interface métal/ Fe₃O₄ est présente, du FeO. La vitesse de croissance des oxydes est très différente. Par exemple, la concentration de lacunes cationiques dans la wustite est tellement élevée que son épaisseur après oxydation représente, par exemple à 1000 °C, 95 % de l'épaisseur totale. La relation entre les épaisseurs des couches FeO:Fe₃O₄:Fe₂O₃ à 1000 °C est de 95:4:1 [Bir83].

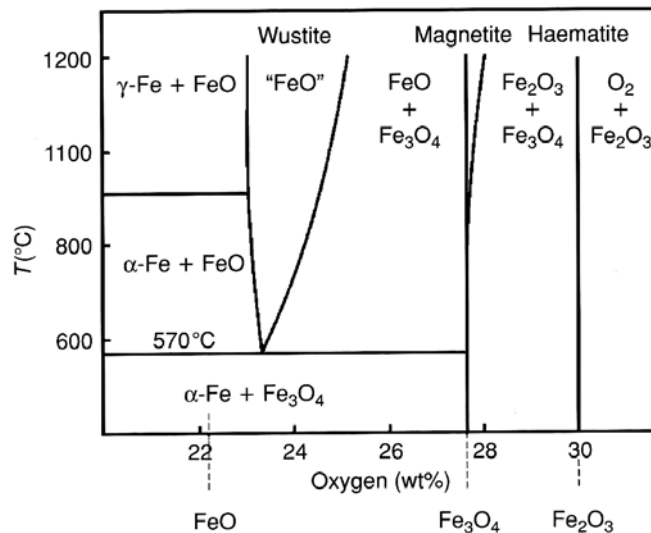


Figure II. 10 Diagramme de phases fer-oxygène.

II.2.6 Effet de la teneur en aluminium

L'addition de l'aluminium au fer et aux aciers améliore notablement leur résistance à l'oxydation. La protection la plus efficace est atteinte quand l'oxyde est constitué uniquement d'oxydes d'aluminium. Cette condition est possible si la concentration en aluminium dépasse une certaine valeur critique qui est fonction de la température et de la composition spécifique du métal.

Les oxydes en équilibre dans le système Al-Fe-O en dessous de 1200 °C sont le FeO (wustite), Fe₃O₄ (magnétite), Fe₂O₃ (hématite), FeAl₂O₄ (hercynite) et l'Al₂O₃ (alumine). La proportion entre les phases et la présence ou l'absence de l'une d'entre elles est fonction de la teneur en aluminium et de la température [Pre92].

Aux températures inférieures à 570 °C les alliages contenant jusqu'à 1 % d'Al développent une couche duplex Fe₂O₃/Fe₃O₄. A des teneurs plus élevées la couche est composée de trois sous couches formées par Fe₂O₃, Fe₃O₄ et FeAl₂O₄. Le hercynite FeAl₂O₄ se développe aux dépens de Fe₃O₄ et constitue une meilleure barrière à la diffusion du fer, améliorant donc la résistance à l'oxydation de l'alliage. A des températures supérieures à 570 °C, ou pour des longs temps d'oxydation, les spinelles disparaissent et un oxyde d'aluminium métastable (γ -Al₂O₃) se forme [Bog71, Pre92, Sak79].

Dans certaines conditions d'oxydation, la croissance de nodules d'oxyde de fer est notée. Ces nodules ont été observés lors de l'oxydation à 800 °C des alliages contenant 5 % et 10 % d'Al [Bog71, Fox88]. Initialement la couche est composée d'une couche externe d'oxydes de fer et d'une couche interne d'oxydes d'aluminium. Si la couche d'alumine est fissurée, l'oxygène peut pénétrer jusqu'au métal appauvri en aluminium et former localement des oxydes de fer, ce qui produit une augmentation de la vitesse d'oxydation. Les nodules sont constitués d'une couche externe de Fe₂O₃ et d'une couche interne poreuse de FeAl₂O₄. Si la teneur en aluminium est inférieure à 5%, les nodules coalescent et forment une couche stratifiée; sinon, une nouvelle couche de Al₂O₃ peut se développer à l'interface métal/FeAl₂O₄. Pour empêcher la formation de ces nodules de fer, la concentration en aluminium doit dépasser 10% d'Al si l'alliage est soumis à une température de travail de 1000 °C, se situe entre 14 % et 19 % à 800 °C et de 18 % à 22 % à 600 °C [Sak79, Pre92].

Pour des concentrations en aluminium supérieures aux valeurs critiques, la cinétique d'oxydation est fonction de la composition de l'alliage et la couche d'oxyde est constituée typiquement d'alumine. Les données publiées sur ce sujet indiquent que la cinétique d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Les études de Yang et coll. [Yan05] révèlent, par exemple, qu'un alliage Fe-36Al oxydé à 1000 °C sous air synthétique s'oxyde plus vite qu'un alliage Fe-40Al. Aux teneurs plus faibles en aluminium, les différences de cinétique d'oxydation sont moins marquées (Tableau II.3).

Alliage	k_p [mg ² /cm ⁴ .s]
Fe-40Al	0.89
Fe-36Al	0.96
Fe-32Al	0.77
Fe-28Al	0.35
Fe-24Al	0.22

Tableau II. 3 Constante parabolique des alliages Fe-Al oxydés à 1000 °C sous oxygène [Yan05].

II.3 Diffusion.

Les études sur la diffusivité du fer et de l'aluminium dans le système fer-aluminium ont été menées principalement à l'aide de couples d'interdiffusion [Sal01, Sal04, Soh99] et par diffusion de radio-isotopes [Egg97, Egg99, Egg01, Meh97]. Dans le cas du fer, l'isotope ⁵⁹Fe est disponible mais l'équivalent pour l'aluminium est très coûteux. On utilise de ce fait les isotopes ^{114m}In et ⁶⁵Zn, puisqu'ils appartiennent au même groupe d'éléments.

Les coefficients de diffusion publiés récemment [Sal04] pour l'aluminium D_{Al} et le fer D_{Fe} sont représentés sur la Figure II. 11. Nous pouvons observer que, dans les conditions de composition et températures présentées, l'aluminium diffuse plus rapidement que le fer. La différence est plus notable à hautes températures et pour les alliages Fe-33Al et Fe-25.5Al.

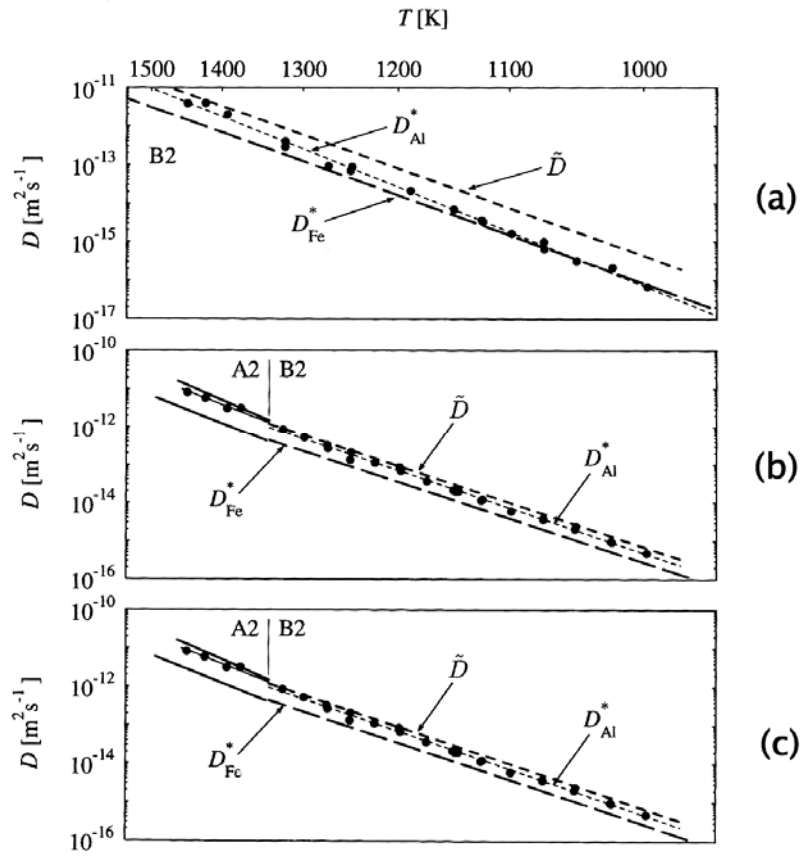


Figure II. 11 Diagramme d'Arrhenius de l'interdiffusion dans le système fer-aluminium et la diffusion du fer et de l'aluminium pour un alliage Fe-48Al (a), Fe-33Al (b) et Fe-25.5Al (c).

Chapitre III: Matériaux et Techniques Expérimentales

III.1	Présentation des matériaux	- 27 -
III.1.1	Elaboration et composition chimique des matériaux	- 27 -
III.1.2	Microstructure des matériaux dans l'état de réception	- 28 -
III.1.2.1	Alliages modèles	- 28 -
III.1.2.2	Alliage FAY	- 30 -
III.1.2.3	Fer	- 31 -
III.2	Techniques expérimentales	- 32 -
III.2.1	Essais d'oxydation	- 32 -
III.2.1.1	Préparation des échantillons	- 33 -
III.2.1.2	Calcul du k_p	- 34 -
III.2.2	Microscopie électronique à balayage	- 35 -
III.2.2.1	Morphologie et contraste chimique.	- 36 -
III.2.2.2	Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)	- 36 -
III.2.3	Microscopie électronique en transmission	- 37 -
III.2.3.1	Préparation des échantillons massifs	- 37 -
III.2.3.2	Préparation des échantillons en section transverse.	- 37 -
III.2.3.3	Diffraction et imagerie	- 38 -
III.2.4	Diffraction de rayons X	- 39 -
III.3	Réalisation des couples de diffusion	- 40 -

III.1 Présentation des matériaux

III.1.1 Elaboration et composition chimique des matériaux

Dans le cadre de l'étude présentée nous avons travaillé avec quatre alliages fer-aluminium. Trois alliages modèles, alliages Fe-Al binaires et dopés avec du bore et du nickel, et un alliage semi-industriel avec une dispersion d'yttria.

Les alliages modèles nous ont été fournis par l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Ils sont obtenus par fusion sous atmosphère contrôlée (argon) de fer électrolytique purifié ($C < 10\text{ppm}$, $S < 10\text{ppm}$, $O < 10\text{ppm}$, $N < 10\text{ppm}$), d'aluminium de pureté 99,99% et de nickel de pureté 99,99%. Le procédé d'élaboration comporte six fusions afin d'obtenir une bonne homogénéisation. Les premières homogénéisations sont réalisées sous un débit constant d'hydrogène. C'est à l'issue de l'étape d'homogénéisation que le bore pur est ajouté pour les alliages dopés avec cet élément. La dernière fusion est faite dans une nacelle rectangulaire qui donne une forme oblongue au lingot.

L'alliage semi-industriel est élaboré par mécanosynthèse selon une procédure initialement mise au point et développée par le CEA Grenoble pour l'alliage FeAl Grade 3. L'alliage coulé de composition voulue suit un processus d'atomisation sous argon pendant lequel on ajoute l'yttrium (1% at. de Y). L'ensemble est ensuite broyé puis consolidé mécaniquement par extrusion à 1100 °C dans un tube d'acier inoxydable [Col04].

Nous avons aussi travaillé avec trois types de fer : un fer Goodfellow qui se présente sous forme de feuilles de 1,5 mm d'épaisseur avec une pureté de 99.5 % et un fer élaboré à Arcelor Research. Le fer élaboré à Arcelor Research a subi une fusion par induction sous vide (VIM : Vacuum Induction Melting). Enfin, le fer F est un fer électrolytique.

La composition de l'ensemble des alliages et des métaux étudiés ainsi que la notation employée désormais dans le texte sont reportées dans le Tableau II. 1. L'analyse chimique a été réalisée par Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS, au Service Central d'Analyse du Centre National de la Recherche Scientifique (SCA-CNRS). Nous pouvons noter que les impuretés les plus classiques sont au-dessous de 50 ppm pour les alliages modèles, tandis que dans l'alliage FAY elles sont de quelques centaines de ppm.

Alliage	Elément	Fe	Al	Y	C	Ni	Mn	Cr	Mo	B
	Denomination	(at. %) *					(ppm)			
Fe-Al	FA	59,30	40,70	*	*	<0.01	<10	<50	<10	<20
Fe-Al-B	FAB	59,69	40,31	*	*	<0.01	<10	<50	<10	96
Fe-Al-Ni-B	FANB	56,92	40,67	*	*	2.70	<10	<50	<10	150
Fe-Al-Y ₂ O ₃	FAY	62,24	37,76	0,62	*	0.07	195	1100	100	60
Fe Good Fellow	F GF	*	*	*	<0.02	*	*	*	*	*
Fe Arcelor Research	F AR	*	*	*	<0.02	*	*	*	*	*
Fe	F	*	*	*	<0.02	*	*	*	*	*

Tableau II. 1 Composition chimique des alliages et dénomination (* les teneurs sont indiquées en pourcentage atomique tout au long au manuscrit, * non mesuré).

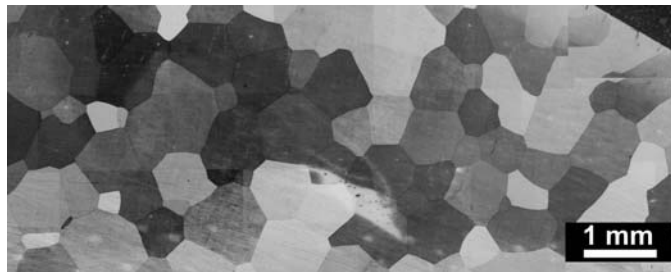
III.1.2 Microstructure des matériaux dans l'état de réception

III.1.2.1 Alliages modèles

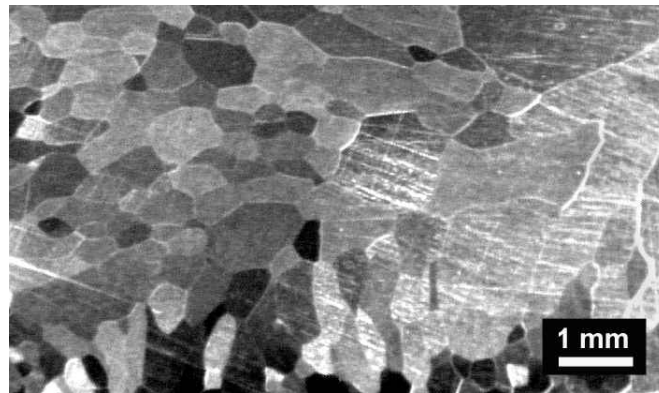
La microstructure des alliages a été révélée par attaque chimique avec des réactifs différents. Nous avons utilisé le réactif Keller pour les alliages FA et FANB et un mélange de Hf (1%), HCl (10%), HNO₃ (18%), C₂H₄O₂ (12) et H₂O (66%) pour les alliages FAY et FAB. L'attaque chimique a été réalisée par immersion à température ambiante pendant un temps variant de 1 min à 2 min en fonction du type d'alliage. La Figure III. 1 montre la microstructure des trois alliages modèles. Les grains observés sur les alliages FA (Figure III. 1a) et FAB (Figure III. 1b) sont gros et peuvent être qualifiés d'équiaxes, ils ont une taille homogène de l'ordre du millimètre. On ne remarque pas d'autres phases ou précipités.



(a)



(b)



(c)

Figure III. 1 Microstructure des alliages modèles révélée après attaque chimique : alliage binaire, FA (a); alliage dopé avec bore, FAB (b); alliage avec bore et nickel, FANB (c).

La microstructure de l'alliage FANB après attaque chimique est présentée sur la Figure III. 1c. La taille de grain est plutôt hétérogène et toujours de l'ordre du millimètre. On ne remarque pas non plus d'autres phases ou précipités.

III.1.2.2 Alliage FAY

Les observations réalisées sur l'alliage semi-industriel FAY, présentées sur la Figure III. 2, mettent en évidence une microstructure très différente de celle des alliages modèles. Les grains ont une structure de fibre le long de l'axe d'extrusion, leur taille est beaucoup plus faible que dans les autres alliages fer aluminium, inférieure à $10\ \mu\text{m}$. La microstructure de la coupe longitudinale en microscopie optique et au MEB met clairement en évidence la présence de petits grains d'oxyde d'yttria.

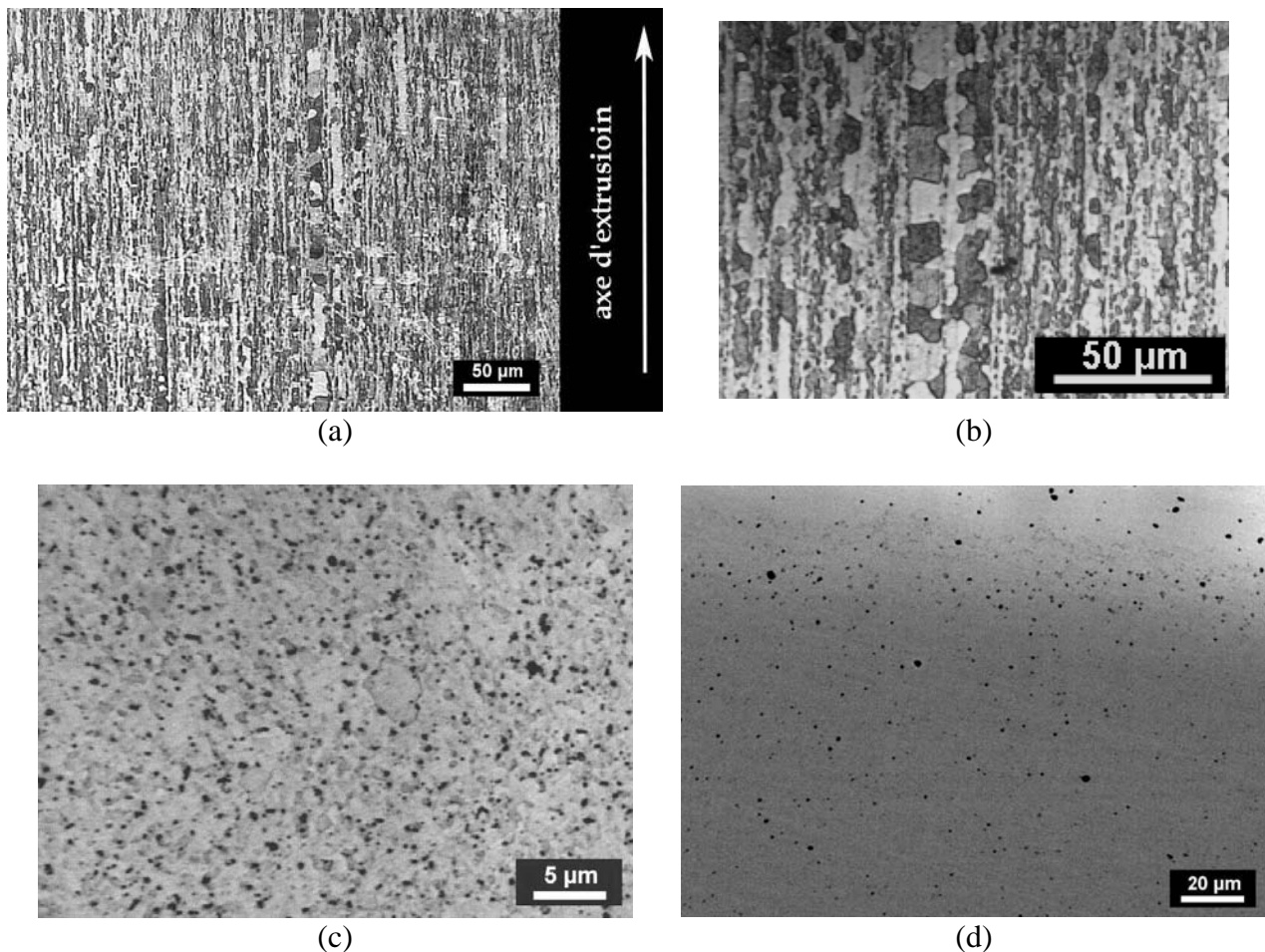


Figure III. 2 Microstructure de l'alliage FAY. Par microscopie optique sur des échantillons attaqués on observe la disposition des grains le long de l'axe d'extrusion (a et b) et dans le plan perpendiculaire (c). On note la présence des particules d'yttria sur l'image en MEB d'un échantillon non attaqué (d).

Les observations à une échelle plus fine au MET de l'alliage FAY mettent en évidence des petit grains equiaxes d'environ 500 nm (Figure III. 3a), des petites particules sphérique de 50 nm de diamètre ou moins composées de Y, O et Al (Figure III. 3b), des dislocations et la présence de particules allongées d'environ 500 nm composées principalement de Y et O (Figure III. 3c).

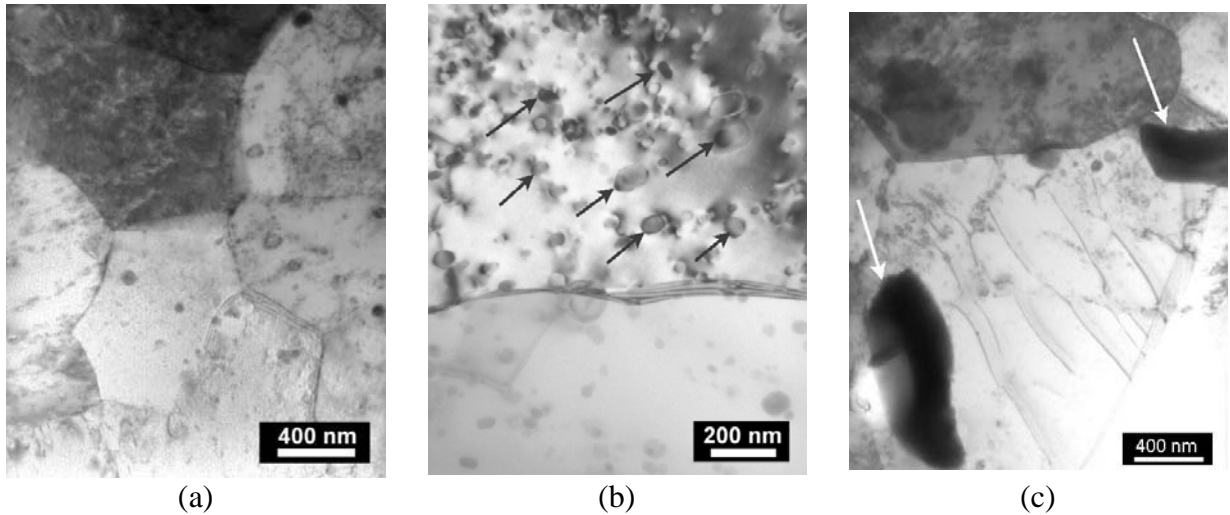


Figure III. 3 Images en champ clair de l'alliage FAY. Grains equiaxes (a), petits précipités riches en Y, Al et O (indiqués par flèches) (b), de grosses particules riches en Y et O (indiqués par flèches) et des dislocations (c).

III.1.2.3 Fer

Les échantillons de fer ont été polis jusqu'à 3 μm à la pâte diamantée, puis nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol. Nous avons utilisé le réactif Nital (2% de HNO_3 en éthanol) pour révéler leur microstructure. L'attaque chimique a été réalisée par immersion à température ambiante pendant quelques secondes. Les caractéristiques des différents fers observés sont présentées sur la Figure III. 4. La microstructure du fer FGF (Figures III. a et b) montre une taille de grain de quelques dizaines de microns et la présence de quelques carbures. Le fer F présente une structure produite très certainement par laminage dans laquelle on observe quelque particules de carbures (Figure III. 4c). Dans les deux cas les carbures sont indiqués avec des flèches. La microstructure du fer FAR présente des grains beaucoup plus gros et la présence de carbures est moins évidente (Figure III. 4d).

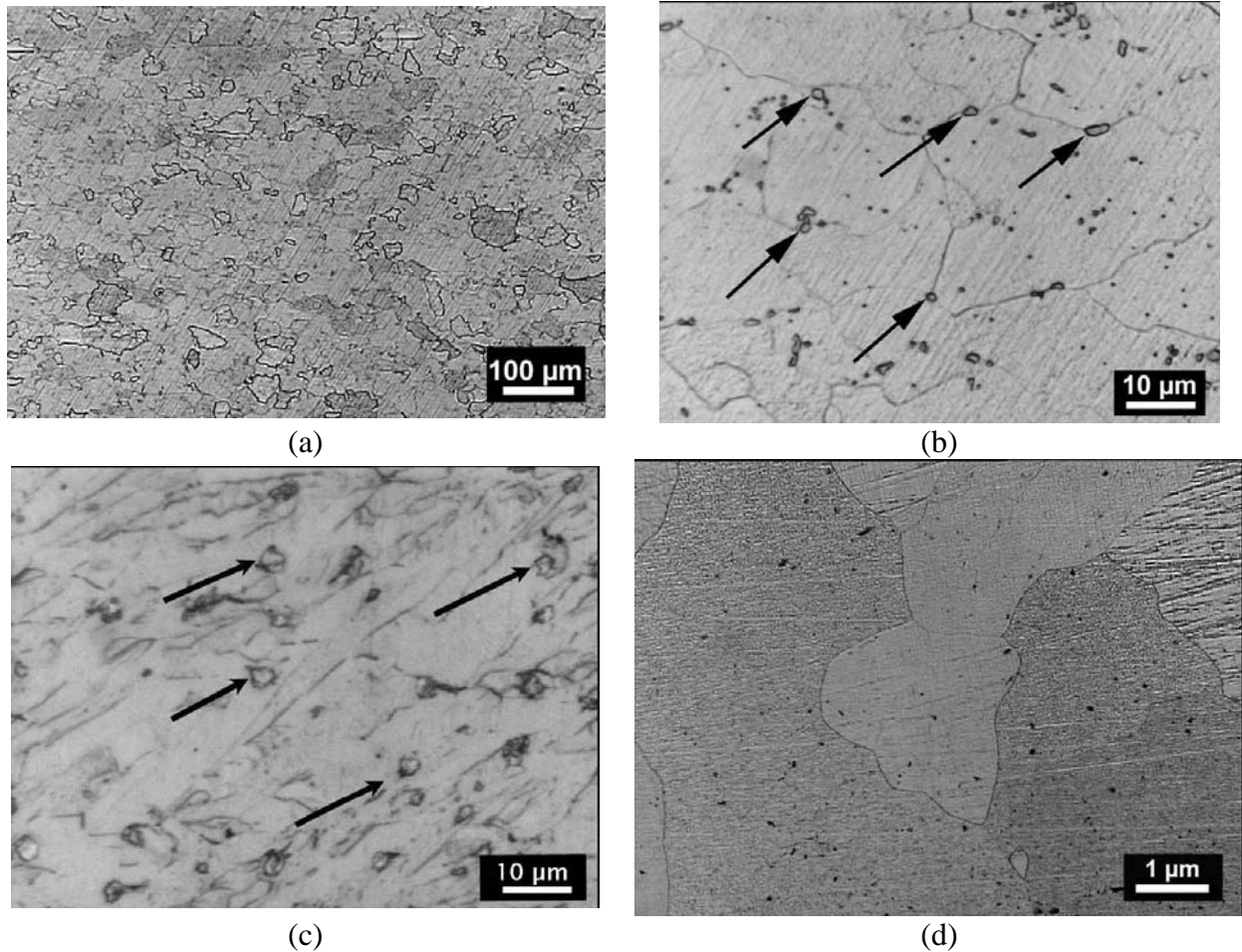


Figure III. 4 Microstructure du fer après attaque chimique avec Nital (2%) fer FGF(a,b), fer F (c) et fer FAR (d).

III.2 Techniques expérimentales

III.2.1 Essais d'oxydation

La thermogravimétrie est une technique qui permet de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Elle consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Ainsi on peut obtenir la mesure de la prise de masse en fonction du temps de manière continue, avec une précision de 1 μg. Les essais d'oxydation isotherme ont été réalisés dans des thermobalances de type SETARAM TAG24 (Figure III. 5). La montée à la température d'oxydation est programmée à la vitesse de 60 °C/min sous flux d'argon hydrogéné. Quand celle-ci est atteinte, le flux d'argon hydrogéné est maintenu pendant 5 min afin de stabiliser la température puis une purge des fours est réalisée avant l'introduction d'air synthétique

(flux = 0.2 L/h) qui marque le début de l'oxydation (la masse de l'échantillon est tarée en ce point). Après le maintien isotherme, la descente en température est faite à 60 °C/min sous flux d'air synthétique. Les essais d'oxydation ont été réalisés à des températures comprises entre 600 et 1000 °C, sous flux d'air sec pendant 100 heures. Les échantillons ont été pesés avant et après le traitement thermique, dans une balance de précision, afin de vérifier le gain de masse.



Figure III. 5 Thermobalances SETARAM TAG 24.

III.2.1.1 Préparation des échantillons

Afin d'étudier l'effet de l'addition des éléments, de l'état de surface et de l'épaisseur du matériau sur la cinétique d'oxydation, nous avons préparé différents types d'éprouvettes. Un échantillon classique de thermogravimétrie a une surface de 10 x 10 mm² et une épaisseur de 1 mm. Après préparation tous les échantillons ont été nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone puis d'éthanol.

L'effet de l'addition des éléments et de l'état de surface a été étudié en utilisant des éprouvettes de 1 mm d'épaisseur.

L'effet de l'épaisseur a été envisagé à travers l'étude de trois types d'éprouvettes:

(a) Lames minces de 70 μm obtenues par polissage mécanique sur papier 300 SiC. L'épaisseur est contrôlée par mesure directe à l'aide d'un palmer et le polissage final est réalisé au papier 600 SiC.

(b) Lames en biseau dont l'épaisseur varie de manière continue entre 20 et 200 μm . Le polissage mécanique est réalisé comme précédemment en faisant reposer un bord de la lame sur une cale (feuillard de FeAl de 180 μm d'épaisseur) comme représenté sur la Figure III.6a.

(c) Lames cuvetées : nous avons aussi réalisé une lame très fine en utilisant l'outil de cuvetage pour la préparation MET. L'épaisseur au fond de la cuvette peut atteindre 25 μm . Toutefois, en partant d'une lame 10 x 10 x 0,2 mm^3 , la surface de l'échantillon qui correspond à une épaisseur inférieure à 100 μm reste très faible (environ 3% de la surface totale). L'effet du cuvetage reste négligeable et nous avons considéré cette lame comme une lame d'épaisseur constante (200 μm).

La géométrie des ces échantillons est schématisée sur la Figure III. 6.

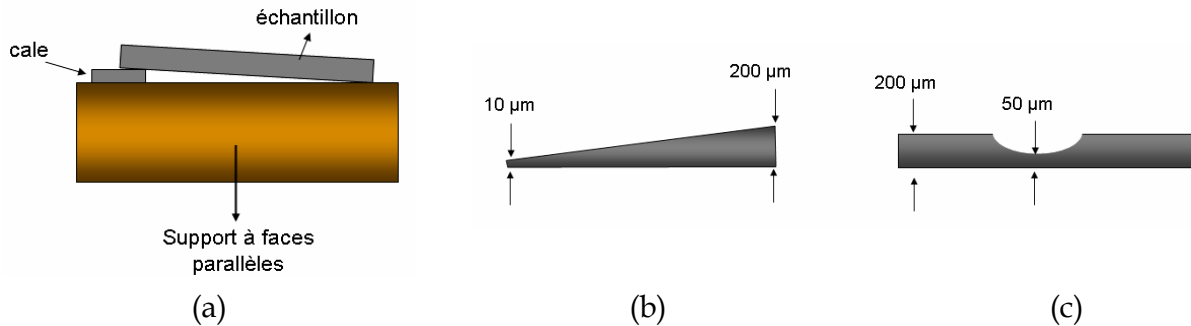


Figure III. 6 Schéma du montage pour l'élaboration des lames en biseau (a), échantillon en biseau (b) échantillons cuvetés (c).

III.2.1.2 Calcul du k_p

Quand la couche d'oxyde développée au cours de l'oxydation croît grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche d'oxyde, la cinétique est caractérisée par une loi de vitesse parabolique [Wag98]:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t$$

où Δm est le gain de masse, S la surface, t le temps et k_p la constante de vitesse parabolique. Cette loi parabolique a été complétée en tenant compte de la présence d'un régime transitoire, qui est observé pour la plupart des métaux, et de processus interfaciaux [Mon98]:

$$t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2$$

où A , B et C sont des constantes dont l'expression dépend des conditions initiales (à partir desquelles le régime est parabolique) et de la nature protectrice ou non du premier oxyde formé. Seule la constante C est indépendante du régime transitoire et des processus interfaciaux et est toujours égale à l'inverse de la constante de vitesse parabolique k_p , $C=1/k_p$. Les termes A , B et C sont déterminés par ajustement d'une parabole à la courbe expérimentale de prise de masse, à l'aide d'un programme informatique exécutable à partir du logiciel Mathematica. Cet ajustement peut porter sur la totalité (sans prendre en compte la période transitoire, k_p global) ou sur une portion quelconque de la courbe expérimentale de prise de masse, k_p local.

Pour le calcul de la constante k_p local les termes A , B et C sont déterminés sur un petit intervalle I_m , qui est translaté le long de la courbe de prise de masse. Ainsi, pour chaque intervalle I_m , une constante parabolique locale k_{pi} est-elle calculée. Pour éviter l'augmentation du rapport bruit/signal avec le temps, l'intervalle I_m augmente de façon parabolique avec le temps. Ainsi l'évolution de la constante parabolique k_p peut être suivie au cours du temps [Mon98].

III.2.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un appareil LEO 435VP équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) de marque PGT (Priston Gamma Tech) qui travaille à une tension nominale de 15 kV.

III.2.2.1 Morphologie et contraste chimique.

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe d'interaction électrons-matière. Le fonctionnement en mode électrons secondaires permet d'observer la morphologie en surface, tandis que l'imagerie en mode électrons rétrodiffusés permet d'obtenir un contraste chimique, les atomes plus légers (Z faibles) apparaissant plus sombres sur l'image.

III.2.2.2 Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)

Les échantillons pour les analyses EDS sont polis au moyen de disques de SiC du grade 600 jusqu'au grade 4000, puis de disques de feutre avec une pâte diamantée de 3 μm . Pour éviter le phénomène de charge dans le microscope un « pont » de graphite relie l'échantillon au porte-échantillon. L'ensemble des couples de diffusion et les standards purs (Fe, Al et Ni) ont été analysés dans les mêmes conditions de travail:

tension d'accélération: 15kV,

distance de travail : 19 mm,

courant de sonde: 1500 pA,

temps d'analyse: 100 s.

Une fois les spectres obtenus nous avons fait l'analyse quantitative en utilisant la correction ZAF. Afin de déterminer la teneur d'un élément dans un échantillon la méthode ZAF calcule la concentration de chaque élément en prenant en compte les effets d'absorption (A), de fluorescence (F) et du numéro atomique (Z) de chaque élément présent dans la matrice. La précision de ces mesures est de ± 0.5 %at.

Les mesures de teneur en aluminium effectuées au MEB, $X_{\text{mesurée}}$, diffèrent légèrement des valeurs obtenues par analyse chimique, $X_{\text{mesurée}}^{\text{analyse chimique}}$. Les teneurs en aluminium dans les profils de concentration mesurés par EDS et présentées au Chapitre IV ont donc été recalibrées par rapport aux mesures par analyse chimique sur l'alliage FeAl initial correspondant. Pour chaque mesure, la valeur corrigée X^{corr} est donnée par :

$$X^{corr} = X_{mesurée} \left(1 - \frac{\Delta X}{X_{mesurée}^{max}} \right)$$

où $\Delta X = X_{mesurée}^{max} - X_{mesurée}^{analyse_chimique}$

III.2.3 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission est utilisée pour caractériser la structure de défauts et la morphologie des structures ordonnée et désordonnée des alliages, ainsi que la morphologie des couches d'oxydes. Le microscope électronique en transmission utilisé est un Jeol 2010 du Service TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Le microscope est équipé d'un filament en LaB₆ et d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie, et fonctionne sous une tension de 200 kV.

III.2.3.1 Préparation des échantillons massifs

L'étude de la structure de défauts et de la morphologie des domaines d'antiphase est faite par observation des échantillons massifs. Les éprouvettes sont amincies par polissage mécanique jusqu'à 120 µm environ. L'obtention d'une zone transparente aux électrons dans le MET est faite par polissage électrolytique dans un TenuPol 5, en utilisant une solution d'acide nitrique (20% en vol.) et de méthanol à -15 °C sous une tension de 10 V, ou bien, par cuvetage et bombardement ionique jusqu'au percement dans un appareil PIPS de la société GATAN.

III.2.3.2 Préparation des échantillons en section transverse.

Afin d'observer la couche d'oxyde formée au cours du traitement thermique nous avons besoin de préparer des échantillons en section transverse. Cette préparation consiste à coller oxyde contre oxyde deux morceaux d'échantillon. Le système est placé dans un tube de cuivre rempli ensuite d'une colle polymérisée en étuve. Des rondelles de 300 µm d'épaisseur sont alors découpées (voir Figure III. 7) puis amincies par polissage mécanique jusqu'à 150 µm environ. Les lames sont amincies par cuvetage jusqu'à une épaisseur au fond de la cuvette de l'ordre de 50 µm et les échantillons sont enfin exposés à un bombardement ionique (PIPS) jusqu'au percement.

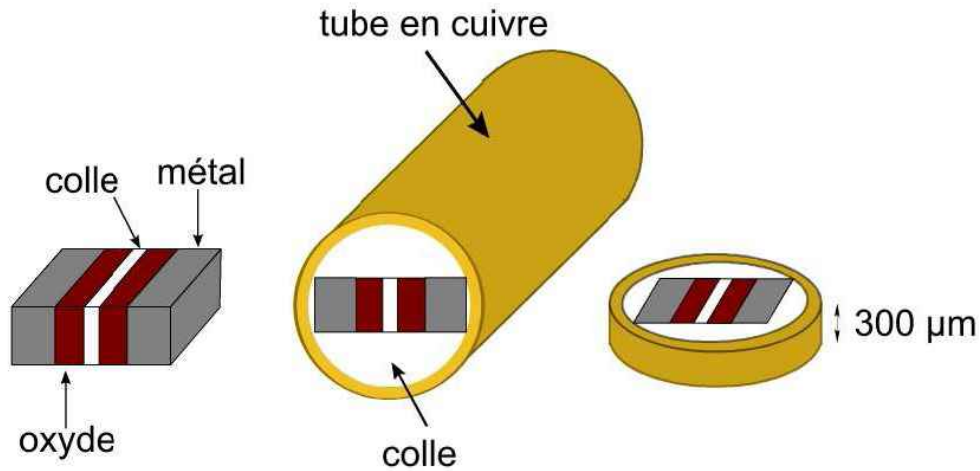


Figure III. 7 Protocole de préparation des lames minces.

III.2.3.3 Diffraction et imagerie

L'étude de la structure cristallographique est faite par diffraction d'électrons. L'échantillon est positionné dans l'espace pour obtenir les axes de zone de plus grande symétrie de chaque structure : 111, 110 et 100 dans le cas de l'étude. Nous avons utilisé les cartes et lignes de Kikuchi pour orienter les cristaux. Une fois repéré un axe de zone il suffit de suivre les lignes avec l'aide de la carte correspondant à la structure du matériau d'étude pour trouver ensuite les autres axes. A titre d'exemple nous présentons sur la Figure III. 8a le diagramme expérimental correspondant à l'axe de zone 110 de Fe_3Al (structure D0_3).

Les diagrammes sont indexés par comparaison avec des diagrammes calculés à l'aide du logiciel Carine Crystallography. On notera toutefois que les intensités calculées par ce logiciel correspondent au facteur de diffraction atomique pour les rayons X et que les phénomènes d'absorption ne sont pas pris en compte.

Quant aux images de microscopie électronique en transmission, elles peuvent être obtenues par imagerie en champ clair, par sélection du faisceau transmis, ou en champ sombre, en sélectionnant l'un des faisceaux diffractés. Pour obtenir un meilleur contraste de l'image il faut orienter la lame pour travailler en mode « deux ondes ». Dans cette condition

un seul faisceau est fortement diffracté. Le cliché de diffraction apparaît avec deux taches bien éclairées, la tache diffractée et le faisceau transmis, comme on peut l'observer dans la Figure III. 8b. L'image est obtenue en sélectionnant le faisceau transmis (T) ou diffracté (g).

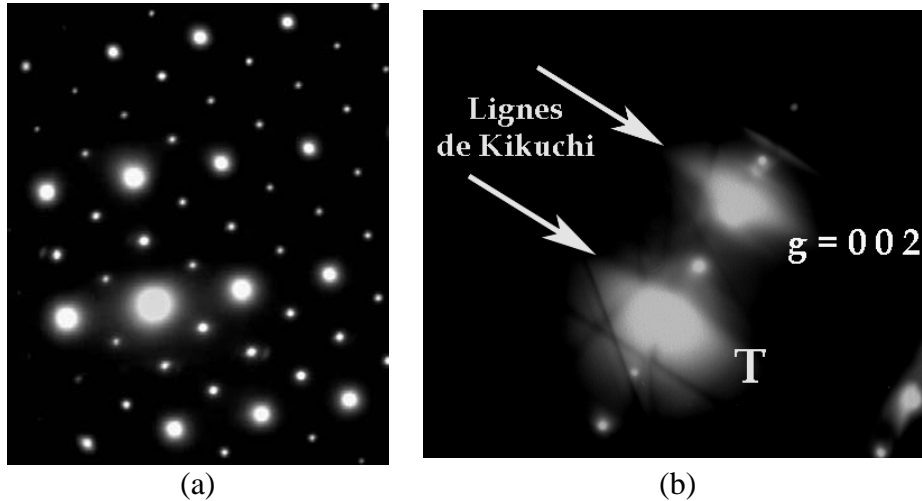


Figure III. 8 Clichés de diffractions montrent l'axe de zone 110 caractéristique de la structure D03 (a) et le mode « deux ondes » dans un alliage de structure B2 (b).

Les images des domaines dans les alliages sont réalisées en mode « deux ondes » en sélectionnant des taches de diffraction spécifiques en fonction du vecteur de déplacement du domaine. Ainsi, pour visualiser les APB de type B2 dans un alliage de structure D0₃ on utilise les réflexions de surstructure 200 et 222 et pour les APB de type D0₃ on utilise les réflexions de surstructure 111.

III.2.4 Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons-X permet d'identifier les phases présentes dans des matériaux. Le diffractomètre utilisé est un SEIFFERT 3000TT, doté d'une anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$). Afin d'étudier les couches d'oxyde qui se développent en surface, les mesures sont effectuées en mode rasant, la radiation incidente arrive sur l'échantillon avec un angle de 1° à 10° . L'indexation des diffractogrammes est effectuée grâce aux fichiers JCPDS disponibles, ou en utilisant le logiciel « Carine Crystallography » et les données du Pearson's Handbook [Vil97].

III.3 Réalisation des couples de diffusion

La préparation des échantillons est réalisée par la technique de couples de diffusion entre du fer et différents alliages. Les dimensions du couple sont présentées sur la Figure III. 9a. Une face d'un échantillon de chaque matériau à été polie jusqu'à $3 \mu\text{m}$, puis l'ensemble fer-alliage tenu par un montage mécanique (voir Figure III. 9) est placé à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sous une atmosphère d'argon pendant sept jours.

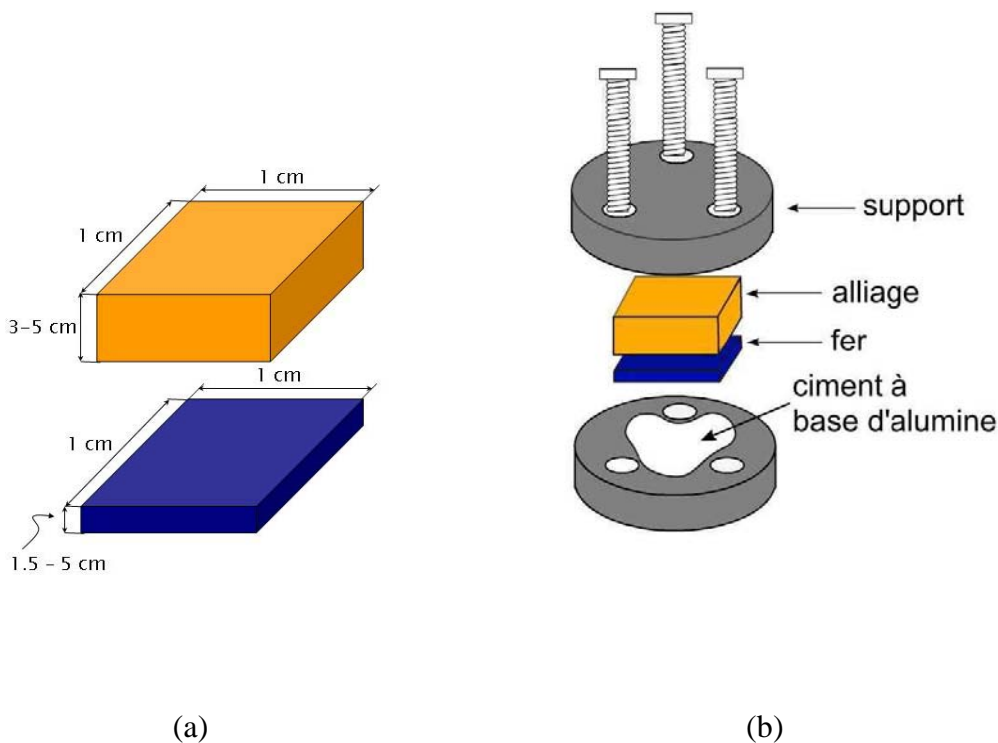


Figure III. 9 Dimensions de chaque partie du couple (a) et montage de l'ensemble fer-alliage pour l'élaboration des couples de diffusion (b).

Le cycle thermique est schématisé sur la Figure III. 10. La vitesse de chauffage est de $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Pendant la montée en température, et jusqu'à la fin du palier à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (i \rightarrow ii), un vide primaire de 10^{-3} est maintenu afin d'évacuer le carbone contenu dans l'atmosphère. Après ce palier (qui dure une heure) le vide est coupé et un flux d'argon est établi (ii), la température augmente encore une fois à $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Après une semaine (168 h, iii \rightarrow iv) à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ nous avons réalisé deux refroidissements différents: les

échantillons sont refroidis lentement au four ou bien sont retirés de celui-ci et subissent un refroidissement à l'air.

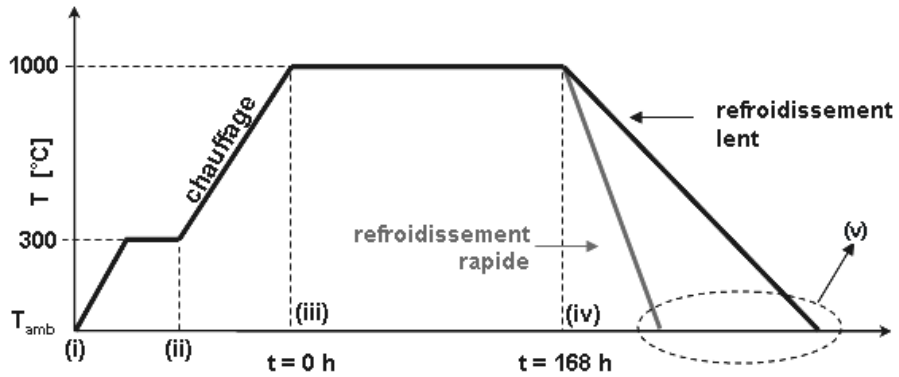


Figure III. 10 Cycle thermique utilisé pour l'élaboration des couples de diffusion.

Chapitre IV: Etude des Microstructures

IV.1	Défauts structuraux dans les alliages Fe-Al	- 45 -
IV.1.1	Structure des défauts	- 45 -
IV.1.2	Caractérisation des défauts complexes	- 48 -
IV.2	Couples de diffusion	- 53 -
IV.2.1	Observation générale des couples de diffusion	- 55 -
IV.2.1.1	Caractérisation globale. Couples refroidis au four.	- 55 -
IV.2.1.2	Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure.	- 57 -
IV.2.1.3	Evaluation de la teneur en carbone dans le fer.	- 59 -
IV.2.2	Profil de concentration	- 61 -
IV.2.2.1	Calculs de diffusion	- 61 -
IV.2.2.2	Profils de diffusion et modélisation	- 61 -
IV.2.2.3	Discussion	- 66 -
IV.2.3	Synthèse	- 72 -
IV.2.4	Domaines d'antiphase au sein des couples de diffusion	- 73 -
IV.2.4.1	Couples FA-FGF et FA-FGF-A	- 75 -
IV.2.4.2	Effet de l'addition des éléments sur la morphologie	- 84 -

IV.1 Défauts structuraux dans les alliages Fe-Al

Nous avons caractérisé la structure des défauts dans les alliages dans l'état de réception à l'aide de la microscopie électronique en transmission, MET. Les méthodes de préparation des lames minces, d'imagerie et de diffraction ont été décrites dans la section III.2.3.

IV.1.1 Structure des défauts

Les études par diffraction d'électrons de ces alliages mettent en évidence que la phase présente correspond à la structure B2. Des clichés de diffraction caractéristiques de cette structure sont présentés sur la Figure IV.1 pour différents axes de zone.

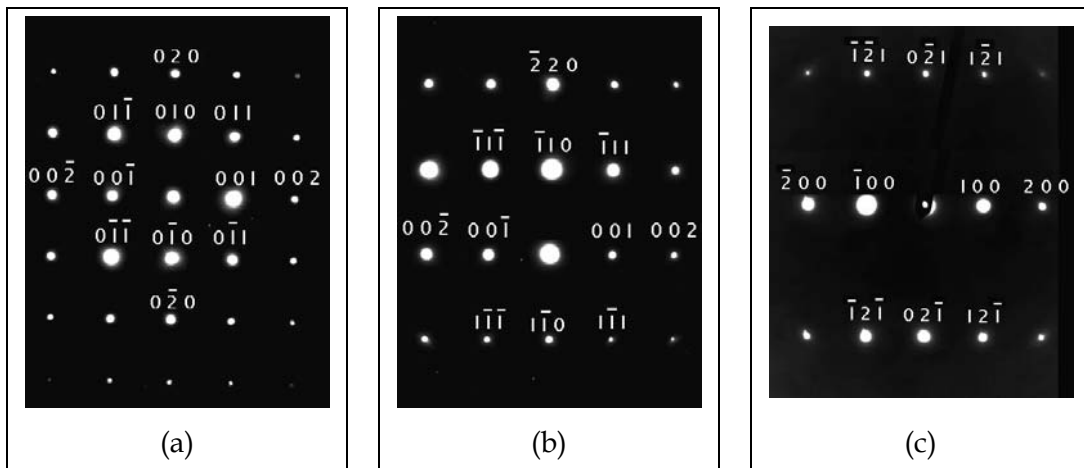


Figure IV. 1 Axes de zones caractéristique de la structure B2: [100] (a), [110] (b), et [012] (c).

Pour les trois matériaux observés dans l'état de réception nous n'avons pas observé de domaines d'antiphase de type B2. La formation des APD dans les alliages de structure B2 est liée à la transformation désordre - ordre qui se produit au cours du refroidissement de la phase désordonnée A2 issue de la solidification. Une fois formés, la croissance des APD dépend de la vitesse de migration des APB. Le diagramme de phases fer-aluminium indique que la température de transition désordre - ordre du Fe-40Al est autour de 1200 °C; à cette température, la liberté de mouvement des APB est élevée et les limites des APD migrent jusqu'à être annihilées aux joints de grains.

Les microstructures des différents types de défauts dans les quatre alliages fer-aluminium sont présentées sur la Figure IV.2. Les observations au MEB (Figure IV.2a-c) indiquent que les défauts de l'alliage FA sont uniquement des dislocations parfaites qui se

trouvent plus ou moins isolées les unes des autres. Il y a des plages de dizaines de μm^2 libres de défauts, leur densité est faible. La structure de défauts et leur concentration dans les alliages FAB et FANB (Figure IV.2d-h) est très différente de celle de l'alliage binaire. Nous pouvons observer dans ces alliages que la densité de dislocations est beaucoup plus élevée et que celles-ci sont disposées en enchevêtrements. En outre, des défauts plans dits défauts complexes, sont présents. La concentration de ces défauts complexes est plus importante dans l'alliage FANB.

Les observations MET de l'alliage FAY indiquent la présence de dislocations en plus de particules enrichies en Y et O (Figure IV.2i-j). La disposition des particules semble être homogène et non localisée, ni sur les joints de grains ni à leur intérieur. La présence de dislocations n'est pas liée en apparence à la distribution de particules d'oxyde. Les études de Morris et Gunther sur le même type d'alliage indiquent que les dislocations sont principalement du type $\langle 100 \rangle$ [Mor96].

Une étude plus détaillée concernant les types de dislocations dans l'alliage binaire est présentée sur la Figure IV.3, les images ont été réalisées en mode deux ondes en champ clair près des axes $[111]$ et $[110]$. Les dislocations dans les alliages FeAl de structure B2 sont des dislocations du type $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ [Wes00, Mor94b]. La nature exacte de ces dislocations peut être déduite grâce à des observations selon différentes conditions de diffraction. Sur la Figure IV.3 la dislocation est visible pour les vecteurs de diffraction $\mathbf{g} = \bar{1} \ 1 \ 0$ et $\mathbf{g} = 0 \ \bar{1} \ 1$ et elle est invisible quand imagée avec le vecteur $\mathbf{g} = 2 \ 0 \ 0$. Le vecteur de Burgers (\mathbf{b}) est donc $[0 \ 1 \ 0]$. L'étude de l'alliage binaire FA a déjà été réalisée par Cadet et coll. [Cad04] qui indiquent qu'il y a deux populations de dislocations: des dislocations $\langle 100 \rangle$ rectilignes, de caractère coin, et des superdislocations $\langle 111 \rangle$ courbes.

Concernant la structure de dislocation dans les alliages FAB et FANB, les mêmes auteurs [Cad04] indiquent la présence de dislocations rectilignes $\langle 100 \rangle$ et de superdislocations $\langle 111 \rangle$. Les dislocations sont disposées de manière hétérogène, en enchevêtrements.

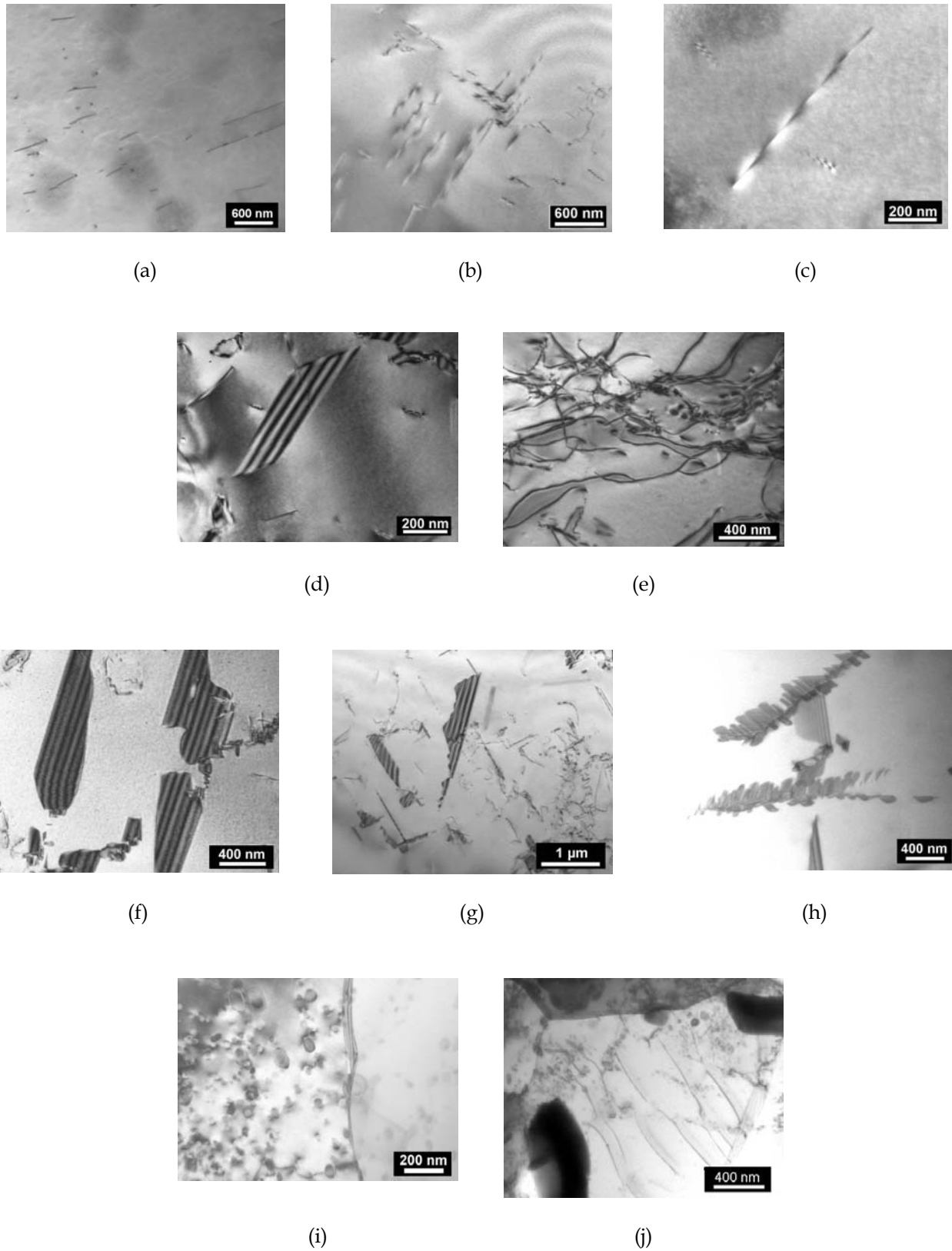


Figure IV. 2 Structure des défauts des quatre alliages dans l'état de réception: FA (a-c), FAB (d-e), FANB (f-h) et FAY (i-j).

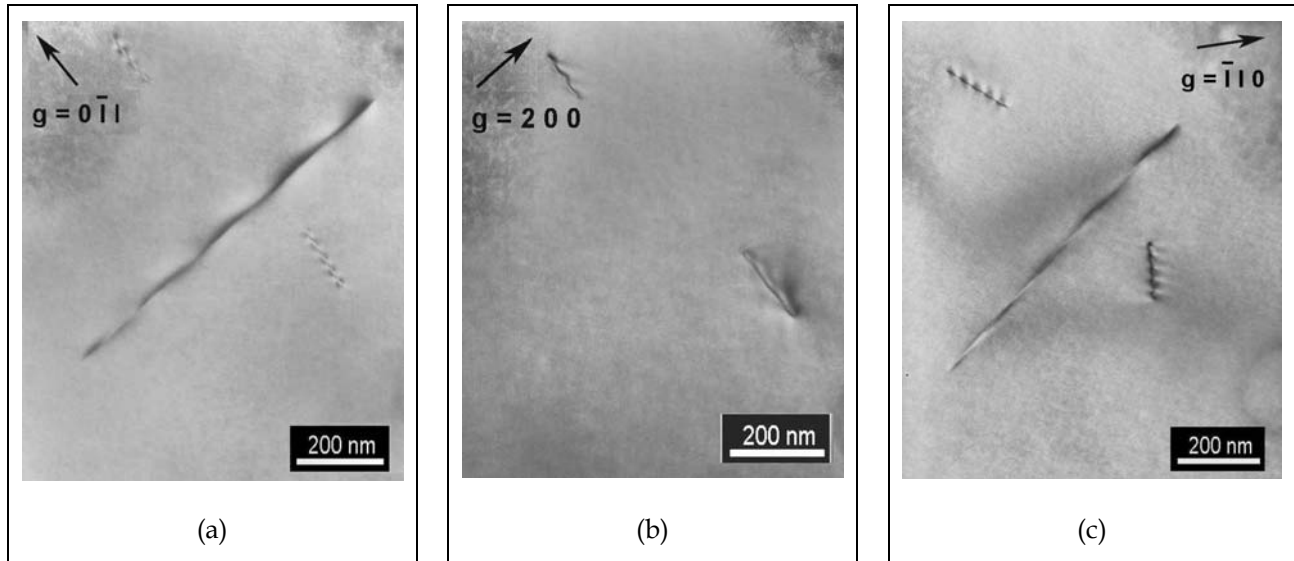


Figure IV. 3 Dislocation dans l'alliage FA imagée pour différentes conditions de diffraction : $g = 0 \bar{1} 1$ (a), $g = 2 0 0$ (b) et $g = \bar{1} 1 0$ (c).

IV.1.2 Caractérisation des défauts complexes

Nous avons fait une étude plus détaillée de la structure des défauts complexes dans les alliages FAB et FANB. Les Figures IV.4–IV.7 correspondent aux images en champ clair des défauts complexes présents dans les alliages FAB et FANB. Ces défauts sont imagés en utilisant des réflexions de surstructure et fondamentales. Les études réalisées sur des alliages FeAl de structure B2 [Son91, Bak86, Yos96, Pan88 et Pan01] indiquent que la présence de ces défauts complexes est liée à l'addition d'éléments, que le plan où se trouve le défaut est du type $\{100\}$. Le vecteur de déplacement \mathbf{R} parallèle à une direction de type $\langle 100 \rangle$ appartient au plan du défaut.

Nous pouvons observer que pour l'alliage FAB, Figure IV.4, le défaut présente un contraste de franges qui change en fonction du type de vecteur de diffraction. Le défaut est visible avec les taches fondamentales $g = 0 1 1$ et $g = 0 \bar{1} 1$ et la tache de surstructure $g = 0 0 1$, tandis qu'il présente un contraste résiduel avec le vecteur de diffraction $g = 1 \bar{1} \bar{1}$. Ces éléments sont insuffisants pour déterminer la nature exacte du défaut, mais assez pour établir que c'est un défaut complexe, c'est à dire présentant à la fois les caractéristiques d'un défaut d'empilement et d'une APB, puisqu'il est visible aussi bien avec les taches fondamentales que de surstructure.

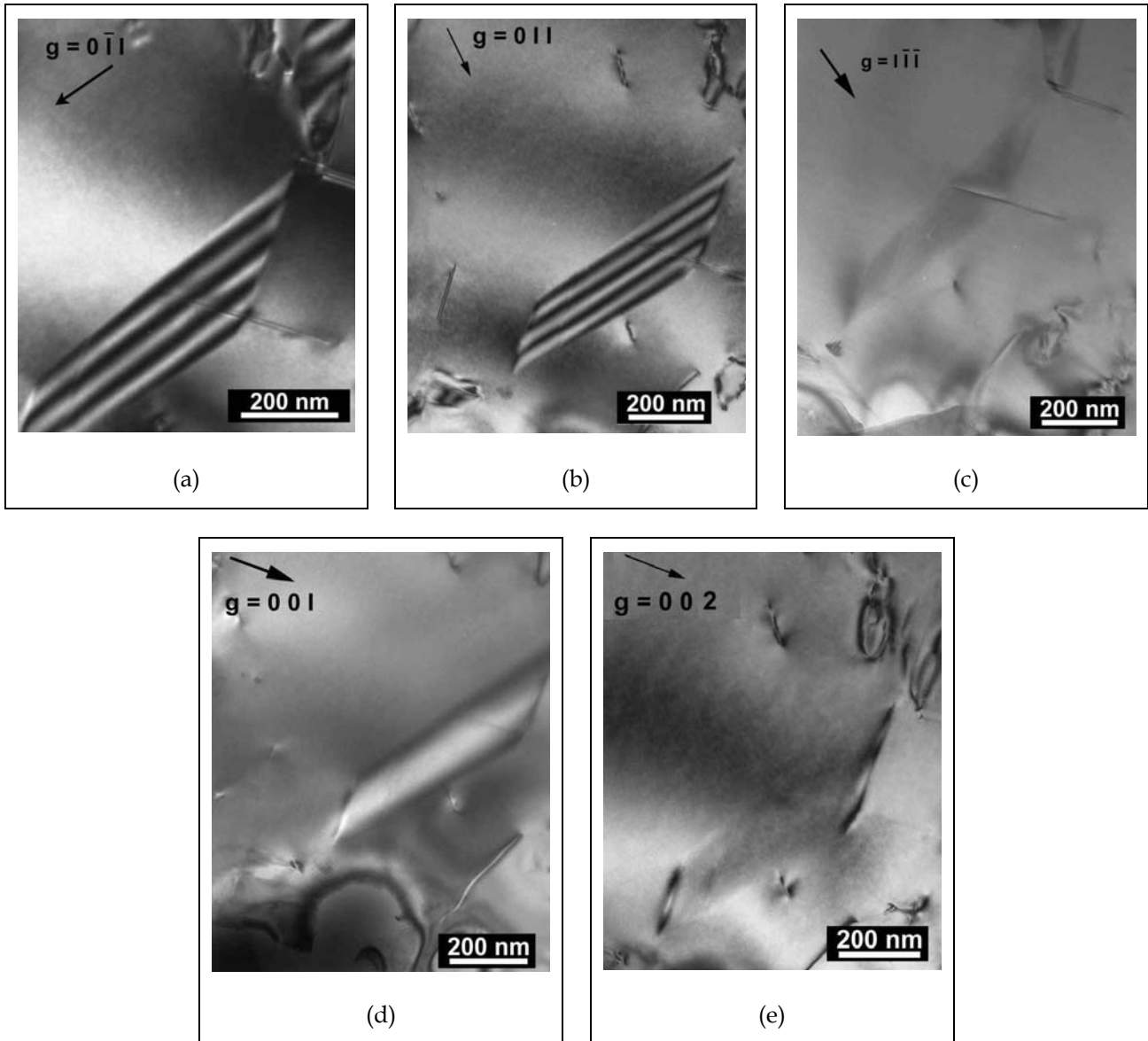


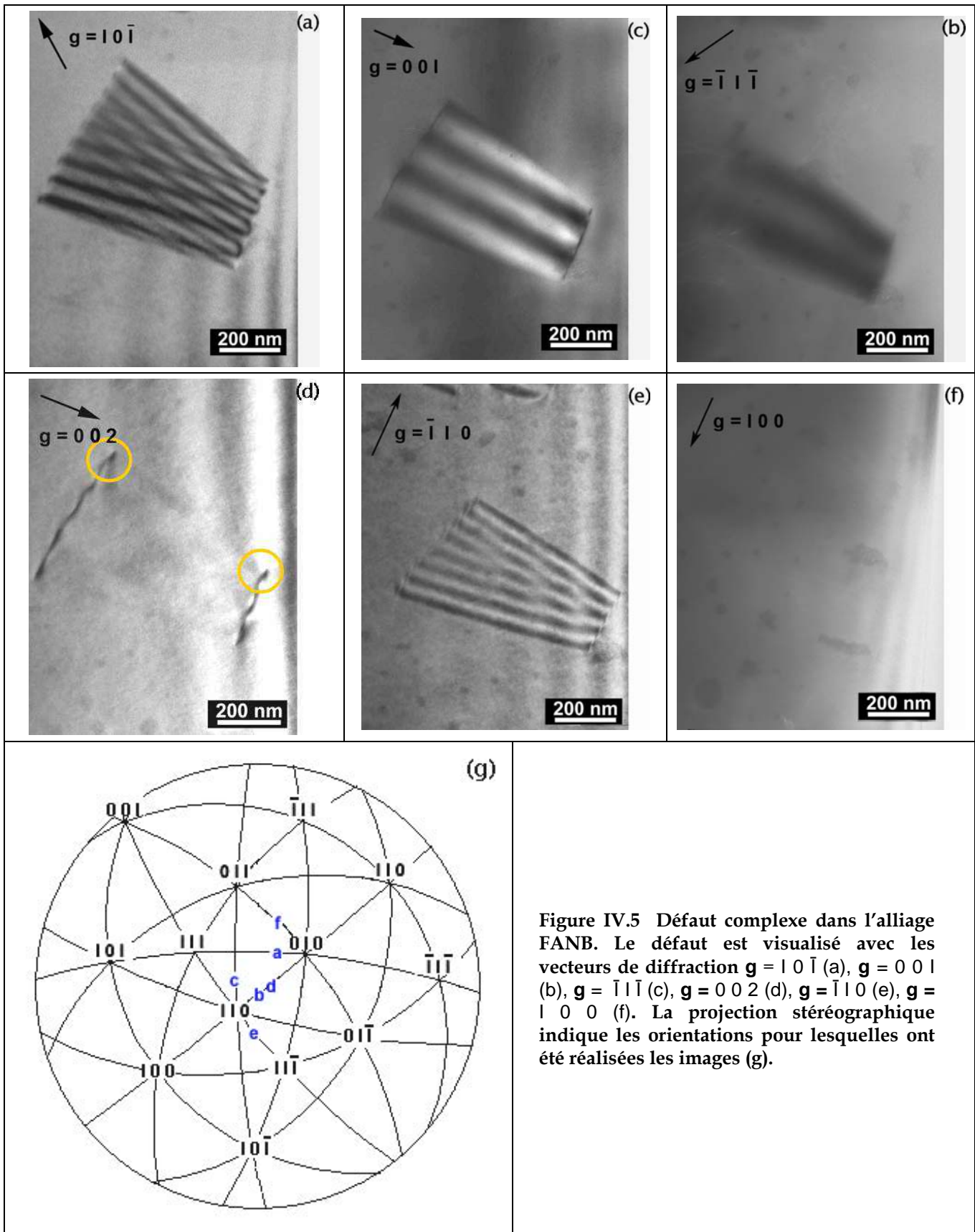
Figure IV. 4 Défaut complexe dans l'alliage FAB imagée pour différentes conditions de diffraction: $g = 0 \bar{1} 1$ (a), $g = 0 1 1$ (b), $g = 1 \bar{1} \bar{1}$ (c), $g = 0 0 1$ (d), $g = 0 0 2$ (e).

La Figure IV.5 présente un défaut complexe dans l'alliage FANB et la projection stéréographique indiquant les orientations pour lesquelles ont été réalisées les images. Le défaut plan est en contraste avec la réflexion fondamentale $g = 1 0 \bar{1}$ et les réflexions de surstructure $g = 0 0 1$ et $g = \bar{1} 1 \bar{1}$, et il est invisible pour la réflexion $g = 1 0 0$ tandis qu'il présente un contraste résiduel pour $g = \bar{1} 1 0$. Les conditions de diffraction (a) et (f) permettent de déduire que le vecteur de déplacement du défaut est du type $\frac{1}{2} [001]$. Du fait que le plan du défaut est parallèle au vecteur de déplacement et que le défaut lui-même est invisible si $g = 1 0 0$, nous pouvons conclure qu'il se trouve dans le plan (010) en accord avec

les images de la Figure IV.5a et g. Les dislocations qui bordent ce défaut plan, Figure IV.5d, sont de même signe et donc ne constituent pas un dipôle comme le montre le contraste aux points d'émergence des deux dislocations (points entourés par des cercles sur la Figure IV.5d).

Le deuxième défaut, Figure IV.6, possède les mêmes caractéristiques que le défaut complexe précédent. Il est visible avec les réflexions fondamentales $\mathbf{g} = 1\bar{1}0$, $\mathbf{g} = 112$, $\mathbf{g} = 111$ et $\mathbf{g} = 10\bar{1}$, tandis qu'il présente un contraste résiduel quand $\mathbf{g} = \bar{1}10$. Lorsque la même zone est observée avec $\mathbf{g} = 002$ on ne voit plus le défaut, seule une ligne de contraste très faible et rectiligne indique que le défaut est vu par la tranche. Les conditions (d) et (f) nous permettent de déduire que le vecteur de déplacement est $\frac{1}{2} [100]$ et que le défaut se trouve dans le plan (010).

Yoshimi et coll. [Yos96] proposent que ce type de défauts complexes est produit par la condensation des lacunes tandis que Baker et coll. [Bak86] indiquent qu'il est le résultat d'une précipitation dans les plans de type {100}. Plus récemment, les études en contraste Z au MET [Pan98, Chi00] révèlent qu'il y a un plan d'atomes d'aluminium qui manque dans la séquence d'empilement du défaut. La substitution d'Al par B est à l'origine de la formation d'un borure métastable issu de la structure B2. Chisholm et coll. [Chi00] proposent que l'ordre est préservé et que le réseau est localement déformé par l'absence d'une colonne d'atomes d'Al remplacés par des atomes de B. Le borure présente une structure quadratique avec comme composition $\text{Fe}_{16}\text{Al}_{14}\text{B}_2$. En accord avec ces analyses au MET, Cadel et coll. [Cad04] mettent en évidence, après études par sonde atomique, qu'il y a un enrichissement local en bore et un appauvrissement en aluminium dû à la diffusion de bore grâce aux lacunes d'aluminium.



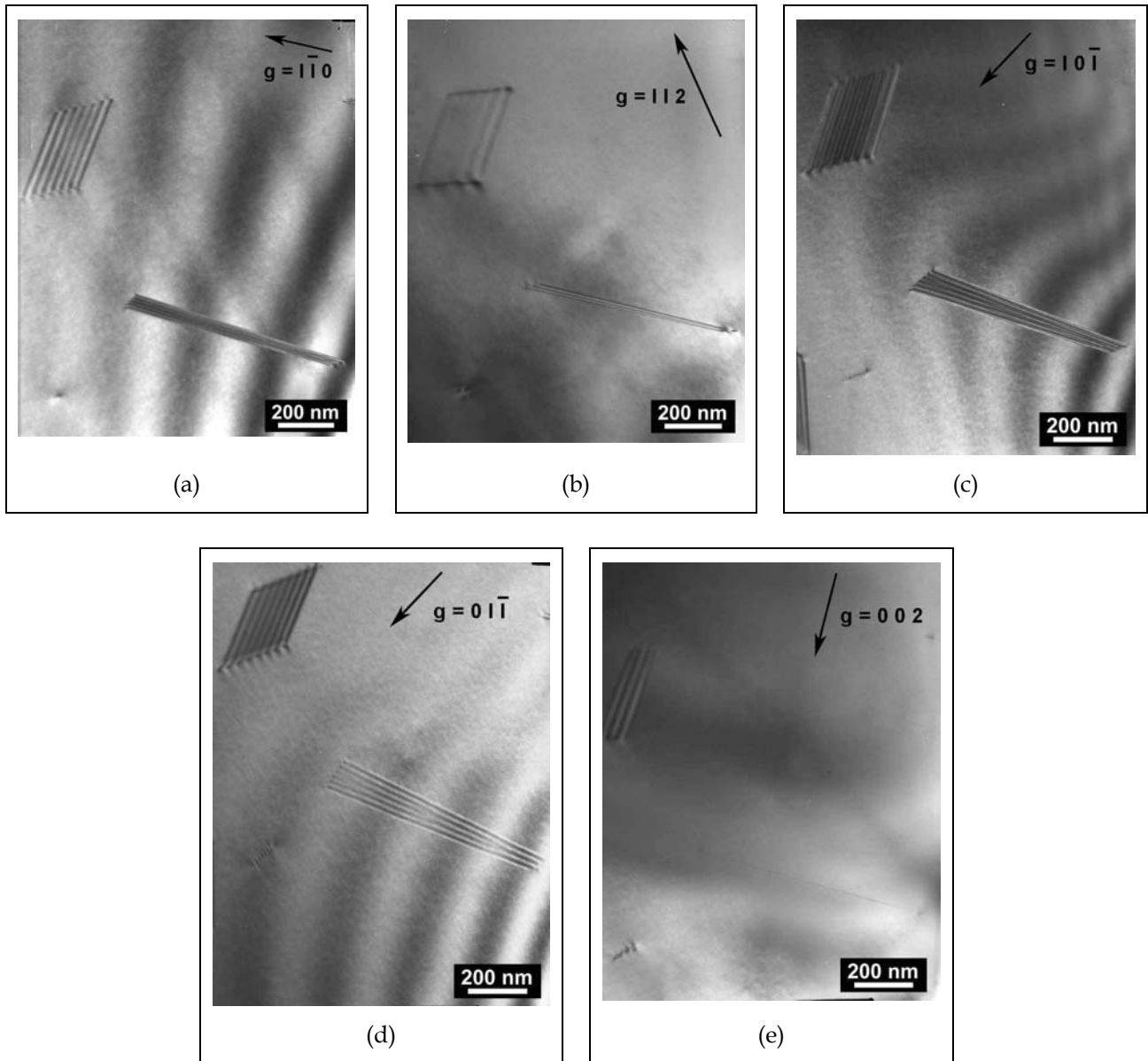


Figure IV.6 Défaut complexe dans l'alliage FANB. Le défaut est visualisé avec les vecteurs de diffraction $g = 1\bar{1}0$ (a), $g = 112$ (b), $g = 10\bar{1}$ (c), $g = 0\bar{1}1$ (d), $g = 002$ (e).

L'interprétation du contraste des défauts complexes que nous avons présentée est analogue à celle réalisée dans la littérature [Son91, Bak86, Yos96, Pan98a et Pan01]. On en déduit que les défauts sont situés dans des plans du type $\{100\}$ bordés par des dislocations coin (deux dislocations de même signe et non pas un dipôle) de vecteur de Burgers de type $\frac{1}{2} \langle 010 \rangle$ appartenant au plan du défaut. Le vecteur de translation du défaut plan est donc classiquement considéré comme égal au vecteur de Burgers de la dislocation latérale. Dans

l'exemple du défaut de la Figure V.5 nous avons ainsi déduit que le défaut est caractérisé par un vecteur de translation $\mathbf{R} = \frac{1}{2} [001]$.

Pour le vecteur de diffraction $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}0$ le défaut devrait donc être invisible alors que l'on observe clairement un contraste résiduel (voir Figure IV.5e). Un tel contraste résiduel (pour $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$) a été déjà reporté [Bak86]. Il est associé aux dislocations coins qui bordent le défaut. Ainsi, en notant \mathbf{u} le vecteur de ligne le critère d'invisibilité d'une dislocation non vis ($\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \wedge \mathbf{u} = 0$) n'est pas vérifié. Cependant, le contraste résiduel des dislocations reste très localisé comme l'illustre l'image simulée de la Figure IV.7a. Pour expliquer le contraste expérimental observé, il est donc nécessaire d'introduire une composante du vecteur de translation du défaut hors du plan du défaut. Dans l'exemple de la Figure IV.5, le vecteur de translation pourrait ainsi être $\frac{1}{2} [0 \delta 1]$, avec $\delta = 0,2$. L'image simulée (Figure IV.7b) avec un tel vecteur présente un contraste proche de celui de l'image expérimentale. Notons qu'une analyse similaire a été présentée pour expliquer la structure de défauts complexes dans un composé Ru-Al dopé avec du bore [Lu04]. Le défaut plan est donc un défaut complexe qui se trouve dans un plan $\{100\}$ et présente un vecteur de déplacement $\mathbf{R} = \frac{1}{2} [0\delta 1]$ où δ représente une composante hors du plan du défaut.

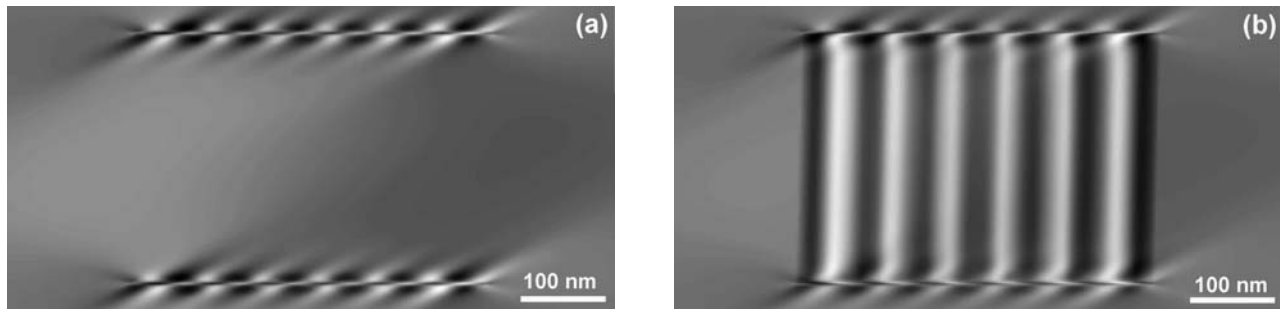


Figure IV. 7 Images simulées avec le logiciel Cufour [Sha93] du défaut complexe en contraste résiduel avec un vecteur de translation $\frac{1}{2} [0 0 1]$ (a) et $\frac{1}{2} [0 \delta 1]$, $\delta = 0,2$ (b). Conditions de simulation: normale à la lame $[3 7 1]$, épaisseur de la lame 220 nm, $\mathbf{u} = [1 0 0]$, $\mathbf{b} = \frac{1}{2} [0 0 1]$, séparation entre les dislocations 300 nm, $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}0$.

IV.2 Couples de diffusion

Une fois réalisé le traitement thermique des couples de diffusion nous avons fait une coupe le long du profil de composition, afin de faire des observations et des analyses au microscope optique (MO), microscope électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).

Le tableau suivant rappelle les différents couples de diffusion préparés, le traitement thermique suivi, notamment le type de refroidissement employé, et indique la notation utilisée désormais dans le texte.

Fer	Alliage	Dénomination du couple	Nombre de couples	Type de refroidissement
F GF	FA	FA-FGF	10	Lent → refroidis au four
	FAB	FAB-FGF	1	
	FANB	FANB-FGF	1	
	FAY	FAY-FGF	1	
F GF	FA	FA-FGF-A	1	Rapide → refroidis à l'air
	FAB	FAB-FGF-A	1	
	FANB	FANB-FGF-A	1	
	FAY	FAY-FGF-A	1	
F AR	FA	FA-FAR	1	Lent → au four
	FAB	FAB-FAR	1	
F	FANB	FANB-F	2 ¹	Lent → au four

Tableau IV. 1 Notation employée pour designer les couples de diffusion et leur traitement thermique.

Il convient de rappeler ici que les couples de diffusion sont maintenus pendant 168h à 1000 °C sous flux d'argon. La diffusion a donc lieu entre le fer dans sa phase austénitique et les différents alliages FeAl.

¹ Les deux couples ont été réalisés avec des conditions de polissage des faces en regard différentes: au papier de grade 1200 dans un cas, poli miroir à la pâte diamantée de granulométrie 3µm dans l'autre cas. Ces deux méthodes conduisent à des résultats similaires, mais le polissage à la pâte diamantée laisse des grains de diamant à la surface du fer. Ces grains sont très utiles pour repérer ensuite l'interface initiale de contact au sein du couple. Tous les autres couples ont donc été réalisés avec un polissage 3 µm.

IV.2.1 Observation générale des couples de diffusion

La microstructure de l'ensemble des couples après traitement thermique a été révélée par attaque chimique avec les mêmes réactifs que ceux employés pour les alliages et le fer pur à l'état de réception (Section III.1.1).

IV.2.1.1 Caractérisation globale. Couples refroidis au four.

Tous les couples observés présentent les mêmes caractéristiques globales, c'est à dire qu'ils sont constitués de 3 zones facilement différenciées en microscopie optique (MO) après attaque chimique. Nous présentons sur la Figure IV.8 les coupes transverses des couples obtenus entre le fer FGF et les quatre alliages FeAl utilisés. Les 3 zones sont identifiées sur la Figure IV.8a et notées zones 1 à 3 en partant du côté Fe vers l'alliage FeAl.

La **zone 1** présente une structure d'acier ferrito-perlitique. Elle résulte donc de la transformation au cours du refroidissement d'une zone qui présentait une structure austénitique à la température de maintien. Il est cependant surprenant de trouver un taux de perlite aussi élevé pour du fer supposé pur, principalement sur les couples élaborés avec les alliages FANB et FAY. Ce point sera approfondi à la section IV.2.1.3.

La **zone 2** est constituée de grains allongés dont la plupart occupent toute la largeur de la zone et présentent une épaisseur d'environ 200 μm . Elle résulte de la diffusion de l'aluminium de l'alliage vers le fer. La largeur de cette zone est d'environ 800 μm pour les couples élaborés avec les alliages FA et FAB et d'environ 700 μm dans le cas des alliages FANB et FAY.

La **zone 3** correspond à la microstructure des alliages dans l'état de réception: des grains de l'ordre du millimètre pour les couples FA-FGF, FAB-FGF et FANB-FGF, et des grains d'une taille inférieure à 10 μm pour le couple FAY-FGF.

Nous pouvons observer la transition zone 1 - zone 2 sur les Figures IV.8b, e, h et k. La transition zone 2 - zone 3 est représentée sur les Figures IV. 8c, f, h et l. Elle correspond à l'interface initiale de contact entre le fer et l'alliage ainsi que l'atteste la présence des grains de poudre diamantée observés en MEB. Notons que lors du recuit de diffusion cette interface se déplace vers la partie Fe-Al du couple comme on peut le voir sur les observations globales des différents couples (Figures A.1, Annexe A).

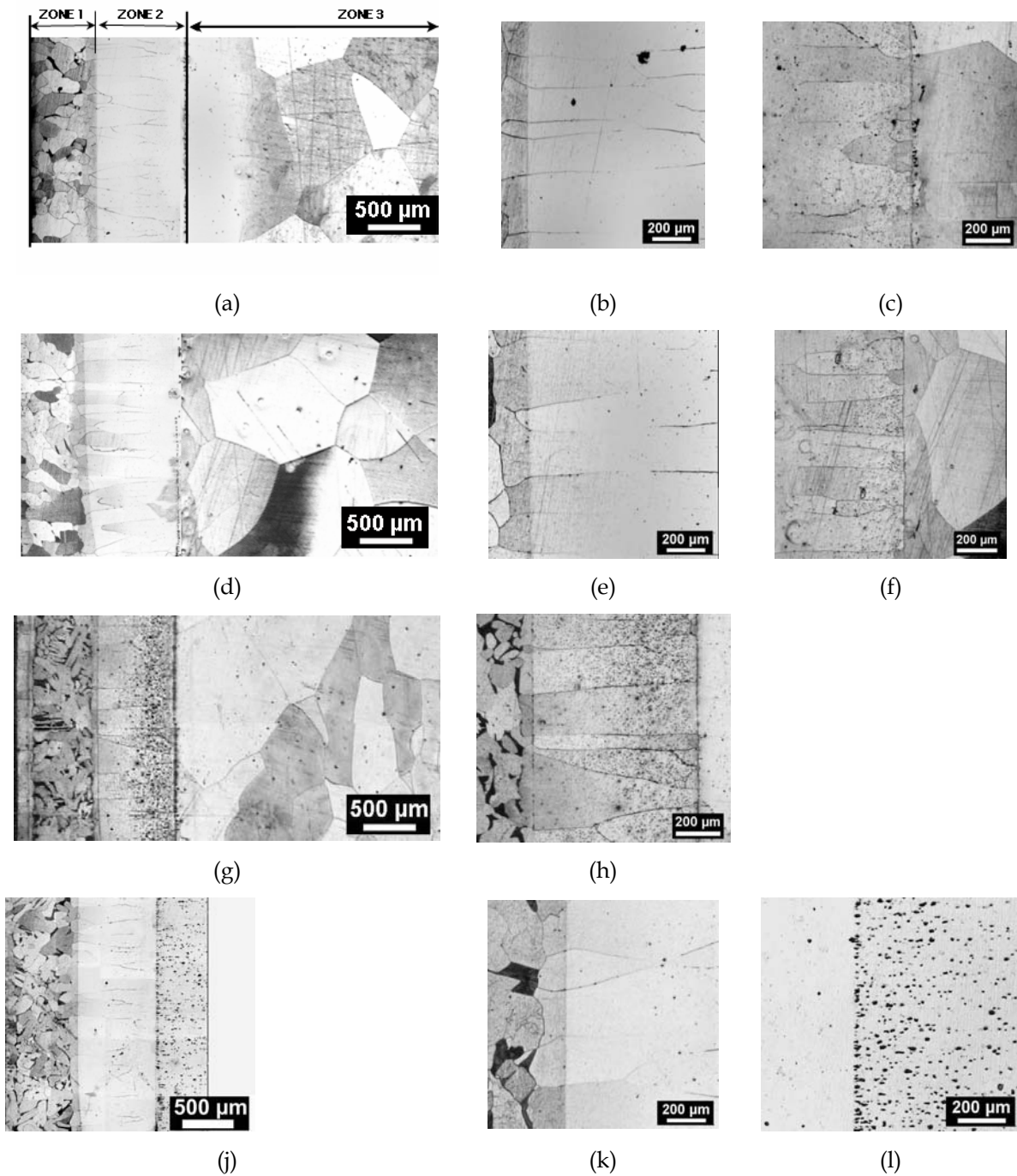


Figure IV. 8 Microstructure en section longitudinale des couples de diffusion refroidis au four. Couple FA-FGF (a-c), FAB-FGF (d-f), FANB-FGF (g-i) et FAY-FGF (j-l).

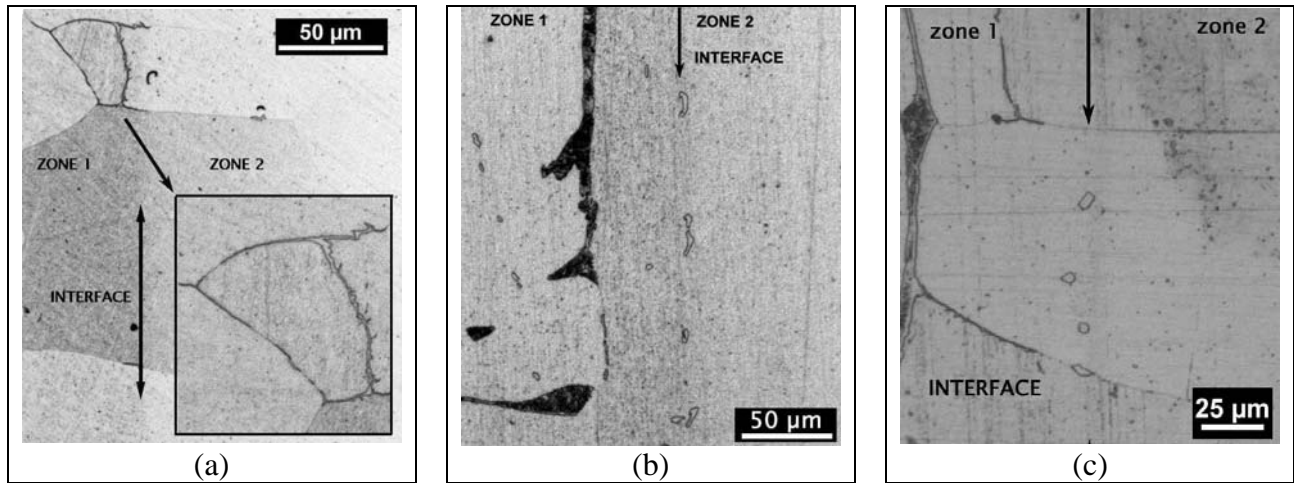


Figure IV. 9 Interface entre la zone 1 et la zone 2 des couples de diffusion refroidis lentement. FA-FGF (a), FANB-FGF (b) et FAY-FGF (c).

La Figure IV. 9 révèle plus clairement les détails de l'interface zone 1 – zone 2. Nous pouvons observer que les grains allongés de la zone 2 présentent une continuité jusqu'à la zone 1 et qu'il y a des précipités de cémentite près des deux côtés de l'interface. Les grains allongés se prolongent entre 50 et 150 μm dans la zone 1.

IV.2.1.2 Influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure.

Nous avons élaboré à partir des mêmes matériaux quatre couples de diffusion que nous avons refroidis à l'air. Comme pour les échantillons refroidis au four l'ensemble du couple est constitué par trois zones différenciées en microscopie optique. La zone 1 présente une microstructure différente de celle des couples refroidis au four (Figure IV.10), en revanche, les zones 2 et 3 révèlent les mêmes caractéristiques. L'interface zone 1 – zone 2 fait apparaître une microstructure légèrement différente tandis que la transition zone 2 – zone 3 correspond à la surface initiale de contact entre le fer et l'alliage.

Les images de la zone 1 en microscopie optique sont présentées sur la Figure IV.10. La structure est de type bainitique pour les couples FA-FGF-A et FAB-FGF-A (Figures IV.10a et b), tandis que pour les couples FANB-FGF-A et FAY-FGF-A elle est plutôt de type martensitique (Figures IV.10c et d). Ces microstructures sont classiques d'aciers au carbone refroidis rapidement depuis le domaine austénitique. La différence de microstructure suggère des teneurs différentes en carbone pour les quatre couples.

L'interface zone 1 – zone 2 (Figure IV. 11) présente, comme dans les couples refroidis au four, une continuité des grains allongés sur une distance de quelques microns.

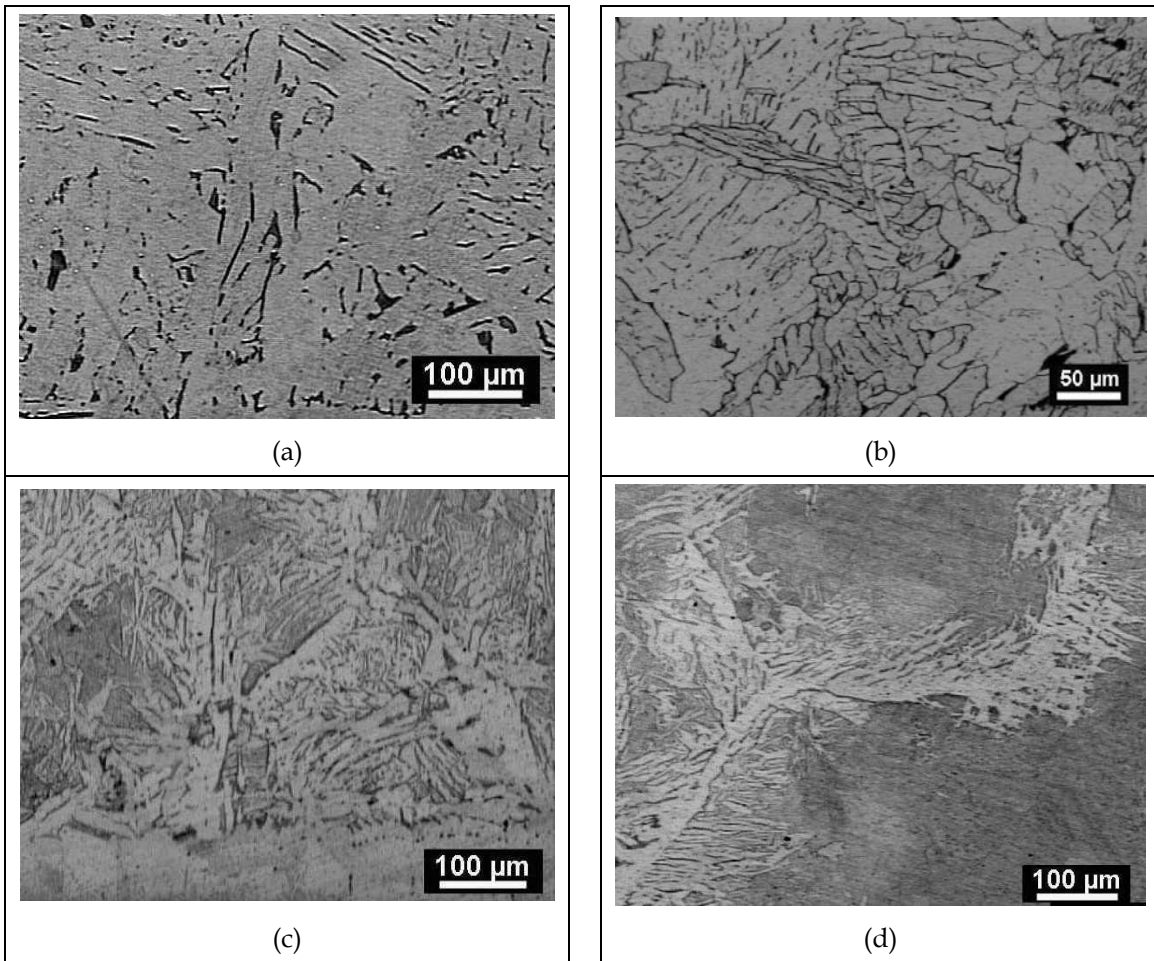


Figure IV. 10 Microstructure en section longitudinale des couples de diffusion refroidis à l'air. Couple FA-FGF (a), FAB-FGF (b), FANB-FGF (c) et FAY-FGF (d).

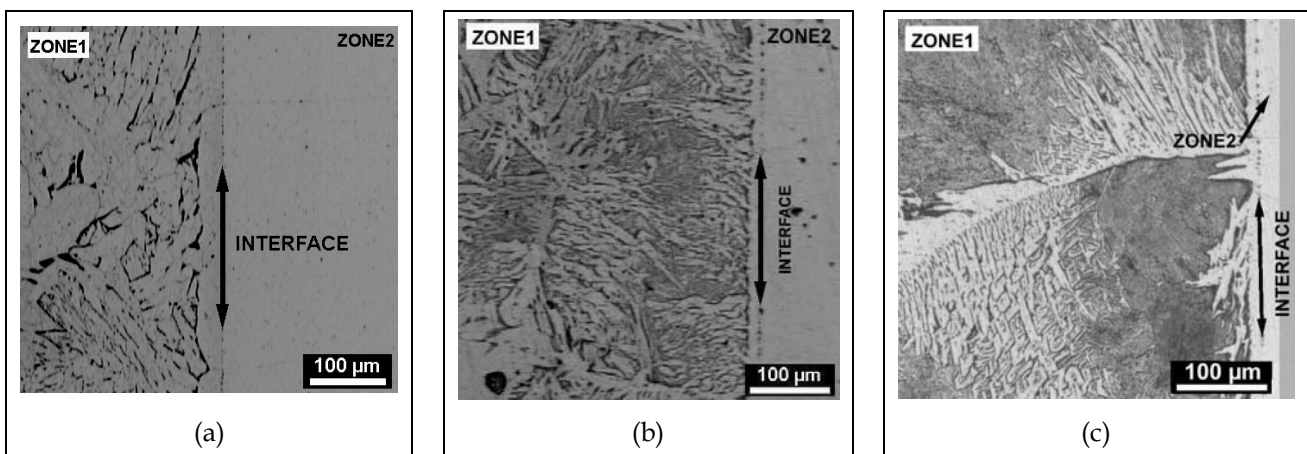


Figure IV. 11 Interface entre la zone 1 et la zone 2 des couples de diffusion refroidis au four. FAB-FGF (a), FANB-FGF (b) et FAY-FGF (c).

IV.2.1.3 Evaluation de la teneur en carbone dans le fer.

L'analyse précédente de la microstructure par microscopie optique des couples de diffusion suggère des variations de concentration en carbone dans la zone 1 pour les différents couples. Nous pouvons estimer ces teneurs en carbone à partir de la fraction volumique de perlite au sein de la zone 1 en connaissant la teneur massique en carbone de la perlite et de la ferrite ($\omega_C^{\text{perlite}} = 0.76\%$ et $\omega_C^\alpha = 0.02\%$, respectivement). La proportion surfacique de perlite au sein de la zone 1 a été obtenue par analyse d'image. Des calques présentant en noir la perlite dans la zone 1 sont réalisés à partir des images des couples (cf. Annexe A). Grâce au logiciel Aphelion, on peut calculer la fraction surfacique f^{perlite} qui donne la teneur en carbone dans la zone 1 (Tableau IV.2).

La totalité du carbone est contenu dans la perlite et dans la ferrite, donc

$$\omega_C^{Z1} = \frac{m_{\text{perl}} \cdot \omega_C^{\text{perl}} + m_\alpha \cdot \omega_C^\alpha}{m_{\text{totale}}}$$

où ω_C^{Z1} est la teneur massique en carbone dans la zone 1,

m_{perl} et m_α les masses de la perlite et la ferrite respectivement, et $m_{\text{totale}} = m_{\text{perl}} + m_\alpha$

comme $m_i = V^i \cdot \rho^i$

$$\omega_C^{Z1} = \frac{V^{\text{perl}} \cdot \rho^{\text{perl}} \cdot \omega_C^{\text{perl}} + V^\alpha \cdot \rho^\alpha \cdot \omega_C^\alpha}{V^{\text{perl}} \cdot \rho^{\text{perl}} + V^\alpha \cdot \rho^\alpha}$$

où V^{perl} et V^α correspondent au volume de la perlite et de la ferrite respectivement.

En supposant que $\rho^\gamma \cong \rho^{\text{perlite}} \cong \rho^\alpha$, alors

$$\omega_C^{Z1} = \omega_C^{\text{perlite}} \cdot f^{\text{perlite}} + \omega_C^\alpha \cdot (1 - f^{\text{perlite}})$$

Les teneurs en carbone ainsi obtenues dans la zone 1 des couples de diffusion refroidis au four (Tableau IV.2) mettent en évidence quelques différences de composition. La teneur en carbone est la même dans les couples élaborés avec les alliages FA et FAB, elle est deux fois plus élevée dans le cas de l'alliage FAY et six fois pour le FANB.

Couple de diffusion	f_{perlite}	ω_C^{Z1} [% pd.]	ω_C^O [% pd.]
FA-FGF	2.15	0.034	0.016
FAB-FGF	2.00	0.032	0.015
FANB-FGF	12.02	0.173	0.092
FAY-FGF	5.47	0.079	0.042

Tableau IV. 2 Evaluation de la teneur en carbone. Le calcul est reporté sur tout le volume correspondant au fer FGF.

La concentration initiale en carbone dans le fer, ω_C^O , est ensuite calculée en ramenant la teneur ω_C^{Z1} évaluée pour le volume de la zone 1 (Z1) au volume initial du morceau de fer. Les teneurs ainsi calculées pour les couples FA-FGF et FAB-FGF sont inférieures à 0.02 %pd., donc en accord avec les analyses chimiques faites dans l'état de réception (cf. Tableau III.1). En revanche, les teneurs en carbone estimées pour les couples FANB-FGF et FAY-FGF sont supérieures à celles des analyses chimiques. L'excès de carbone dans ces couples pourrait provenir des alliages FAY et FANB eux-mêmes. Pendant le traitement thermique, le carbone contenu dans les alliages pourrait avoir diffusé vers l'austénite de la zone 1 en l'enrichissant en cet élément.

IV.2.2 Profil de concentration

IV.2.2.1 Calculs de diffusion

A partir de la deuxième loi de Fick de diffusion (équation suivante) on peut déterminer la concentration d'une espèce en fonction du temps et de l'espace dans un alliage binaire:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

où D est le coefficient d'interdiffusion qui dépend fortement de la température, et C la concentration de l'espèce diffusante, t le temps et x la distance. La solution de cette équation a été calculée par la méthode des différences finies afin de modéliser les profils de concentration en aluminium et de les comparer aux profils de concentration estimés au MEB pour les couples de diffusion.

IV.2.2.2 Profils de diffusion et modélisation

Les profils de diffusion des couples ont été mesurés au MEB par EDS. Ils sont présentés sur les Figures IV.12 et IV.13. L'origine des abscisses a été choisi à 1.5 mm du bord extérieur du morceau de fer, où 1.5 mm correspond à l'épaisseur de la lame de fer FGF dans état de réception. L'allure des courbes représentées sur la Figure IV.12 est toujours la même: la teneur en aluminium est zéro en deçà de l'abscisse -1 mm et égale à la concentration de l'alliage à l'état de réception au delà de +1.5 mm. Aux distances plus grandes ($x \gg +1.5$ mm, c'est à dire près de la face opposée de la plaquette en FeAl) la concentration en aluminium diminue jusqu'à 35% pour les couples élaborés avec les alliages FA et FAB et jusqu'à 33% dans le cas de l'alliage FAY. La distance d'interdiffusion est d'environ 2.5 mm pour ces couples. Les courbes présentent un point de rupture de pente qui se trouve entre 28 % et 30 % d'Al et est indiqué par une flèche sur chacun des graphes de la Figure IV.12.

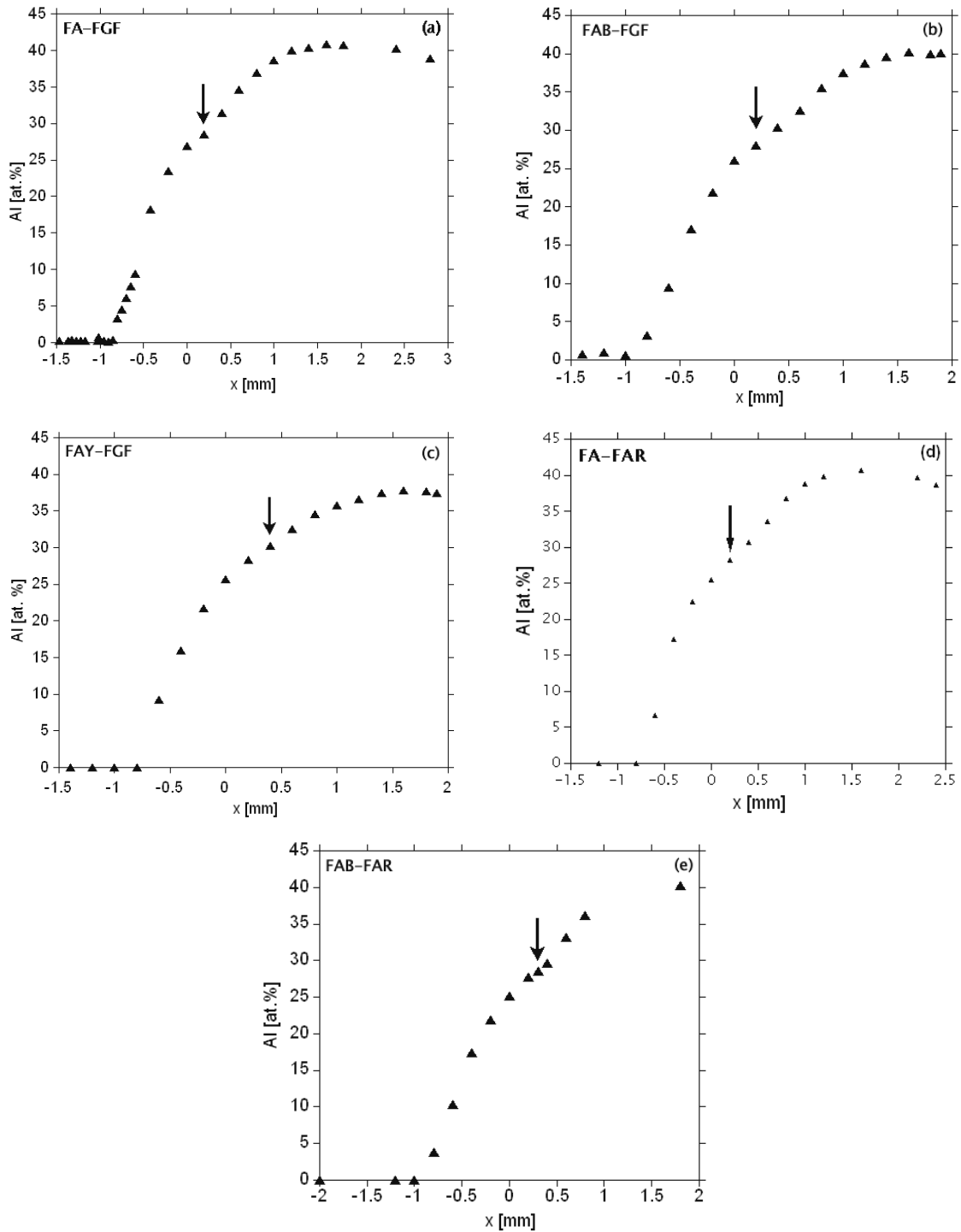


Figure IV.12 Profil de diffusion des couples refroidis au four et fabriqués avec le fer FGF FA-FGF (a), FAB-FGF (b) et FAY-FGF (c) et avec le fer FAR , FA-FAR (d) et FAB-F,AR (e). Le point de rupture de pente est indiqué par une flèche.

La Figure IV. 13 représente les profils de composition de l'aluminium et du nickel pour les couples élaborés avec l'alliage FANB. Les profils indiquent que, en deçà de -1.0 mm, la teneur en aluminium est de 0 % et que la concentration en cet élément atteint les niveaux correspondants à l'alliage à l'état de réception pour des distances plus faibles que les couples élaborés avec les autres alliages, soit +1.2 mm. Il y a aussi une diminution de la teneur en aluminium aux distances plus grandes, de 40 % à 37 %. La distance d'interdiffusion est de 2.2 mm et le point de rupture de pente se trouve entre 23 et 25 % d'Al. Quant au nickel, sa distance d'interdiffusion est plus faible, d'environ 800 μm . De plus le profil de composition de Ni présente un maximum aux environ de 3.1 %. Nous pouvons observer sur la Figure IV.13e les profils de composition en Al et Ni superposés à la micrographie du couple de diffusion.

Nous avons calculé le profil de diffusion par la méthode des différences finies en utilisant les données de diffusion de Nishida et coll. [Nis71] à 1000 °C qui sont présentées sur la Figure IV. 14. Afin de résoudre la deuxième loi de Fick, nous avons supposé un flux égal à zéro aux extrémités du couple, loin de la zone d'interdiffusion, avec une concentration en Fe et Al constante le temps total de diffusion de 168h et la largeur des « tranches » de calcul de 0.18 mm pour une largeur du couple de 3.5 mm. Par ailleurs, on a assimilé pour simplifier l'austénite à de la ferrite ce qui a peu d'impact car le flux d'Al dans cette zone est négligeable.

Les résultats de ces calculs sont comparés aux profils obtenus au MEB sur la Figure IV. 15. Nous pouvons observer que parmi les quatre couples de diffusion celui élaboré avec l'alliage FANB présente l'accord moins satisfaisant (Figure IV.15c).

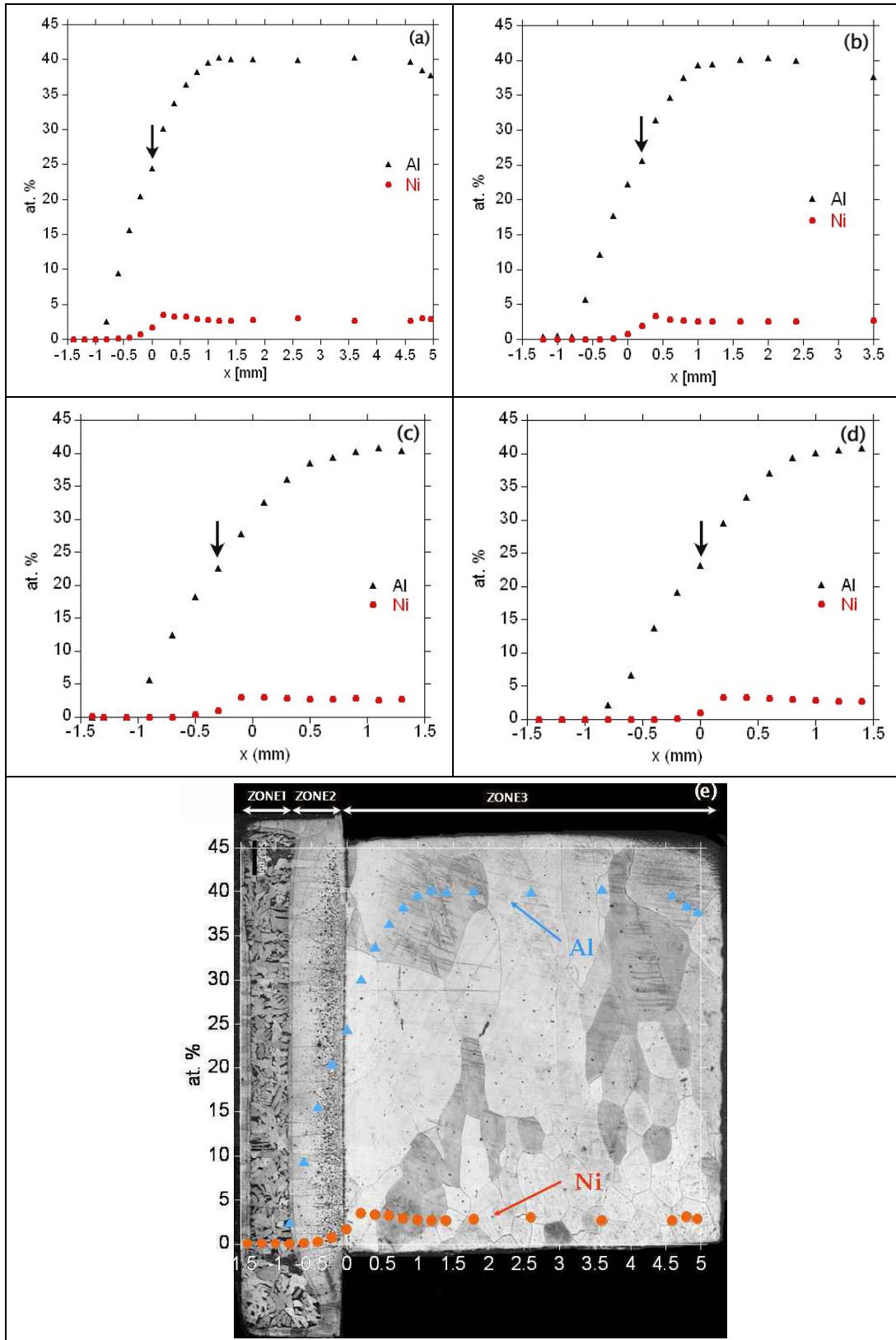


Figure IV. 13 Profil de diffusion des couples refroidis au four: FANB-FGF (a), FANB-FGF-A (b), FANB-F-3 (c) et FANB-F-14 (d) et microstructure en section longitudinale du couple FANB-FGF avec les profils de composition en Al et Ni superposés (e).

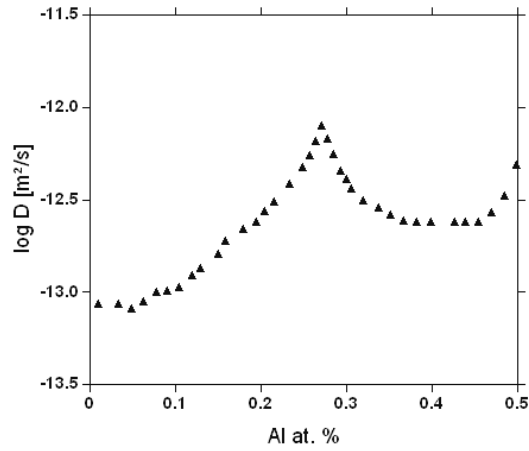


Figure IV. 14 Coefficient d'interdiffusion à 1000 °C [Nis71].

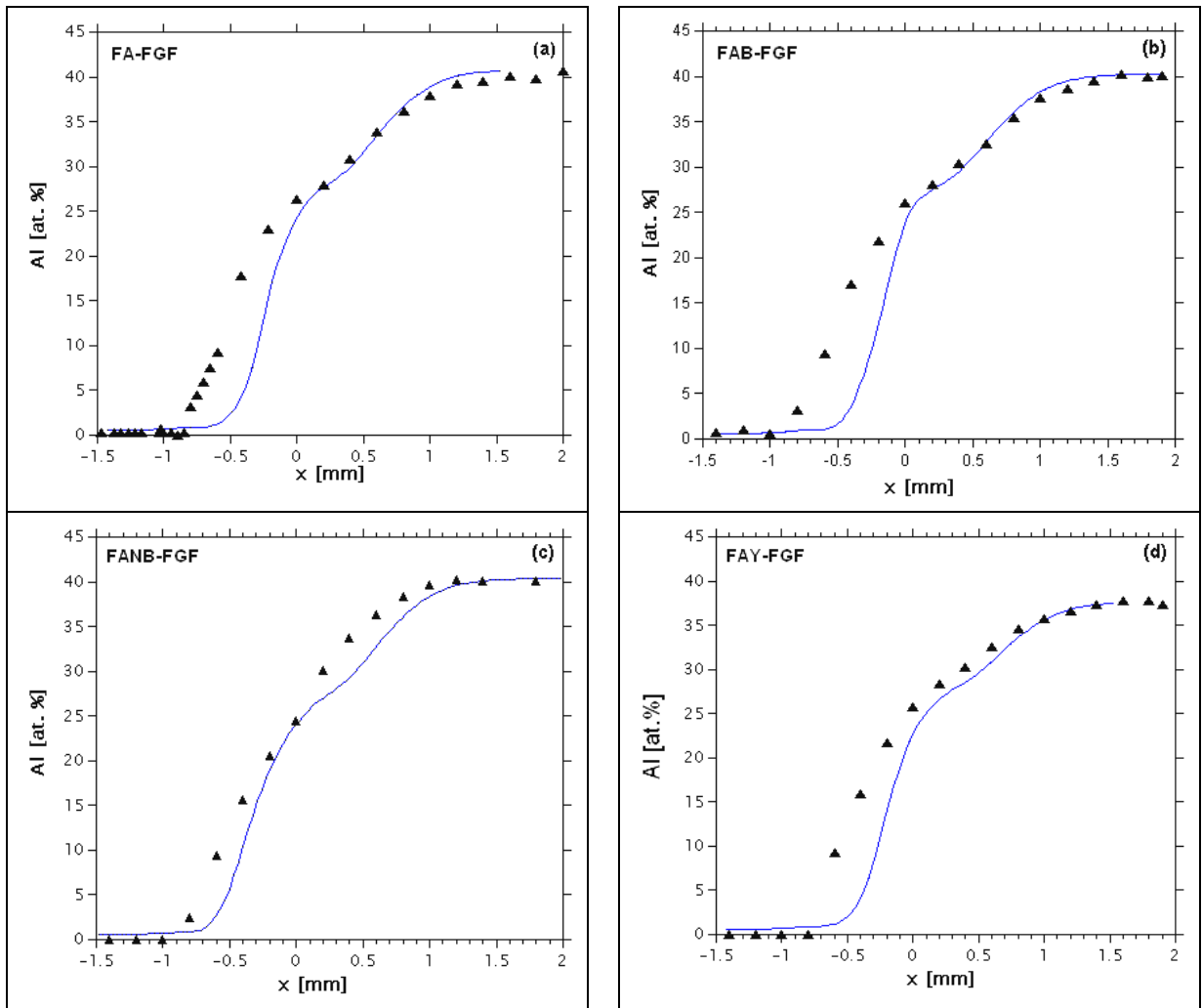


Figure IV. 15 Profil de diffusion estimé au MET (\blacktriangle) et calculé par la méthode de différences finies (—).

IV.2.2.3 Discussion

Nous avons mis en évidence au sein des couples de diffusion refroidis lentement et plus rapidement (respectivement au four et à l'air) trois zones microstructurales. La Figure IV. 16 représente un schéma des états initial et final de la microstructure des couples ainsi que les profils de composition schématiques qui représentent les caractéristiques communes aux quatre couples avant et après traitement thermique. Nous pouvons aussi observer l'évolution des phases γ , A2 et B2 pendant le maintien à 1000 °C.

La **zone 3** était constituée avant le traitement thermique d'un des alliages fer-aluminium (FA, FAB, FAY, FANB), Figure IV.16a. Après le cycle thermique la microstructure correspond à celles des alliages à l'état de réception, Figure IV.16e (cf. IV.2.1.1), mais avec une composition différente (comparer les Figures IV.16b et f). La teneur finale en aluminium varie entre 28 % et 40 % pour les couples élaborés avec les alliages FA, FAB et FAY, et entre 23 % et 40 % dans le cas du FANB. L'aluminium a diffusé vers les zones de concentration inférieure, côté fer.

La **zone 2** était composée principalement du fer ($C < 0,02\%$) avant le traitement thermique (Figure IV. 16a). Après refroidissement la microstructure est composée de grains allongés (Figure IV. 16e) et la teneur en aluminium varie de 3 % à 28 % pour les couples élaborés avec les alliages FA, FAB et FAY et entre 3 % et 23 % dans le cas du FANB. Ce dernier couple présente aussi une variation de la teneur en nickel entre 0 % et 3 %.

La **zone 1** était composée du fer ($C < 0,02\%$) comme la zone 2 avant le traitement thermique. Après le cycle thermique la microstructure varie en fonction de la vitesse de refroidissement et de la teneur en carbone. La microstructure est biphasée (perlite+ferrite) pour tous les couples après refroidissement lent, mais dépend de la teneur en carbone pour les refroidissements rapides. Pour les couples réalisés avec les alliages FA et FAB dont la teneur en carbone est de l'ordre de 0.033 ± 0.001 % pd. (cf. Tableau IV.2) la microstructure est de type bainitique, elle est de type ferrito-martensitique dans le cas des couples élaborés avec les alliages FANB et FAY dont les teneurs en carbone sont plus élevées (0.173 % et 0.079 % respectivement).

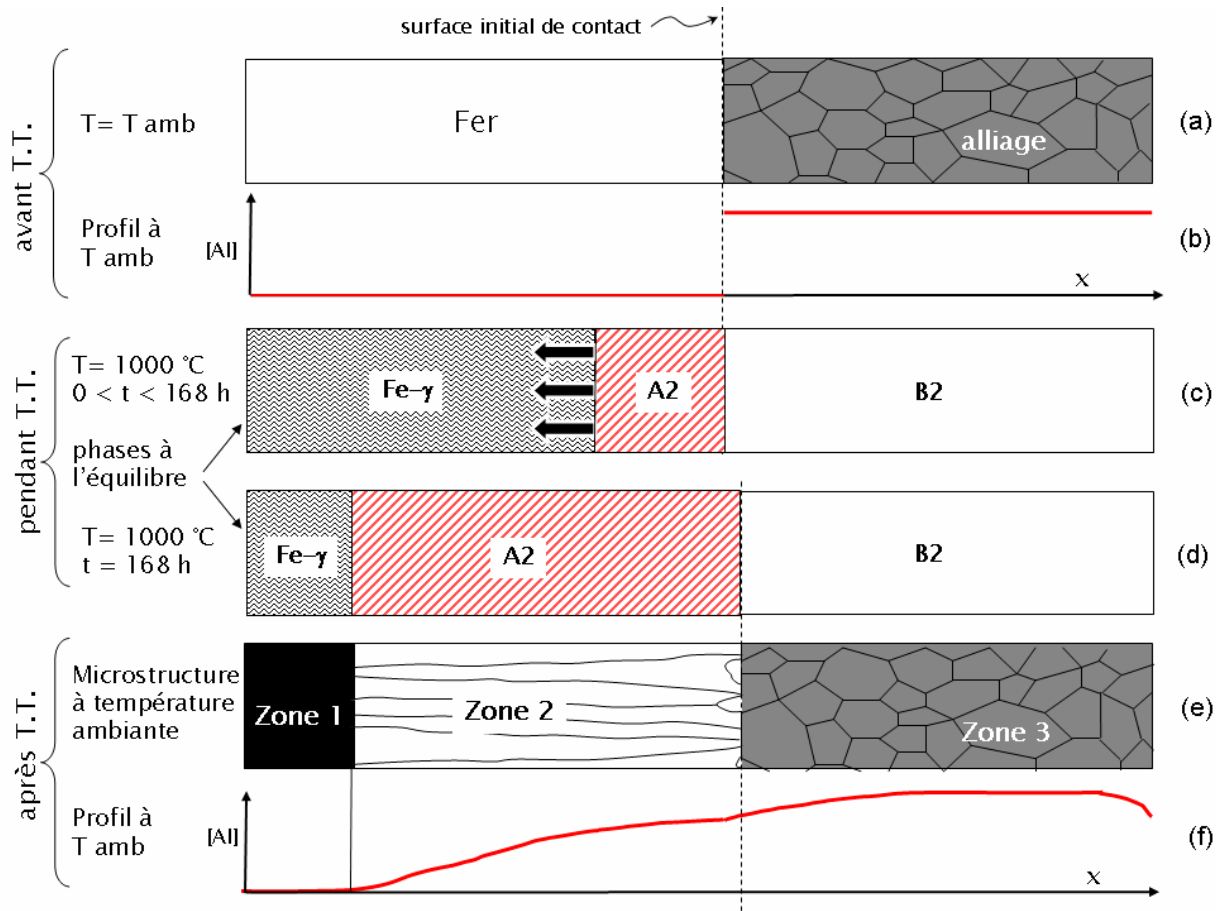
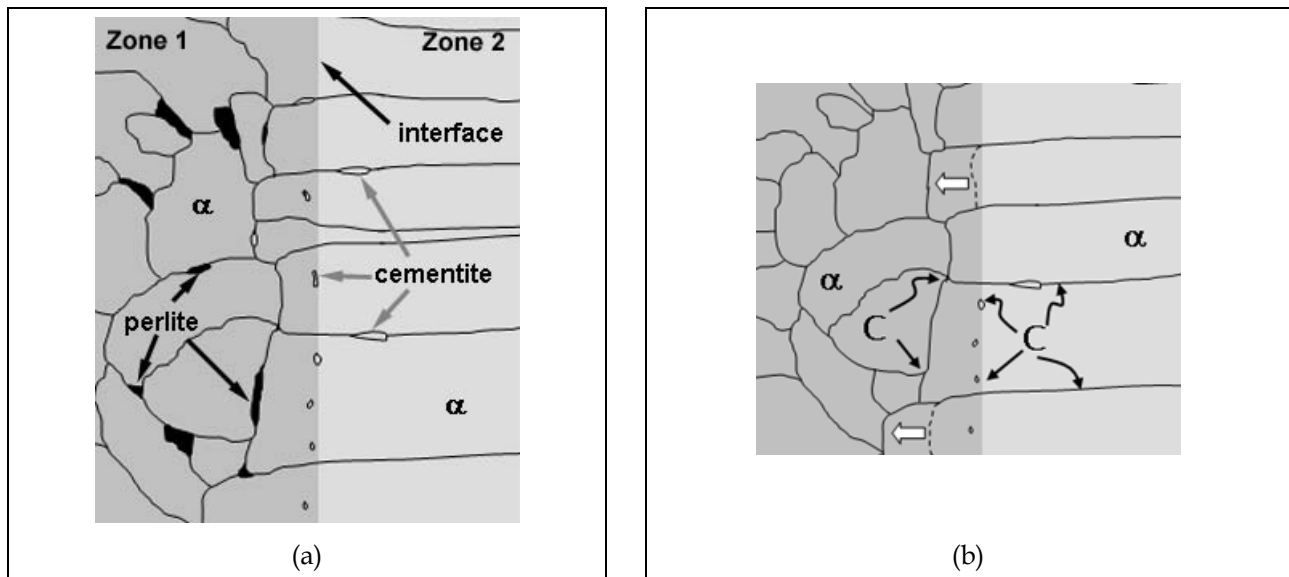


Figure IV. 16 Schéma des zones microstructurales et profil de diffusion (T.T.: traitement thermique).

Les variations en composition en Al et Ni pour les zones 2 et 3 ont été mises en évidence par l'analyse EDS au MEB, tandis que l'enrichissement en carbone de la zone 1 qui a lieu durant le plateau à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a été mis en évidence par attaque chimique. A la température de traitement thermique ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t > 0\text{h}$), les phases à l'équilibre sont le fer sous forme austénitique (γ), l'alliage FeAl désordonné (αFe) et ordonné (B2). Pendant le maintien à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, la région de stabilité de A2 s'élargit tandis que la région d'austénite diminue et que la teneur en carbone contenu dans cette phase augmente. Il semble au fait que tout le carbone contenu dans le couple diffuse vers l'austénite puisqu'il est plus stable dans cette phase (Figures IV.16c et d).

La Figure IV.17 représente un schéma de l'interface zone 1 – zone 2 des couples refroidis au four. Les grains allongés formés pendant le traitement thermique à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ et

qui constituent la morphologie de la zone 2 se prolongent dans la zone 1, probablement au cours du refroidissement. En effet, dans les couples refroidis lentement la prolongation des grains est de 50 μm à 150 μm tandis que dans les couples refroidis rapidement elle n'est que d'une dizaine de microns. Lors du refroidissement la ferrite de la zone 2 continue sa croissance aux dépens de la zone 1 jusqu'à ce que l'austénite devienne instable et se transforme selon l'un des trois modes suivants: pendant un refroidissement lent l'austénite enrichie en carbone se transforme en perlite, pendant un refroidissement rapide elle se transforme en bainite ou en martensite en fonction de la teneur en carbone. Pendant le refroidissement à l'air le temps de croissance de la ferrite est court, en conséquence la prolongation des grains allongés dans la zone 1 est plus courte. La cémentite observée près de l'interface entre les zones 1 et 2, est issue du rejet de carbone depuis des zones adjacentes de ferrite (Figure IV.17b, flèches noires), car la solubilité de cet élément dans la ferrite diminue au cours du refroidissement.



La Figure IV.17 Schéma microstructural de l'interface observée entre la zone 1 et la zone 2 (a) diffusion du carbone et déplacement de l'interface mobile lors du refroidissement (b).

Le profil de composition (Figures IV.13 et IV.15) présente un point de rupture de pente qui se trouve entre 28 % et 30 % d'Al pour les couples élaborés avec les alliages FA, FAB et FAY, et entre 23 % et 25 % dans le cas de l'alliage FANB. Ce changement de pente correspond à la composition à laquelle a lieu la transformation ordre-désordre [Nis71]. Dans le premier cas, les alliages sans addition de nickel, la transformation ordre-désordre a

lieu à la composition prédite par le diagramme de phases binaire Fe-Al. Pour les couples élaborés avec l'alliage FANB la composition correspondant au changement de pente est inférieure à celle indiquée par le diagramme d'équilibre binaire. Les études concernant l'influence des éléments d'addition sur la transition ordre-désordre sont peu nombreuses. Prakash et coll. [Pra91c] ont étudié l'effet de l'addition de Mo dans des alliages Fe-Al. Leurs résultats indiquent que la présence de Mo augmente la température de transition $A2 \rightarrow B2$. L'effet de l'addition de nickel sur la stabilité des phases, la température de transition et la microstructure a surtout été étudié en relation avec la transition $B2 \rightarrow D0_3$ dans des alliages Fe_3Al [Liu92, Liu99a, Cai99, Men85].

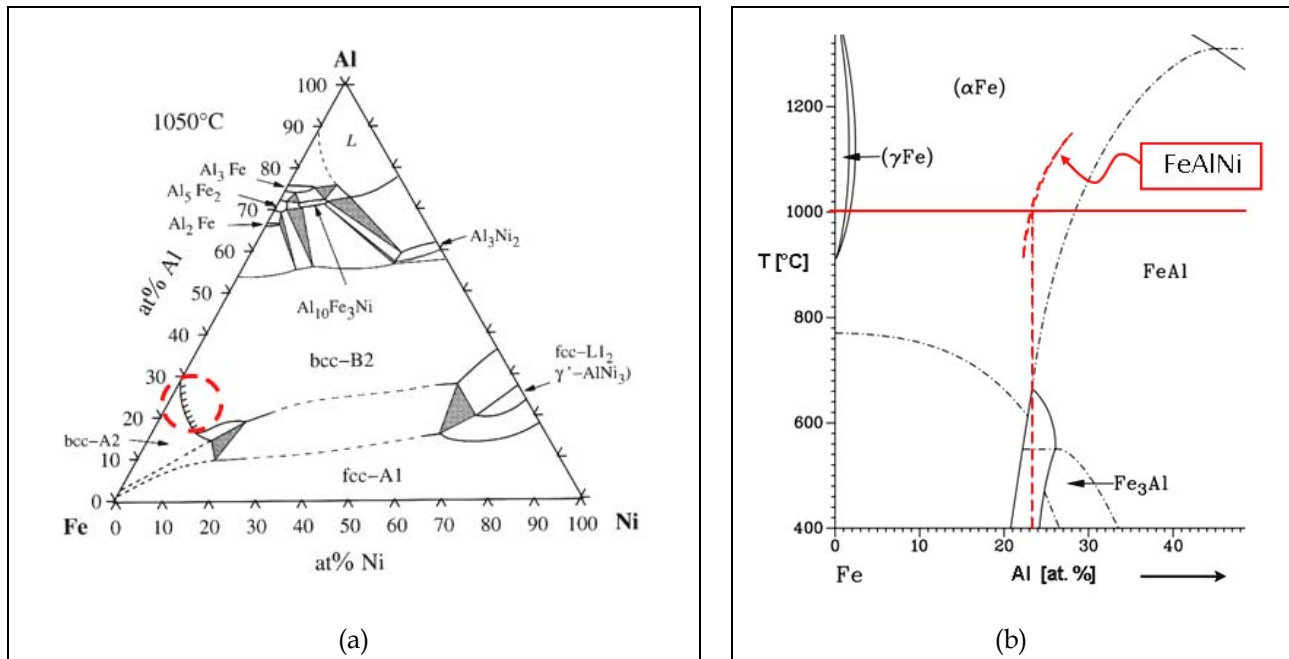


Figure IV. 18 Isotherme à 1050 °C du système Fe-Al-Ni [Ele06] (a) isoplethe du FeAlNi (b).

Liu et coll. [Liu 92] ont déterminé que l'ajout de 4.1 % de Ni dans un alliage binaire Fe-23.2Al augmente la température de transformation $A2 \rightarrow B2$. Une revue plus récente d'Eleno et coll. [Ele06] indique que la température de transformation $A2 \rightarrow B2$ a lieu à des teneurs plus basses en aluminium quand la teneur en nickel augmente ainsi que l'on peut l'observer sur la coupe isotherme à 1050 °C (Figure IV. 18a). La Figure IV.18b indique que la transition A2-B2 pour un alliage avec 2.7 % de Ni se situe, à 1000 °C, à 24 % d'Al et non pas à 30 % comme dans le binaire (cf. Figure II.1). Les résultats expérimentaux de nos essais sont donc en accord avec ces résultats à 1% près.

Les profils de diffusion calculés par la méthode des différences finies et ceux estimés au MEB ont été représentés sur la Figure IV. 15. Nous avons calculé le profil en utilisant les données de diffusion de Nishida et coll. [Nis71]. D'après ces auteurs le coefficient d'interdiffusion D est fonction de la concentration en aluminium et présente un maximum à la transformation ordre-désordre comme on peut observer sur la Figure IV.14. La rupture de pente aux environs de 29 ± 1 % d'Al est directement liée au maximum du coefficient d'interdiffusion D .

L'accord entre les profils de composition calculés et mesurés est peu satisfaisant (Figure IV.15). Nous avons adapté le calcul de façon à améliorer cet accord en faisant varier deux paramètres : la valeur du coefficient d'interdiffusion et une translation du profil calculé par rapport au profil expérimental. Notons que l'adaptation du coefficient de diffusion a été réalisée en pratique en effectuant une dilatation de l'axe des abscisses x , un coefficient de dilatation K sur les distances correspondant à une diminution du coefficient d'un facteur $1/K^2$. La translation du profil calculé par rapport au profil expérimental est justifiée par les imprécisions de mesure (la référence de mesure étant fixée à la surface du fer, côte $x = -1.5$ mm). Les profils de composition recalculés avec cette procédure sont présentés sur la Figure IV.19. Le bon accord que l'on observe a été obtenu en dilatant l'axe des x d'un facteur 1.3 pour l'ensemble des couples et une translation de -200 μm pour les courbes a, b et d de la Figure IV.19. Ces résultats suggèrent que la dépendance en fonction de la teneur en aluminium des coefficients d'interdiffusion donnés par [Nis71] permet de reproduire l'allure des profils de concentration. Cependant, par rapport a nos résultats expérimentaux, les valeurs du coefficient d'interdiffusion semblent surestimées d'un facteur 1.69. Enfin on remarque un désaccord assez marqué pour le couple FANB-FGF.

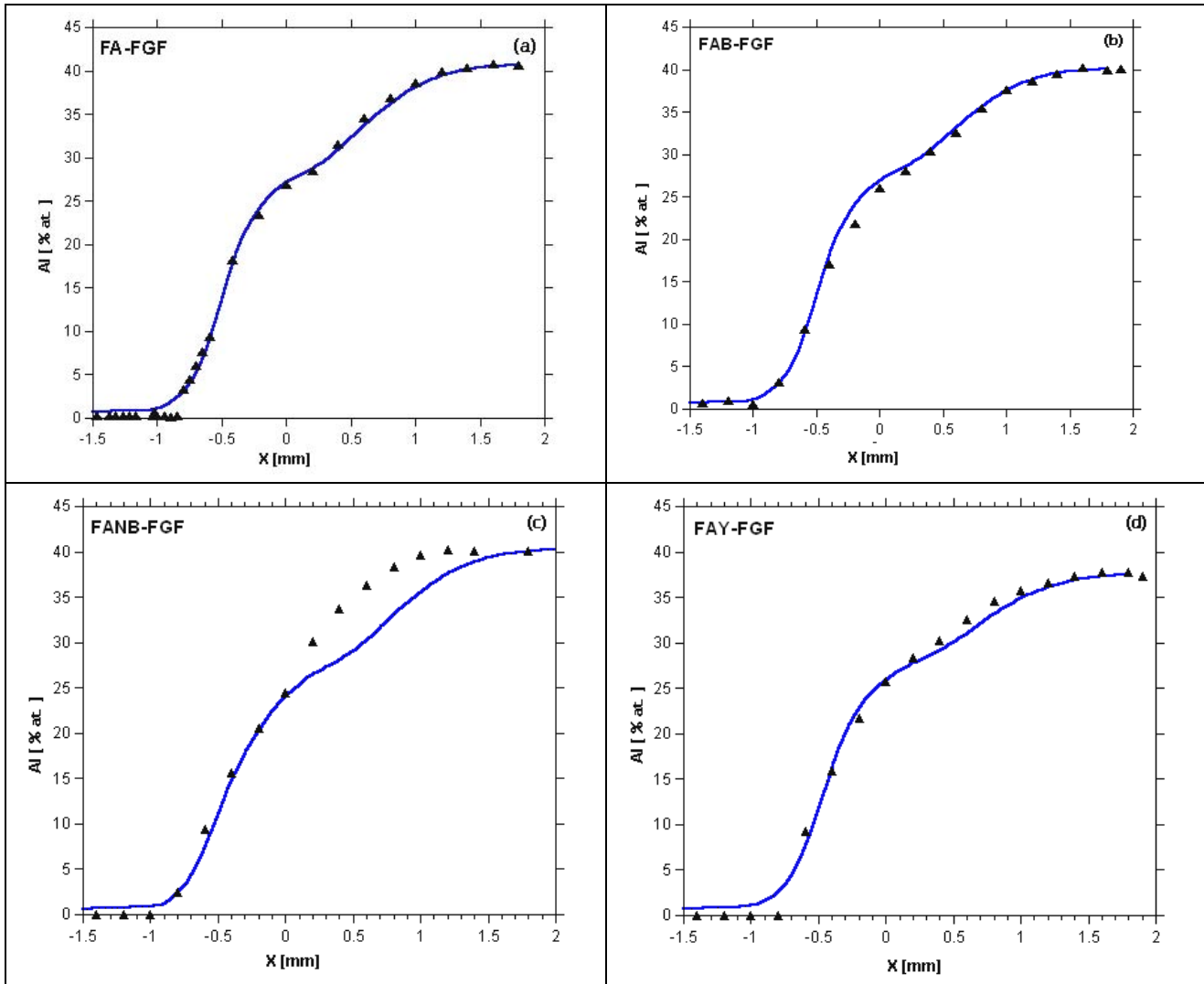


Figure IV. 19 Profil de diffusion estimé au MET (\blacktriangle) et calculé par la méthode de différences finies (—).

Le profil de diffusion du nickel (Figure IV.13) présente une distance de diffusion inférieure à celle de l'aluminium, et la courbe révèle un maximum aux environs de 3.1 % de Ni. Les études par spectroscopie Mössbauer d'Athanassiadis et coll. [Ath77] et par diffraction de neutrons de Zuqing et coll. [Zuq98] indiquent que le Ni occupe les sites α du sous réseau de Fe dans la structure $D0_3$, ce qui est le résultat d'une forte énergie d'interaction Ni-Al. L'énergie d'interaction Ni-Al est aussi plus élevée pour la phase désordonnée A2 [Tôk98]. Tôkey et coll. [Tôk98] ont reporté le coefficient de diffusion du Ni dans Fe_3Al à des températures variant de 600 °C à 1000 °C, tandis que des données concernant la diffusivité d'Al et de Fe dans les alliages binaire FeAl et Fe_3Al ont été reportées pour des plus hautes températures, entre 800 °C et 1200 °C [Egg99, Meh97, Sal04].

Le rapport entre les distances de diffusion de l'Al et du Ni dans Fe₃Al à 1000 °C évalué par le rapport des coefficient de diffusion ($D_{\text{Fe}_3\text{Al}}^{\text{Ni}} = 6,84 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_{\text{Fe}_3\text{Al}}^{\text{Al}} = 3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ respectivement) est de 2.1. Les distances de diffusion mesurées au sein des couples semblent indiquer des écarts encore plus importants des coefficients de diffusion.

Il est aussi intéressant de revenir sur la présence d'un maximum dans les profils de composition du nickel. Il est possible que deux phénomènes soient à l'origine de ce pic: d'une part le nickel diffuse vers les zones appauvries en cet élément afin de diminuer le gradient de concentration; d'autre part la forte interaction Ni-Al induit la diffusion du nickel vers les zones plus riches en aluminium, remontant le long du gradient de composition.

IV.2.3 Synthèse

L'étude par microscopie optique des couples de diffusion et la détermination des profils de composition nous ont permis : (i) de mettre en évidence les différentes zones microstructurales du couple et leur évolution avec la vitesse de refroidissement et la teneur en aluminium ; (ii) de déterminer que la présence du Ni augmente la température de transition A2-B2, en accord avec des données de la littérature et (iii) de révéler la forte interaction Ni-Al qui diminue la distance d'interdiffusion de l'aluminium.

IV.2.4 Domaines d'antiphase au sein des couples de diffusion

Dans le paragraphe précédent nous avons étudié l'influence de la composition sur la microstructure des couples de diffusion par microscopie optique, à l'échelle de quelques centaines des microns. Ici, nous nous intéressons à l'influence de ces mêmes paramètres à une échelle beaucoup plus fine par microscopie électronique en transmission, qui permet en particulier d'étudier l'état d'ordre (présence d'APB et APD) de l'intermétallique FeAl. Pour cela, les couples élaborés avec le fer FGF et les différents alliages (FA, FAB, FANB et FAY) ont été préparés par amincissement ionique ou par percement chimique selon la disponibilité des échantillons ou les besoins. Les éprouvettes sont coupées le long du profil de diffusion (Figure IV. 20). Cette préparation permet d'observer sur une même lame des zones présentant différentes teneurs en aluminium.

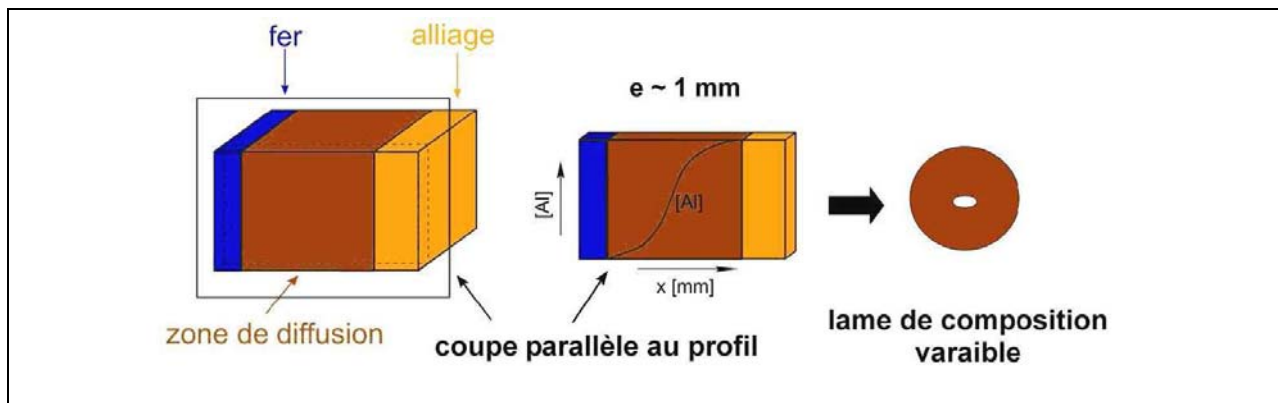


Figure IV. 20 Obtention d'une lame mince de composition variable.

Après amincissement ionique ou chimique on peut facilement repérer la surface initiale de contact entre le fer et l'alliage et identifier les zones plus riches en aluminium. En effet, aussi bien le polissage électrolytique que le bombardement ionique font que la zone plus riche en aluminium apparaît visuellement plus brillante, l'interface est ainsi facilement identifiée (Figure IV.21). De même les grains allongés sont révélés au cours de l'amincissement. La technique d'amincissement que nous avons la plus employée dans nos travaux est le bombardement ionique. En effet, nous n'avons qu'un nombre limité d'éprouvettes et le polissage électrolytique ne donne pas toujours des résultats positifs, tandis que chaque éprouvette élaborée au PIPS est transparente aux électrons. Cette dernière méthode nous était ainsi apparue comme beaucoup plus sûre. Cependant,

l'utilisation du PIPS doit être réalisée en vérifiant constamment qu'il n'est pas à l'origine d'artefacts dans le matériau (cf. Annexe B).

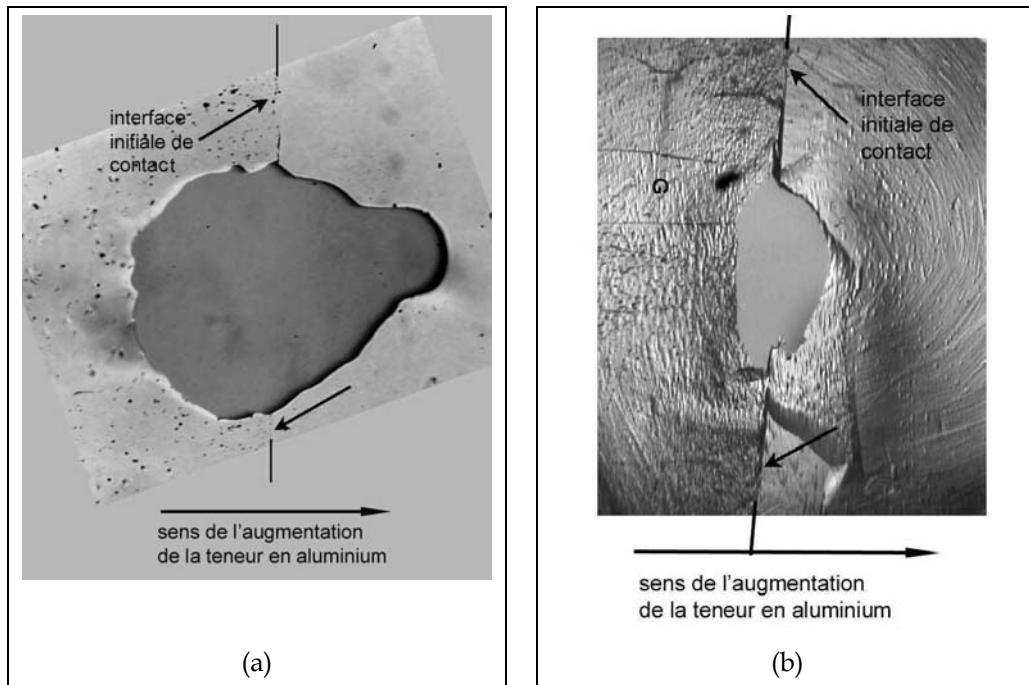


Figure IV.21 Lames minces de composition variable issues des couples de diffusion: amincies au Tenupol (a) et au PIPs (b). L'interface est mise en évidence (flèches noires).

Afin de corréler les microstructures observées à la composition locale nous nous sommes basés sur les mesures EDS obtenues par MEB (cf. III.2.2, profils de composition). Le MET dont nous disposons permet de réaliser des spectres EDS, toutefois la quantification des teneurs dépend de nombreux paramètres (épaisseur, inclinaison de la lame...), ce qui ne permet pas toujours d'avoir une grande précision. Cependant, en localisant au MET la zone étudiée par rapport à la surface initiale de contact, on peut facilement se recalcr sur le profil de composition obtenu par MEB. Nous estimons alors la précision sur la mesure à $\pm 0.5\%$. Nous avons réalisé les images des domaines et parois d'antiphases en mode deux ondes en fond noir sur des lames de composition variable. L'étude a été réalisée près d'un axe de zone [100] ou [110] de la structure ordonnée $D0_3$. Les vecteurs de diffraction utilisés sont du type 111 pour mettre en évidence les APB- $D0_3$, et de types 222 ou 200 pour les APB-B2.

IV.2.4.1 Couples FA-FGF et FA-FGF-A

a- Etude par diffraction d'électrons

Nous avons étudié au MET, dans le couple refroidi au four, une région dont la teneur en aluminium varie de 18% à 32%. La diffraction d'électrons réalisée selon l'axe de zone [110] nous a permis de visualiser l'évolution des phases.

- Aux basses teneurs en aluminium (Figure IV.22a) la phase ordonnée $D0_3$ est présente mais les taches de surstructure sont de faible intensité. Le cliché de diffraction présente quelques taches de diffraction supplémentaires indiquées avec des flèches.
- A 26% d'Al (Figure IV.22b) le cliché correspond clairement à la phase $D0_3$.
- A plus haute teneur en aluminium, on retrouve l'ensemble des tâches correspondantes à la structure $D0_3$. On note, cependant, des intensités plus fortes pour les taches de surstructure de B2 (Figure IV.22c).

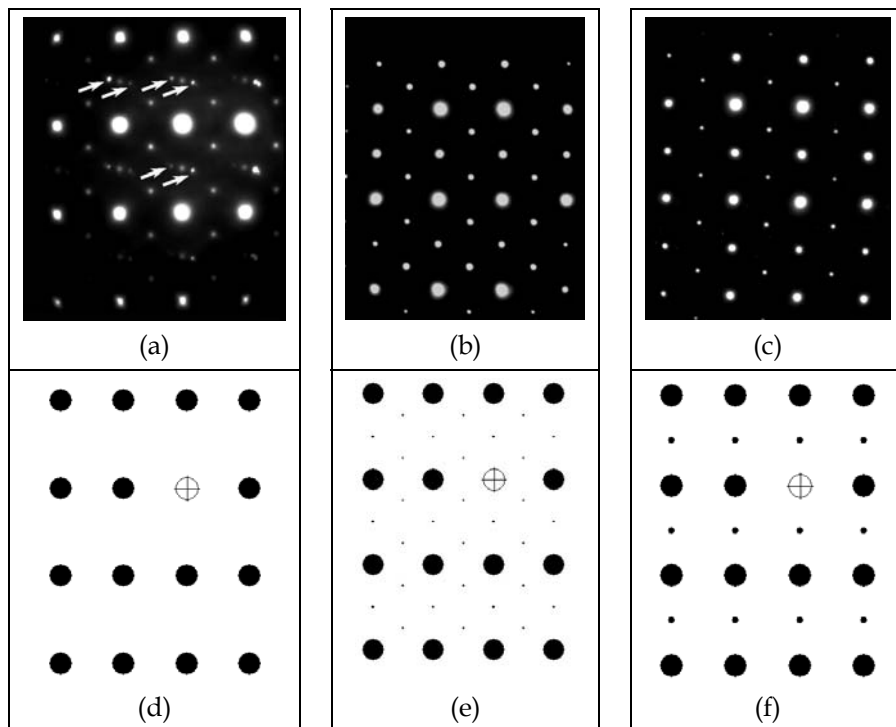


Figure IV.22 Clichés de diffraction des couples FA - FGF: 19 % d'Al (a), 26% d'Al(b), 33% d'Al (c) pour l'axe de zone [110]. Diagrammes de diffraction calculés avec le logiciel Carine Cristallographie pour les structures A2 (d), $D0_3$ (e) et B2 (f).

b- Domaines et parois d'antiphases au sein de couples de diffusion

Nous pouvons observer les images de la microstructure des domaines et des parois d'antiphases de type D0₃ en fonction de la teneur en aluminium sur la Figure IV.23. Les images montrent clairement la variation de la taille des domaines en fonction de la teneur en aluminium. L'évolution de la microstructure peut être décrite comme suit:

- Pour les plus basses teneurs en aluminium (18.2 %) nous pouvons observer qu'il y a des particules dans une matrice plutôt que des domaines, la taille de ces précipités est de 20 nm environ;
- Entre 22.4 % et 32.4 % d'aluminium la microstructure présente des APD avec une morphologie isotrope dont la taille varie en fonction de la teneur en aluminium, présentant un maximum à 27 % d'Al.

Les domaines de type B2 sont présentés sur la Figure IV.24. Nous avons visualisé des parois d'antiphase APB-B2 plutôt que de vrais domaines APD-B2 à 25 % et 27 % d'Al. La densité de parois est plus élevée à 25 %. Pour une teneur de 27% d'aluminium la quantité d'APB est très faible, on trouve seulement quelques endroits dans une lame mince qui contiennent des APB rectilignes telles que celles présentées sur la Figure IV.24c ainsi que quelques APB isolées dans les grains, Figure IV.24d. Au delà de ces concentrations nous n'avons visualisé ni domaines ni parois de type B2.

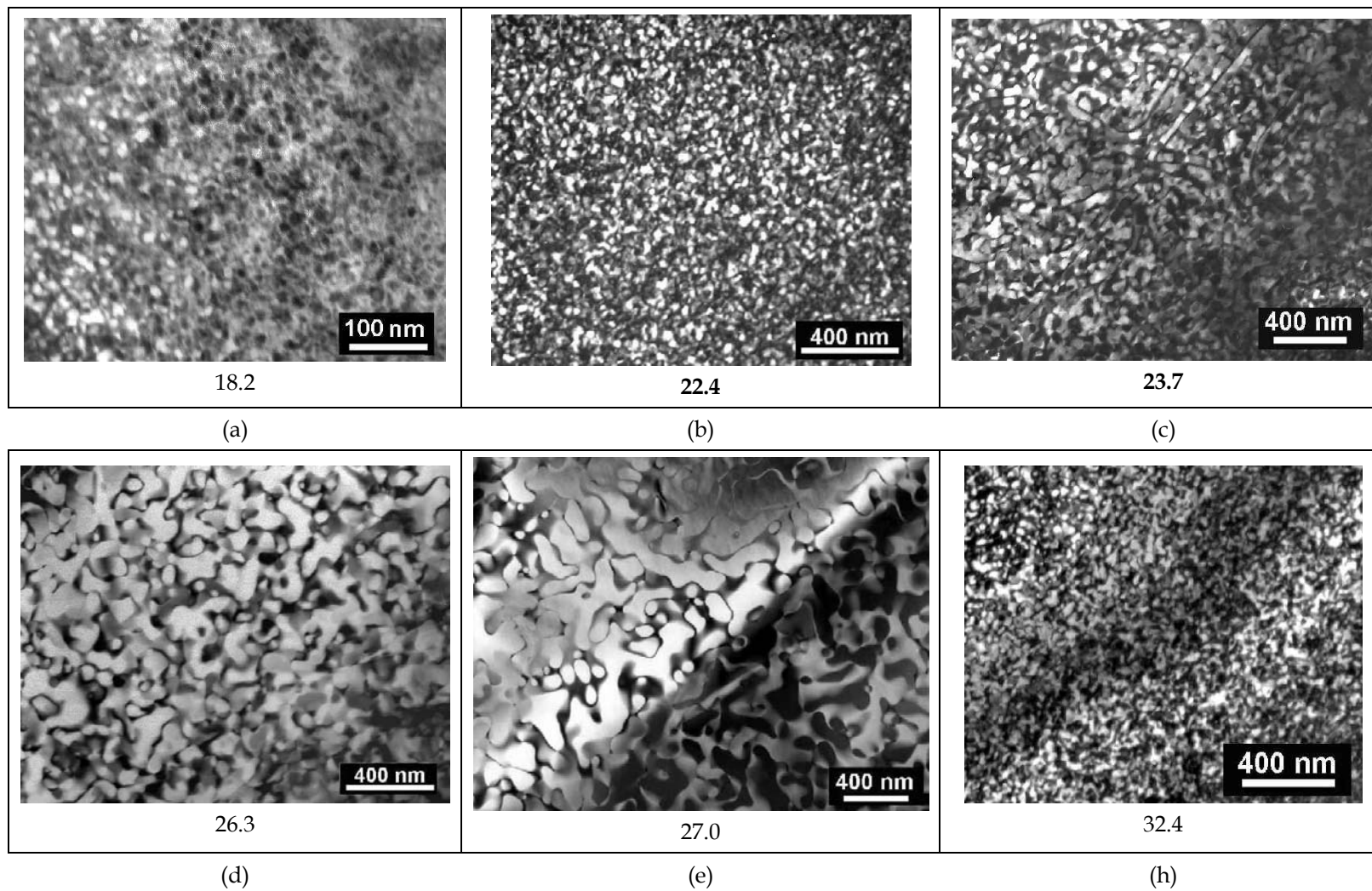


Figure IV.23 Domaines d'antiphase de type $D0_3$ au sein du couple de diffusion FA-FGF. Les images ont été réalisées avec un vecteur de diffraction du type 111.

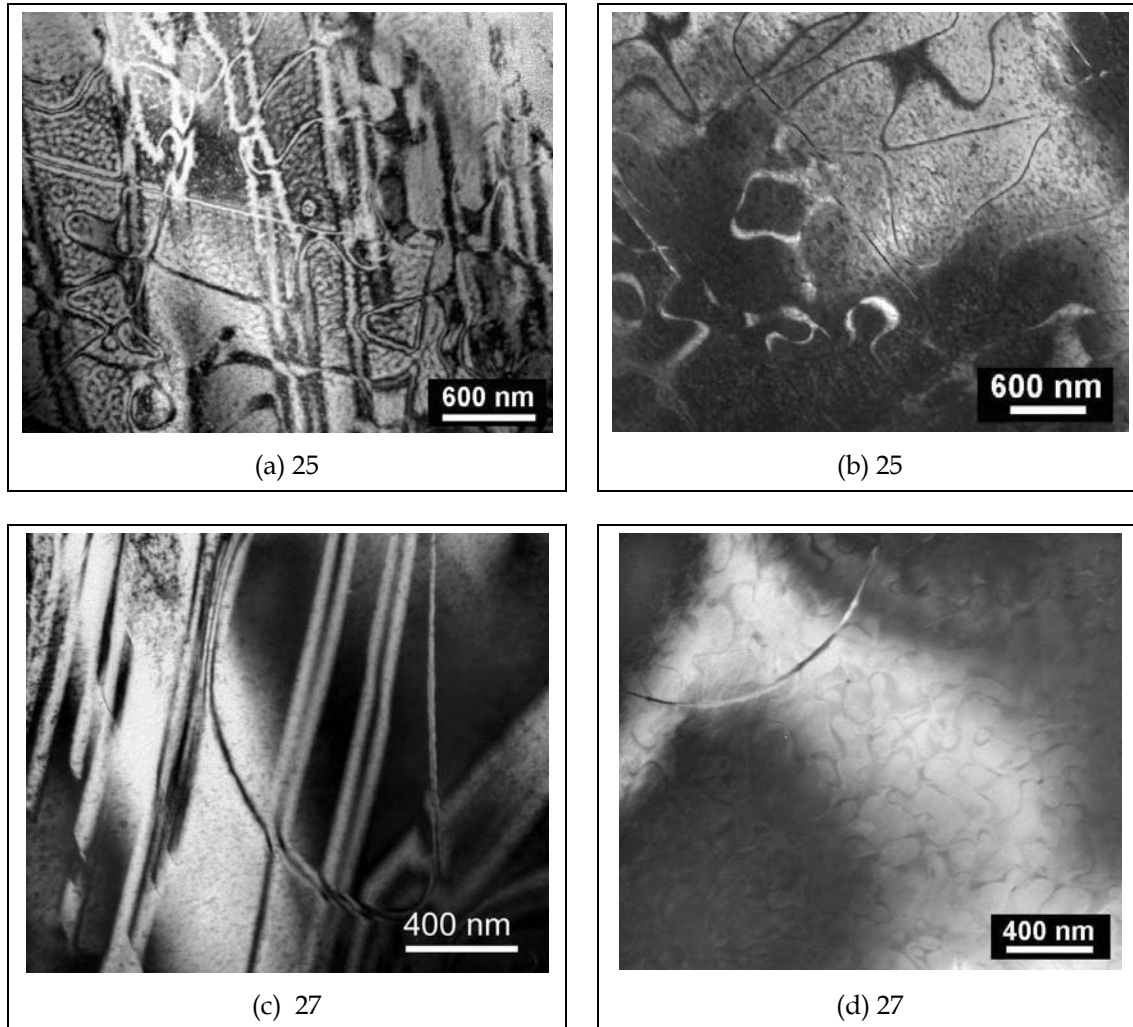


Figure IV.24 Parois d'antiphases de type B2 dans le couple FA-FGF. Les images ont été faites avec un vecteur de diffraction du type 222 ou 200.

La microstructure du couple de diffusion FA-FGF-A qui correspond à un refroidissement à l'air est présentée sur la Figure IV.25. Nous pouvons observer l'évolution de la taille des domaines de type $D0_3$ et B2 en fonction de la teneur en aluminium. La morphologie des deux types de domaines est isotrope et leur taille plus petite que celle du couple FA-FGF refroidi au four. Nous avons observé dans ce cas des APD-B2, et non pas seulement quelques parois d'antiphase comme dans le couple FA-FGF pour le même intervalle de teneurs en aluminium.

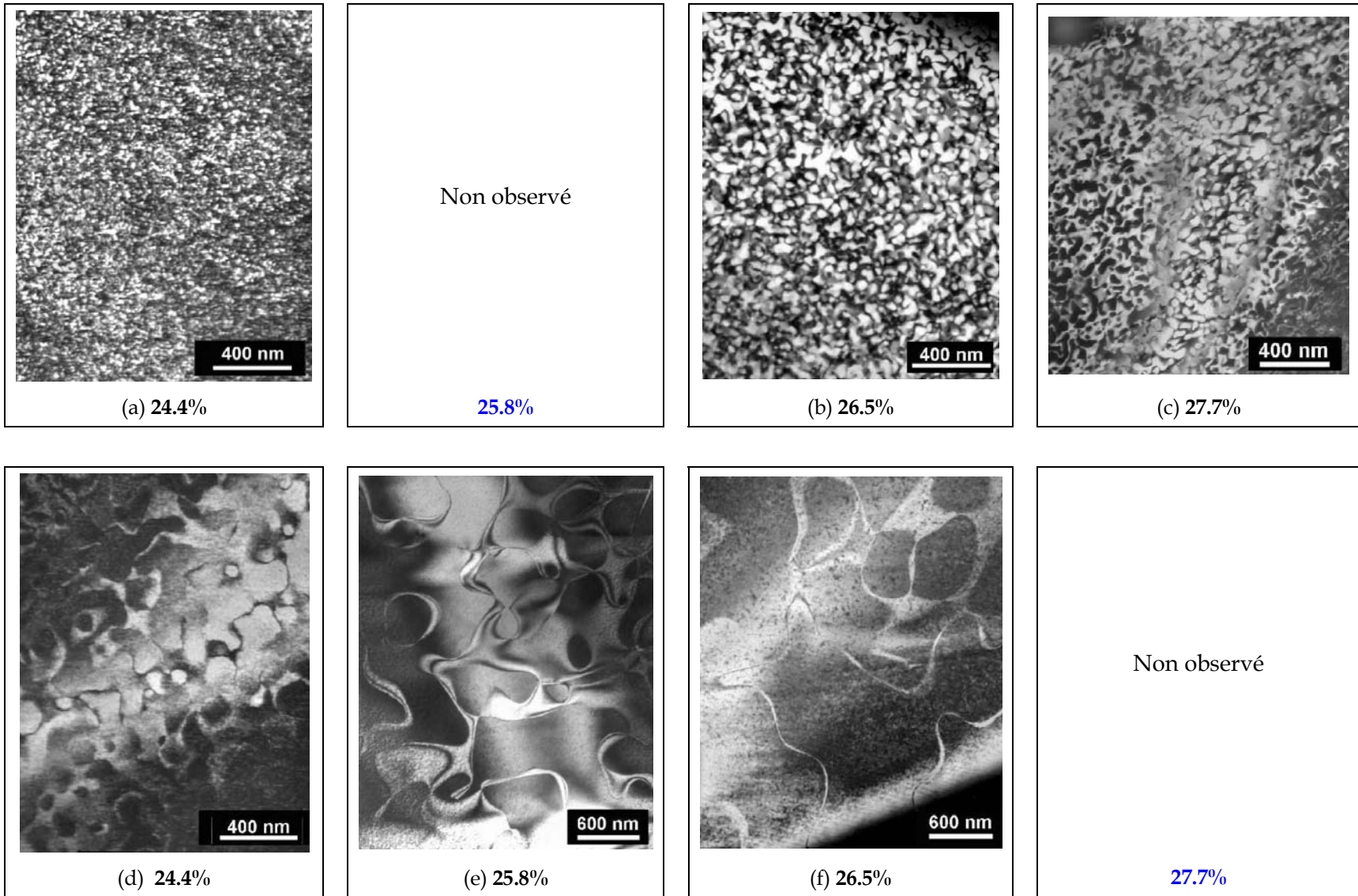


Figure IV.25 Domaines d'antiphase de type D0₃ (a-c) et B2 (d-f) au sein du couple de diffusion FA-FGF-A. Ces images ont été réalisées avec un vecteur de diffraction du type 111 (a-c) et 222 (d-f).

c- Discussion

L'étude par diffraction d'électrons du couple FA-FGF indique que la phase $D0_3$ est présente entre 19 et 32.5 % d'aluminium (Figure IV.22) et qu'il y a une variation de l'intensité des taches de diffraction en fonction de la composition.

La présence de la phase ordonnée $D0_3$ pour les plus faibles teneurs en aluminium (18 %) est a priori étonnante. Le diagramme de phases binaire (cf. Figure II.1) indique qu'à 400 °C les alliages contenant de 20,5 % à 24 % d'Al sont biphasés ($A2 + D0_3$). Le prolongement des lignes d'équilibre jusqu'à la température ambiante étend la région biphasée vers 17 % d'Al. Cependant, dans ces conditions, la diffusivité est si faible qu'il semble peu probable que la phase $D0_3$ soit produite par une transformation à 150 °C (température correspondante à la limite de phase pour 18% d'Al). Les travaux plus récents de Ikeda et coll. [Ike01] mettent en évidence une limite de phases entre la phase désordonnée $A2$ et la zone biphasée $A2 + D0_3$ à 300 °C qui est située à une concentration en aluminium inférieure à celle indiquée par le diagramme de phases. Dans cette étude, les couples de diffusion (Al/Fe-15Al) ont été vieillis à des températures égales ou supérieures à 300 °C et les limites de phases ont été analysées par des observations MET et des mesures de dureté Vickers. Grâce à ces deux types d'analyses, Ikeda et coll. [Ike01] concluent que la limite $A2/(A2+D0_3)$ à 300 °C correspond à 16.6 % d'Al selon les études de dureté et à 17.5 % d'Al d'après les observations au MET. F. Stein et M. Palm [Ste05] ont étudié plus récemment les limites de phases du diagramme FeAl pour des concentrations variant de 2.5 à 74 % d'Al. Les essais d'analyse thermique différentielle dans la zone $A2/(A2+D0_3)$ sont en accord avec les limites reportées par Ikeda et coll. [Ike01]. La démixtion de la phase $A2$ d'après ces travaux peut avoir lieu vers 340 °C, confortant la présence de la phase $D0_3$ à la teneur en aluminium estimée dans notre étude (18 %). D'autre part, la faible intensité des taches de surstructure est due à la faible proportion de cette phase ordonnée dans la région biphasée. Enfin les taches supplémentaires visualisées sur le cliché à 18 % d'Al représentent vraisemblablement un artefact de la préparation au PIPS (voir Annexe B).

La présence de $D0_3$ à 32.4 % d'Al est en accord avec le diagramme de phases (cf. Figure II.5). A cette teneur, l'alliage est monophasé puisqu'il est issu d'une transformation de

second ordre. La diminution de l'intensité des taches de surstructure du type $D0_3$ (Figure IV.22c) est certainement liée à une mise en ordre incomplète du fait de la diminution de la température de transformation $B2 \rightarrow D0_3$.

Quant aux observations au MET, l'évolution de la taille des domaines $D0_3$ en fonction de la concentration pour les deux couples est résumée sur la Figure IV.26. Le couple refroidi au four présente une évolution de la taille de domaines avec la teneur en aluminium qui est plus notable : la taille augmente jusqu'à un maximum d'environ 200 nm à 27 % d'Al puis diminue. Le maximum correspond à la température maximale de formation de la phase $D0_3$. A des teneurs plus élevées en aluminium la température de la transformation de second ordre $B2 \rightarrow D0_3$ diminue et, en conséquence, la taille des domaines est plus faible. Par ailleurs la taille des APD- $D0_3$ est plus importante au delà du maximum qu'en deçà, et ceci est lié au fait que la vitesse de croissance des domaines est plus élevée dans les zones monophasées $D0_3$ ($[Al] > 27\%$) que dans les régions biphasées $A2 + D0_3$ ($[Al] < 27\%$) [Ike01].

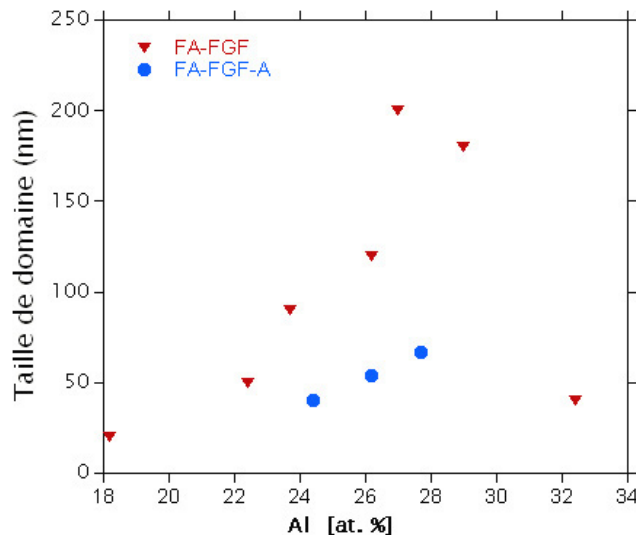


Figure IV.26 Taille de APD- $D0_3$ en fonction de la composition. Couple FA-FGF (▼) et FA-FGF-A (●).

La taille de domaines comme on peut l'observer sur la Figure IV. 26 est au moins deux fois plus faible [par le refroidissement à l'air](#) que celle des APD du couple refroidi au four. La vitesse de refroidissement empêche la migration des parois et la croissance de domaines. La taille des APD- $D0_3$ au sein du couple refroidi à l'air augmente légèrement avec la teneur en

aluminium. Ceci est lié à l'augmentation de la température de transformation $A2 \rightarrow A2 + D0_3$.

Sur le couple FA-FGF nous n'avons observé des APB-B2 qu'à 25 % et 27 % d'Al (Figure IV.24). Le diagramme de phases permet de prévoir la formation d'APB-B2 lors du refroidissement depuis 1000 °C pour des teneurs variant de 23 % à 28 % d'Al par la transformation $A2 \rightarrow B2$. Au delà de cette teneur, il n'y a pas de transformation de phases et donc non plus de formation d'APB. De par la plus basse température de formation des APB à 25 % d'Al, leur densité est supérieure à celle observée pour 27 % d'Al qui sont plus facilement annihilées aux joints de grains.

Les APB-B2 ont une morphologie plutôt rectiligne. Une telle anisotropie des APB de type B2 a été déjà observée par Allen et coll. [All76] sur des alliages Fe-23Al. Ils proposent que ce type de parois anisotropes se forme par le mouvement des dislocations. Dans une étude plus récente, Korner et coll. [Kor95] ont observé cette morphologie d'APB sur des échantillons étudiés in situ. L'évolution de la morphologie a été suivie à 500 °C pour des alliages contenant 25.6 %at. d'aluminium. Les observations ont mis en évidence la présence d'APB-B2 droites et, des dislocations de type $a/4\langle 111 \rangle_{D0_3}$ qui se déplacent et entraînent dans leur mouvement les parois de type B2.

L'étude de la microstructure au sein du couple FA-FGF-A met en évidence des APD pour des teneurs en aluminium variant de 24.4 % à 26.5 % d'Al. Les domaines sont plus petits que dans le couple refroidi lentement car la vitesse de refroidissement empêche la migration des parois et leur annihilation aux joints de grains.

Les schémas de la Figure IV.17 représentant les transformations de phases et l'évolution de la microstructure du couple de diffusion peuvent à présent être complétés par les informations sur la mise en ordre de FeAl pour les différentes teneurs en aluminium.

On peut donc décrire la structure du couple en fonction de la teneur en aluminium :

- Entre 0 et 3 % d'Al une région biphasée de perlite et ferrite ;
- Entre 3 et 17 % d'Al une région monophasée de la phase désordonnée A2 ;
- Entre 17 et 26 % d'Al une région biphasée de (A2 + D0₃);

-Entre 26 et 36 % d'Al une région qui correspond à une mise en ordre partielle selon $D0_3$ à partir de B2.

-Entre 36 et 40 % d'Al une région monophasée B2.

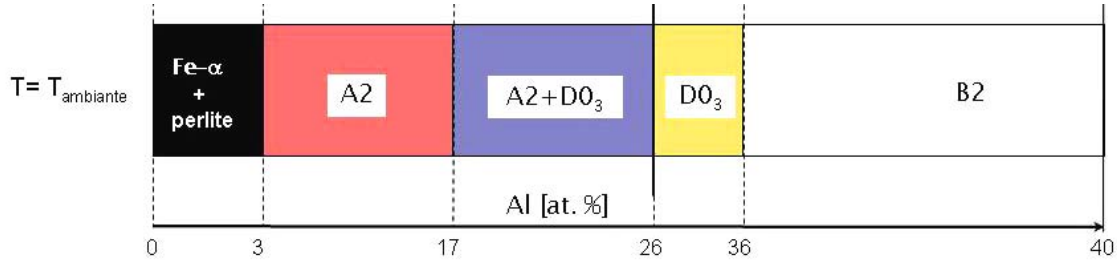


Figure IV.27 Répartition des zones de la mise en ordre des composés Fe-Al au sein des couples de diffusion après refroidissement lent.

Les régions biphasées (perlite+ferrite) et (A2 + D₀₃) sont issues d'une transformation du premier ordre. Les régions monophasées A2 et B2 n'ont pas suivi de changement de phases au cours du refroidissement. Enfin la région monophasée D₀₃ est issue d'une transformation de phases de deuxième ordre.

Les APD formées thermiquement et visibles sur les Figures IV.23-25, peuvent être le résultat de deux types de transformation: par germination et croissance de domaines séparés ou bien par décomposition spinodale et mise en ordre de manière continue. Les deux mécanismes conduisent à des structures équivalentes, la taille finale des domaines étant fonction de la vitesse initiale de germination ou bien de la longueur d'onde correspondant à la transformation continue.

d- Synthèse

Nous avons observé la présence de la phase ordonnée D₀₃ à des compositions en aluminium variant de 18 % à 32 % d'Al. La présence de cette phase pour une teneur en aluminium aussi basse est expliquée grâce à de récentes études permettant de confirmer la position des lignes d'équilibre A2/(A2+D₀₃) [Liu 92, Ste05]. La morphologie des APD est principalement isotrope et leur taille dépend de la teneur en aluminium et du traitement thermique.

IV.2.4.2 Effet de l'addition des éléments d'alliage sur la morphologie

a- Effet de l'addition de Ni.

Nous avons étudié l'effet de l'addition des éléments d'alliage sur la morphologie et la taille des APD. Les résultats de diffraction d'électrons par MET et l'évolution de la taille des domaines d'antiphase au sein des couples refroidis au four et à l'air sont présentés sur les Figure IV.28 à IV.32.

L'étude des phases en fonction de la teneur en aluminium par diffraction dans le couple FANB-FGF (Figure IV.28) révèle les mêmes caractéristiques que pour le couple FA-FGF. Aux basses teneurs en aluminium (Figure IV.28a) toutes les taches de surstructure présentent une intensité faible. A 26 % d'Al le cliché correspond bien à l'axe 110 de la phase ordonnée $D0_3$, tandis qu'à 36% d'Al seules les taches de surstructure correspondant à la phase $D0_3$ sont faibles (Figure IV.28c).

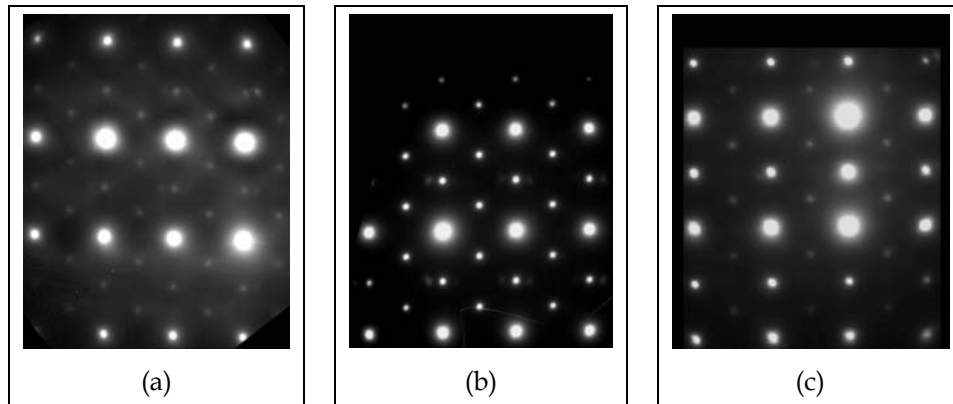


Figure IV.28 Clichés de diffraction des couples FANB - FGF: 22% d'Al (a), 26% d'Al (b), 36% d'Al (c).

Les études de la microstructure du couple (Figure IV.29) révèlent que les domaines APD- $D0_3$ sont isotropes et leur taille augmente légèrement avec la teneur en aluminium. Les domaines FANB-FGF sont au moins deux fois plus petits que dans le couple FA-FGF (Figure IV.17).

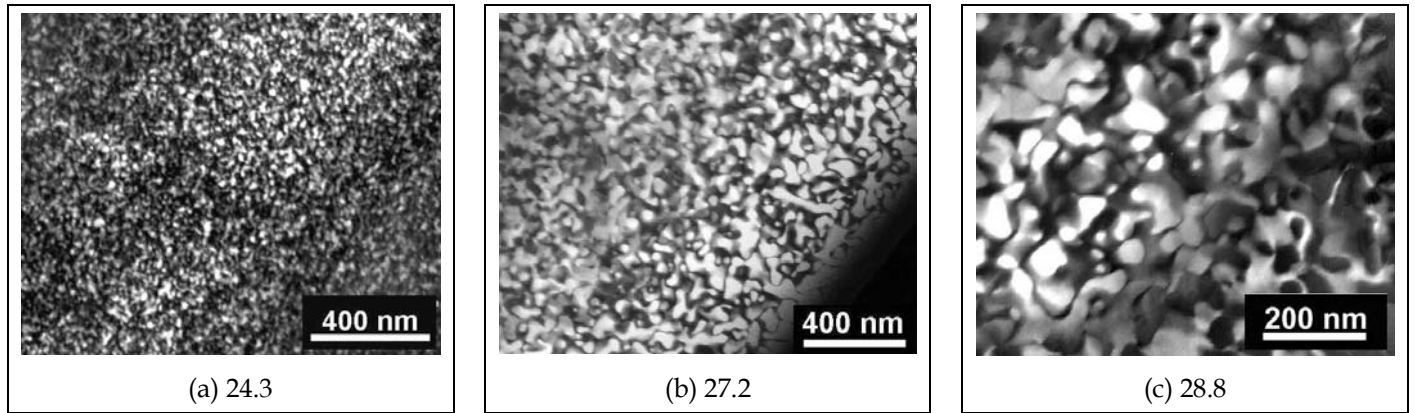


Figure IV.29 Domaines d'antiphase de type $D0_3$ au sein du couple de diffusion FANB-FGF refroidi à l'air

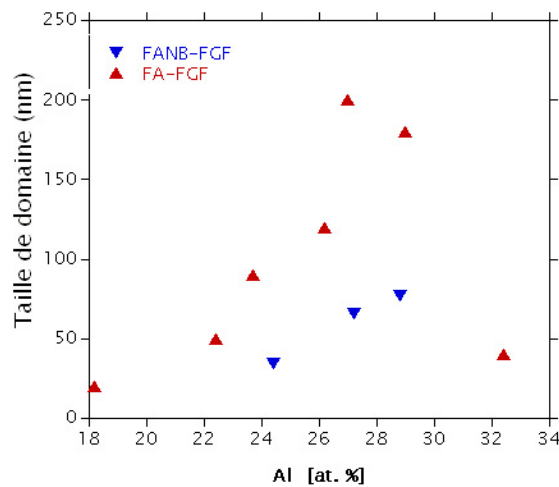


Figure IV.30 Taille des APD- $D0_3$ en fonction de la composition. Couple FA-FGF (▼) et FANB-FGF (▲).

Les domaines APD-B2 présentent une microstructure anisotrope du côté fer (Figure IV.31a) tandis que du côté de l'alliage FeAl ils sont isotropes (Figure IV.31b).

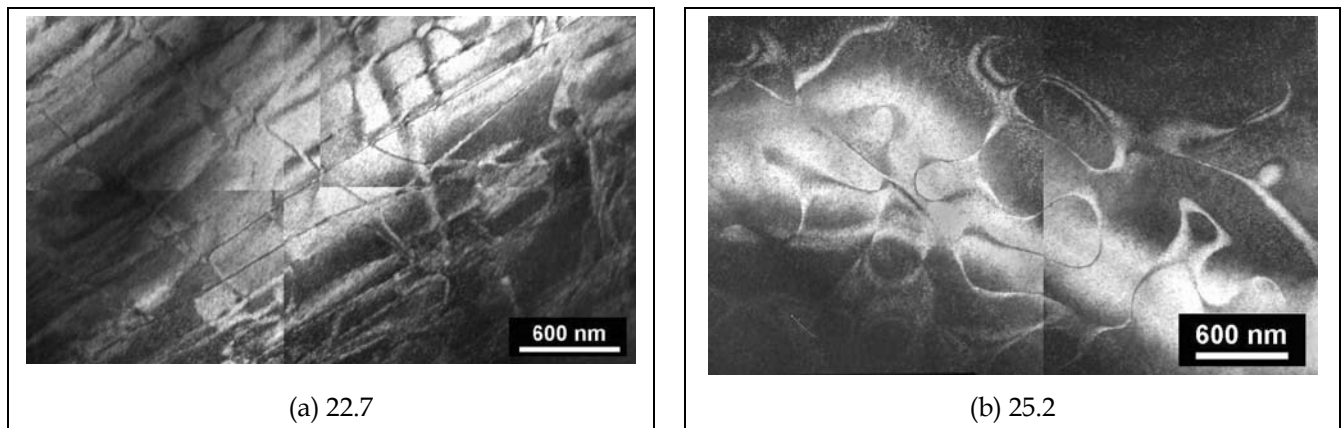


Figure IV.31 Domaines d'antiphase de type B2 au sein du couple de diffusion FANB-FGF refroidi au four

Les domaines dans le couple refroidi à l'air sont représentés sur la Figure IV.32. Leur taille est plus faible que dans le cas du couple FANB-FGF refroidi lentement. Si l'on compare la taille des domaines des couples FA-FGF-A et FANB-FGF-A tous deux couples refroidis à l'air, on constate que les domaines $D0_3$ sont plus petits dans le couple FANB-FGF-A que dans le binaire tandis que les domaines B2 sont plus grands.

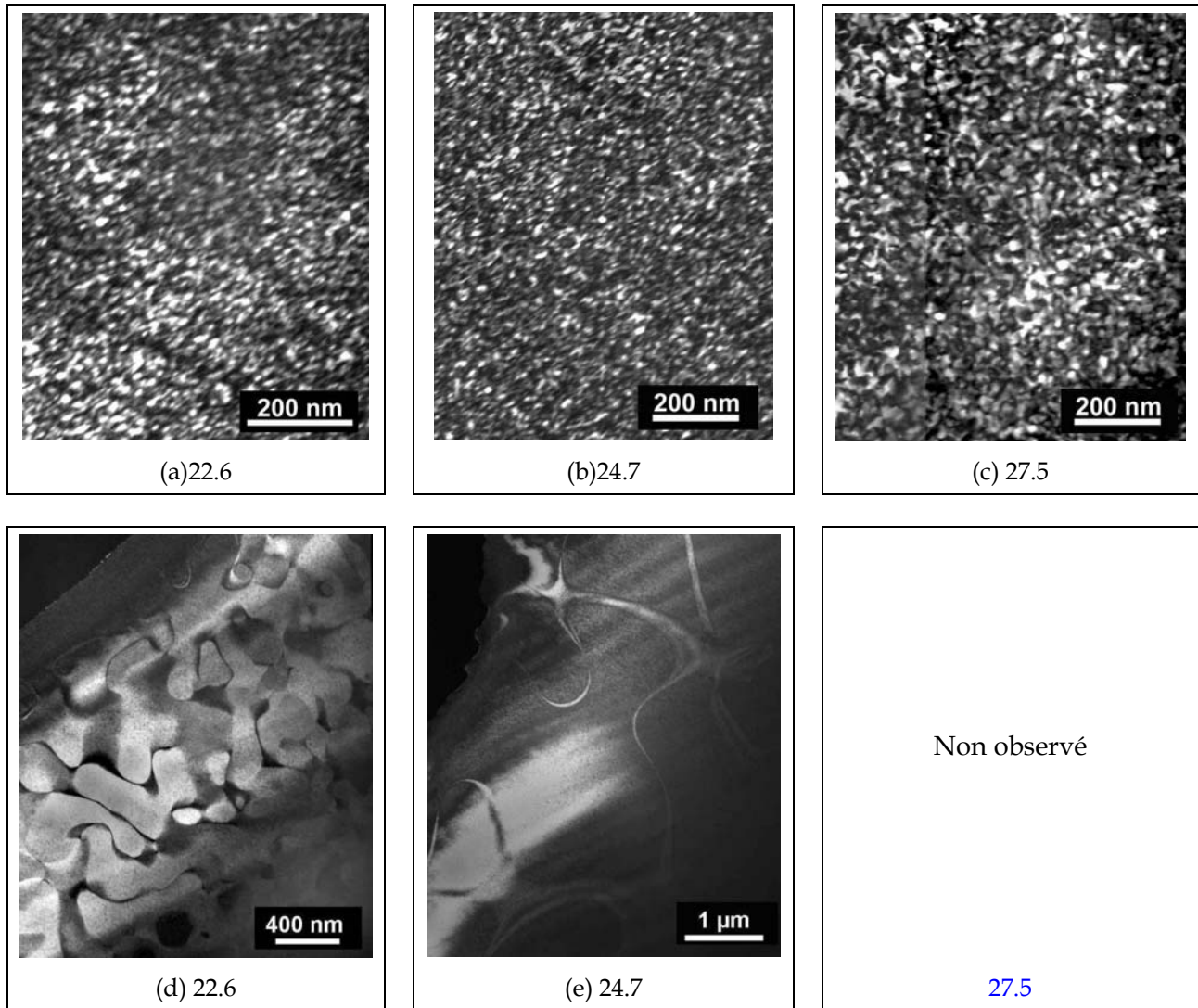


Figure IV.32 Domaines d'antiphase de type $D0_3$ (a,b et c) et B2 (d et e) au sein du couple de diffusion FANB-FGF-A.

b- Discussion de l'effet de l'addition du Ni

Les clichés de diffraction réalisés au MET pour le couple FANB-FGF ont été obtenus pour des compositions d'aluminium variant de 22 % à 36 % d'Al. Ils présentent des caractéristiques similaires aux clichés obtenus pour le couple FA - FGF. Aux basses teneurs

en aluminium l'intensité des taches de surstructure est faible puisque la teneur de la phase ordonnée $D0_3$ dans le domaine biphasé ($D0_3+A2$) est faible (Figure IV.28a). A 26 % d'aluminium la phase présente est $D0_3$ (Figure IV.28b) et pour des teneurs plus élevées les taches de surstructure correspondent uniquement à $D0_3$ et sont faibles (Figure IV.28c). A cette teneur en aluminium le diagramme de phases indique que la température de la transformation $B2 \rightarrow D0_3$ est basse et donc la mise en ordre est incomplète. L'alliage est composé très certainement de petits domaines avec une grande densité de parois d'antiphases dont la présence diminue aussi le degré d'ordre.

L'effet des éléments d'addition sur la taille et la morphologie des APD- $D0_3$ ainsi que sur la température de transformation a déjà été étudié [Cai99, Lou99a, Lou99b]. Lou et col. [Lou99a, Lou99b] ont travaillé sur l'effet de l'addition de Mn dans des alliages Fe_3Al . Ils ont trouvé que l'addition de cet élément diminue la taille des domaines et le degré d'ordre dans du $Fe-28Al-1.5Mn$. L'effet de l'addition de Cr (2%) à l'alliage Fe_3Al a été reporté par Cairnay et coll. [Cai99]. Les analyses indiquent que ni la transition $B2 \rightarrow D0_3$ ni la morphologie des domaines sont modifiés par l'addition de cet élément. Prakash et coll. [Pra91c] ont étudié l'effet du Mo sur la morphologie des APD- $B2$ et indiquent que cet élément augmente les températures de transition $A2 \rightarrow B2$ et $B2 \rightarrow D0_3$, mais diminue la taille des domaines de type $B2$. Cette diminution inattendue de la taille des domaines est associée à la diminution de la vitesse de migration des APB- $B2$ du fait que le Mo y ségrège préférentiellement: diffusant plus lentement que le Fe, il limite la vitesse de déplacement des APB et donc la taille des APD.

L'effet de l'addition de nickel sur la stabilité des phases, la température de transition et la microstructure des alliages Fe_3Al a aussi été étudié [Liu92, Ath77, Swa72, Men 85]. Liu et coll. [Liu92] ont déterminé que l'ajout de 4.1 %at. de Ni dans un alliage binaire $Fe-23.2Al$ diminue la température de transformation $B2 \rightarrow D0_3$ et augmente le domaine de température dans lequel la phase $B2$ est stable. Par ailleurs, les études par spectroscopie Mössbauer de Athanassiadis et coll.[Ath77] révèlent que le Ni occupe les sites α du sous-réseau du Fe dans le réseau $D0_3$. Les alliages Fe_3Al contenant jusqu'à 4 % de Ni présentent une structure $D0_3$, mais au delà de cette concentration l'alliage est de type $B2$. Plus récemment, Mendirata et coll. [Men85] ont mis en évidence l'effet des éléments Ti, Cr, Ni,

Ta, Mo et Mn sur la température de transition $B2 \rightarrow D0_3$. Pour ce qui concerne le nickel, ces auteurs indiquent que pour une teneur de 3% la température de la mise en ordre reste inférieure à 600 °C (550 °C pour le binaire) alors que pour une teneur de 10% elle est supérieure à 600 °C.

La taille de domaines est liée à la température de transformation ou d'initiation de la transformation de phase. Les domaines APD- $D0_3$ dans le couple FABN-FGF ont une taille inférieure à celle du couple FA-FGF. Ceci peut être dû à une température de transformation $B2 \rightarrow D0_3$ inférieure, en accord avec les études de Liu et coll. [Liu92].

Les domaines APD-B2 dans le couple FANB-FGF sont plus grands que ceux du couple FA-FGF. Le profil de diffusion indique que la transition de phase à 1000 °C a lieu à $24 \pm 1\%$ d'aluminium, tandis que la transformation dans le binaire se place entre $29 \pm 1\%$. Autrement dit, à teneur en aluminium donnée la température de mise en ordre $A2 \rightarrow B2$ augmente avec l'addition de Ni. D'autres études mettent en évidence le même effet du nickel sur la température de transformation. On peut donc conclure que la taille plus grande des domaines est très certainement associée à une température de transition $A2 \rightarrow B2$ supérieure dans l'alliage contenant du nickel que dans le binaire.

c- Effet de l'addition de bore et de yttria. Couples FAB-FGF et FAY-FGF.

Nous avons aussi étudié l'effet de l'addition de bore et la présence d'yttria. Les observations de la microstructure et de l'évolution de la taille des domaines des couples refroidis au four sont illustrées par les Figures IV.33 et Figure IV.34. Nous pouvons noter que les domaines APD- $D0_3$ sont isotropes et que leur taille augmente légèrement avec la teneur en aluminium.

La présence de bore dans le couple FAB-FGF ne semble pas avoir d'influence sur la taille et la morphologie des APD. La microstructure possède les mêmes caractéristiques que pour le couple FA-FGF, Figure IV.33. Par rapport au couple FAY-FGF l'influence sur la microstructure est mise en évidence, Figure IV.34, la taille de domaines $D0_3$ est au moins deux fois plus petite que dans le couple FA-FGF.

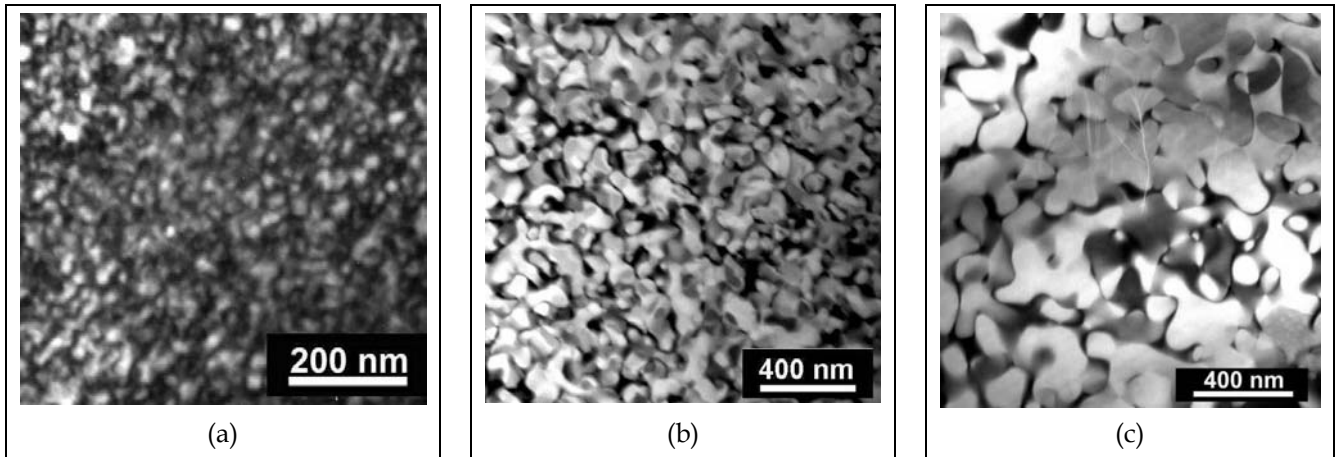


Figure IV.33 Domaines d'antiphase de type $D0_3$ au sein du couple de diffusion FAB-FGF : 24 % d'Al (a), 25% (b) et 27.5 %.

Les analyses chimiques de l'alliage FAY indiquent la présence d'éléments comme le nickel, le molybdène, le chrome et le manganèse. Ces éléments occupent des sites dans le sous réseau du fer. Le Ni et le Mn occupent les sites α du sous réseau du fer tandis que le Cr et le Mn sont principalement dans les sites β [Ath77, Zuq98]. Il est possible que les sites préférentiels qu'occupent ces éléments dans la structure cristalline diminuent la vitesse de migration des parois et donc la taille des domaines.

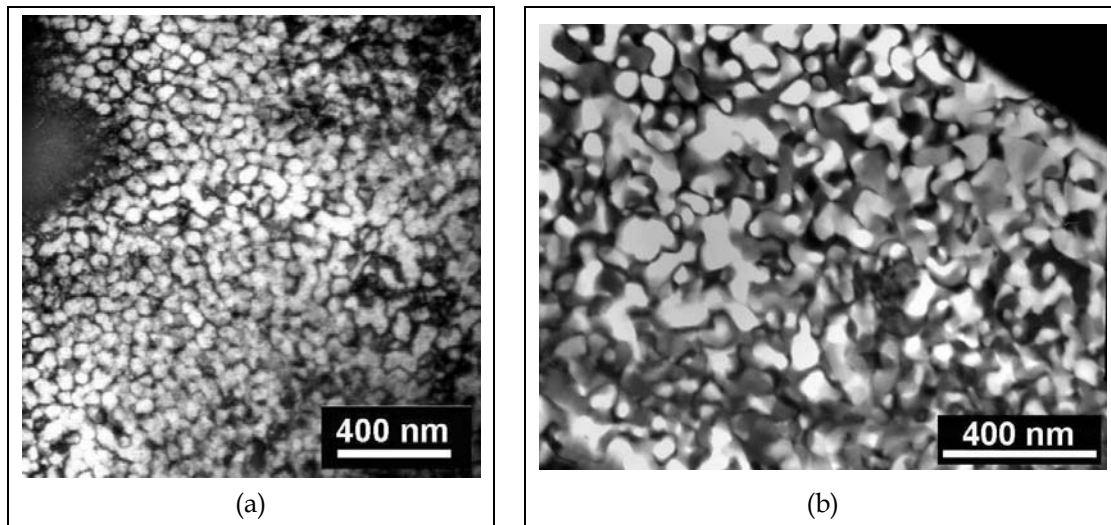


Figure IV.34 Domaines d'antiphase de type $D0_3$ au sein du couple de diffusion FAY-FGF à 24.7 % (a) et 26.8 % (b) d'aluminium.

d- Synthèse

L'étude des profils de composition nous a permis de faire une estimation de la composition à laquelle a lieu la transition ordre-désordre: la composition à laquelle la

transition A2 – B2 a lieu coïncide avec les données de la littérature à 1 % près dans les couples FA-FGF, FAB-FGF et FAY-FGF. En revanche elle diminue dans le couple FANB–FGF en accord avec l’effet reconnu du nickel [Ele05, Liu92]. La Figure V.35 représente une synthèse de l’effet des éléments d’alliage sur la taille des domaines D0₃ au sein des différents couples de diffusion refroidis au four. Tandis que le bore n’a aucun effet, la présence de nickel et d’autres éléments d’alliage diminuent leur taille.

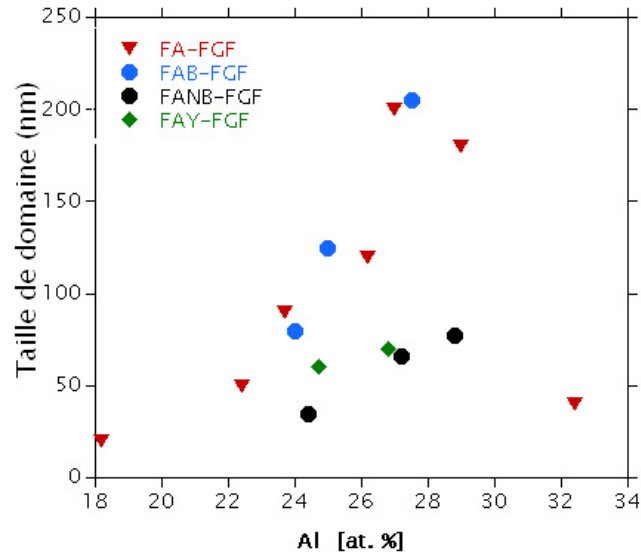


Figure IV.35 Taille des APD-D0₃ en fonction de la composition: couple FA-FGF (▼), FAB-FGF (●), FANB-FGF (●) et FAY-FGF (◆).

Chapitre V: Oxydation des alliages

V.1	Oxydation à haute température des alliages Fe-Al	- 93 -
V.1.1	Importance de l'état de surface	- 93 -
V.1.2	Eléments d'alliages	- 95 -
V.1.2.1	Courbes de prise de masse, cinétiques	- 95 -
V.1.2.2	Caractérisation des oxydes: MEB, DRX	- 97 -
V.1.2.3	Etude de la couche d'oxyde par MET.	- 100 -
V.1.2.4	Discussion.	- 103 -
V.1.2.5	Synthèse	- 109 -
V.1.3	Effet de l'épaisseur des échantillons sur l'oxydation	- 110 -
V.1.3.1	Cinétique d'oxydation et morphologie des couches d'oxydes	- 110 -
V.1.3.2	Calculs de diffusion	- 112 -
V.1.3.3	Synthèse	- 114 -
V.1.4	Effet de la température	- 115 -
V.1.4.1	Alliage FAY	- 115 -
V.1.4.2	Alliage FANB, lames minces.	- 119 -
V.1.4.3	Discussion	- 122 -
V.1.4.4	Synthèse	- 125 -
V.2	Oxydation de tranches des couples de diffusion	- 126 -
V.2.1	Oxydation du couple entier (coupe parallèle au profil)	- 127 -
V.2.1.1	Résultats	- 127 -
V.2.1.2	Discussion	- 132 -
V.2.2	Effet de la teneur en aluminium sur l'oxydation des lames minces	- 137 -

V.1 Oxydation à haute température des alliages Fe-Al

De façon générale, la cinétique d'oxydation des alliages dépend de nombreux paramètres: éléments d'addition, état de surface, orientation cristallographique et taille des grains du substrat, ainsi que de l'atmosphère et de la pression du gaz oxydant. On trouve dans la littérature des études montrant l'influence des éléments d'addition comme le Y, Hf, B, Ti et Zr, du type d'atmosphère et de la pression d'oxygène sur l'oxydation des alliages fer-aluminium [Gao02, Mon03, Mon01, Smi90, Xu00a]. Cependant, aucune donnée concernant l'effet de l'état de surface n'a encore été publiée. Nous considérons dans cette section l'effet des facteurs suivants: état de surface, influence des éléments d'addition, épaisseur des échantillons et température.

V.1.1 Importance de l'état de surface

L'effet de l'état de surface sur la cinétique d'oxydation a été mis en évidence pour de nombreux alliages. A titre d'exemple, Tolpygo et coll. [Tol99] ont réalisé des études sur des alliages FeCrAl et FeCrAlY préparés par polissage mécanique (1 et 35 μm) et par polissage électrochimique. Les essais d'oxydation sous oxygène indiquent qu'une surface plus rugueuse conduit à une cinétique d'oxydation plus rapide. De plus, les échantillons préparés par polissage mécanique s'oxydent plus vite que ceux préparés par polissage électrochimique. Cependant, aucune explication de cet effet de l'état de surface du substrat sur la vitesse d'oxydation n'est proposée par les auteurs. En revanche, l'analyse des couches d'oxydes sur les alliages FeCrAl réalisée par Uran et coll. [Ura00] met en évidence une différence de composition de la couche d'oxyde en fonction de la rugosité de la surface. Après oxydation sous air à 1100 °C, ces auteurs notent la présence de quantités importantes de fer dans les couches développées sur des surfaces rugueuses (30 μm) et la presque absence de cet élément dans le cas d'une surface de départ polie miroir (1 μm). Ils proposent donc que les surfaces rugueuses des alliages FeCrAl oxydés dans les conditions indiquées favorisent la formation d'oxydes de fer par rapport à l'alumine. Des travaux sur l'oxydation du nickel [Hun00] ont permis de mettre en évidence une vitesse d'oxydation légèrement supérieure sur des surfaces rugueuses, conséquence d'une augmentation de l'injection des

atomes de Ni dans la couche d'oxyde. D'autres travaux concernant l'état de surface ont porté sur l'intégrité de la couche d'oxyde [Cha97].

Les résultats de l'effet de l'état de surface sur la cinétique d'oxydation ont été présentés au cours du congrès Microscopy of Oxidation VI et publiés dans les actes correspondants (Annexe C). Nous avons étudié l'effet de l'état de surface sur l'oxydation des alliages FANB à l'aide des essais sur des éprouvettes polies 600 SiC (25 μm) ou bien polies-miroir à la pâte diamantée (0,25 μm). Après oxydation sous air synthétique à 800 °C durant 100 heures, les couches ont été étudiées par MEB, MET et diffraction de rayons X. La cinétique d'oxydation de l'éprouvette poli-miroir (0,25 μm) est inférieure, les analyses indiquent que la couche d'oxyde développée sur cet alliage est composée principalement de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tandis que sur les surfaces plus rugueuses (25 μm) les alumines de transition prédominent. Les valeurs de k_p des alliages FeAl reportés dans la littérature sont dispersées sur plusieurs ordres de grandeur. Ces différences pourraient être en partie expliquées par les différences entre les états de surface initiaux des éprouvettes, dont la préparation n'est pas systématiquement indiquée, et les modifications de la composition des oxydes correspondantes.

Nous avons utilisé un état de surface polie 600 SiC (25 μm) dans tous les essais d'oxydation présentés dans ce chapitre.

V.1.2 Eléments d'alliage

Nous étudions dans cette section l'effet de l'addition d'éléments sur l'oxydation isotherme de l'alliage binaire FeAl. Les essais d'oxydation sur les alliages FA, FAB, FANB et FAY ont été menés à 800 °C sous air synthétique. Plusieurs méthodes ont permis de caractériser l'oxydation: l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET).

V.1.2.1 Courbes de prise de masse, cinétiques

Le résultat direct des essais d'oxydation est une courbe de prise de masse en fonction du temps qui ne prend pas en compte le gain de masse pendant la montée en température. La Figure V. 1 présente les courbes de prise de masse par unité de surface en fonction du temps pour les quatre alliages. On peut observer que l'addition de B à l'alliage FA produit une faible augmentation de la prise de masse tandis que l'addition de Y_2O_3 au FA et du Ni au FAB produisent un effet contraire: ces ajouts diminuent notablement le gain en masse.

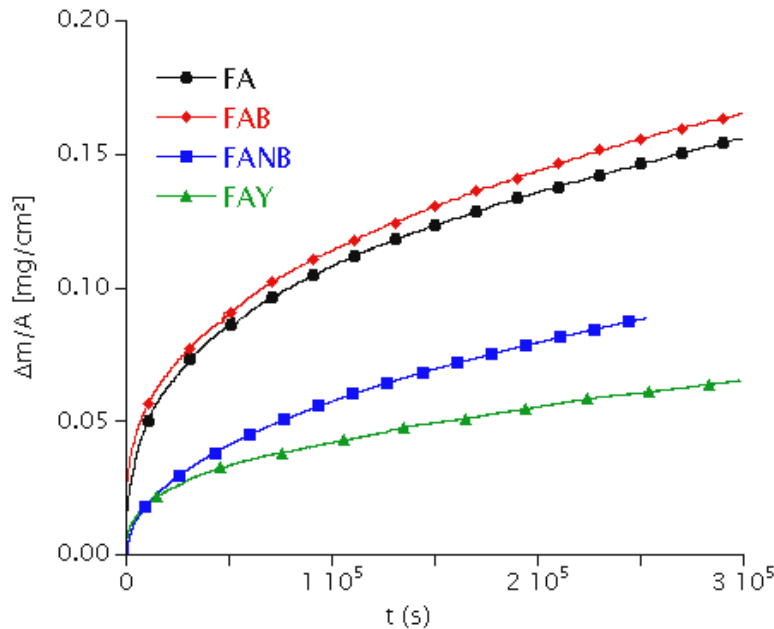


Figure V. 1 Prise de masse des alliages FA, FAB, FANB et FAY oxydés à 800 °C sous air synthétique.

L'analyse de ces courbes a été réalisée en ajustant une loi parabolique complète [Mon98] qui permet de suivre l'évolution de la constante de vitesse parabolique k_p (Figure V. 2). Dans tous les cas, la prise de masse se compose d'une première partie pendant

laquelle l'oxydation est plus rapide et d'une deuxième partie pendant laquelle la croissance devient plus lente et la constante de vitesse parabolique est plus stable. Durant cette deuxième période la constante parabolique diminue lentement au cours du temps.

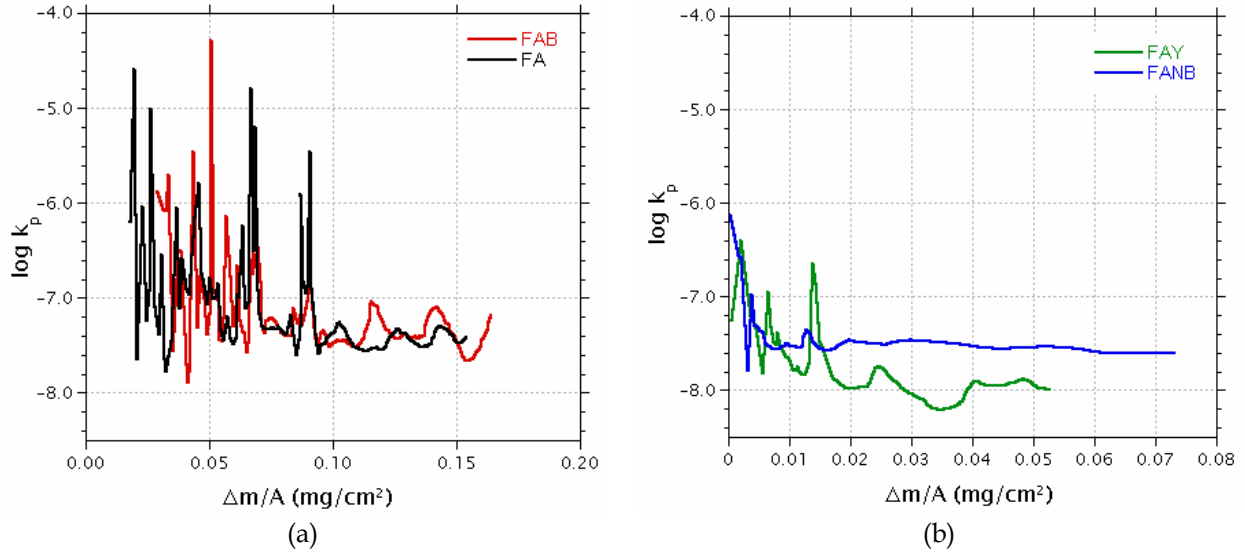


Figure V. 2 Evolution de la constante parabolique en fonction de la prise de masse par unité de surface.

L'évolution de la constante parabolique (Figure V. 2) révèle un comportement similaire dans des alliages FA et FAB tandis que la cinétique des alliages FANB et FAY est plus stable.

Sur la Figure V. 3 ont été reportées les constantes paraboliques des alliages évaluées dans le domaine du régime transitoire. Dans ce diagramme de type d'Arrhenius on note que les constantes paraboliques mesurées dans cette étude se situent toutes dans la région qui correspond à la croissance des oxydes d'alumine métastables (θ et γ) (zone surlignée en bleu sur la Figure V.3).

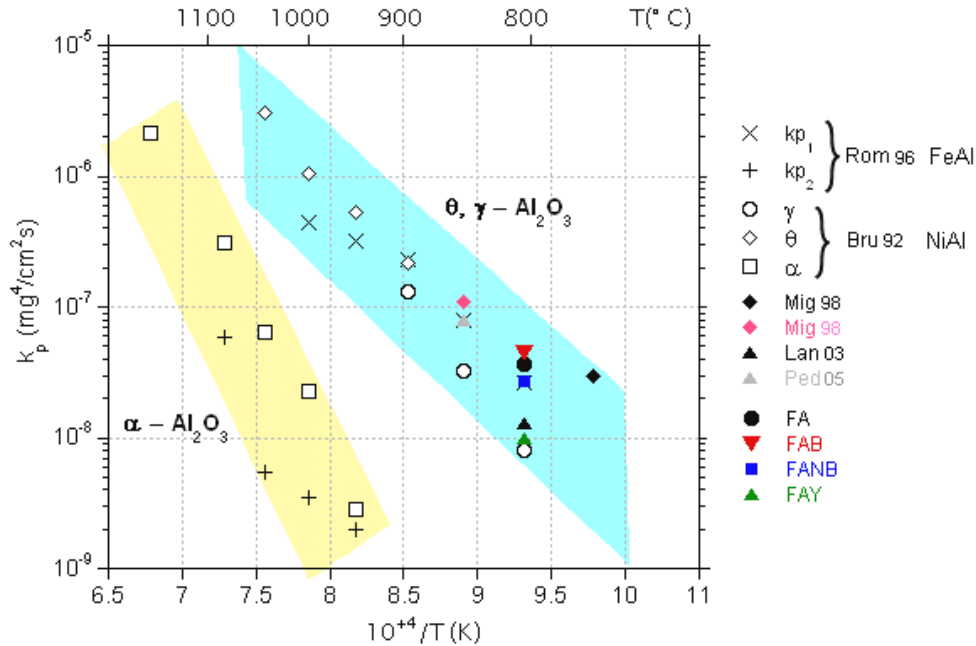


Figure V. 3 Diagramme d'Arrhenius comparant les constantes de vitesse parabolique des alliages FA (●), FAB (▼), FANB (■) et FAY (▲), aux valeurs tirées de la littérature.

V.1.2.2 Caractérisation des oxydes: MEB, DRX

Les images des couches d'oxydes et l'identification des phases par diffraction de rayons X en incidence rasante sont reportées sur les Figures V.4 et V.5. La microstructure de la couche d'oxyde des alliages FA, FAB et FANB est similaire. Les observations de la surface de l'oxyde à faible grandissement mettent en évidence la rugosité initiale du substrat due au polissage (Figures V.4a, d et g). L'oxyde est composé de grains en forme de plaquettes de moins de 1 μm de longueur (Figure V. 4b, e et h), les plaquettes sur le FANB s'avérant un peu plus grosses. Les couches développées sur les alliages FA et FAB présentent une épaisseur d'environ 900 à 1000 nm tandis que les couches sur les alliages FANB et FAY sont plus minces, de 400 à 500 nm. D'une manière générale il a été constaté que ces couches d'oxydes sont très peu écaillées, certainement du fait de leur faible épaisseur, bien que la couche d'oxyde sur l'alliage binaire soit un peu plus écaillée que pour les alliages FAB et FANB. Dans les zones où la couche d'oxyde s'est écaillée (Figure V. 4c, f et i) nous pouvons observer des cavités facettées libres d'oxyde ainsi que la surface lisse de l'alliage.

L'image de la couche d'oxyde de l'alliage FAY présente aussi, à faible grandissement, une rugosité initiale due au polissage (Figure V. 4j). En revanche, aux grandissements plus

importants, nous pouvons observer une morphologie beaucoup plus fine et très peu d'écaillage. Les zones, très rares, où la couche était détachée laissent entrevoir de petites cavités facettées libres d'oxyde.

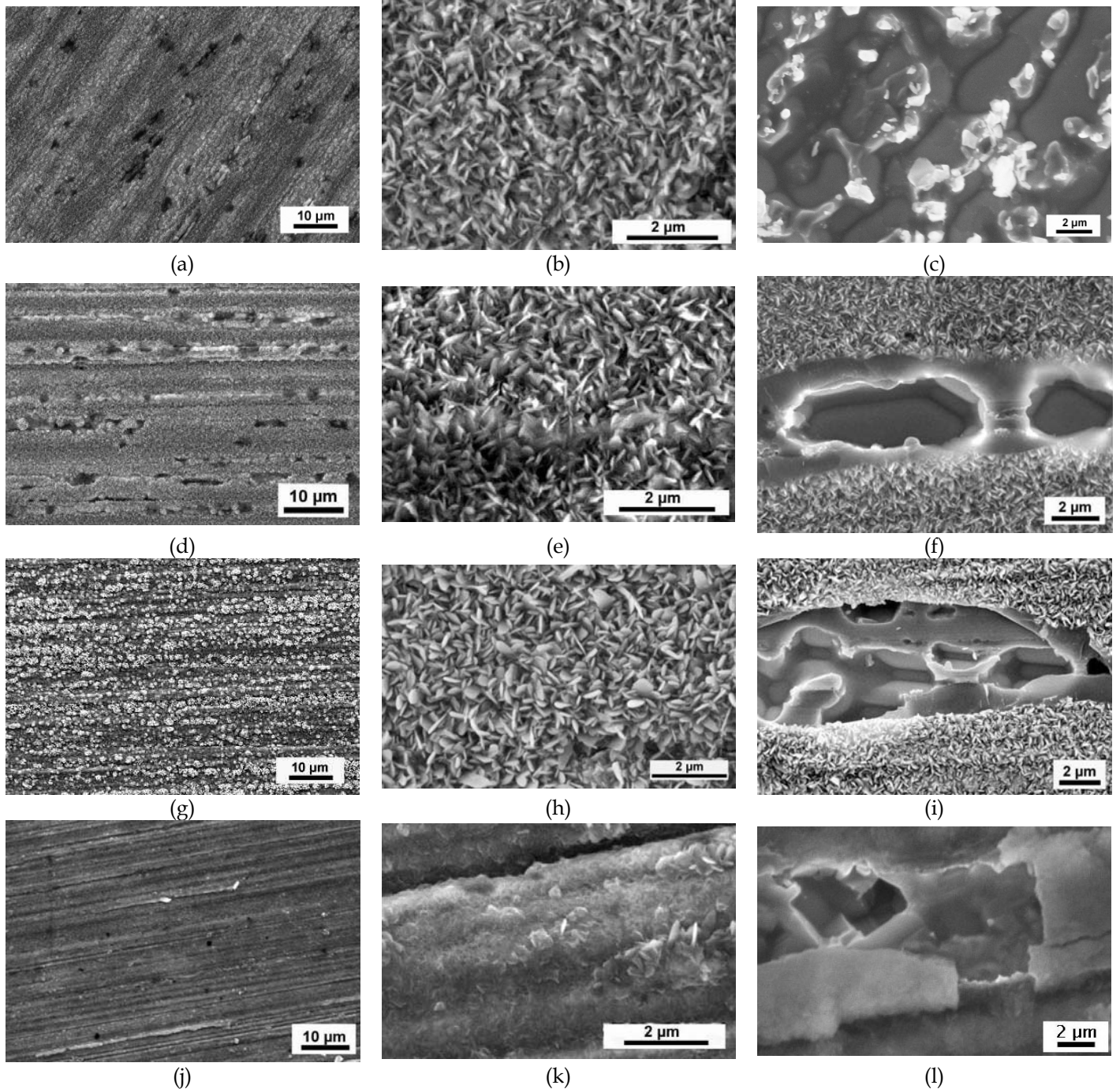


Figure V. 4 Morphologie de la surface de l'oxyde après oxydation à 800°C sous air synthétique : FA (a-c), FAB (d-f), FANB (g-i) et FAY (j-l).

Les spectres de diffraction de rayons-X (Figure V. 5) indiquent la présence des alumines de transition θ et γ - Al_2O_3 et quelques pics correspondant à la forme stable de l'oxyde, α - Al_2O_3 , dans le cas des alliages modèles. En revanche, le spectre de l'alliage FAY indique seulement la présence de l'oxyde stable α - Al_2O_3 en plus du spinelle AlFe_2O_4 . Du fait de la faible épaisseur de la couche d'oxyde ($< 1 \mu\text{m}$), tous les spectres présentent aussi des pics beaucoup plus intenses correspondant au substrat (FeAl).

Nous pouvons observer un effet de taille de grain et de texture qui est mis en évidence par l'analyse de l'intensité de pics: certain pics intenses sur un échantillon ne sont pas présents sur les autres, voir par exemple $\theta = 40,5^\circ$ et $\theta = 48,5^\circ$.

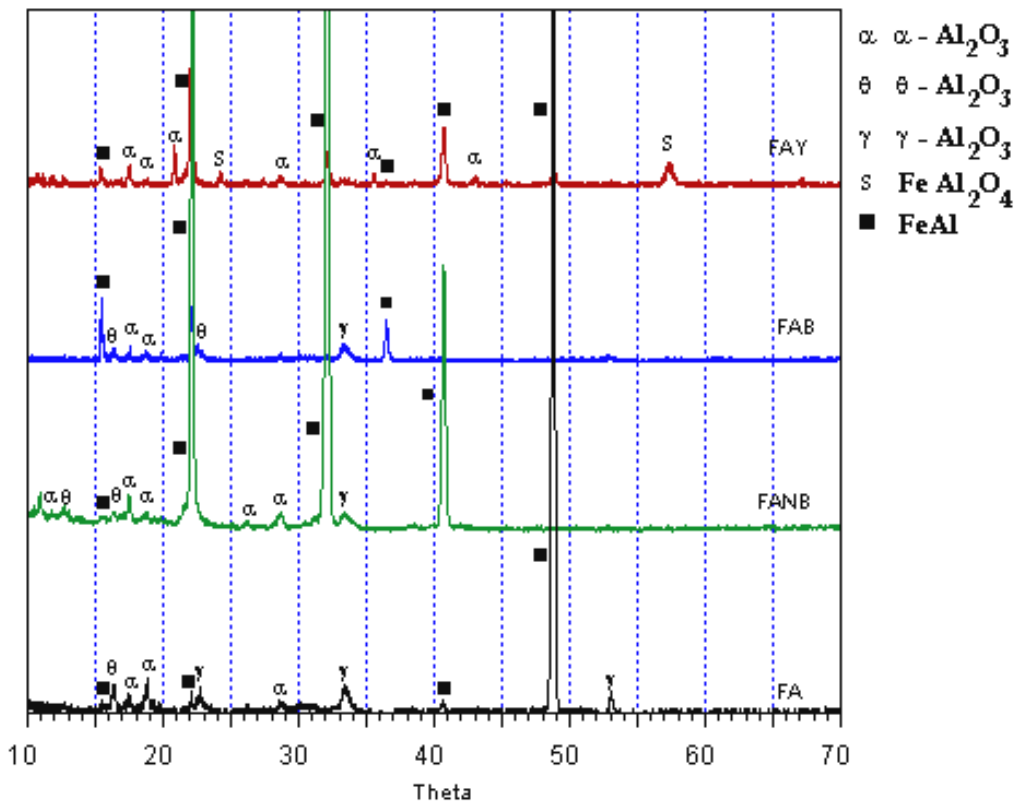


Figure V. 5 Diagramme de diffraction de rayons X, angle d'incidence 3° .

V.1.2.3 Etude de la couche d'oxyde par MET.

L'étude de la microstructure en section transverse de la couche d'oxyde et l'identification des phases par diffraction d'électrons pour les alliages FA et FANB sont présentées sur les Figures V.6 et V.7.

La couche d'oxyde qui se développe sur l'alliage FA se compose d'une structure duplex ayant une épaisseur totale de 1 μm environ (Figure V. 6a). La couche interne, près de l'interface, est formée de petits grains équiaxes d'une centaine de nanomètres de diamètre, alors que la couche externe est composée de grains allongés (Figure V. 6b). L'étude par diffraction d'électrons a été réalisée sur les deux couches, les clichés de diffraction et leur identification sont présentés sur la Figure V. 6b. La structure de la couche interne correspond à la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tandis que la couche externe est constituée de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Enfin, les analyses EDS révèlent la présence d'aluminium, d'oxygène et d'une faible concentration en fer (1 % environ) dans la couche.

L'oxyde développé sur l'alliage FANB (Figure V. 7) présente une couche d'une épaisseur totale d'environ 500 nm. La couche est composée près de l'interface métal/oxyde de grains équiaxes d'environ 100 nm de diamètre composés de la forme stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La zone externe de grains allongés correspond à un mélange des oxydes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce dernier oxyde a été identifié dans la partie la plus externe de la couche, à l'interface gaz/oxyde. Les analyses EDS mettent en évidence la présence d'aluminium, d'oxygène et de fer, mais aussi d'une faible concentration de nickel (<1 % environ) dans la couche.

L'arrangement de l'oxyde en multicouches pour lesquelles la phase stable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se situe dans la couche interne et les phases métastables ($\theta\text{-}$, $\gamma\text{-}$ et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) dans la couche externe est typique des alliages alumino-formeurs ainsi qu'il est reporté dans la littérature. Lors de la réalisation des clichés de diffraction sur la couche d'oxyde, il est très difficile d'isoler un grain unique correspondant à la région d'intérêt: couches interne, externe ou autre. Pour cette raison, les clichés de diffraction contiennent des taches de diffraction supplémentaires à celles correspondant à l'axe de zone identifié. Ces taches sont dues à d'autres grains qui peuvent correspondre ou non à la phase analysée et qui sont en tout cas orientés différemment. Nous n'avons pas trouvé, au cours de l'analyse en diffraction

d'électrons des échantillons en section transverse, de clichés correspondant à la phase θ , alors que cette phase a été identifiée par DRX en incidence rasante dans les deux cas.

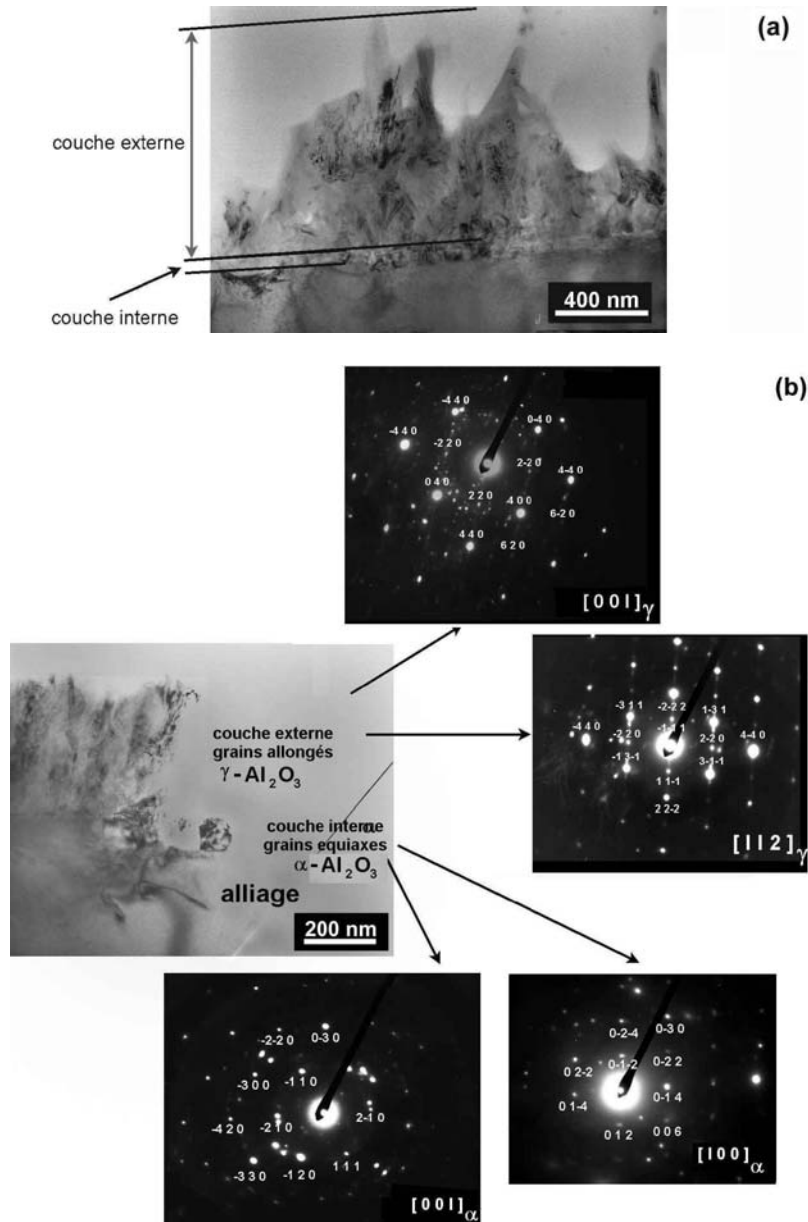
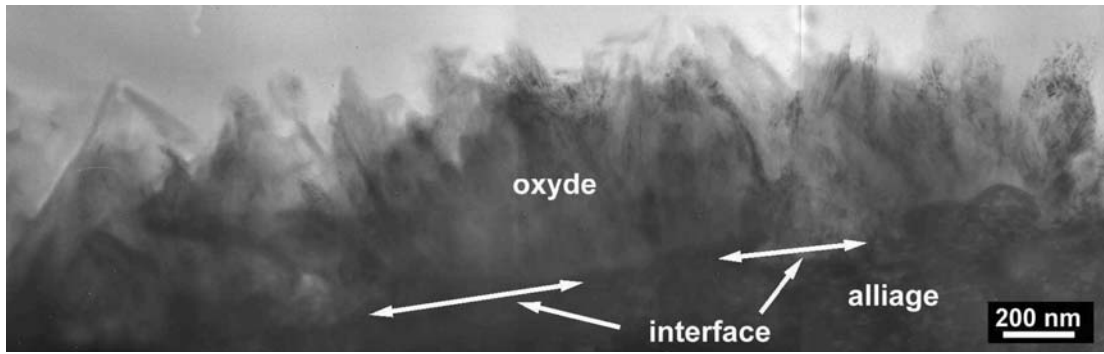
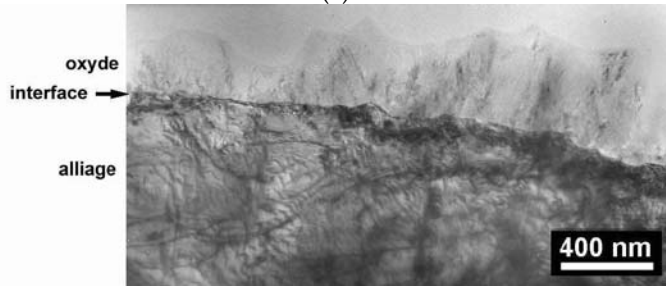


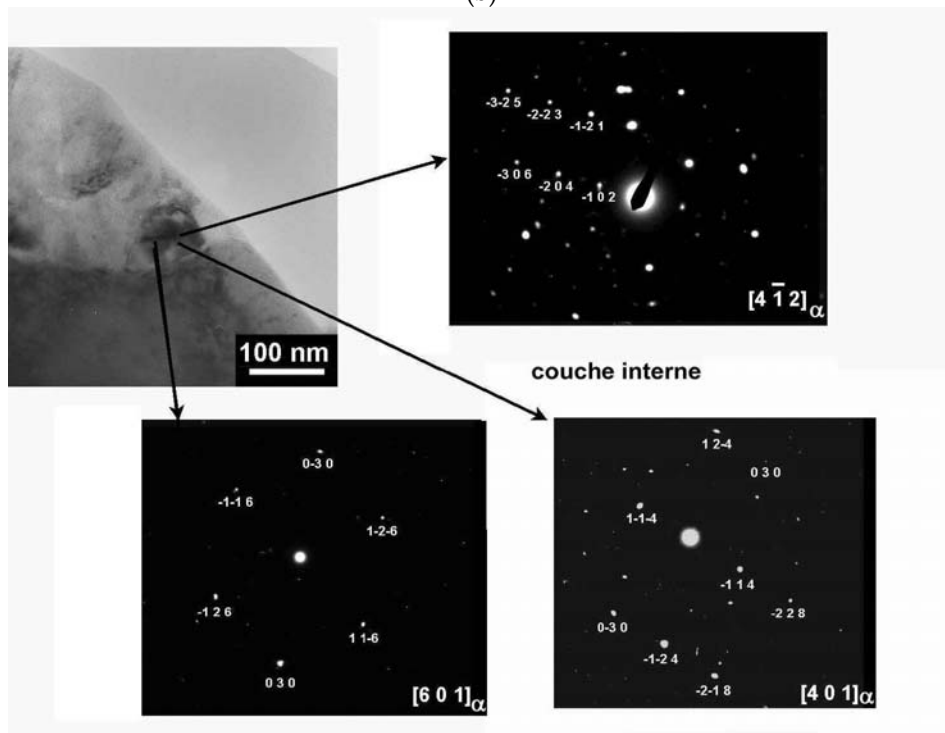
Figure V. 6 Section transverse de la couche d'oxyde sur FA oxydé à 800 °C. Ensemble de la couche (a); détail qui montre la nature duplex de la couche et l'identification par diffraction d'électrons (b).



(a)



(b)



(c)

Figure V. 7 Section transverse de la couche d'oxyde sur FANB oxydé à 800 °C. Ensemble de la couche (a); détail montrant la concentration de dislocations près de l'interface (b); identification par diffraction d'électrons des oxydes (c).

La microstructure de la couche d'oxyde de l'alliage FAY observée en section transverse apparaît beaucoup plus fine et homogène que celle développée sur les alliages modèles. Au vu de l'image de la Figure V. 8 la couche est composée de grains d'environ 50 nm et son épaisseur totale est de 200 nm. Du fait de la petite taille des grains, l'identification par diffraction d'électrons n'a pas été réalisée.

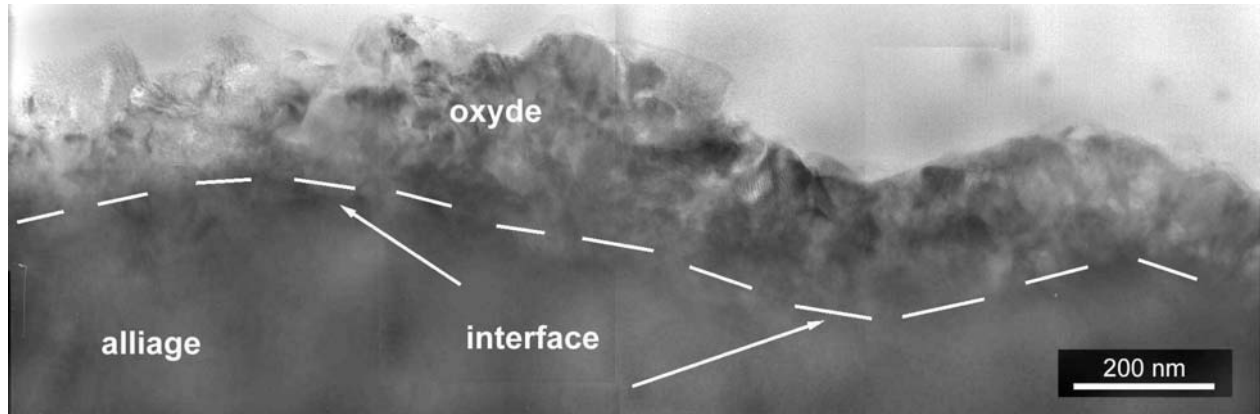


Figure V. 8 Sections transverse de la couche d'oxyde de l'alliage FAY oxydé à 800 °C.

V.1.2.4 Discussion.

La cinétique d'oxydation des alliages Fe-40Al a été étudiée par plusieurs auteurs, mais les différences concernant les conditions spécifiques de chaque recherche rendent toute comparaison difficile. Le diagramme d'Arrhenius (Figure V. 3) révèle que la constante parabolique de l'alliage binaire (FA) est dans la zone correspondant aux alumines métastables. Cependant, l'étude par diffraction de rayons X et diffraction d'électrons indique que la couche d'oxyde est composée d'un mélange de α , θ et γ -Al₂O₃. L'observation de la phase stable dans la couche d'oxyde d'un alliage binaire traité à 800 °C et présentant une cinétique d'oxydation similaire, a été reportée récemment (Figure V. 3) [Lan03].

Les constantes cinétiques des alliages FAB et FANB se rapprochent elles aussi des valeurs correspondant à la formation des alumines de transition (Figure V. 3), en accord dans ce cas avec les analyses de phases par diffraction de rayons X et par diffraction d'électrons qui indiquent la présence d'un mélange d'alumines α , θ et γ (Figure V. 5). Parmi les trois alliages modèles, la prise de masse de l'alliage FANB est plus faible que celles des alliages FA et FAB au bout de 100 heures.

D'après les observations au MET, la couche d'oxyde développée sur l'alliage FA est de type duplex: la phase α est localisée dans la couche interne près de l'interphase métal/oxyde, tandis que la couche externe est composée de γ (Figure V. 6). En revanche, la couche développée sur l'alliage FANB présente plutôt une transition continue: à l'interface métal/oxyde, les grains sont équiaxes et sous la forme stable α , tandis que vers l'extérieur, dans la zone de grains allongés, on trouve un mélange α/γ (Figure V. 7). La couche d'oxyde de l'alliage FANB est plus mince et plus riche en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La présence des grains équiaxes de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à l'interphase métal/oxyde révèle le début de la transformation des alumines métastables ($\theta\text{-},\gamma\text{-}$ et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou la germination de l'oxyde $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par diffusion anionique de l'oxygène.

Des calculs à l'aide du logiciel Thermocalc [Sud07] indiquent que l'activité de l'Al dans le binaire FA est 20% plus élevée que dans l'alliage FANB. Ceci pourrait aussi expliquer la différence de cinétique d'oxydation en présence de Ni, qui favorise la croissance d'alumine α .

Aucune donnée concernant l'influence simultanée du bore et du nickel, pour des conditions semblables à celles de notre étude, n'a été publiée jusqu'ici. A notre connaissance la littérature disponible sur l'effet du bore concerne des alliages FeAl contenant aussi d'autres éléments d'addition [Smi90]. Une étude de Sakiyama et coll. [Sak79] portant sur des alliages ternaires FeAlNi ($10 < [\text{Al}] < 57\%$, $2\% < [\text{Ni}] < 37\%$) réalisée à 800 °C sous air ambiant ou sous oxygène pendant 24h indique que la cinétique d'oxydation est plus rapide que pour les alliages binaires Fe-Al.

L'alliage FAY est celui qui s'oxyde le plus lentement dans la série étudiée. Le k_p est deux fois plus faible que celui de l'alliage binaire (Figure V. 3), mais reste dans le domaine des valeurs correspondant à la formation des alumines de transition. Cependant, l'identification de phases indique que la couche est composée de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de FeAl_2O_4 . La présence de ce spinelle à croissance rapide explique la haute valeur du k_p en présence de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui est lui un oxyde à croissance lente. Si l'addition d'yttria favorise la croissance de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par rapport aux alumines métastables, la vitesse de croissance de la couche à la température de notre essai peut être si lente que la germination d'autres oxydes de

croissance plus rapide comme les spinelles s'avère possible. La présence des oxydes mixtes ou de fer dans des couches développées sur des alliages FeAl a déjà été publiée. Pedraza et coll. [Ped05] ont réalisé des études sur l'oxydation des alliages FeAl avec une dispersion d'yttria entre 800 °C et 1000 °C sous air synthétique. La couche d'oxyde analysée par MET est constituée de trois couches: une couche interne de FeAl_2O_4 et deux couches plus externes composées d'alumine. La présence d'oxydes de fer, de spinelle et d'alumine, a été aussi reportée par Montealegre et coll. [Mon01] sur des alliages binaires après oxydation à 900 °C sous air. De plus, l'analyse des premières étapes d'oxydation sur des alliages FeAl alliés avec de l'yttria à 1100 °C sous air [Ber04] indique aussi la présence de zones isolées d'oxydes mixtes de Fe-Al enrichis en fer sur l'alliage binaire et non sur l'alliage avec yttria. Notons que la structure de la couche d'oxyde sur les alliages de Pedraza et coll. [Ped05] présente une disposition qui n'est pas classique. En effet la couche de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ devrait être près de l'alliage puisque la pression partielle d'oxygène correspondante en équilibre est inférieure à celle du spinelle. Une disposition similaire des oxydes a été observée sur des couches développées sur NiAl [Doy89] après oxydation de courte durée (0.5 h) à 1100 °C. L'analyse révèle une couche composée d'une couche externe de Al_2O_3 et d'une couche interne de NiAl_2O_4 . Doychak et Rühle [Doy89] indiquent que cette disposition est thermodynamiquement instable et que à des temps plus longs d'oxydation, la structure devrait évoluer vers une configuration stable. Ceci pourrait aussi être l'explication des observations de Pedraza et coll. [Ped05], décrites précédemment. Leur essais d'oxydation de court durée (24h) à 800 °C produisent une couche d'oxyde composée de FeAl_2O_4 près l'interface métal/oxyde et une couche externe d' Al_2O_3 . Dans notre cas, du fait de la petite taille des grains de la couche, nous n'avons pas pu déterminer la disposition des différents oxydes dans la couche.

L'effet de l'addition d'éléments, comme l'yttrium et le zirconium, et d'une dispersion d'oxydes, comme l'yttria, sur la cinétique d'oxydation des alliages FeAl a été étudié par plusieurs auteurs [Ber04, Dan01, Mig98, Mon03, Smi90, Xu00a, Xu01a, Xu03]. L'ensemble des conditions employées pour ces essais est regroupé au sein du Tableau V. 1. L'addition aussi bien de Y_2O_3 que d'Y diminue la vitesse d'oxydation et améliore l'adhésion de la couche d'oxyde [Dan01, Xu00a, Xu01a]. Cependant, les résultats de Mignone et coll. [Mig98]

et Berlanga et coll. [Ber04] indiquent que l'effet sur la cinétique est plutôt négligeable ou même négatif. Les données concernant la présence d'autres éléments d'addition comme le chrome, correspondent à des essais réalisés [Bab01, Tor92, Pin99a, Lee03] sur des alliages de structure $D0_3$ (alliages Fe_3Al) et avec des teneurs plus élevées que dans l'alliage FAY (où la teneur en chrome vaut 1100 ppm). Ces études indiquent que le chrome augmente la vitesse d'oxydation à 1000 °C et 1050 °C. Ainsi, il est difficile de cerner précisément les causes de la plus faible prise de masse de l'alliage FAY. La cinétique d'oxydation est affectée aussi bien par l'addition d'éléments, qui modifient la composition, que par la diminution de la taille de grains, qui implique une augmentation du nombre de courts circuits de diffusion.

Conclure sur l'effet des différents éléments sur le degré d'adhésion de la couche est difficile puisque nous n'avons constaté que très peu d'écaillage sur les échantillons observés. La formation de couches plus épaisses, à l'aide d'essais d'oxydation plus longs ou bien à des températures plus élevées, pourrait permettre de mettre plus clairement en évidence un tel effet des éléments d'addition sur l'adhésion.

L'étude au MEB des alliages oxydés indique que la microstructure de la couche d'oxyde des alliages FA, FAB et FANB est similaire: l'oxyde est constitué de grains en forme de plaquettes de moins de 1 μm de longueur et les zones écaillées mettent en évidence des cavités facettées libres d'oxyde et la surface lisse de l'alliage. La morphologie des grains d'alumine et la présence de cavités facettées sont typiques d'une croissance de la couche par diffusion cationique, comme on peut l'attendre de la croissance des alumines de transition à la température d'oxydation de ces alliages. La présence d'alumines de transition a été mise en évidence par diffraction de rayons-X en incidence rasante. D'autre part, les grains équiaxes de $\alpha-Al_2O_3$ près de l'interphase métal/oxyde, qui ont été mis en évidence au MET, indiquent que la croissance se fait probablement par diffusion anionique. Le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde sur les alliages FA et FANB pourrait ainsi être mixte.

Référence	Alliage	Etat de surface	Atm.	T [°C]	t (h)	Résultat de l'intérêt pour notre étude
Dan01	Fe-40Al Fe-40Al+Y ₂ O ₃	25 µm	A.S.	750-1000	24-48	Y ₂ O ₃ diminue la vitesse d'oxydation et améliore l'adhésion de la couche
Mig98	Fe-40Al Fe-40Al+Y ₂ O ₃	N.D.	A.S.	755-1120	80-100	L'effet d' Y ₂ O ₃ est négligeable
Ber04	Fe-40Al Fe-40Al+Y ₂ O ₃	1 µm	Air	1025-1225	45-300	L'alliage avec Y ₂ O ₃ montre un écaillage notable, pas l'alliage binaire.
Xu00a,Xu00b, Xu 01, Xu03	Fe-37Al Fe-37Al+Y Fe-40Al+Zr	3 µm	Air	900-1100	50-120	L'Y diminue la vitesse d'oxydation et améliore l'adhésion de la couche
Smi90	Fe-40Al+Hf Fe-40Al+Hf+B Fe-40Al+Zr+B	25 µm	Air	900-1100	140	La vitesse d'oxydation est plus rapide et l'écaillage est plus important que dans le binaire.
Mon03	Fe-40Al + différents teneurs en Y ₂ O ₃	1 µm	A.S.	900-1100	1000	L'augmentation de la teneur en Y ₂ O ₃ de 0,5 à 1, 0% améliore le comportement durant l'oxydation
Ped05	Fe-40Al+Y ₂ O ₃	0.01 µm	A.S.	800-1000	24	La couche est composée de Al ₂ O ₃ et de FeAl ₂ O ₄
Lan03	Fe-40Al	22 µm	Air	800-1200	167	Résultats de la cinétique d'oxydation sur lames minces (200 µm).
N.D. Donnée non disponible dans la publication A.S. Air synthétique						

Tableau V. 1 Etudes d'oxydation des alliages fer-aluminium, conditions d'essais et principaux résultats.

Nous avons observé au MEB des cavités à l'interface métal/oxyde sur tous les alliages. La formation de cavités a été largement étudiée sur des alliages basés sur le système Ni-Al [Bru93, Cad94b, Kue74, Oqu01]. Les études des Kuenzy et Douglass [Kue74] sur Ni₃Al indiquent que les cavités se développent dès les premières étapes de l'oxydation (10 min à 1200 °C). Plus récemment Oquab et Monceau [Oqu01] ont observé in situ l'oxydation de NiAl avec addition de Pd. Leurs résultats révèlent que la germination des cavités a lieu très tôt, pendant le chauffage de l'échantillon. Des études in situ sur des alliages Fe-Al mettent en évidence le même résultat à 1000 °C [Hou03]. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour comprendre la formation de cavités [Cad04, Hou03, Kue74, Bru93]: (a) l'effet Kirkendall où les cavités sont occasionnées par la coalescence de lacunes résultant d'une différence de flux entre les composants de l'alliage; (b) l'injection de lacunes dues à la

croissance cationique de l'oxyde et (c) un faible décollement de la couche d'oxyde en surface provoqué par l'apparition de contraintes latérales de traction dans la couche d'oxyde.

Comme nous l'avons mentionné (section II.2.4.1) la croissance de cavités lors de l'oxydation d'alliages NiAl a été attribuée à un effet Kirkendall, l'aluminium diffusant moins rapidement que le nickel (Figure V.9a). Dans le cas des alliages fer-aluminium, l'aluminium diffuse plus rapidement que le fer [Egg99, Meh97, Sal04], ce qui doit conduire à un flux de lacunes vers le cœur de l'alliage (Figure V. 9b).

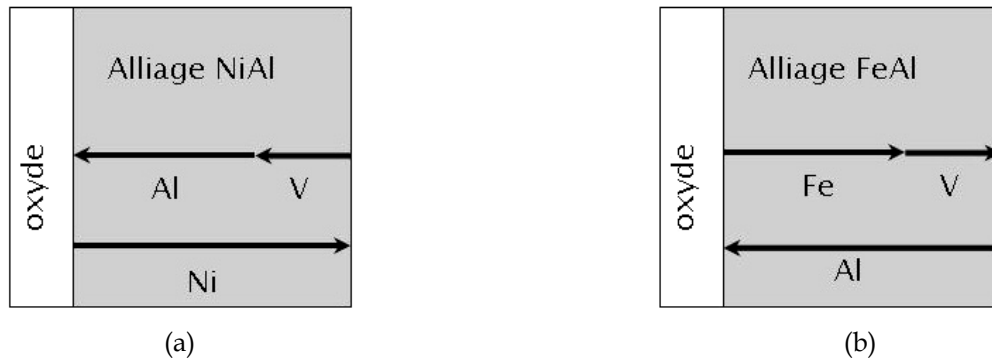


Figure V. 9 Schéma du flux des éléments et des lacunes lors de l'oxydation des alliages NiAl (a) et FeAl (b). L'oxydation est contrôlée par diffusion cationique de l'Al.

De plus, et comme cela sera décrit dans la section V.1.3.2, le rapport entre la diffusion de l'aluminium et la constante de vitesse parabolique est tel que l'appauvrissement en aluminium près de l'interface métal/oxyde est négligeable. Rommerskirchen et coll. [Rom96] ont mis en évidence la relation entre la concentration en cavités à l'interface métal/oxyde et la teneur en aluminium. D'après ces auteurs, l'oxydation de différents alliages FeAl (10 à 48% d'Al) montre que la concentration des cavités augmente avec la teneur en aluminium et que leur formation est liée à un appauvrissement en cet élément du substrat. A l'opposé, Chan et coll. [Cha01] proposent que la condensation de lacunes issues de la diffusion cationique de l'aluminium soit à l'origine de la formation de cavités. Plus récemment, les travaux sur l'oxydation des alliages Fe-40Al à 1000 °C de Hou et coll. [Hou03] ont révélé que les cavités sont formées dès les premières étapes de l'oxydation (3 min) et que la condensation de lacunes est à l'origine de la germination des cavités pourvu que la transformation vers la forme stable α -Al₂O₃ ne soit pas commencée. Des calculs complémentaires réalisés par Gesmundo et Hou [Ges03] confirment la formation de cavités par condensation des lacunes, mais conduisent cependant à des fractions volumiques de

cavités supérieures aux valeurs observées. Ceci fait penser à la présence de sites d'annihilation de lacunes. Le mécanisme de condensation de lacunes dues à la diffusion cationique d'aluminium semble donc être à l'origine des cavités dans les alliages modèles.

V.1.2.5 Synthèse

Les études d'oxydation à 800 °C pendant 100 heures sous air synthétique des alliages FA, FAB, FANB et FAY révèlent: (i) une diminution de la vitesse d'oxydation par addition de Ni à l'alliage FAB; (ii) une cinétique d'oxydation plus lente de l'alliage FAY due non seulement à l'addition d'yttria mais peut-être aussi à la présence d'autres éléments d'alliage; (iii) que les conditions d'oxydation sont telles que l'effet des additions sur l'adhésion de la couche d'oxyde n'est pas clairement mis en évidence (iv) que l'injection de lacunes est à l'origine de la formation des cavités à l'interface métal/oxyde.

V.1.3 Effet de l'épaisseur des échantillons sur l'oxydation

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur des échantillons sur la cinétique d'oxydation et sur la composition du substrat nous avons réalisé des essais d'oxydation sur des éprouvettes réalisées en alliage FANB. Les essais sous air synthétique à 800 °C ont été effectués sur des éprouvettes de différentes épaisseurs (1 mm, 200 μm¹ et 70 μm) et sur des échantillons d'épaisseur variable (200 à 10 μm), dits en biseau (cf. III.2.1.1).

V.1.3.1 Cinétique d'oxydation et morphologie des couches d'oxydes

Les courbes de prise de masse (Figure V. 10a) mettent en évidence un gain de masse par unité de surface qui est deux plus élevé pour les échantillons d'épaisseurs les plus faibles. Il est cependant remarquable que les courbes dans chaque catégorie soient si semblables et qu'il n'y ait pas une évolution continue en fonction de l'épaisseur. L'évolution du k_p durant ces différents essais est présenté sur la Figure V.10b. On constate que les échantillons aux temps longs d'oxydation le k_p est plus faible pour l'échantillon massive, FANB. Les valeurs de k_p obtenues sont listées dans le tableau V.2

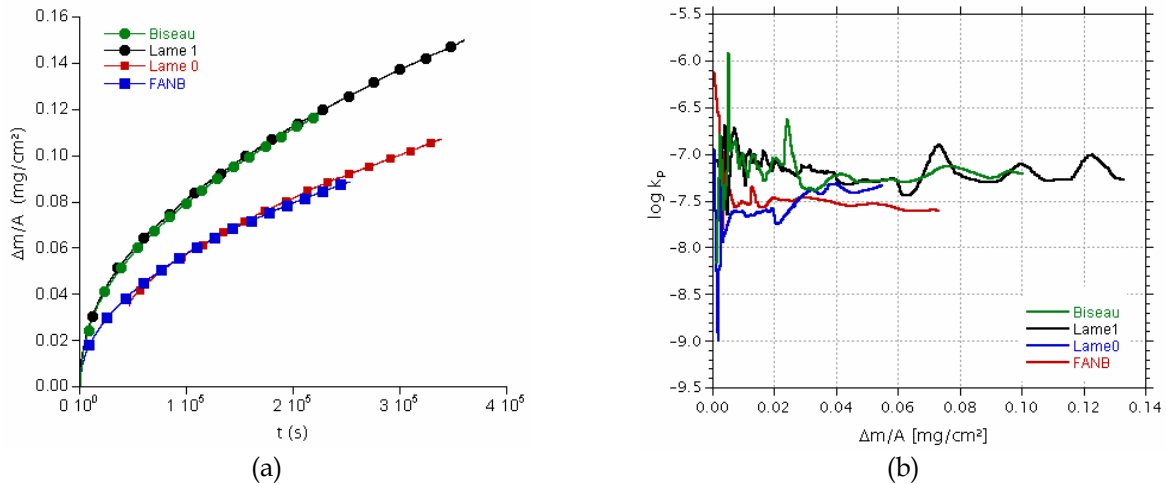


Figure V. 10 Prise de masse de différents échantillons de l'alliage FANB oxydé à 800 °C sous air synthétique (a); évolution de la constante parabolique en fonction de la prise de masse par unité de surface (b).

Echantillon	Epaisseur	k_p [mg ² /cm ⁴ .s ⁻¹]
FANB	1 mm	$2,8 \times 10^{-8}$
Lame 0	200 μm	$3,7 \times 10^{-8}$
Lame 1	70 μm	$6,0 \times 10^{-8}$
Biseau	10-200 μm	$6,0 \times 10^{-8}$

Tableau V. 2 Constantes cinétiques d'oxydation des éprouvettes de différentes épaisseurs.

¹ Cette forme est en fait une lame cuvettee considérée comme d'épaisseur constante (cf. III.2.1.1)

La morphologie des couches d'oxydes est identique pour les quatre échantillons (Figure V. 11). L'oxyde se présente sous forme de plaquettes de moins de 1 μm de longueur. Les zones écaillées révèlent des cavités facettées et libres d'oxyde, et la surface lisse de l'alliage entre les cavités. La morphologie des oxydes est typique de la croissance d'alumines métastables dont la présence a été mise en évidence à l'aide de la diffraction de rayons X. Les oxydes sur les éprouvettes *Lame1* et *Biseau1* sont composés uniquement d'alumines métastables (θ et γ) tandis que ceux sur *FANB* et *Lame0* sont constitués d'un mélange d'alumines métastables et stable (θ, γ et α) (Figure V.12).

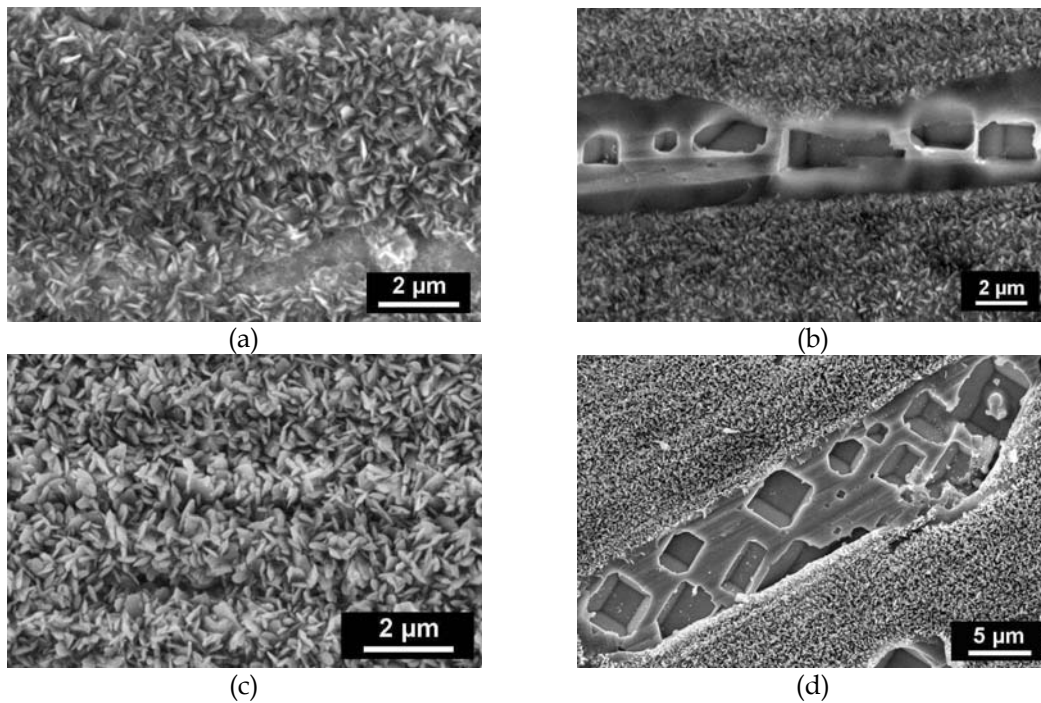


Figure V. 11 Morphologie de la surface de l'oxyde après oxydation à 800 °C sous air synthétique des échantillons *Biseau1* (a,b) et *Lame0* (c,d)

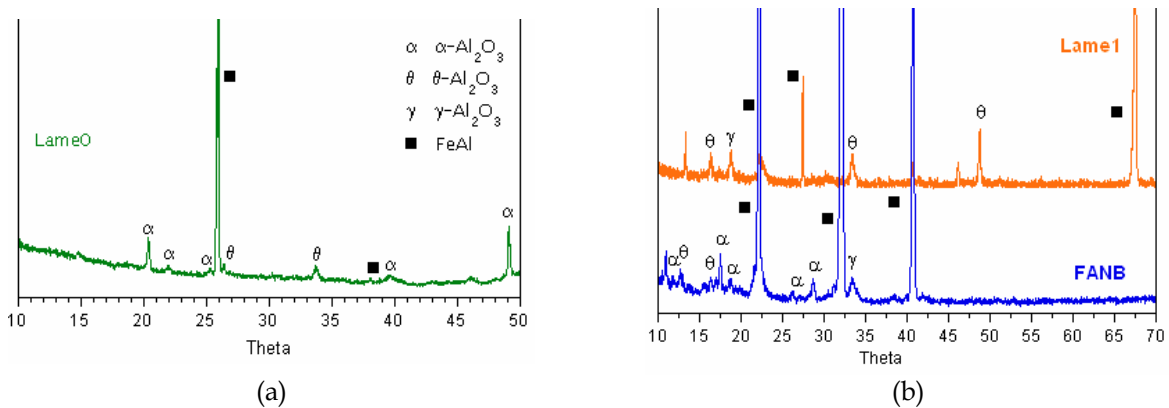


Figure V. 12 Spectres de diffraction de rayons X de différents échantillons de l'alliage *FANB*.

V.1.3.2 Calculs de diffusion

L'oxydation d'alliages aluminos-formeurs génère un flux d'aluminium du substrat vers l'interphase oxyde. Nous avons étudié, par des calculs de diffusion, l'effet de ce flux d'aluminium sur la composition du substrat sur des éprouvettes d'épaisseur constante (1 mm) et d'épaisseur variable (200 à 10 μm).

La variation de la composition et le développement d'un profil de diffusion dans le métal près de l'interface métal/oxyde (Figure V. 13) est fonction de la constante parabolique et de la diffusivité de l'aluminium. Nous pouvons faire un bilan de la teneur en aluminium en écrivant l'égalité du flux de diffusion dans le substrat et du transfert vers l'oxyde, en supposant une interface métal/oxyde fixe, en fonction de la cinétique d'oxydation (k_p) et du coefficient d'interdiffusion (D) [Nis71]. Il faut résoudre l'équation de flux de diffusion (J_s) à l'interface métal/oxyde ($x = 0$):

$$J_s = -D \frac{\partial X}{\partial x}$$

Où la concentration X est la concentration en fonction du temps au point x (compté depuis l'interface oxyde/métal) définie dans un solide semi-infini par:

$$\frac{X - X_0}{X_0 - X_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

Où X_0 la concentration initiale dans l'alliage, X_s la concentration à l'interface métal-oxyde (pour $x \approx 0$), et t le temps. Le flux J_s s'écrit:

$$|J_s| = \left| \sqrt{D} \frac{(X_0 - X_s)}{\sqrt{\pi t}} \right|$$

L'intégrale du flux J_s en fonction du temps est égale à la masse d'aluminium contenue dans l'oxyde. Celle-ci est liée à la prise de masse $\Delta m/S$, résultat de l'essai d'oxydation, qui est décrit par une loi parabolique:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t$$

De la relation entre le flux, J_s , et la loi parabolique, on obtient:

$$X_0 - X_s = \frac{V_m}{3.M_o} \sqrt{\frac{\pi.k_p}{D}}$$

où V_m est le volume molaire de FeAl et M_o la masse molaire de l'oxygène. A l'aide de cette équation nous pouvons déterminer la forme du profil de composition.

La variation de la composition à l'interface métal/oxyde ($X_s - X_0$) est fonction du rapport k_p/D . La cinétique d'oxydation de l'alliage FANB est lente et la diffusion de l'Al dans l'alliage est relativement rapide, donc le rapport k_p/D est faible et donc aussi la différence ($X_s - X_0$). En conséquence, le profil en Al est plat (Figure V. 13b): l'appauvrissement en aluminium est lent et a lieu de manière homogène dans tout l'alliage. Les mesures de la teneur en aluminium faites à l'aide de l'EDS au MEB sur les échantillons FANB d'épaisseur 1 mm confirment qu'il n'y a pas de variation de composition de l'alliage près de l'interface durant l'oxydation. Dans tous les cas, l'appauvrissement en aluminium du substrat a été suffisamment faible pour que les hypothèses de départ du calcul soient vérifiées.

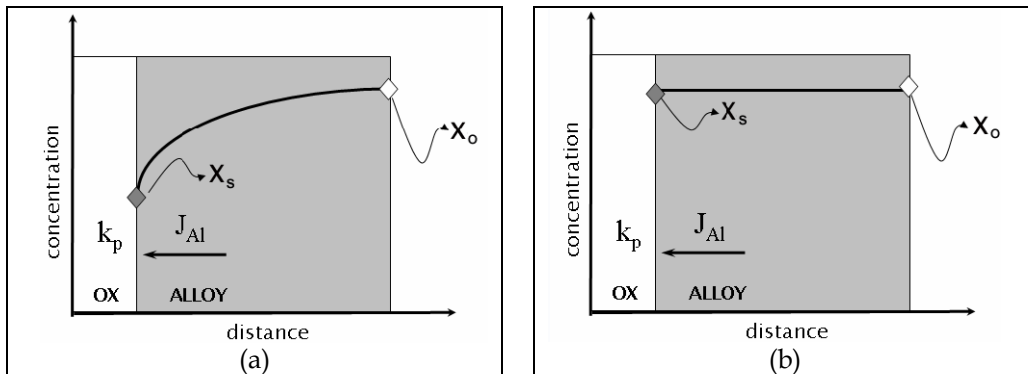


Figure V. 13 Profil de composition dans l'alliage durant l'oxydation. k_p/D élevé et $X_s < X_0$ (a), et k_p/D faible et $X_s \approx X_0$ (b).

L'échantillon en biseau n'est pas un échantillon massif et donc ne constitue pas un réservoir infini d'Al. La concentration varie avec l'épaisseur mais de manière uniforme. Nous avons mesuré la teneur en aluminium après l'oxydation en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et reporté les valeurs obtenues en fonction de la position (Figure V. 14). Nous pouvons observer qu'aux fortes épaisseurs, de 50 à 200 μm , la diminution de la teneur en aluminium est faible, inférieure à 1%. Au dessous de 50 μm l'appauvrissement en aluminium est notable et atteint 6 % en Al à une épaisseur d'environ 10 μm .

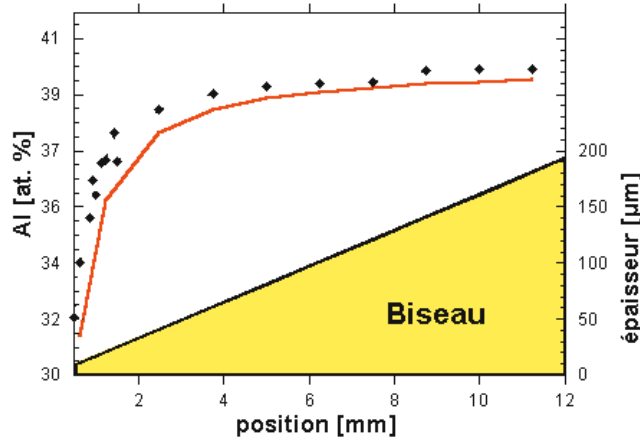


Figure V. 14 Comparaison du profil de composition dans l'alliage en fonction de l'épaisseur déterminé par EDS au MEB et du profil calculé.

La relation entre la cinétique d'oxydation (k_p), l'épaisseur de la lame (e) et la variation de la composition peut s'obtenir en faisant un bilan en masse. En supposant une diffusion unidirectionnelle et une diminution homogène, ne dépendant que de l'épaisseur, de la teneur en aluminium dans l'alliage avec le temps (t) on obtient:

$$X_t = X_0 - \left[\left(\frac{4 \cdot V_m}{3 \cdot M_0} \right) \cdot \left(\frac{\sqrt{k_p \cdot t}}{e} \right) \right]$$

En partant de cette équation nous pouvons calculer la teneur en aluminium en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Le résultat de ce calcul est comparé au profil expérimental à la Figure V. 14. Le profil calculé, qui présente un accord satisfaisant avec les données expérimentales, permet d'estimer que l'oxydation d'une lame mince comme la Lamel induit un appauvrissement en aluminium d'environ 2% du matériau. Nous avons vu (II.2.6) que la cinétique d'oxydation des alliages FeAl dépend de la teneur en aluminium. Cependant, l'appauvrissement constaté est insuffisant pour expliquer la prise de masse plus élevée des échantillons lame 1 et biseau.

V.1.3.3 Synthèse

La cinétique d'oxydation et les produits de corrosion de l'alliage FANB sont affectés par l'épaisseur de l'échantillon. Les éprouvettes minces s'oxydent plus vite et la couche d'oxyde développée sur ces échantillons est composée uniquement d'alumines métastables alors que l'alumine α est aussi observée sur les échantillons plus épais.

V.1.4 Effet de la température

Nous avons étudié l'effet de la température sur la cinétique d'oxydation des alliages FAY et FANB. Les éprouvettes de l'alliage FAY ont une épaisseur de 1 mm tandis que pour les essais d'oxydation sur l'alliage FANB des lames minces de 70 μm d'épaisseur ont été préparées. Du fait de ces différences d'épaisseur les résultats obtenus sur les deux alliages ne seront pas directement comparables.

V.1.4.1 Alliage FAY

L'oxydation de l'alliage FAY a été étudiée entre 600 et 1000 °C, les courbes de prise de masse, la microstructure, la constante de vitesse parabolique, et l'identification des phases sont présentées sur les Figures V.15 à V.18.

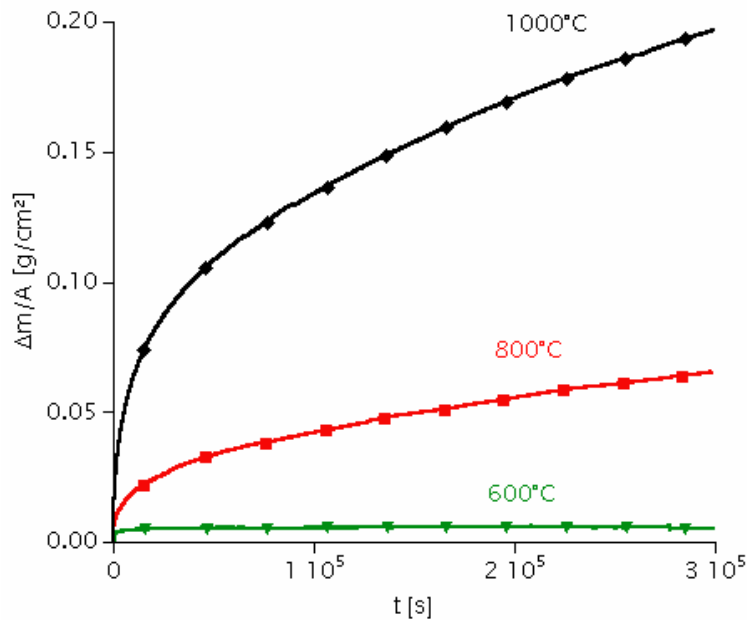


Figure V. 15 Effet de la température sur la vitesse d'oxydation de l'alliage FAY

La prise de masse (Figure V.15) augmente avec la température comme attendu. L'analyse de ces courbes a été réalisée en ajustant une loi parabolique complète. La prise de masse durant l'oxydation à 600 °C est tellement faible que le calcul du k_p à cette température n'a pas été réalisé, les correspondantes à 800 °C et 1000 °C sont représentées sur la Figure V.16. La constante de vitesse parabolique à 800 °C est dans la zone correspondant à la croissance des alumines métastables tandis qu'à 1000 °C le k_p se trouve dans une zone intermédiaire, plus proche du domaine de formation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

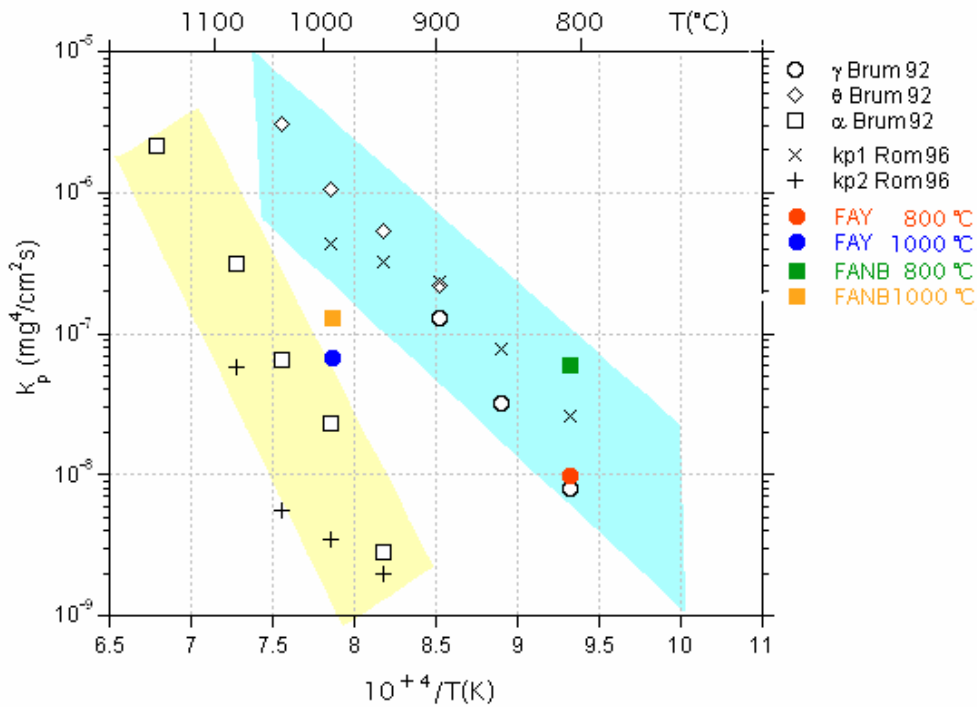


Figure V. 16 Le diagramme d'Arrhenius montre les constantes paraboliques des alliages FAY à 800 °C (●) et 1000 °C (●) et FANB à 800 °C (■) et 1000 °C (■) comparées aux cinétiques d'oxydation tirées de la littérature

La diffraction de rayons X (Figure V. 17) met en évidence qu'à 600 °C il y a un signal très fort du substrat et des pics du spinelle AlFe_2O_4 et des oxydes de fer (FeO , Fe_2O_3 et Fe_3O_4). A 800°C, en plus de l'alumine α , il y a présence d' AlFe_2O_4 . Enfin, à 1000 °C, la couche est composée d'un mélange des oxydes α , θ et γ avec une teneur en alumine α plus importante que celles des oxydes à croissance rapide.

Les observations à faible grossissement au MEB (Figure V. 18a, c et e) révèlent une rugosité due au polissage initial aux trois températures. La microstructure de la couche évolue avec la température d'oxydation: la structure de la couche d'oxyde est très fine à 600 °C et à 800 °C tandis qu'elle est composée de petits grains ($< 1\mu\text{m}$) à 1000 °C. Dans tous les cas, il y a très peu d'écaillage. Dans les zones où la couche d'oxyde s'est écaillée, on retrouve deux morphologies différentes: des pores facettés (Figure V. 18d) et une surface rugueuse qui semble produite par le détachement des grains d'oxyde précédemment en contact avec l'alliage (Figure V. 18d et f).

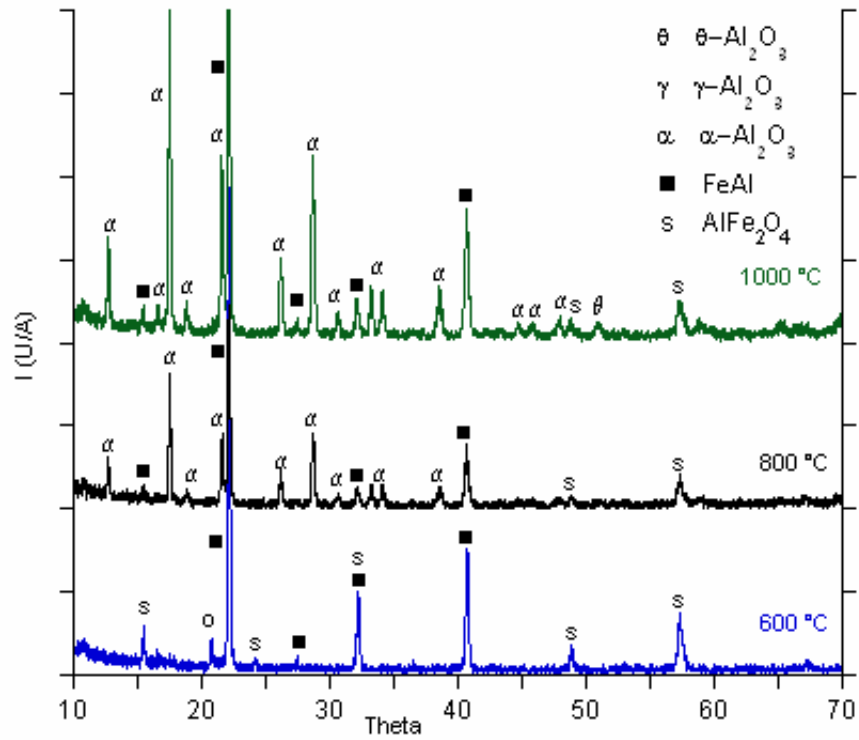


Figure V. 17 Diagramme de diffraction de rayons X de la couche d'oxyde développée sur l'alliage FAY, angle d'incidence 3° .

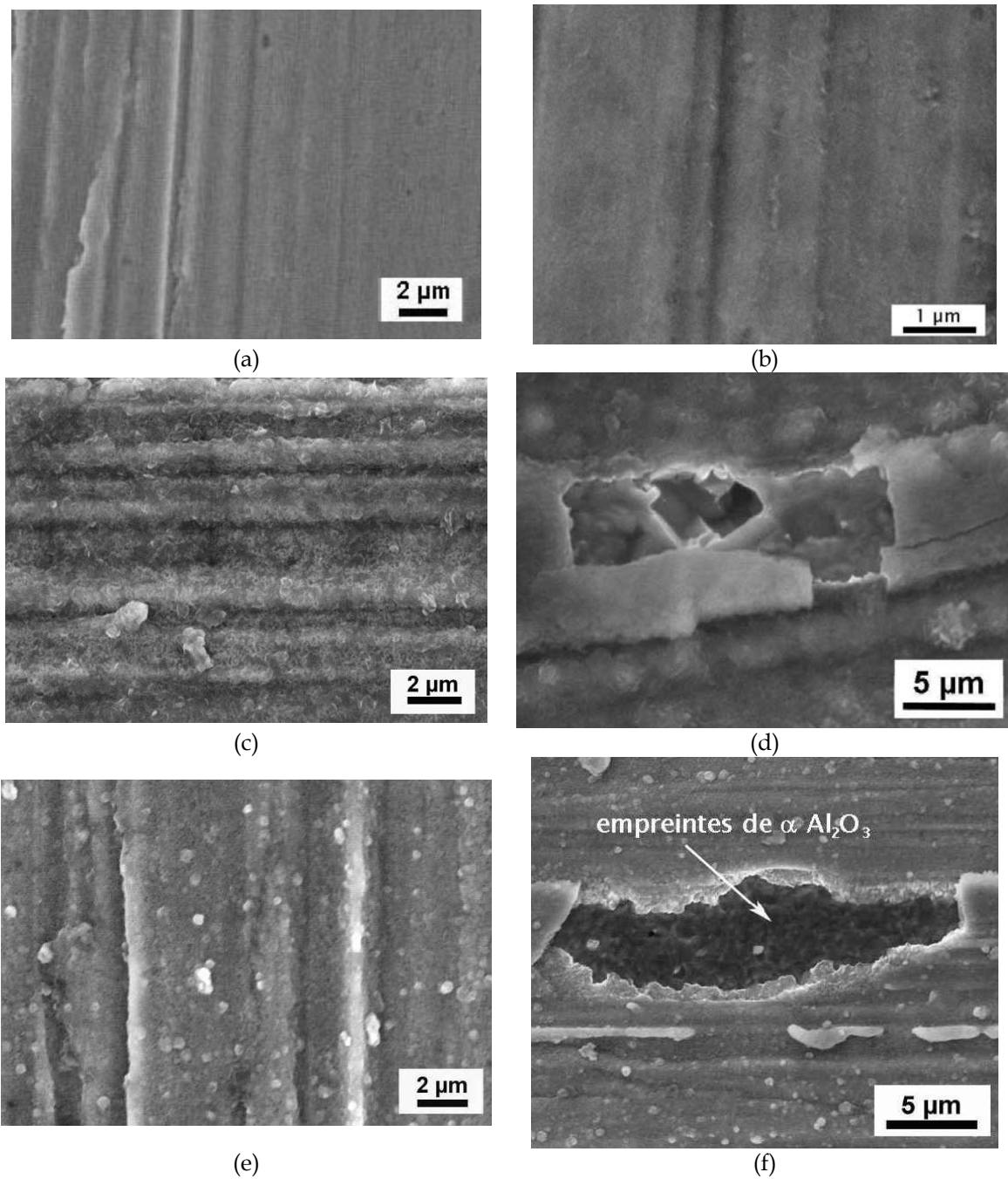


Figure V. 18 Evolution de la microstructure de la couche d'oxyde sur FAY après oxydation aux températures de 600 °C (a, b), 800 °C (c, d), 1000 °C (e, f).

V.1.4.2 Alliage FANB, lames minces.

Nous avons étudié la cinétique d'oxydation de l'alliage FANB à 800 °C et 1000 °C. Les courbes de prise de masse, la microstructure et l'identification des phases sont présentées sur les Figures V.19 à V.21.

La variation de la prise de masse avec la température est claire (Figure V. 19). Les valeurs de la constante de vitesse parabolique k_p , dans le régime stationnaire, ont été représentées sur la Figure V. 16. La constante à 800 °C est dans le domaine correspondant à la croissance d'alumines métastables tandis qu'à 1000 °C elle se trouve dans une région intermédiaire entre les domaines stable et métastable.

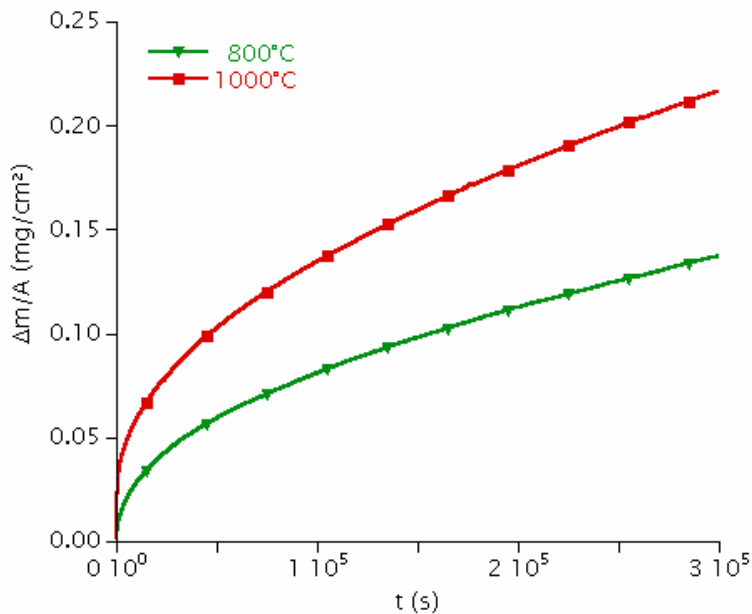
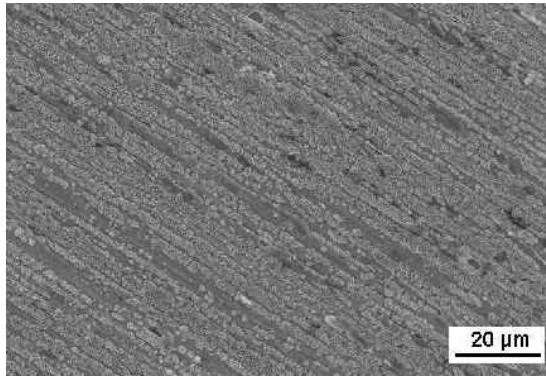
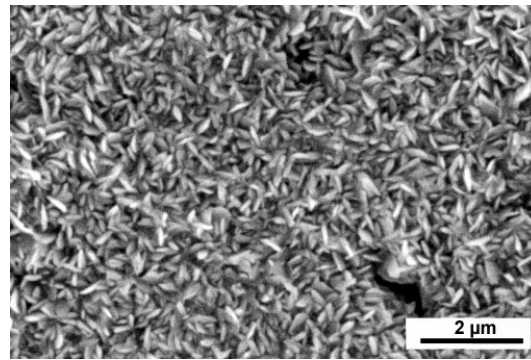


Figure V. 19 Effet de la température sur la vitesse d'oxydation sous air synthétique de lames minces de l'alliage FANB

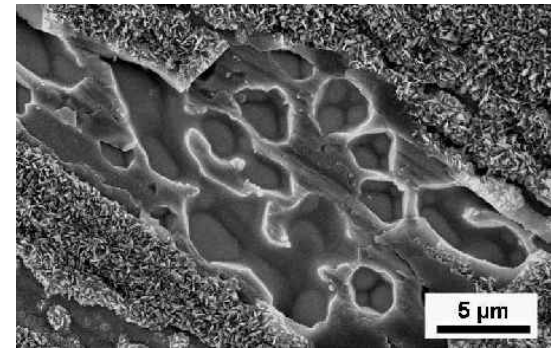
Nous pouvons observer sur les images faites au MEB qu'à faible grossissement la rugosité due au polissage initial est évidente (Figure V. 20a et d). La couche d'oxyde à 800 °C est constituée de plaquettes, comme sur l'alliage FANB de 1 mm d'épaisseur oxydé dans les mêmes conditions, tandis qu'à 1000 °C les grains sont plus gros (Figure V. 20).



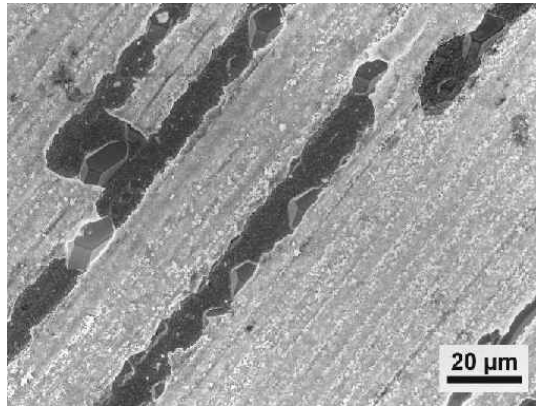
(a)



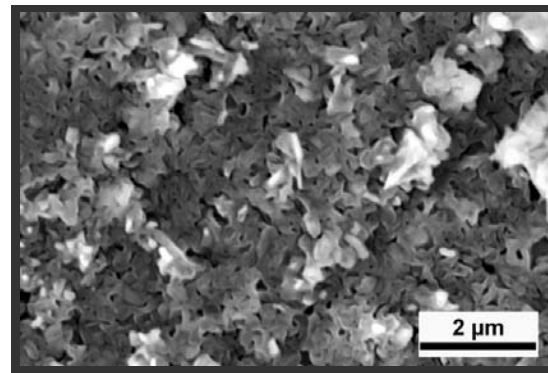
(b)



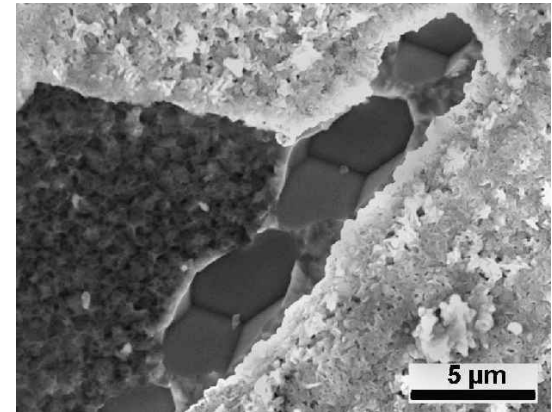
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figure V. 20 Morphologie de l'oxyde après oxydation de lames minces de l'alliage FANB: 800 °C (a-c), 1000 °C (d-f).
Atmosphère : air synthétique.**

Les couches d'oxyde sont écaillées sur les deux alliages, à 1000 °C la fraction écaillée est beaucoup plus importante, de l'ordre de 10% de la surface totale oxydée. Dans les zones où la couche d'oxyde s'est écaillée on observe des cavités facettées et une surface rugueuse qui semble produite par des grains d'oxyde précédemment en contact avec l'alliage. Nous pouvons aussi observer dans les zones écaillées que la géométrie des cavités met en évidence différentes orientations des grains, Figures V.20c et f.

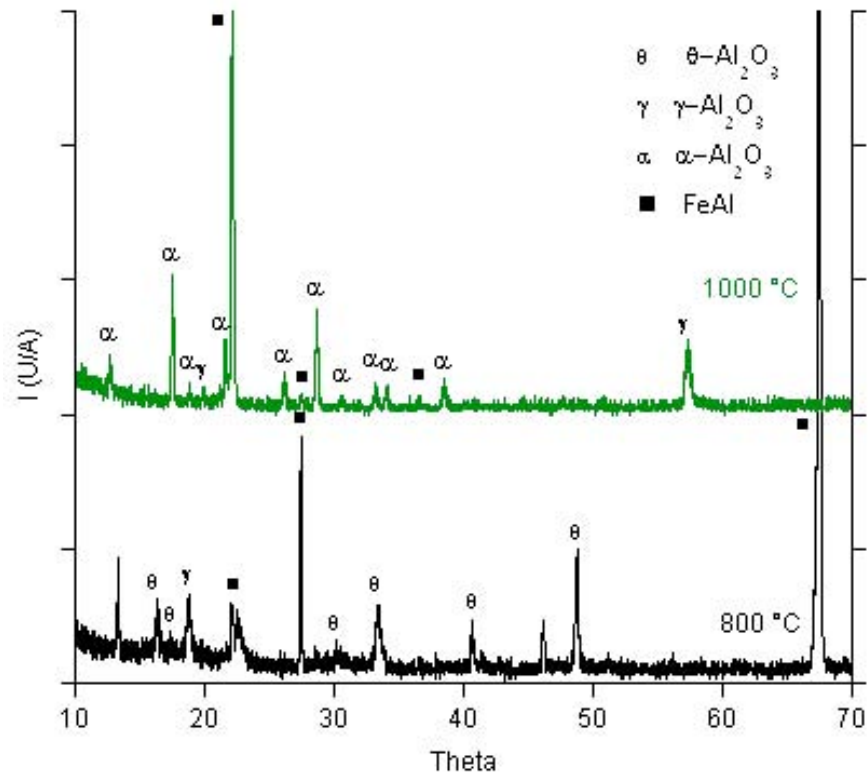


Figure V. 21 Diagramme de diffraction de rayons X de la couche d'oxyde développée sur l'alliage FANB, angle d'incidence 3°.

L'identification des phases de la couche d'oxyde révèle la présence d'oxydes métastable (γ/θ) à 800 °C et d'un mélange (α/γ) à 1000 °C. La phase gamma est dans les deux cas une phase minoritaire par rapport aux autres oxydes. Les deux diagrammes présentent aussi des pics plus intenses correspondant au substrat (FeAl).

V.1.4.3 Discussion

L'étude de l'oxydation isotherme indique que les deux alliages, FAY et FANB, présentent une augmentation de la prise de masse avec la température d'oxydation (Figures V.15 et V.19). Ceci est conforme à ce qui est généralement attendu, c'est à dire, qu'une augmentation de la température produit une augmentation de la vitesse d'oxydation. Cependant, la possibilité de transformations des oxydes de formes métastables des formes plus stables, l'écaillage et la formation d'autres oxydes que l'alumine stable, peuvent changer cette tendance.

La constante parabolique k_p de l'alliage FAY à 800 °C se situe dans la région qui correspond à la croissance des oxydes d'alumine métastables. L'étude par DRX indique que la couche est composée d'alumine α mais aussi de spinelle, un oxyde à croissance rapide. Ceci explique la haute valeur du k_p en présence de α -Al₂O₃. A 1000 °C le k_p se situe plus près du domaine correspondant à la croissance de l'alumine α . L'identification des phases indique que la couche est composée d'un mélange d'oxydes α , θ et spinelle, avec une teneur en alumine α importante. Sur l'alliage FAY, les oxydes à croissance rapide comme les spinelles et les oxydes de fer présents à 600 °C laissent la place à la formation de phases à croissance lente comme l'alumine α durant l'oxydation à 1000 °C (Figure V. 17). La microstructure évolue aussi avec la température; ainsi la couche d'oxyde est très fine à 600 °C et à 800 °C tandis qu'elle est composée de petits grains de quelques centaines de nanomètres à 1000 °C (Figure V. 18).

La littérature sur la présence des oxydes mixtes à croissance rapide sur des alliages Fe₃Al ou FeAl est limitée [Vel01, Ped05]. Les études de Velon et coll. [Vel01] ont été réalisées sur des alliages contenant 28 % at. d'aluminium avec une surface de départ polie miroir (0,25 μ m). Les essais d'oxydation isotherme sous oxygène ont été réalisés à des températures allant jusqu'à 500 °C. Des analyses XPS indiquent que la couche d'oxyde sur l'alliage à 500 °C après 100 h d'oxydation est duplex avec une couche interne d'Al₂O₃ et une couche externe composée principalement de Fe₂O₃ et de quantités plus faibles de Fe₃O₄ et AlFe₂O₄. En revanche, les études de Pedraza et coll. [Ped05] réalisées à 850 °C et 950 °C sous air synthétique indiquent la présence d'une couche triplex qui présente une distribution de

phases différente. La couche est composée d'une sous couche interne de AlFe_2O_4 et de deux sous couches (intermédiaire et externe) composées d'alumine α , avec différentes tailles de grains. La présence du spinelle a été aussi reportée durant les premières étapes de l'oxydation d'alliages binaires FeAl [Mon01, Ber04].

Les résultats sur les lames minces FANB à 800 °C révèlent une cinétique d'oxydation plus élevée que celle correspondant à l'alliage FAY (Figure V. 15). A 800 °C le k_p est dans le domaine transitoire, en accord avec les analyses de DRX qui révèlent la présence d'alumines θ et γ . A 1000 °C, la constante est dans une région intermédiaire entre le transitoire et le stationnaire, la diffraction indique que la proportion d'alumine α est plus importante que celle d'alumine γ . La morphologie de la couche d'oxyde change notablement avec la température d'oxydation: à 800 °C l'oxyde est sous forme de fines plaquettes tandis qu'à 1000 °C les grains sont plus grands.

La couche est beaucoup moins adhérente après oxydation à 1000 °C. La fraction écaillée est d'environ 10% de la surface totale oxydée. Plusieurs phénomènes sont proposés pour expliquer la perte d'adhérence de la couche [Bru93, Cad94, Hou03]: (i) la croissance du nouvel oxyde ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) à l'interface ou dans les joints des grains de l'oxyde, (ii) les contraintes de traction dues à la transformation $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui s'accompagne d'une diminution de volume, (iii) la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde et (iv) la différence du coefficient d'expansion thermique entre le métal et l'oxyde créant des contraintes lors du refroidissement de l'échantillon.

La courbe de prise de masse (Figure V. 19) ne met pas en évidence d'écaillage pendant le maintien isotherme à 1000 °C, cependant on peut estimer la masse d'une écaille d'oxyde à environ $5 \cdot 10^{-4}$ μg ce qui est bien inférieur à la résolution de la thermobalance utilisée. Il n'est donc pas clair de savoir si l'écaillage a eu lieu pendant le maintien à haute température ou au cours du refroidissement. Les mécanismes (i) et (ii) sont cohérents avec les observations au MEB et avec l'analyse de phases. Nous n'avons pas de données concernant le niveau du soufre dans l'alliage et aucun traitement thermique de désulfuration n'a été réalisé. Il est donc possible que la ségrégation de cet élément à l'interface métal oxyde ait contribué à la perte d'adhésion de la couche. Enfin la différence de coefficient d'expansion thermique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sim 6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) et FeAl ($\sim 21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) est assez importante et peut être à l'origine

de contraintes de compression dans la couche d'oxyde qui finalement perd son adhérence et s'écaille.

Cependant, Lang et coll. [Lan03] ont travaillé aussi avec des éprouvettes minces (200 μm) dans une large gamme de température (800 °C à 1200 °C) et n'ont pas mentionné l'écaillage des couches d'oxydes. De même, les études de Montealegre et coll. [Mon01] sur l'oxydation à 1100 °C des alliages Fe-40Al sous forme de lame minces (200 μm) révèlent une bonne adhérence de l'oxyde attribuée à des mécanismes de relaxation des contraintes dans le substrat. L'épaisseur de lames minces employées dans notre étude est plus faible et l'écaillage y est beaucoup plus présent que dans les travaux précédents.

Notons que la présence de cavités n'empêche pas la croissance de la couche d'oxyde, comme cela a été reporté pour le NiAl [Bru93] et aussi pour le FeAl [Hou03]. En effet, si la température est assez élevée, l'aluminium s'évapore et diffuse à travers les pores; sinon, la diffusion en surface fournit l'aluminium nécessaire pour poursuivre la croissance de l'oxyde au dessus des pores. Les études de Hou et coll. [Hou03] indiquent qu'au début de l'oxydation les pores sont petits ($< 2 \mu\text{m}$) et l'aluminium diffuse préférentiellement en surface. Pour des temps plus longs (au delà de 20 min. d'oxydation à 1000 °C) les pores ont grandi et l'aluminium est fourni via évaporation et diffusion en phase gazeuse. L'évaporation est donc un mécanisme envisageable pour fournir l'aluminium nécessaire à la croissance de la couche.

Les régions écaillées étudiées au MEB présentent deux types de microstructures:

- Des pores facettés sur les éprouvettes FAY oxydées à 800 °C et sur les lames minces. Cette microstructure est liée à une croissance de l'oxyde par diffusion cationique.
- Une surface rugueuse produite par le détachement des grains d'oxyde précédemment en contact avec l'alliage sur l'échantillon FAY oxydé à 800 °C et les éprouvettes oxydées à 1000 °C, caractéristique d'une croissance anionique de la couche d'oxyde.

Du fait du type de microstructure dans les régions écaillées et à l'aide des analyses de rayons X, nous pouvons envisager que la croissance de la couche d'oxyde de FANB oxydé à

800 °C se fait par diffusion cationique tandis qu'à 1000 °C elle pourrait être contrôlée aussi bien par diffusion anionique que cationique. En revanche, le mécanisme dans l'alliage FAY est mixte aux deux températures d'oxydation.

Les observations au MEB révèlent aussi une différence notable de la morphologie de la couche d'oxyde à 800 °C et à 1000 °C (Figure V. 18 et Figure V. 20). Les différences de composition et de taille des grains des alliages de départ peuvent être la cause de ces évolutions de microstructure.

Le comportement de l'alliage FAY est meilleur du point de vue de la cinétique d'oxydation, de l'adhérence et du degré de protection de la couche d'oxyde. A 800 °C cette différence est clairement mise en évidence à travers l'étude de la constante parabolique, qui révèle une différence de presque un ordre de grandeur entre FAY et FANB. Au contraire à 1000 °C la différence de cinétique est plus faible. Toutefois, les observations au MEB indiquent un fort écaillage de la couche sur l'échantillon FANB qui n'apparaît pas sur la courbe de prise de masse.

V.1.4.4 Synthèse

Les études d'oxydation aux températures comprises entre 600 °C et 1000 °C sous air synthétique sur l'alliage FAY et sur des lames minces de l'alliage FANB indiquent que: (i) la cinétique d'oxydation de l'alliage FAY est plus lente et l'adhérence de la couche d'oxyde meilleure (ii) un fort écaillage de l'oxyde développé à 1000 °C sur la lame FANB.

V.2 Oxydation de tranches des couples de diffusion

Une fois obtenus les couples de diffusion nous avons prélevé deux types d'échantillons: des échantillons de composition variable coupés de manière parallèle au profil de composition (Figure V. 22a) et des lames prélevées dans le sens perpendiculaire (Figure V. 22b).

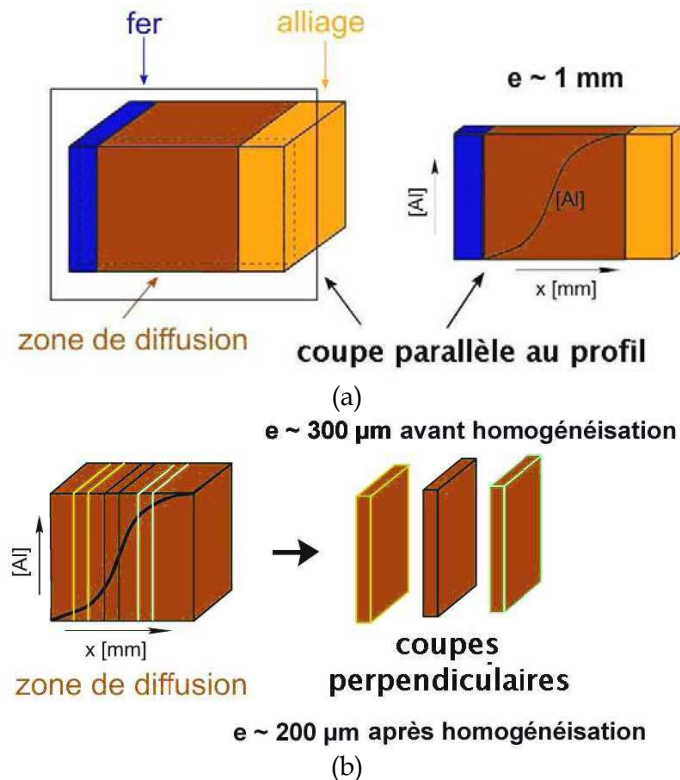


Figure V. 22 Echantillons issus du couple de diffusion FA-FGF : coupe parallèle (a) et perpendiculaire au profil de diffusion (b).

Les éprouvettes coupées dans le sens parallèle au profil ont été préparées par polissage mécanique, nettoyées et ensuite oxydées. Les lames coupées perpendiculairement au sens de diffusion ($300\ \mu\text{m}$) ont été homogénéisées à $1000\ \text{°C}$ durant 24 h sous un flux d'argon. Après ce traitement thermique, les lames ont été polies afin d'éliminer la fine couche d'oxyde qui se forme malgré la protection gazeuse. Nous avons mesuré la teneur en aluminium par EDS au MEB avant et après homogénéisation afin de vérifier l'efficacité du traitement thermique. Les écarts en composition entre les deux faces avant traitement thermique vont jusqu'à 6% en aluminium, alors qu'après homogénéisation les différences sont au maximum de 1 % (la précision des mesures au MEB étant de 0,5 % at).

Nous nous sommes intéressés au cours de ce paragraphe à l'influence de la teneur en aluminium sur l'oxydation des alliages FeAl. Les essais d'oxydation ont été menés à 800 °C sous air synthétique.

V.2.1 Oxydation du couple entier (coupe parallèle au profil)

V.2.1.1 Résultats

L'oxydation du couple entier a été menée durant 24 heures sous air synthétique. La microstructure de la surface de l'oxyde vue en microscopie optique est présentée sur la Figure V. 23a. Nous avons aussi représenté la microstructure du couple avant oxydation et le profil de composition correspondant sur la Figure V. 23b. Les observations au microscope optique révèlent une couche d'oxyde très épaisse, de quelques centaines de microns, pour la Zone 1. Dès la transition entre Zone 1 et Zone 2, pour des teneurs en aluminium supérieures à 3%, la couche d'oxyde devient brusquement beaucoup plus mince. La caractérisation de ces couches d'oxyde a été réalisée par MEB sur la section plane (Figure V. 24) et en coupe transverse (Figure V. 25).

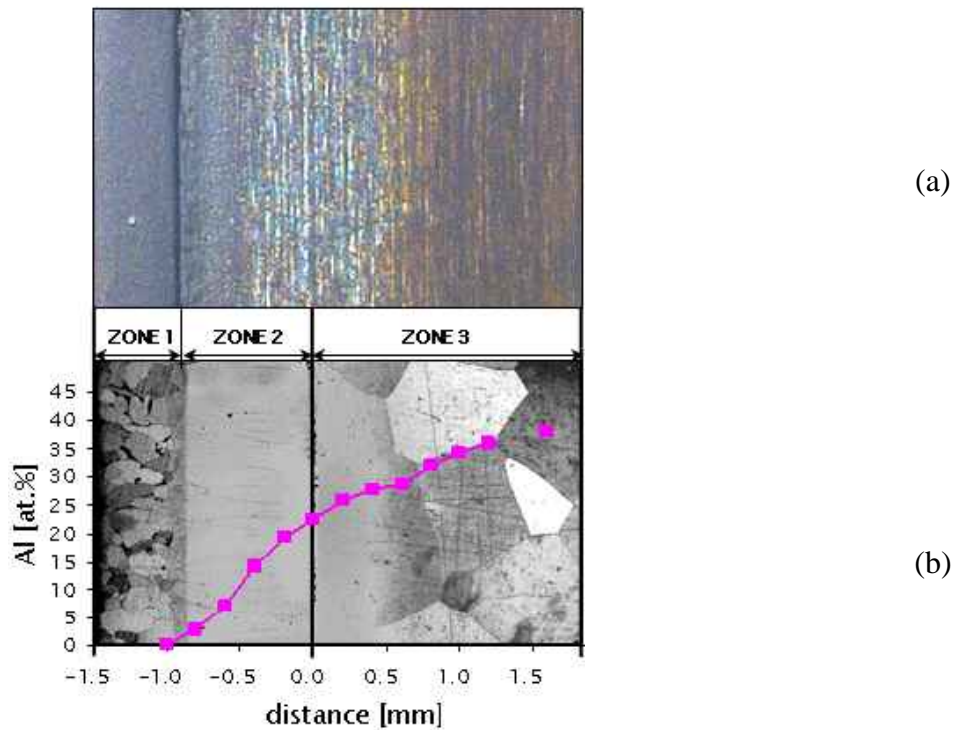


Figure V. 23 Microstructure observée en microscopie optique du couple après oxydation à 800 °C sous air synthétique (24 h) (a), microstructure et profil de concentration avant oxydation (b).

La microstructure de la couche d'oxyde en surface change avec la concentration en aluminium. Dans la Zone 1 l'oxyde présente une structure ouverte (Figure V. 24a), avec quelques aiguilles éparses. L'augmentation de la teneur en Al met en évidence une structure plus fine et compacte (Figure V. 24b et c). La microstructure change complètement aux environs de 19 % d'Al, la couche devenant alors beaucoup plus fine au point de permettre l'observation de la rugosité initiale due au polissage (Figure V. 24d). Au delà de cette teneur en aluminium, la microstructure reste la même (Figure V. 24f et g).

L'étude de la section transverse est présentée sur la Figure V. 25. La Zone 1 met en évidence une importante consommation du métal, sur une épaisseur d'environ 70 μm (Figure V. 25a). Du fait de son manque d'adhérence l'intégralité de l'oxyde n'a pas pu être conservée pour son observation en section transverse. Au delà de la Zone 1, l'épaisseur de la couche d'oxyde diminue très rapidement:

- A 4.5% d'Al la couche présente une épaisseur uniforme d'environ 10 μm et la quantité de métal consommé par oxydation est beaucoup plus faible (Figure V. 25b)
- Entre 9.3 % et 19 % d'Al la couche est encore plus mince (<5 μm) mais de nature non uniforme (Figure V. 25c et d)
- Au delà de 19 % d'Al la couche est uniforme et très mince, son épaisseur est tellement faible qu'il est impossible de mesurer des différences d'épaisseur à l'aide de cette méthode d'observation (Figure V. 25e et f).

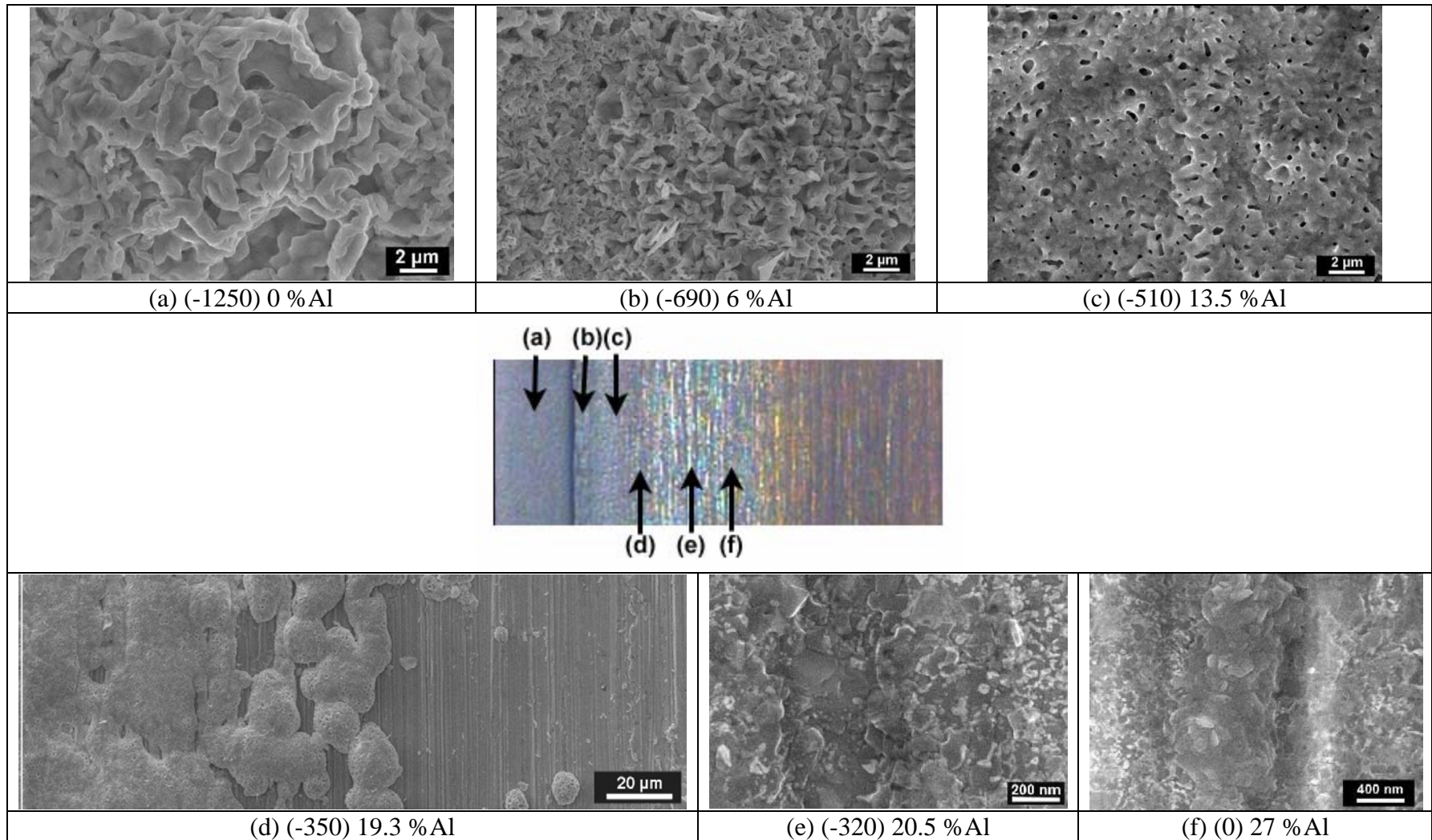


Figure V. 24 Evolution de la microstructure en surface de la couche d'oxyde en fonction de la teneur en aluminium, les nombres entre parenthèses indiquent la position de la micrographie sur le profil d'interdiffusion (en μm).

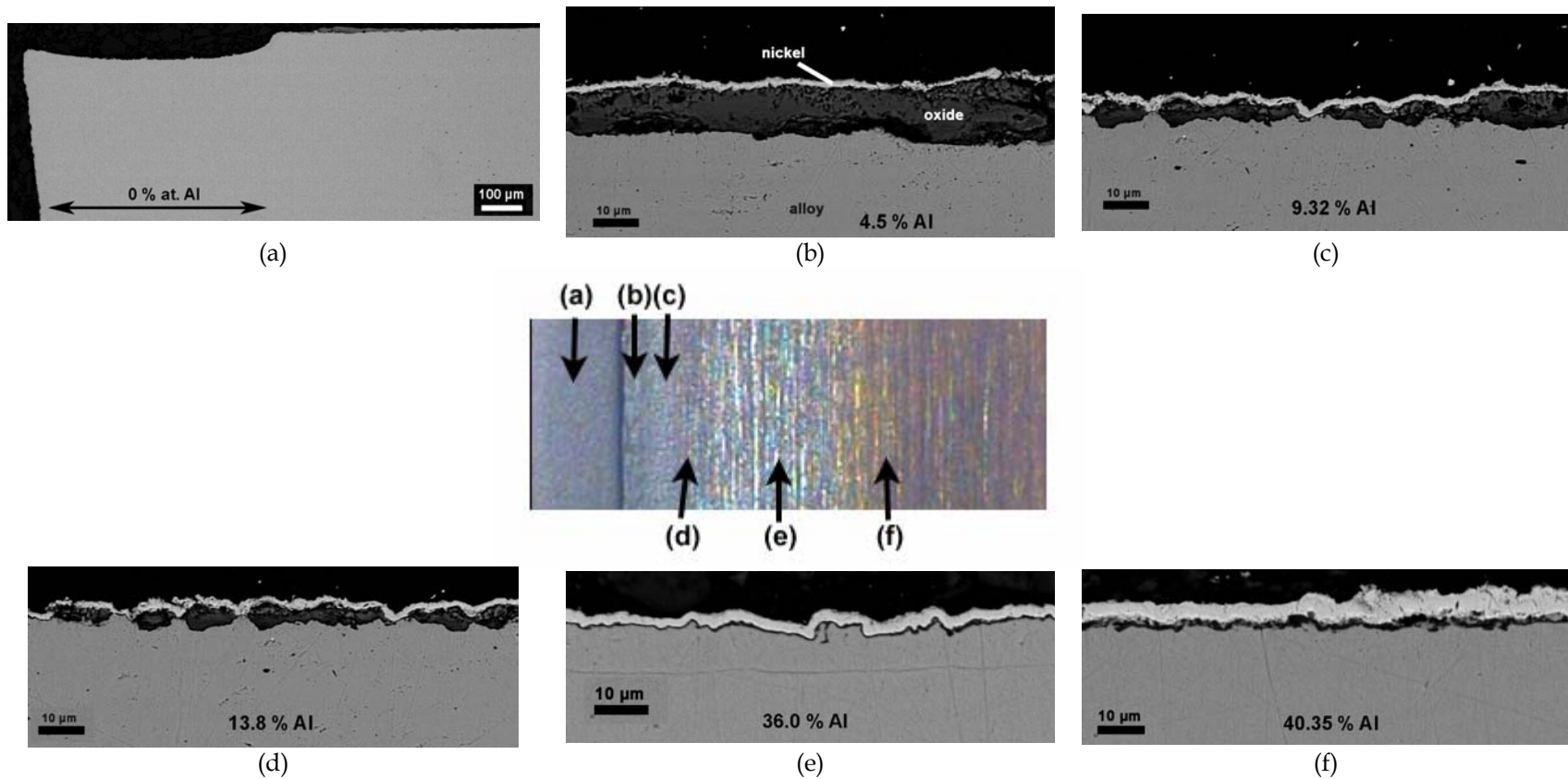


Figure V. 25 Section transverse après oxydation de l'échantillon de composition variable. Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la teneur en aluminium. Nous détaillons en (b) les différentes strates observées pour ces couches: un dépôt de nickel (contraste clair) qui protège la couche d'oxyde (contraste noir) et l'alliage (contraste gris foncé).

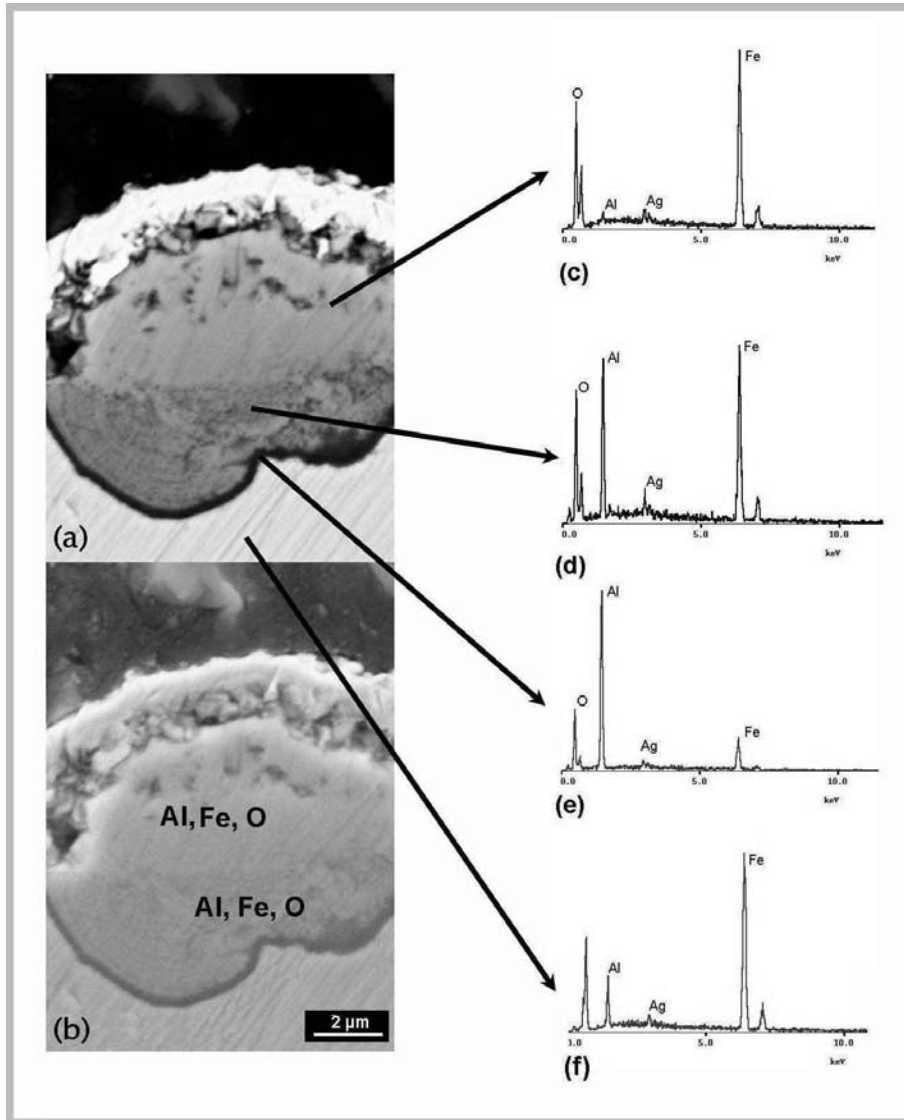


Figure V. 26 Nodules d'oxyde de fer formé à 12.7% d'Al. Images de la section transverse en mode d'électrons électrodifusés (a) et en mode d'électrons secondaires (b). Spectres qualitatifs de composition (c-f)

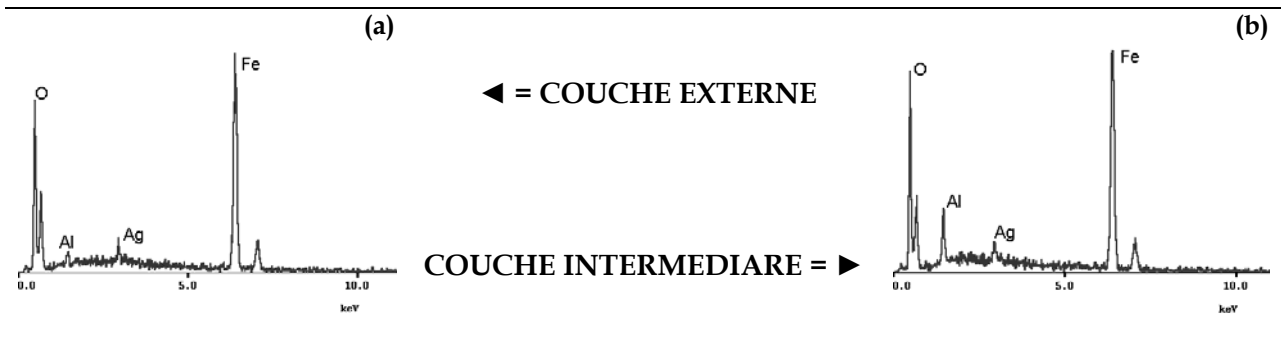


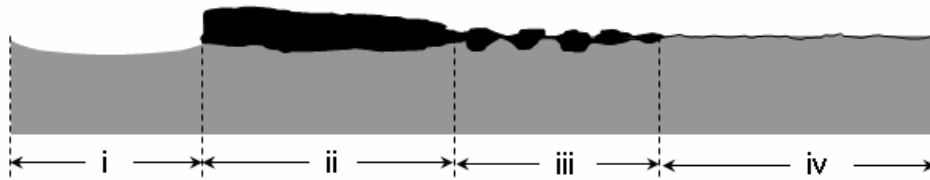
Figure V.27 Analyse qualitative de la couche d'oxyde développé sur la partie du couple contenant environ 4% d'Al. Analyse près de l'interface gaz/oxyde (a), près de l'interface métal/oxyde (b).

La Figure V.26 représente une vue transversale de la couche d'oxyde à 12.7 % d'Al. Les images a et b révèlent une couche constituée de trois sous couches: une couche externe et compacte, une couche poreuse intermédiaire et une couche interne compacte, plus fine et près de l'interface métal/oxyde. Nous avons réalisé des analyses qualitatives de la composition de ces zones. L'analyse EDS a été réalisée dans les mêmes conditions de tension d'accélération, distance de travail, courant de sonde et temps d'analyse. Toutes les couches sont composées de Fe, Al et O, mais la concentration en aluminium est plus élevée près de l'interface métal/oxyde. Nous avons réalisé les mêmes types d'analyses sur l'oxyde développé sur la partie du couple contenant 4% d'Al avec les mêmes résultats, trois couches de caractéristiques identiques et une teneur en aluminium plus élevée dans la couche interne (Figure V.27).

V.2.1.2 Discussion

L'observation de la surface du couple entier après oxydation fait apparaître des caractéristiques de la couche d'oxyde qui sont liées à la teneur en aluminium. La Zone 1 (0-3 % d'Al) est composée principalement de fer, l'oxyde développé sur le métal est typiquement constitué, d'après la littérature, d'oxydes à croissance rapide. A $T > 570$ °C l'oxyde est composé typiquement de trois sous couches: FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃. La cinétique de croissance de ces oxydes est très différente [Bir83], et en conséquence aussi l'épaisseur de chaque sous couche. Leur vitesse de croissance étant rapide, la consommation de métal sous la couche l'est aussi, comme on peut l'observer sur la Figure V.25a et sur le schéma de la Figure V.28(i). Ces couches d'oxydes, n'ont pas résisté à la préparation des échantillons en coupe transverse et nous n'avons pas pu les caractériser. Ceci apparaît contraire aux observations habituelles selon lesquelles la couche d'oxyde développée sur le fer est, en général, adhérente [Eng57]. En effet, la déformation plastique de l'oxyde lui permet en principe d'accompagner le retrait du métal consommé par l'oxydation mais, pour des raisons géométriques, son mouvement est limité au niveau des coins des échantillons où une décohésion de l'oxyde est observée. Le décollement peut être expliqué par des contraintes générées à l'interface Fe/FeO ou par l'injection de lacunes à l'interface métal/oxyde. Du fait de la géométrie de l'échantillon dans la Zone1 (Figure V.28(i)), il

semblerait que la décohésion de la couche ait commencé au niveau des coins, puis qu'elle s'est étendue sur toute la surface. Selon le moment de décollement, durant le maintien isotherme ou bien pendant le refroidissement, il est possible de trouver une structure de la couche d'oxyde différente de la structure typique FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 . De plus, d'études ont été réalisées par Engell et Dunnnington [Dun52, Eng57] et récemment réexaminées par Perusin [Per04].



FigureV.28 Schéma de la coupe transverse de la lame à composition variable

L'augmentation de la teneur en aluminium, au delà de 3 %, produit une diminution de l'épaisseur de la couche et une consommation plus lente du métal (Figure V.28(ii)). Les analyses EDS indiquent que la couche contient de l'Al en plus du Fe et de l'O. La teneur en aluminium est plus importante près l'interface métal/oxyde (Figure V.26). Ceci indique l'existence d'un oxyde mixte du fer et aluminium.

Pour des teneurs encore plus élevées en aluminium, la couche est plus mince mais non uniforme (Figure V.28 (iii)). Cette région est composée de nodules d'oxyde de fer dont l'analyse a été présentée sur les Figures V.26 et V.27. Les nodules sont composés de trois sous couches contenant du Fe, de l'Al et de l'O. La concentration en aluminium augmente du substrat vers l'interface métal/oxyde (Figure V.26d, e et f). Ces nodules disparaissent à 19 % d'Al et, au delà de cette concentration, la couche est uniforme et très mince (Figure V.28 (iv)).

L'addition d'aluminium au fer et aux aciers augmente leur résistance à l'oxydation. Les études de Boggs [Bog71] indiquent qu'aux basses teneurs en aluminium et à $T < 570^\circ\text{C}$ la couche est composée de deux phases, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et Fe_3O_4 , tandis que pour des teneurs plus élevées une troisième phase se développe, FeAl_2O_4 , entre Fe_3O_4 et le métal. Cette phase, FeAl_2O_4 apporte une meilleure résistance à l'oxydation que les oxydes de fer puisqu'elle limite la diffusion cationique du fer (Figure V.29) [Bog71].

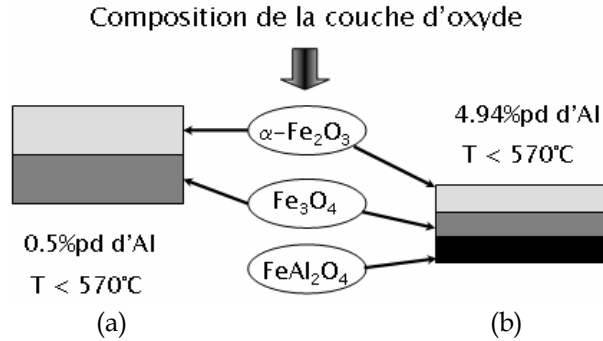


Figure V.29 Composition de la couche d'oxyde sur des alliages FeAl à $T < 570^\circ\text{C}$. Fe-0.5 % pd. Al (a) et Fe-4.9 % pd. Al (b)

Au dessus de 570°C la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apparaît dans la couche et la vitesse d'oxydation diminue avec l'augmentation de la température [Bog71]. Cependant, à $T > 700^\circ\text{C}$, la formation de nodules d'oxydes de fer est observée qui sont apparemment liés à l'appauvrissement en aluminium dans l'alliage près de l'interface du fait de la formation d'oxyde d'aluminium. Vus en section transverse les nodules ont une structure composée d'une couche externe de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et d'une couche interne poreuse composée d'un mélange d'oxydes de fer et aluminium. Il est possible qu'une couche protectrice d' Al_2O_3 se développe [Bog71, Sak79]. L'analyse de la couche d'oxyde par EDS (Figure V.26) indique que l'aluminium est toujours présent mais que sa concentration n'est pas uniforme, elle augmente vers l'interface métal/oxyde. Le pic d'aluminium sur la couche externe (Figure V.26c) pourrait provenir de l'aluminium dissout dans l'oxyde de fer ou bien du détachement de particules de la couche plus interne et poreuse qui contient de l'aluminium. Dans la couche intermédiaire, les signaux du fer et de l'aluminium sont équivalents (Figure V.26d) tandis que sur la fine couche près de l'interface oxyde/métal la teneur en aluminium est supérieure (Figure V.26e). La couche pourrait donc être composée d'une couche externe d'oxyde de fer, d'une couche intermédiaire composée d'oxydes de fer et d'aluminium et d'une couche fine interne d'oxyde d'aluminium. Banovic et coll. [Ban00] ont étudié la corrosion et l'oxydation des alliages fer aluminium et les produits d'oxydation tels que des nodules et des oxydes mixtes. La formation des nodules peut être produite par l'un des deux mécanismes suivants: (a) fracture de la couche d'oxyde protectrice qui entraîne la diffusion via des courts-circuits de diffusion et (b) croissance mixte dans laquelle les deux oxydes croissent en même temps. La cinétique de croissance qui correspond à chacun de ces

mécanismes dans les alliages fer-aluminium est schématisée sur la Figure V.30. La croissance de nodules par fracture de la couche a été observée sous atmosphères contenant du soufre tandis que la formation des nodules par croissance mixte a été observée en atmosphères oxydantes. Dans le cas présent, comme l'oxydation a été réalisée sur une éprouvette de composition variable, nous ne pouvons pas vérifier le modèle que suit la cinétique de croissance dans la région où il y a formation de nodules. Cependant, les publications sur la formation de nodules semblent montrer, que par les conditions employées ici, la cinétique suit un modèle de croissance mixte.

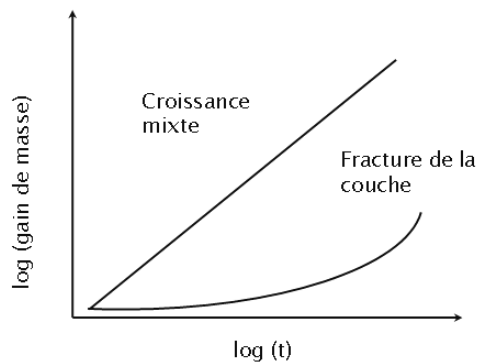


Figure V.30 Courbes de prise de masse typique de la croissance de nodules par fracture de la couche et par croissance mixte [Ban00].

La formation des nodules peut être empêchée par l'addition de quantités adéquates d'aluminium en fonction de la température d'oxydation. Nos études indiquent que la teneur en aluminium au delà de laquelle il n'y a plus croissance de nodules de fer à 800 °C est d'environ 19 % d'Al. La teneur en aluminium critique pour éviter la formation des nodules diminue avec l'augmentation de la température. Quelques données de la littérature sont listées dans le Tableau V.3. On constate qu'il y a des désaccords notables sur la teneur critique entre ces différents travaux.

Référence	Température (°C)	% at. Al
Tomaszewicz et Wallwork	600	18.7 - 22.0
Tomaszewicz et Wallwork	800	14.0 - 14.7
Wallwork et McGirr	800	14.9
Prescott et Grahm	1000	9.8
Sakiyama	800	<20%
Tortorelli et Natesan	800-900	16-19%

Tableau V. 3 Teneur critique en aluminium en fonction de la température pour empêcher la croissance des nodules de fer en atmosphères oxydantes

Enfin, au delà de 19% d'Al, la couche est composée d'alumine, un oxyde à croissance lente, et les épaisseurs observées sont très minces. A la température de l'essai l'oxyde est composé à 40 % d'Al d'un mélange de α , γ et θ -Al₂O₃.

V.2.2 Effet de la teneur en aluminium sur l'oxydation des lames minces

Nous avons réalisé des essais d'oxydation sur des lames ayant une épaisseur d'environ 200 μm . Les échantillons issus des couples de diffusion contiennent une teneur en aluminium variant de 16 % à 40 %. Les essais d'oxydation ont été réalisés sous air synthétique à 800 °C pendant 100h.

La Figure V.31 présente les résultats de prise de masse obtenus pour l'ensemble des échantillons testés dont nous indiquons la teneur en aluminium, mesurée par EDS au MEB après homogénéisation. Ces résultats sont complétés par le rappel des courbes obtenues sur le FA massif (1 mm d'épaisseur). Les courbes indiquent une diminution de la cinétique d'oxydation entre 16 % et 34 % d'Al. A des teneurs en aluminium les plus élevés (40 %) la vitesse d'oxydation augmente de nouveau. Après 100 h d'oxydation, les constantes cinétiques (k_p) sont encore très instables. Les observations de la microstructure des couches d'oxydes et les analyses par diffraction de rayons-X indiquent la présence d'un mélange d'oxydes.

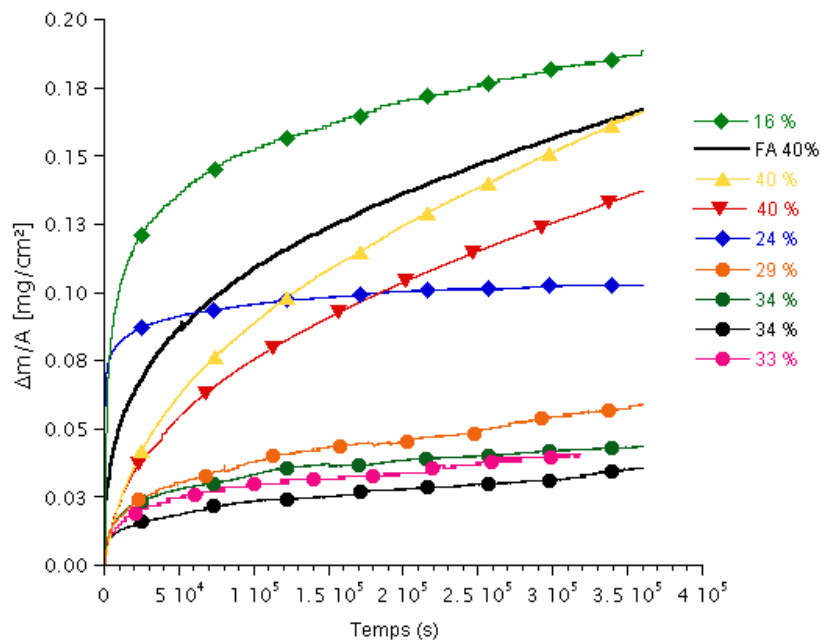


Figure V.31 Prise de masse des alliages FA issue des couples de diffusion lors de l'oxydation à 800 °C.

La Figure V.32 révèle plus clairement la variation de la prise de masse en fonction de la teneur en aluminium. La courbe présente un minimum autour de 34 % d'Al. Les données disponibles dans la littérature indiquent que la vitesse d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium pour des compositions variant de 24% à 40 %, à 1000°C [Yan05]. Les analyses de la cinétique, de la microstructure et la détermination de phases n'ont pas été suffisantes pour comprendre la variation de la cinétique d'oxydation dans les lames de 200 μm d'épaisseur. Cependant, l'effet de la composition sur la cinétique d'oxydation est peut être lié aux premiers étapes de l'oxydation, pendant le transitoire.

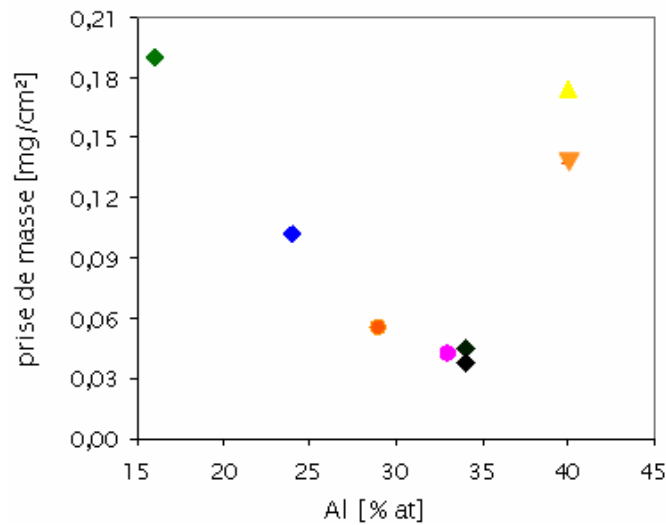


Figure V.32 Prise de masse totale après 100h d'oxydation à 800°C pour des alliages FA en fonction de la teneur en aluminium.

Chapitre VI: Discussion de synthèse et Conclusion

Ce travail de recherche sur des alliages fer-aluminium avec et sans addition d'éléments comme le bore et le nickel ou bien avec une dispersion d'oxyde d'yttrium, porte plus particulièrement sur la caractérisation microstructurale de ces alliages et leur oxydation. Nous présentons ci après une synthèse des résultats obtenus.

Nous avons identifié par microscopie en transmission deux types de défauts dans les alliages fer-aluminium : des dislocations typiques de la structure B2 dans tous les alliages et un défaut plan, dit défaut complexe, dans les alliages contenant du bore. Ce défaut présente les caractéristiques à la fois d'un défaut d'empilement et de parois d'antiphase car il est visible avec des taches fondamentales et de surstructure. Le défaut se trouve dans un plan de type $\{100\}$ et le vecteur de déplacement, qui est contenu dans le plan du défaut, est de type $\frac{1}{2} \langle 100 \rangle$ en accord avec les analyses du défaut publié dans la littérature. Cependant, l'analyse en contraste du défaut avec différents vecteurs de diffraction et la simulation à l'aide du logiciel Cufour indiquent qu'une des composantes du vecteur de déplacement se trouve hors du plan du défaut. Le vecteur de translation devient donc $\frac{1}{2} [0 \delta 1]$, avec $\delta = 0,2$.

Des couples de diffusion ont été élaborés entre les différents alliages étudiés et du fer. Nous avons ainsi obtenu des alliages de composition variable (0 % – 40 % d'Al, 100 % – 60 % de Fe). Ces éprouvettes ont été analysées dans un premier temps à l'aide de la microscopie optique et l'analyse EDS au MEB, puis à une échelle plus fine au MET, qui permet en particulier d'étudier l'état d'ordre. Les zones affectées par la diffusion ont été mises en évidence par des observations en microscopie optique. Nous avons identifié trois zones microstructurales. Une première zone composée de Fe et de C, cette zone est enrichie en carbone au cours du traitement thermique; une deuxième zone de grains allongés riches en fer mais contenant jusqu'à 28 % d'Al et une troisième zone qui ne présente pas de changement au vu des images en microscopie optique et contenant jusqu'à 40 % d'Al. La

microstructure spécifique de la première zone change avec la vitesse de refroidissement et la teneur en carbone.

L'analyse des profils de composition en MEB et l'étude de la microstructure au MET nous ont permis de connaître l'influence des éléments d'addition sur la transition ordre-désordre (B2-A2) et la morphologie des domaines et parois d'antiphases. Les profils de composition des couples indiquent la teneur en aluminium à laquelle a lieu la transition à 1000 °C. Dans le cas des couples élaborés avec les alliages FA, FAB et FAY la composition de la transformation correspond à 28% – 30% d'aluminium, tandis que dans le cas de l'alliage FANB ce point se trouve entre 23 % et 25 %. Pour les alliages sans addition de nickel la transition a lieu à la composition indiquée par le diagramme de phases, et donc les éléments d'addition dans ces alliages n'ont pas d'influence significative sur la transition ordre-désordre. En revanche, la présence de nickel change la composition de la transition. Les données disponibles dans la littérature concernant l'effet de l'addition de nickel sur la température de transition A2-B2 des alliages fer – aluminium indiquent que l'addition de Ni augmente la température de transformation A2 → B2. La transition se situe à 1000 °C, à 24 % d'Al et non pas à 28 % comme pour le binaire Fe-Al.

Les domaines et parois d'antiphase se forment au cours du maintien et/ou du refroidissement. En conséquence, la taille des domaines et la densité de parois sont étroitement liées à la transition. L'étude par microscopie électronique en transmission met en évidence ce lien. Ainsi les images indiquent que les couples FA-FGF et FAB-FGF, qui ont la même température de transition, présentent la même densité de parois d'antiphase. Les couples élaborés avec l'alliage FANB, dont la transition se situe à une température plus élevée, présentent une taille des APD-B2 plus grande. Enfin, nous n'avons visualisé ni des APD-B2 ni des APB-B2 au sein du couple FAY-FGF puisque la taille de grains, par rapport aux autres couples, était beaucoup plus petite. Les domaines et parois d'antiphase dans ce couple ont été annihilés aux joints de grains.

La transformation B2-D0₃ n'a pas lieu au cours du maintien isotherme de diffusion mais au cours du refroidissement. L'étude de la morphologie et de la taille des APB-D0₃ permet de mettre en évidence les variations de température de transformation et l'effet de la composition des alliages. Ainsi les observations au MET révèlent que la taille des domaines

de type APD-D0₃ est similaire dans l'alliage fer-aluminium sans et avec addition de bore, alors que cette taille est plus faible en présence de Ni ou en présence d'Y₂O₃ et des autres éléments d'addition caractéristiques de l'alliage FAY (Ni, Mo, Cr, Mn qui contribuent ensemble à moins de 1 %). Une température de transition B2 – D0₃ plus basse ou bien la diminution de la vitesse de migration des parois d'antiphase due à la présence des éléments d'addition peuvent être à l'origine de ce changement de la taille des domaines. La diminution de la température de transformation B2 – D0₃ par addition de Ni a été reportée par Liu et coll. [Liu92] et permet d'expliquer cette diminution de la taille des domaines en présence de nickel. Concernant l'alliage FAY l'analyse est plus complexe de par la présence de divers éléments d'addition et le manque d'information par rapport à l'effet de chaque élément sur la transformation ou la vitesse de migration des parois.

Un aspect intéressant à remarquer est la forme du profil de composition du nickel, avec un maximum aux alentours de 3%, qui met en évidence la forte interaction Ni-Al. Enfin, les calculs du profil de composition à partir de données de coefficient d'interdiffusion disponibles dans la littérature nous ont permis de reproduire, en prenant en compte les imprécisions expérimentales, les courbes de composition obtenues par EDS au MEB.

L'étude des alliages fer-aluminium a été aussi abordée du point de vue de leur cinétique d'oxydation. Les essais d'oxydation à 800 °C et 1000 °C de 100 h de durée ont été réalisés sous un flux d'air synthétique. Les essais d'oxydation à 800 °C ont révélé que l'addition de bore n'a pas d'influence notable sur la cinétique d'oxydation de l'alliage binaire. En revanche l'addition de nickel d'une part et l'alliage contenant de l'Y₂O₃ (qui contient aussi d'autres éléments d'additions et une taille de grain plus petite) induisent une diminution de la prise de masse après 100 h d'oxydation. L'étude par microscopie révèle une couche en surface composée de grains en forme de plaquettes caractéristiques d'une croissance des alumines de transition par diffusion cationique, comme on peut l'attendre des alumines métastables. D'autres études (DRX, MET) confirment la présence des alumines métastables mais aussi d'alumine α dans tous les alliages oxydés. Toutefois, l'oxyde développé sur les alliages de cinétique plus lente est composé principalement d'alumine α . Les essais menés à 1000 °C indiquent une cinétique d'oxydation plus rapide pour l'alliage

contenant du nickel par rapport à l'alliage contenant de l'yttria. La couche d'oxyde dans les deux cas est composée principalement d'alumine α .

La présence d'écaillage a été mise en évidence pour tous les alliages aux deux températures d'oxydation. Toutefois, l'écaillage à 800 °C ne permet pas d'établir clairement un effet bénéfique des éléments d'addition, la fraction de surface écaillée restant faible dans tous les cas, tandis qu'à 1000 °C la différence est claire. L'alliage avec addition de nickel s'écaille lors du refroidissement, la courbe de prise de masse ne révèle pas de décrochement de la couche d'oxyde pendant l'isotherme à 1000 °C. La fraction écaillée est d'environ 10% de la surface totale. Les transformations des oxydes vers la forme stable α -Al₂O₃ à l'interface métal/oxyde aussi bien que sa germination et les différences entre les coefficients d'expansion thermique du métal et de l'oxyde sont à l'origine de contraintes qui génèrent le détachement de la couche.

Le métal sous la couche d'oxyde, dans les endroits où il y a de l'écaillage, révèle la présence de pores facettés et une surface rugueuse produite, très certainement, par le détachement de grains d'oxyde précédemment en contact avec l'alliage. Les cavités facettées peuvent être produites par une différence entre le coefficient de diffusion des éléments composant l'alliage ou par l'injection de lacunes par croissance cationique de l'oxyde. Dans le cas des alliages fer aluminium la différence entre les coefficients de diffusion des éléments composant l'alliage peut produire un flux de lacunes vers le coeur de l'alliage et non vers l'interface métal/oxyde. Il semble donc que ces cavités soient créées par l'injection de lacunes lors de l'oxydation sélective de l'aluminium par croissance cationique de la couche d'alumine.

D'autres facteurs comme l'état de la surface initiale de l'alliage et l'épaisseur des éprouvettes sujets aux essais d'oxydation sont à prendre en compte puisqu'ils peuvent générer des différences de cinétique d'oxydation des alliages fer-aluminium. L'oxydation d'un échantillon de composition variable, issue des couples de diffusion, nous a permis de vérifier l'effet de l'addition de l'aluminium. La cinétique d'oxydation diminue rapidement avec l'addition de quelques pourcent d'aluminium, et devient très faible au delà de 19 %. L'étude de la morphologie de la couche révèle qu'entre 3 % et 10 % d'aluminium l'épaisseur diminue de manière uniforme, tandis qu'entre 10% et 19% la couche est non uniforme et

met en évidence la présence de nodules de fer. Au delà de 19 % la couche est très fine et uniforme. A très basse teneur en aluminium ($< 3\%$) la couche est composée d'oxydes de fer, aux teneurs intermédiaires (3 % – 19 %) l'oxyde est composé d'une couche externe d'oxydes de fer, d'une couche intermédiaire poreuse d'un mélange d'oxydes de fer et d'aluminium et d'une couche interne d'alumine. Enfin, pour des teneurs supérieures à 19 % la couche est constituée uniquement de Al_2O_3 ; cette teneur correspond à la concentration critique d'aluminium nécessaire pour empêcher la croissance de nodules de fer et pour produire un oxyde composé uniquement de Al_2O_3 .

Les études réalisées au cours de ce travail de thèse nous ont permis de mettre en évidence l'effet des éléments d'addition sur deux caractéristiques des alliages FeAl: la microstructure et l'oxydation. L'étude de la microstructure des alliages dans l'état de réception met en évidence que l'addition de bore dans l'alliage binaire est à l'origine d'un défaut complexe dans les plans de type $\{100\}$ et avec un vecteur de déplacement $\frac{1}{2} \langle 100 \rangle$.

L'élaboration des couples de diffusion (échantillons de composition variable) et leur étude à travers les profils de composition et au MET révèlent que le nickel augmente la température de transition A2–B2 tandis qu'il diminue la température de transformation B2–D0₃; les éléments d'addition contenus dans l'alliage avec une dispersion d' Y_2O_3 n'ont pas d'influence sur la transition A2–B2 mais diminuent la taille de domaines APD-D0₃; enfin, l'addition de bore à l'alliage binaire n'a d'influence ni sur la microstructure ni sur la morphologie et la taille des APD. Des essais complémentaires d'analyse thermique différentielle pourraient apporter précisément les températures auxquelles les transitions ont lieu.

Les études d'oxydation à 800 °C révèlent un effet bénéfique de l'addition de nickel et d'yttria sur la cinétique d'oxydation pendant la période transitoire. Cette amélioration est liée à la présence d'une couche composée essentiellement d'alumine α . A plus haute température (1000 °C) l'alliage contenant de l'yttria présente une cinétique plus lente que celle de l'alliage contenant du nickel.

L'étude de l'écaillage de l'oxyde nécessite que la couche développée sur l'alliage soit assez épaisse ou présente une concentration de contraintes suffisante afin de mettre en

évidence l'effet des éléments d'addition sur l'intégrité de la couche. Les couches développées à 800 °C étant très fines, la réalisation des essais d'oxydation de longue durée permettraient de déterminer l'effet des éléments d'alliage sur l'adhésion à cette température. L'oxydation des alliages à 1000 °C produit des couches de faible épaisseur mais la qualité de l'adhérence est mise en évidence puisque l'écaillage de l'oxyde développé sur l'alliage contenant du nickel est important. L'étude de l'évolution de la densité de pores avec la température et le temps d'oxydation constitue une étape complémentaire pour la compréhension des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde et de la perte d'adhérence.

Bibliographie

- [All 76] Allen, S. M. et Cahn, J. W. (1976) *Acta Metallurgica* **24**, 425-437.
- [Ath77] Athanassiadis, G., Caer, G. L., Foct, J. et Rimlinger, L. (1977) *Phys. Stat. Sol. (a)* **40**, 425-435.
- [Bab01] Babu, N., Balasubramaniam, R. et Ghosh, A. (2001) *Corrosion Science* **43**, 2239-2254.
- [Bak86] Baker, I. et Gaydos, D. J. (1986) *PHYSICA STATUS SOLIDI A* **96**, 185-190.
- [Ban00] Banovic, S. W., DuPont, J. N. et Marder, A. R. (2000) *Oxidation of Metals* **54**, 339-369.
- [Bar99] Barna, A., Pécz, B. et Menyhard, M. (1999) *Micron* **30**, 267-276.
- [Ber04] Berlanga, M., González-Carrasco, J. L., Montealegre, M. A. et Muñoz-Morris, M. A. (2004) *Intermetallics* **12**, 205-212.
- [Bir83] Birks, N. et Mayer, G. (1983) *Introduction to high temperatures oxidations of metals*. Edward Arnold Ltd.
- [Bog71] Boggs, W. E. (1971) *Journal of Electrochemical Society* **June**, 906-912.
- [Bru92] Brumm, M. W. et Grabke, H. J. (1992) *Corrosion Science* **33**, 1677-1690.
- [Bru93] Brumm, M. W. et Grabke, H. J. (1993) *Corrosion Science* **34**, 547-561.
- [Cad04a] Cadel, E., Fraczkiewicz, A. et Blavette, D. (2004) *Scripta Materialia* **51**, 437-441.
- [Cad04b] Cadoret, Y. (2005) PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie (Paris IV). Paris, France.
- [Cad99] Cadel, E., Lemarchand, D., Gay, A.-S., Fraczkiewicz, A. et Blavette, D. (1999) *Scripta Materialia* **41**, 421-426.
- [Cai99] Cairney, J. M. et Munroe, P. R. (1999) *Journal of Materials Science Letters* **18**, 449-452.
- [Cha01] Chan, C. D. N., Huvier, C. et Dinhut, J. F. (2001) *Intermetallics* **9**, 817-826.
- [Cha03] Chan, C. D. N., Huvier, C. et Dinhut, J. F. (2003) *Surface and Coating Technology* **165**, 119-125.

- [Cha97] Chao, J. et González-Carrasco, J. L. (1997) *Materials Science and Engineering A* **230**, 39-48.
- [Chi00] Chisholm, M. F., Duscher, G., Pang, L. et Kumar, K. S. (2000) *Philosophical Magazine A* **80**, 2737-2745.
- [Col04] Colas, D. (2004) PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Saint-Étienne, France.
- [Cri86] Crimp, M. A. et Vedula, K. (1986) *Materials Science and Engineering* **78**, 193-200.
- [Dee96] Deevi, S. C. et Sikka, V. K. (1996) *Intermetallics* **4**, 357-375.
- [Doy89] Doychak, J. et Rühle, M. (1989) *Oxidation of Metals* **31**, 431-452.
- [Egg99] Eggersmann, M. et Mehrer, H. (1999) *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii* **21**, 70-75.
- [Egg01] Eggersmann, M. et Mehrer, H. (2001) *Defect and Diffusion Forum* **194-199**, 467-472.
- [Egg97] Eggersmann, M., Sepiol, B., Vogl, G. et Mehrer, H. (1997) *Defect and Diffusion Forum* **143-147**, 339-344.
- [Ele06] Eleno, L., Frisk, K. et Schneider, A. (2006) *Intermetallics* **14**, 1276-1290.
- [Fox88] Fox, P. et Tatlock, G. J. (1988) *Materials Science and Technology* **4**, 439-445.
- [Gao02] Gao, W., Li, Z., Wu, Z., Li, S. et He, Y. (2002) *Intermetallics* **10**, 263-270.
- [Ges03] Gesmundo, F. et Hou, P. Y. (2003) *Oxidation of Metals* **59**, 63-81.
- [Gra99] Grabke, H. J. (1999) *Intermetallics* **7**, 1153-1158.
- [Hou03] Hou, P. Y., Niu, Y. et Lienden, C. V. (2003) *Oxidation of Metals* **59**, 41-61.
- [Hun03] Huntz-Aubriot, J. M. et Pieraggi, B. (2003) *Oxydation des matériaux métalliques: comportement à haute température* Paris: Hermes Science.
- [Hut03] Hutchinson, C.R., Hackenberg, R.E. et Shiflet, G.J. (2003) *Ultramicroscopy* **94**, 37-48.
- [Ike01] Ikeda, O., Ohnuma, I., Kainuma, R. et Ishida, K. (2001) *Intermetallics* **9**, 755-761.
- [Jor03] Jordan, J. L. et Deevi, S. C. (2003) *Intermetallics* **11**, 507-528.
- [Kar97] Karlík, M. (1997) *Materials Science and Engineering A* **234-236**, 212-215.
- [Kor95] Korner, A. (1995) *Philosophical Magazine Letters* **72**, 21-31.

- [Kue74] Kuenzly, J. D. et Douglass, D. L. (1974) *Oxidation of Metals* **8**, 139-178.
- [Lan03] Lang, F., Yu, Z., Gedevanishvili, S., Deevi, S. C. et Narita, T. (2003) *Intermetallics* **11**, 697-705.
- [Lee03] Lee, D. B., Kim, G. Y. et Kim, J. G. (2003) *Materials Science and Engineering A* **339**, 109 - 114.
- [Li01] Li, D., Xu, Y. et D.Lin (2001) *Journal of Materials Science* **36**, 979-983.
- [Liu92] Liu, T. F., Jeng, S. C. et Wu, C. C. (1992) *Metallurgical Transaction A* **23A**, 1395-1401.
- [Liu98a] Liu, C. T., George, E. P., Maziasz, P. J. et Schneibel, J. H. (1998) *Materials Science and Engineering A* **258**, 84-98.
- [Liu98b] Liu, W., Gemperle, A., Gemperlova, J., Paidar, V. et Nembach, E. (1998) *Acta Materialia* **46**, 6173-6182.
- [Liu98c] Liu, W., Rösner, H., Langmaack, E., Gemperle, A., Gemperlova, J., Pesicka, J. et Nembach, E. (1998) *Materials Science and Engineering A* **258**, 15-19.
- [Loi96] Loiseau, A. (1996) *Solids State et Materials Science* **1**, 369-377.
- [Lou99a] Lou, B., Liu, M., Chang, X. et Mao, Z. (1999) *Journal of Materials Science* **34**, 4039-4042.
- [Lou99b] Lou, B. Y., Zhang, X., Liu, M. et Mao, Z. (1999) *Journal of Materials Science* **34**, 1025-1030.
- [Lu04] Lu, D.C., De Graef M. et Pollock T.M. (2004) *Philosophical Magazine* **84**, 2317-2329.
- [Mar05] Martinez, M., Viguiier, B., Maugis, P. et Lacaze, J. (2005) *Microscopy of oxidation*, p. in press. Birmingham, UK
- [Meh97] Mehrer, H., Eggersmann, M., Gude, A., Salamon, M. et Sepiol, B. (1997) *Materials Science and Engineering A* **239-240**, 889-898.
- [Med85] Mendirata, M. G. et Lipsitt, H. A. (1985) *Materials Research Symposium Process.* **39**, 155-162.
- [Mig98] Mignone, A., Frangini, S., Barrera, A. L. et Tassa, O. (1998) *Corrosion Science* **40**, 1331-1347.

- [Mon98] Monceau, D. et Pieraggi, B. (1998) *Oxidation of Metals* **50**, 477-493.
- [Mon03] Montealegre, M. A. et Gonzalez-Carrasco, J. L. (2003) *Intermetallics* **11**, 169-175.
- [Mon01] Montealegre, M. A., Gonzalez-Carrasco, J. L. et Muñoz-Morris, M. A. (2001) *Intermetallics* **9**, 487-492.
- [Mor95] Morris, D. G. (1995) *Philosophical Magazine A* **71**, 1281-1294.
- [Mor96] Morris, D. G. et Gunther, S. (1996) *Acta Materialia* **44**, 2847-2859.
- [Mor94a] Morris, D. G., Joyce, J. C. et Leboeuf, M. (1994) *Philosophical Magazine A* **69**, 961-980.
- [Mor94b] Morris, D. G., Leboeuf, M., Gunther, S. et Nazmy, M. (1994) *Philosophical Magazine A* **70**, 1067-1090.
- [Nis71] Nishida, K., Yamamoto, T. et Nagata, T. (1971) *Trans. Japan. Inst. Metals* **12**, 310.
- [Oqu01] Oquab, D. et Monceau, D. (2001) *Scripta Materialia* **44**, 2741-2746.
- [Pan98a] Pang, L., Chisholm, M. F. et Kumar, K. S. (1998) *Philosophical Magazine Letters* **78**, 349-355.
- [Pan98b] Pang, L. et Kumar, K. S. (1998) *Materials Science and Engineering A* **258**, 161-166.
- [Pan01] Pang, L. et Kumar, K. S. (2001) *Acta Materialia* **49**, 2215-2226.
- [Ped05] Pedraza, F., Grosseau, J. L. et Dinhut, J. F. (2005) *Intermetallics* **13**, 27-33.
- [Pin95] Pint, B. A., Martin, J. R. et Hobbs, L. W. (1995) *Solids State Ionics* **78**, 99-107.
- [Pin99a] Pint, B. A., Tortorelli, P. F. et Wright, G. (1999) *Materials at High Temperatures* **16**, 1-13.
- [Pra91a] Prakash, U., Buckley, R. A. et Jones, H. (1991) *Acta Metallurgica Materials* **39**, 1677-1682.
- [Pra91b] Prakash, U., Buckley, R. A. et Jones, H. (1991) *Philosophical Magazine* **64**, 797-805.
- [Pre92] Prescott, R. et Graham, M. J. (1992) *Oxidation of Metals* **38**, 73-87.
- [Rom96] Rommerskirchen, I., Eltester, B. et Grabke, H. J. (1996) *Materials and Corrosion* **47**, 646-649.
- [Rus03] Russell, A. M. (2003) *Advanced Engineering Materials* **5**, 629-639.

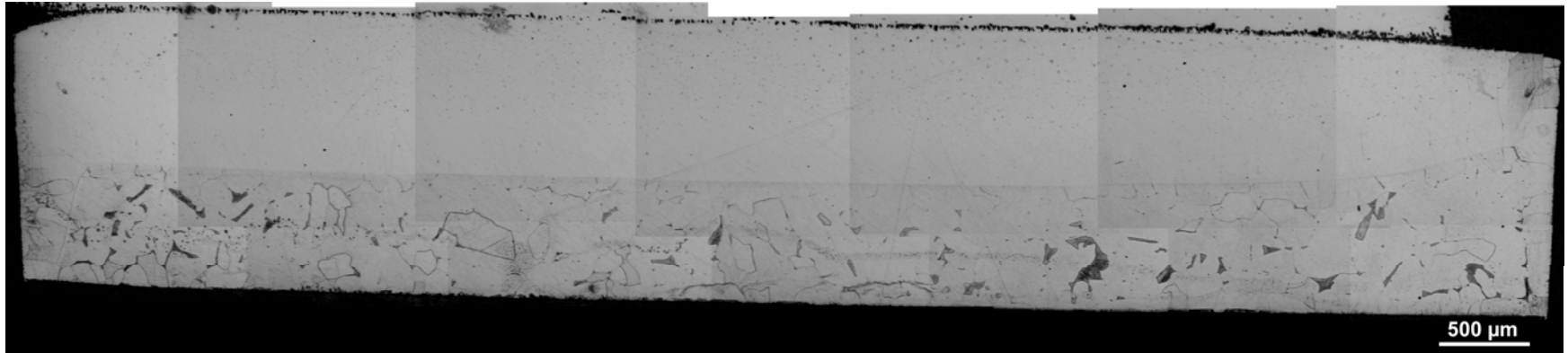
- [Sak79] Sakiyama, M., Tomaszewicz, P. et Wallwork, G. R. (1979) *Oxidation of Metals* **13**, 311-330.
- [Sal01] Salamon, M., Dorfman, S., Fuks, D., Inden, G. et Mehrer, H. (2001) *Defect and Diffusion Forum* **194-199**, 553-558.
- [Sal04] Salamon, M., Fiks, D. et Mehrer, H. (2004) *Defect and Diffusion Forum* **237-240**, 444-449.
- [Sar00] Sarrazin, A., Galerie, A. et Fouletier, J. (2000) *Les Mécanismes de la corrosion sèche- Une approche cinétique*. EDP Science.
- [Sau95] Sauthoff, G. (1995) *Intermetallics*. Weinheim: VCH.
- [Sha93] Schäublin, R. et Stadelmann, P. (1993) *Materials Science and Engineering A* **164**, 373-378.
- [Smi90] Smialek, J. L., Doychak, J. et Gaydosh, D. J. (1990) *Oxidation of Metals* **34**, 259-275.
- [Soh99] Sohn, Y. H. et Dayananda, M. A. (1999) *Scripta Materialia* **40**, 79-84.
- [Son91] Song, Z. Y., Hashimoto, H., Chou, C. T. et Endoh, H. (1991) *Philisophical Magazine A* **64**, 333-339.
- [Ste05] Stein, F., Palm, M. et Sauthoff, G. (2005) *Intermetallics* **13**, 1275 - 1285.
- [Sto98] Stoloff, N. S. (1998) *Materials Science and Engineering A* **258**, 1-14.
- [Sto97] Stott, F. H. (1997) *Materials Science Forum* **251-254**, 19-32.
- [Sud07] Sudman, B. (2007) communication privé.
- [Suz04] Suzon, E. (2004) PhD. thesis, Université de Metz. Metz, France.
- [Swa72] Swann, P. R., Duff, W. R. et Fisher, R. M. (1972) *Metallurgical Transactions* **3**, 409-419.
- [Tök98] Tôkei, Z. S., Bernardini, J., Erdélyi, G., Gôdén, I. et Beke, D. L. (1998) *Acta Materialia* **46**, 4821-4825.
- [Tol99] Tolpygo, V. K. (1999) *Oxidation of Metals* **51**, 449-477.
- [Tor92] Tortorelli, P.F. et Natesan J.H. (1992) *Materials Science and Engineering A* **153**, 573-577.

- [Ura00] Uran, S., Veal, B., Grimsditch, M., Pearson, J. et Berger, A. (2000) *Oxidation of Metals* **54**, 73-85.
- [Vig01] Viguier, B. et Mortensen, A. (2001). *Ultramicroscopy* **87**, 123-133.
- [Vil97] Villars, P. (1997) *Pearson's Handbook. Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Vol. 1.
- [Vel01] Velon, A. et Olefjord, I. (2001) *Oxidation of Metals* **56**, 425-452.
- [Xu00a] Xu, C. H., Gao, W. et Gong, H. (2000) *Intermetallics* **8**, 769-779.
- [Xu01a] Xu, C.-H., Gao, W. et Li, S. (2001) *Corrosion Science* **43**, 671-688.
- [Xu03] Xu, X. et Sun, Y. (2003) *Materials Science and Engineering A* **363**, 30-39.
- [Yan98] Yang, J. C., Chumann, E., Levin, I. et Rühle, M. (1998) *Acta Materialia* **46**, 2195-2201.
- [Yan05] Yang, Z.-G. et Hou, P. Y. (2005) *Materials and Corrosion* **391**, 1-9.
- [Yos96] Yoshimi, K., Hanada, S., Onuma, T. et Yoo, M. H. (1996) *Philosophical Magazine A* **73**, 443-456.
- [Wess00] Westbrook, J. H. & Fleischer, R. L. (2000) *Intermetallic Compounds. Basic Mechanical Properties and Lattice Defects of Intermetallic Compounds*. John Wiley and Sons.
- [Zuq98] Zuqing, S., Wangyue, Y., Lizhen, S., Yuanding, H., Baisheng, Z. et Jilian, Y. (1998) *Materials Science and Engineering A* **258**, 69-74.

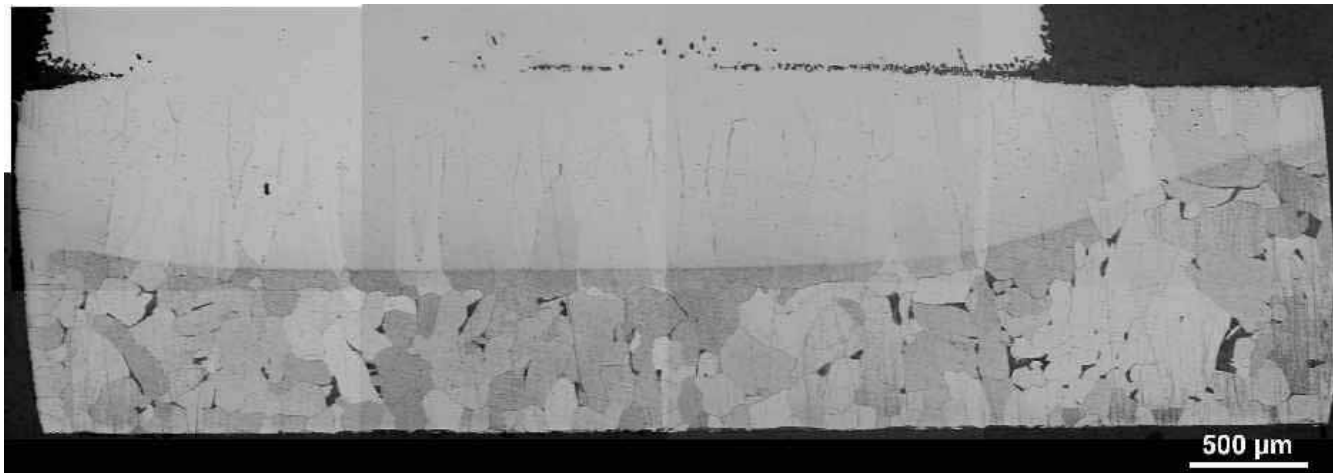
Annexe A : Vue globale des couples de diffusion

Nous présentons dans cette annexe les montages d'images en microscopie optique permettant de visualiser des zones riches en fer des quatre couples refroidis lentement.

Les calculs de la fraction de carbone dans les couples de diffusion ont été réalisés par l'analyse d'image. La région d'intérêt est attaquée puis imagée en microscopie optique. Toute la région qui correspond aux zones 1 et 2 (Figures VII.1 – 4) est prise en compte pour le calcul. Nous avons fait des calques à partir de ces images représentant uniquement la perlite et délimitant clairement la surface définissant l'ensemble des zones 1 et 2. C'est à partir de ces calques que nous avons réalisé l'analyse d'image avec le logiciel Aphelion.

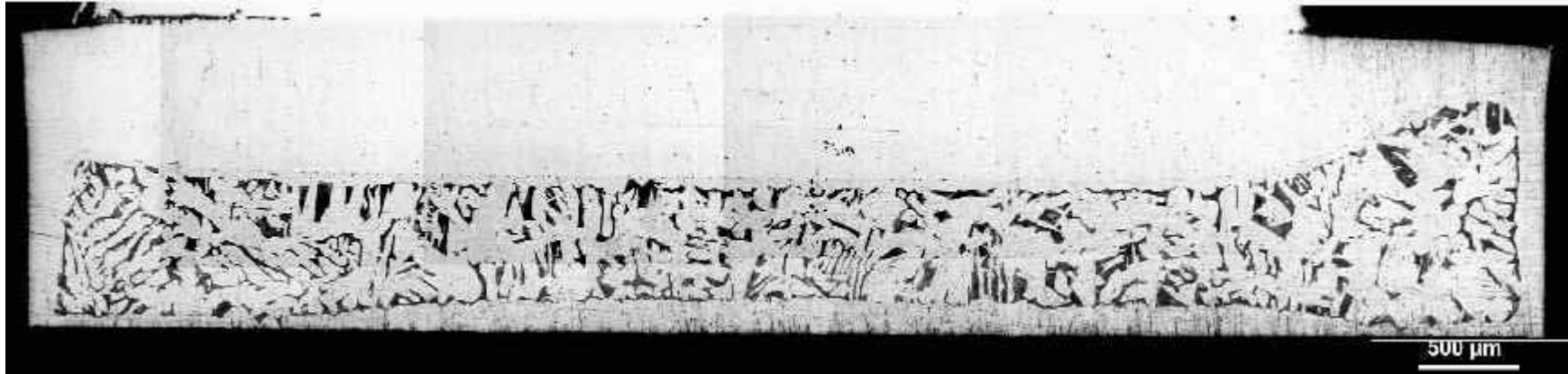


(a) Couple FA-FGF



(b) Couple FAB-FGF

Figure A.1(voir page suivante)



Couple FANB-FGF



Couple FAY-FGF

Figure A.1 Microscopie optique des zones 1 et 2 après attaque chimique des couples de diffusion.

Annexe B : Artefacts de la préparation de lames minces

La méthode de préparation des éprouvettes pour leur observation au microscope électronique en transmission peut être à l'origine d'artefacts dans le matériau. Le matériau peut devenir amorphe sous l'effet du bombardement ionique. A ce propos Barna et coll. [Bar99] proposent qu'une diminution de l'énergie diminue l'endommagement produit sur des éprouvettes de GaAs et silicium. D'autre part les observations faites sur des alliages binaires Cu-Ti obtenus par polissage électrolytique et bombardement ionique révèlent une densité de dislocations plus élevée sur les échantillons préparés par cette dernière technique [Hut03]. D'autres études révèlent un échauffement du matériau lors de la préparation par bombardement ionique. Viguiet et Mortensen [Vig01] révèlent une augmentation de la température jusqu'à 400 °C sur des éprouvettes d'aluminium biphasé préparé par bombardement ionique.

Nous avons constaté la présence d'artefacts lors de la préparation par des échantillons en section transverse après oxydation. Les images de la Figure A.1 présentent le contraste imagé dans l'alliage sous la couche d'oxyde. Les échantillons ont été préparés par bombardement ionique à 5keV. Le même type de contraste a été retrouvé sur l'alliage en état de réception, sans aucune oxydation et élaboré avec la même procédure.

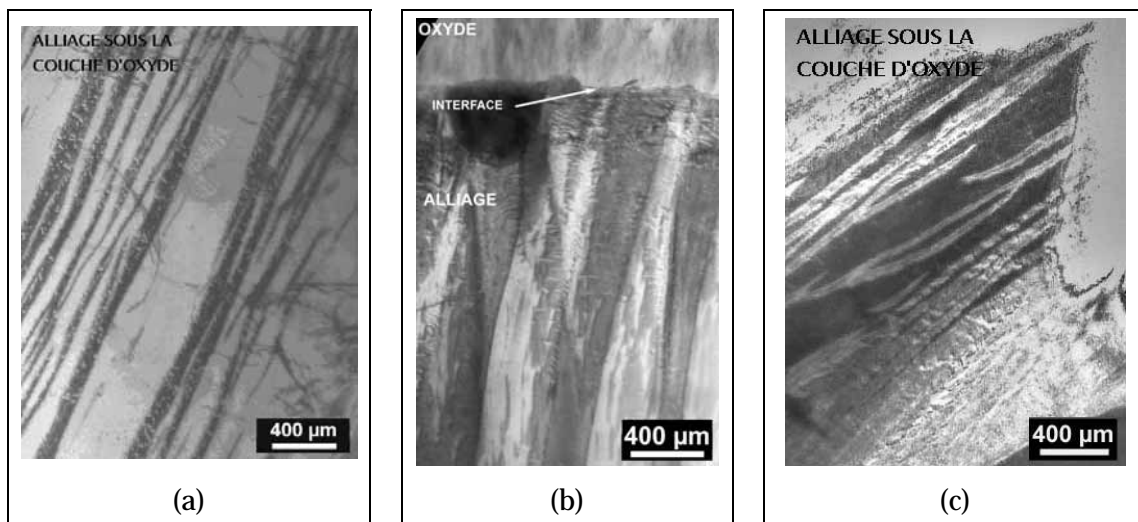


Figure B. 1 Effet de la préparation par bombardement ionique à 5 KeV

Nous avons mis en évidence des taches supplémentaires dans les clichés de diffraction des couples de diffusion du côté riche en fer. La Figure B.2 présente le cliché de diffraction qui montre les taches supplémentaires et une image faite avec un de ces taches. L'image met en évidence le bord de la lame.

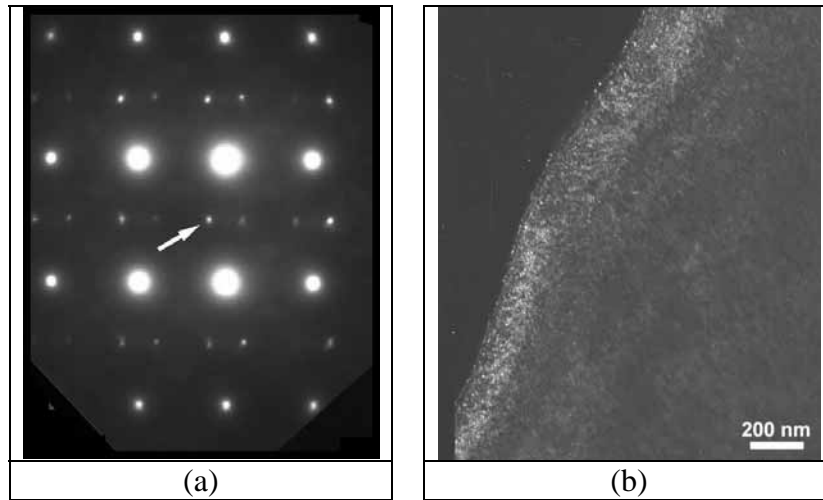


Figure B. 2 Cliché de diffraction (a) et image en fond noir faite avec l'une des taches supplémentaire (b).

Annexe C : Oxidation microstructure of iron aluminides.

**(Article présenté dans les Proceedings of the Sixth international
Conference on the Microscopy of Oxidation)**

Oxidation microstructure of iron aluminides

M. Martinez, B. Viguier, P. Maugis and J. Lacaze

CIRIMAT, UMR 5085, ENSIACET, 31077 Toulouse Cedex 4, France

ABSTRACT

Isothermal oxidation behavior of FeAl alloy with different surface preparations was performed at 800°C in synthetic air. The oxidation products were identified by glancing angle X-ray diffraction. Characterization of the specimens after oxidation was made using scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The oxidation kinetics of ground sample appears much faster than that of the mirror polished sample. X-ray diffraction analysis, SEM and TEM observations of the scales indicate a predominance of faster growing θ -Al₂O₃ on ground sample.

Keywords: oxidation microstructure, iron aluminides

1 INTRODUCTION

Iron aluminides (Fe–Al alloys with 20 to 40 at.%Al) are among the most widely studied intermetallic compounds due to their good oxidation resistance, their low density with respect to steels and their relatively low cost. These alloys exhibit order-disorder transformation and large concentration of point defects that depend on temperature and composition [1–3].

Oxidation of iron aluminides is generally studied under isothermal conditions. Results for various temperatures and compositions of the oxidizing atmosphere have been reported [1, 2, 4–6] for a range of alloy compositions. The objective of the present work was to study the oxidation kinetics of Fe–Al compounds, the influence of the surface preparation and the possible changes in the microstructure of the alloy.

2 EXPERIMENTAL

A Fe–40Al alloy modified with additions of Ni (2.0 at.%) and B (400 at. ppm) was selected. The alloy was provided by the School of Mines, Saint-Etienne, France. The isothermal oxidation treatment was performed in a SETARAM TAG24 thermal analyser at 800°C in synthetic air (80% N₂–20% O₂) for 70 h. The mass change was measured by an electronic balance with an accuracy of 1 µg. Samples 1 mm thick with two different surface preparations were tested, either ground with 600 SiC paper (25 µm) or mirror polished with diamond paste (0.25 µm).

Oxidation products were identified by glancing angle X-ray diffraction (GAXRD) with 1°, 3° and 10° as incidence angles. The surface morphology was investigated by scanning electron microscopy (SEM) using a LEO 435VP device operated at 15 kV. Cross sections of the specimens were also prepared for transmission electron microscopy (TEM) studies in a JEOL 2010 operating a 200 kV. Both SEM and TEM instruments are equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS).

3 RESULTS AND DISCUSSION

The oxidation conditions of FeAl alloy are such that aluminum oxidizes selectively to form an Al₂O₃ layer. Since diffusion through this layer is the rate determining step for oxidation, the mass gain per unit area ($\Delta m/A$) can be related to time (t) by the parabolic rate law of diffusion controlled oxidation: $(\Delta m/A)^2 = k_p \cdot t$, where k_p is the parabolic rate constant [7].

The mass gain versus time of the alloy with different surface preparations is shown in Figure 1. The kinetics behavior of the ground sample can be described by one single parabolic rate constant for the whole oxidation treatment, which was estimated at about $2.8 \times 10^{-8} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Instead, the mirror polished specimen exhibits two oxidation kinetics, rapid in the initial stage and then slower. The two parabolic rate constants were estimated at about 1.2×10^{-8} and $4.5 \times 10^{-9} \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ respectively.

The microstructure of the oxide scales formed on the surface of the specimens varied with the surface preparation.

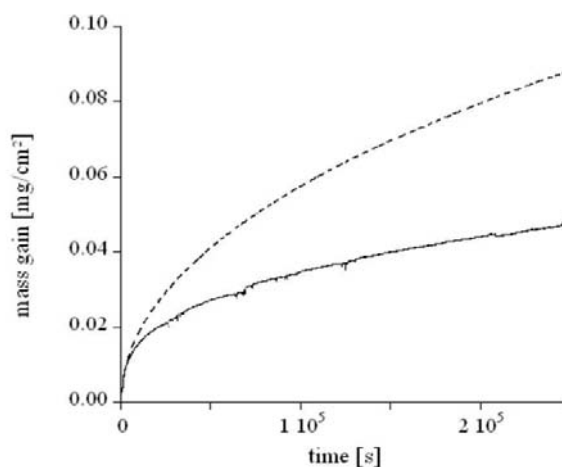


Figure 1 Mass gain versus time for isothermal oxidation (800°C, synthetic air, 70 hours) of an iron aluminide with different surface roughness (----) ground and (—) mirror polished sample.

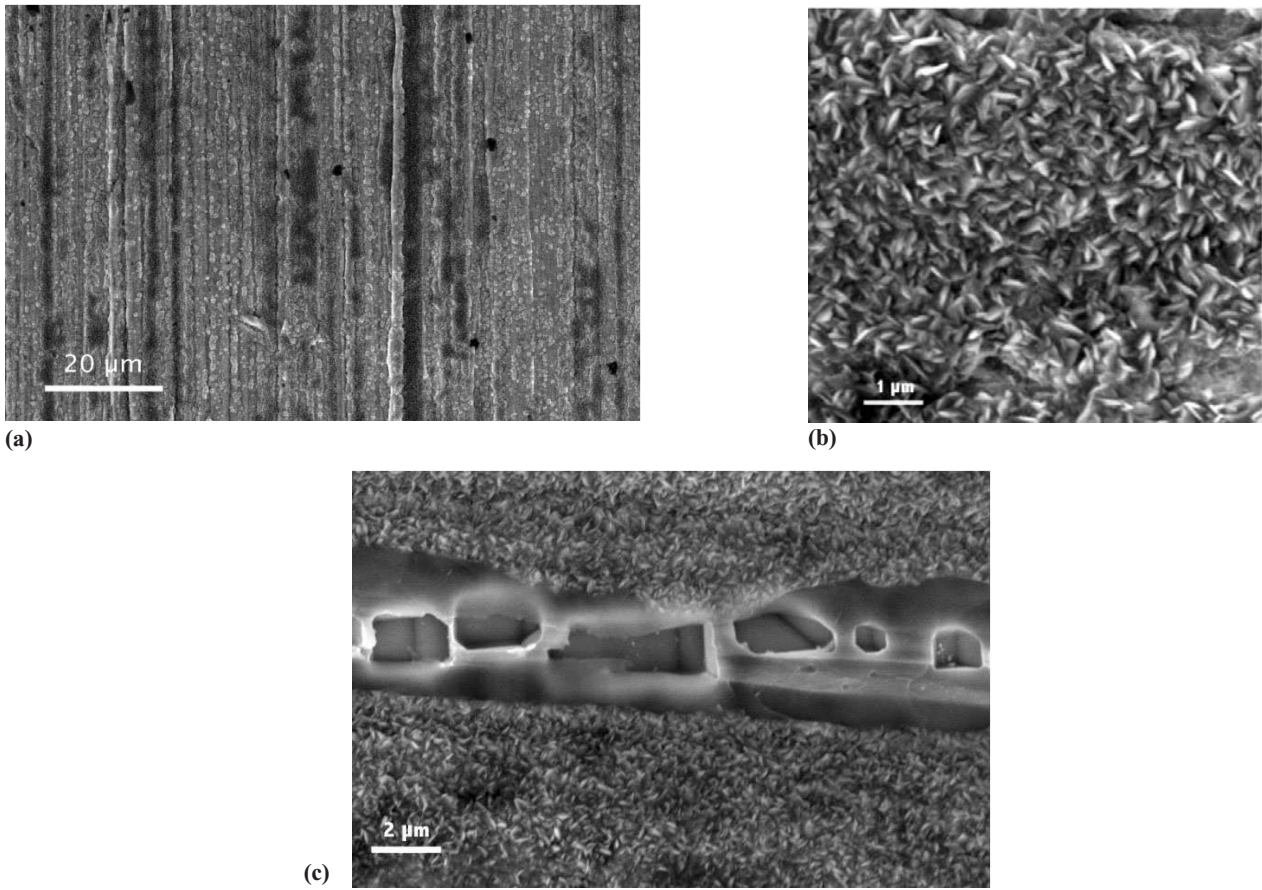


Figure 2 Scale morphologies of ground FeAl after oxidation at 800°C (synthetic air, 70 hours) showing (a) polished groove of ground sample, (b) the whisker like morphology and (c) the polygon shape cavities.

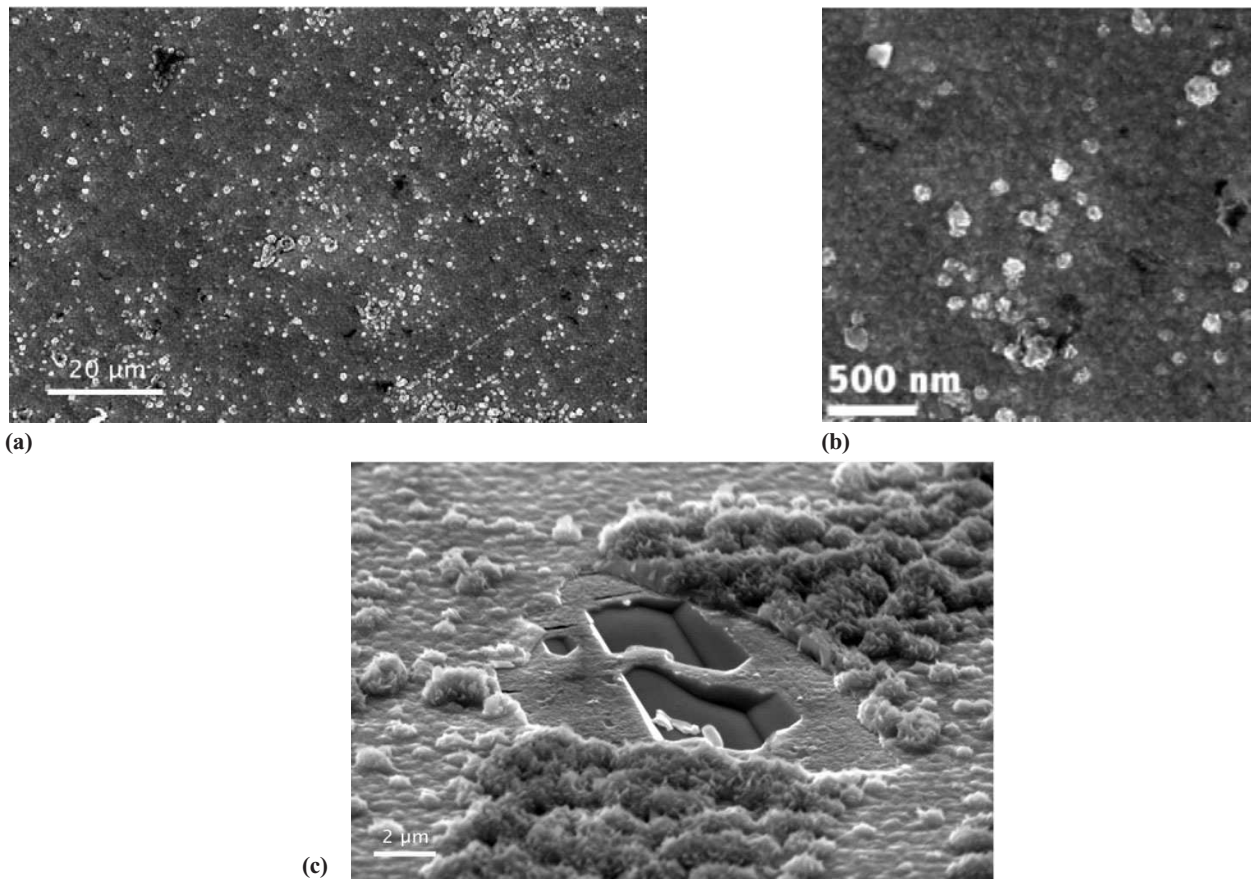


Figure 3 Scale morphologies of mirror polished FeAl after oxidation at 800°C (synthetic air, 70 hours) showing (a) general view of the scale, (b) the oxide aggregates and (c) the surface spalled area showing polygon shape cavities.

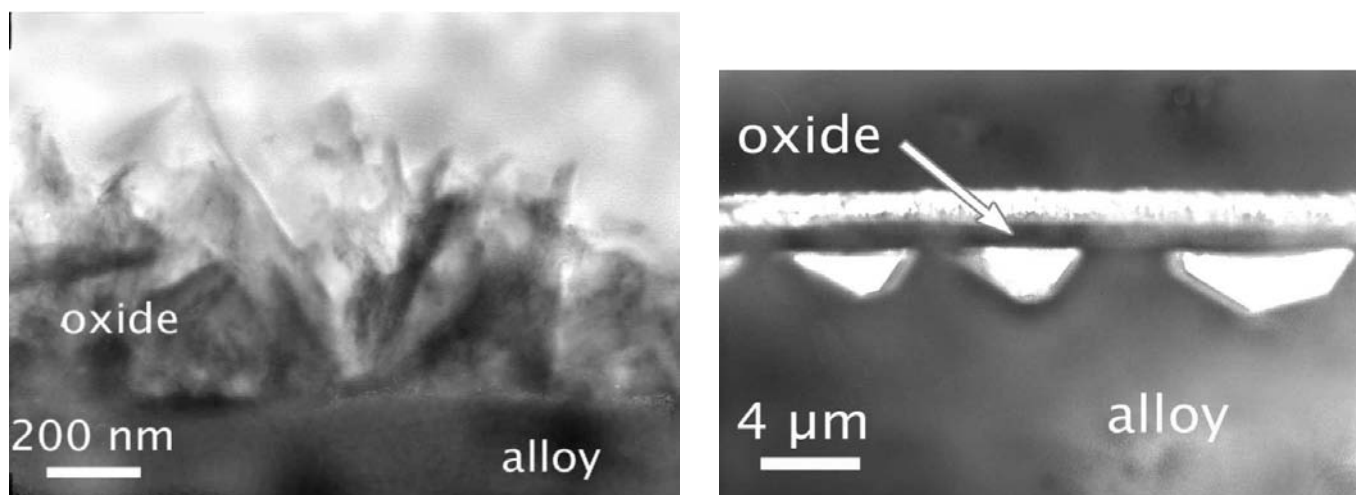


Figure 4 TEM cross sections of ground sample oxidized at 800°C in synthetic air where we observe (a) the plate-like particles and (b) the polygon shape cavities.

SEM observation of the surface of the ground specimen shows oxide particles with a plate-like morphology (Figures 2a and 2b). The presence of some spalled regions evidences faceted cavities as showed in Figure 2c. Instead, surface oxide formed on mirror polished specimen shows a duplex structure, a continuous oxide layer with dark grey contrast surmounted with small aggregates (less than 1 μm in size) in light contrast (Figures 3a and 3b). There are again some isolated spalled areas where plate-like particles and faceted cavities are observed (Figure 3c). For both surface preparation states, these cavities were found to be free of oxide, so that it can be assumed that oxide spallation takes place during cooling after the isothermal treatment.

TEM analysis of the cross section of the samples allows to study simultaneously the oxide scale morphology and the structure of the alloy below the oxide. The cross section of the ground sample (Figure 4a) shows that the oxide is principally made of elongated particles. In Figure 4b, some cavities are observed beneath the oxide layer. The faces of those cavities look to be related to crystallographic planes and

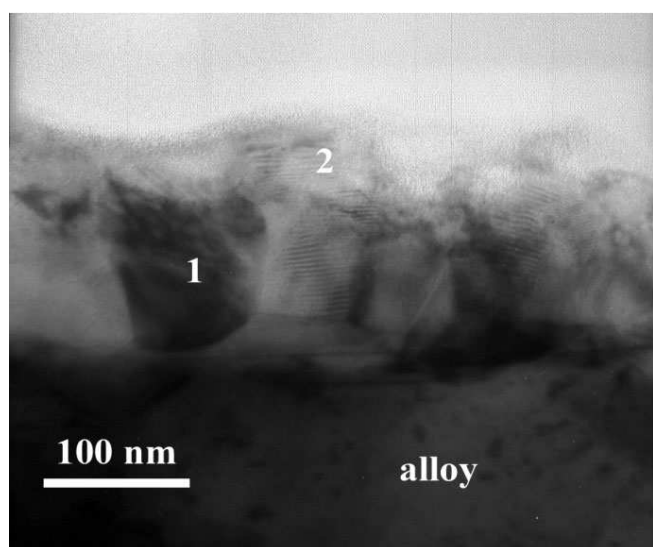


Figure 5 TEM cross sections mirror polished sample oxidized at 800°C in synthetic air where we observe the duplex structure of the scale.

no indication of spallation of the oxide scale could be noticed close to these cavities. The mirror polished specimen presents a duplex scale (Figure 5) formed by an inner layer of grains with size in between 50 and 100 nm (label 1) and an outer layer formed by very small grains a few nm in size (label 2).

The X-ray diffraction patterns corresponding to an incidence angle of 3° are shown in Figure 6. In both patterns there are peaks corresponding to the B2 structure of the alloy, to the stable α -Al₂O₃ and to the metastable θ -Al₂O₃. The peaks intensities of each phase do not correspond to the reference intensities of polycrystalline samples neither for the alloy nor for the oxide. This is due to a texture effect. The alloy have a mean grain size of 0.8 μm, so that the diffracting volume includes only a few grains and is not representative of a random polycrystal, but instead the diffraction spectrum exhibits a apparent texture. Because of this strong texture effect (on the substrate and consequently on the oxide) it was not possible to determine which alumina phase is predominant for the two different surface preparation using X ray diffraction.

The presence of plate-like particles as seen in SEM and TEM is associated to the transition θ -Al₂O₃ alumina [4, 5]. Microscopic observations reported in the present study thus indicate a predominance of θ -Al₂O₃ in the ground sample. As this metastable phase has a much higher growth rate than the stable alumina, this observation explains the higher oxidation kinetics of the ground sample. The influence of surface preparation on the oxidation kinetics of FeCrAl alloys has been reported [12], but differences in kinetic behavior were not explained and it was shown that the oxide formed on FeAlCr is α -Al₂O₃ whatever the surface preparation. This is a variance with our case, where the grinding preparation favors the θ -Al₂O₃ alumina at the expense of α -Al₂O₃.

4 CONCLUSION

Oxidation kinetics of FeAl intermetallics reported in the literature [4–11] show that alloy composition, oxidation temperature and composition of the atmosphere affect the results. The k_p values are found to be scattered over several orders of magnitudes. It appeared difficult to reconcile these results, and this may in part be due to the fact that the surface preparation of the samples is also an important parameter.

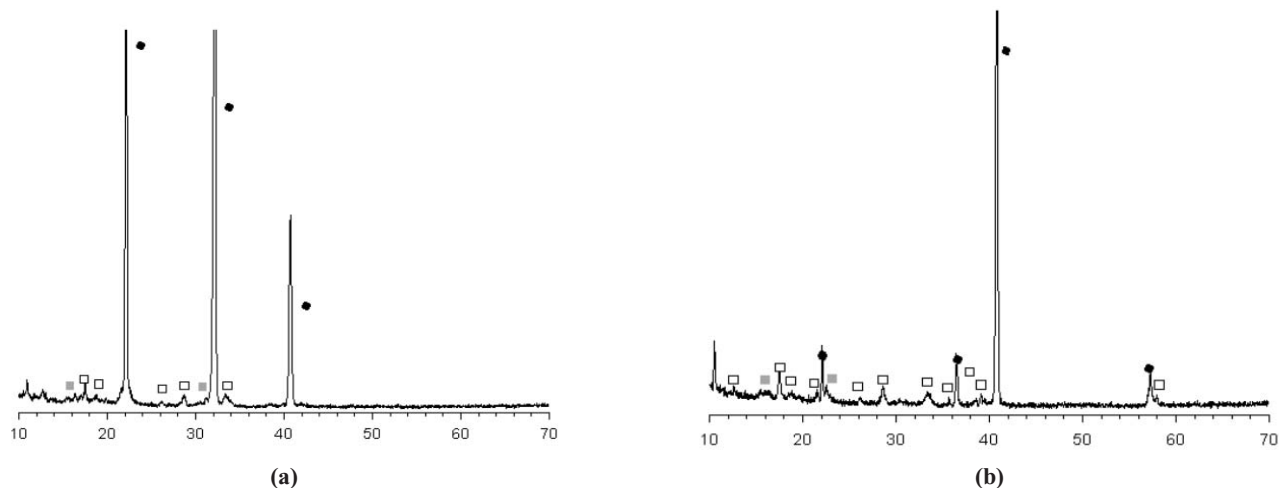


Figure 6 X-ray diffraction patterns obtained by glancing angle X-ray diffraction for (a) ground and (b) mirror polished sample. ■ FeAl, ▨ α - Al_2O_3 , □, θ - Al_2O_3 .

Furthermore, the nature of the alumina constituting the scale should be carefully determined.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is in part funded by Région Midi-Pyrénées (contract 03007522) and one of the authors (MM) acknowledges the Programme Al β an, European Union Programme of High Level Scholarships for Latin America, identification number E03D08330VE.

REFERENCES

- [1] Xu, C.-H., Gao, W. and Li, S. Oxidation behaviour of FeAl intermetallics - the effect of Y on the scale spallation resistance. *Corros. Sci.*, **43**, 671–688 (2001).
- [2] Xu, C.-H., Gao, W. and Gong, H. Oxidation behaviour of FeAl intermetallics. The effects of Y and/or Zr on isothermal oxidation kinetics. *Intermetallics*, **8**, 769–779 (2000).
- [3] Inden, G. and Pepperhoff, W. Experimental study of the order-disorder transition in bcc Fe-Al alloys. *Z. Metallkunde*, **81**, 770–773 (1990).
- [4] Smialek, J.L., Doychak, J. and Gaydos, D.J. Oxidation behaviour of FeAl+Hf,Zr,B. *Oxidat. Met.*, **34**, 259–275 (1990).
- [5] Espinoza-Medina, M.A., Casales, M., Martinez-Villafañe, A., Porcayo-Calderon, J., Izquierdo, G., Martinez, L. and Gonzalez-Rodriguez, J.G. Oxidation behaviour of Atomized Fe40Al Intermetallics Doped with Boron and Reinforced with Alumina Fibers. *J. Mater. Eng. Perform.*, **9**, 638–642 (2000).
- [6] Lang, F., Yu, Z., Gedevisanishvil, Sh., Deevi, S.C. and Narita, T. Isothermal oxidation behavior of a sheet alloy of Fe–40at.%Al at temperatures between 1073 and 1473 K. *Intermetallics*, **11**, 697–705 (2003).
- [7] Grabke, H.J. Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*, **7**, 1153–1158 (1999).
- [8] Rommerskirchen, I., Eltester, B. and Grabke, H.J. Oxidation of B-FeAl and Fe-Al alloys. *Mater. Corros.*, **47**, 646–649 (1996).
- [9] Dang Ngoc Chan, C., Huvier, C. and Dinhut, J.F. High temperature corrosion of some B2 iron aluminides. *Intermetallics*, **9**, 817–826 (2001).
- [10] Mignone, A., Frangini, S., La Barrera, A. and Tassa, O. High temperature corrosion of B2 iron aluminides. *Corros. Sci.*, **40**(8), 1331–1347 (1998).
- [11] Pedraza, F., Grosseau, J.L. and Dinhut, J.F. Evolution of oxide scales on an ODS FeAl intermetallic alloy during high temperature exposure in air. *Intermetallics*, **13**, 27–33 (2005).
- [12] Tolpygo, V.K. The Morphology of Thermal Grown α - Al_2O_3 scales on Fe–Cr–Al Alloys. *Oxidat. Met.*, **51**(5/6), 449–477 (1999).

Annexe D : Liste des publications

M. Martínez, B. Viguier, P. Maugis, J. Lacaze.

Relation between composition, microstructure and oxidation in iron aluminides.

Euromat, Czech Republic.

Intermetallics (2006) 14, 1214-1220

M. Martínez, B. Viguier, P. Maugis, J. Lacaze.

Effect of oxidation on the microstructure of FeAl alloys.

Journées d'Etude des Equilibres entre Phases, 31^{ème} édition, Espagne (2005) 61-62.

M. Martínez, B. Viguier, P. Maugis, J. Lacaze.

Oxidation microstructure of iron aluminides.

Microscopy of Oxidation VI, Birmingham, Royaume-Uni.

Proceeding of the sixth International Conference on the Microscopy of Oxydation
(2005) 317-320.

N.Larche, L.Perrière, L. Renouard, M.Martinez-Celis, P.Maugis, J.-Y.Paris, J. Denape.

Analyse du comportement d'un alliage Fe-Al40% en condition de fretting.

Journées Francophones de Tribologie, JIFT 2005.

Résumé

Les alliages basés sur les composés intermétalliques de type Fe-Al possèdent encore aujourd'hui une forte attractivité pour des applications industrielles, du fait de nombreuses propriétés intéressantes : tenue mécanique à relativement haute température, résistance à l'oxydation, faible coût d'élaboration. Cette thèse porte sur deux caractéristiques de ces familles d'alliages: i) les défauts microstructuraux, en particulier ceux liés aux phénomènes de mise en ordre et ii) l'oxydation à haute température.

Nous avons travaillé sur quatre alliages différents : un alliage binaire Fe-40Al, deux alliages contenant des éléments d'addition (Fe-40Al-0,01B et Fe-40Al-2,7Ni-0,02B) et un alliage semi industriel (grade 3 contenant plusieurs éléments d'addition – Ni, Mn, Cr, Mo, B - et des particules de Y_2O_3). De plus, des couples de diffusion ont été réalisés entre chacun de ces alliages et du fer. Ces couples nous ont permis d'étudier les phénomènes de diffusion et de disposer d'échantillons avec une teneur variable en aluminium.

Au cours de la caractérisation microstructurale des alliages nous avons analysé les défauts plans complexes liés à la présence de bore. L'étude des couples de diffusion a été réalisée par analyse chimique (EDS) et par l'observation en microscopie électronique en transmission des différents domaines créés par la mise en ordre au cours des traitements thermiques (domaines d'antiphase APD). Ces résultats permettent de révéler l'influence de la composition des alliages sur la diffusion et les températures de transformation. Nous montrons en particulier que l'addition de nickel ralentit la diffusion et semble étendre le domaine d'existence de la phase B2.

L'étude de la cinétique d'oxydation a été menée par analyse thermogravimétrique à 800 et 1000°C sur les différents alliages fer-aluminium ainsi que sur des sections des couples de diffusion. Les résultats des prises de masse complétées par l'analyse en diffraction de rayons X et par des observations en MEB permettent de préciser la nature des oxydes formés en fonction de la composition des alliages. Nous avons pu ainsi préciser la teneur minimale d'aluminium nécessaire pour bloquer l'oxydation du fer (19 %at.) et le rôle du nickel sur la cinétique d'oxydation.

Mots clés: fer - aluminium, oxydation, domaines d'antiphases, microscopie électronique en transmission.

Abstract

The numerous good properties of alloys based on Fe-Al compounds still make them good candidates for industrial applications (good strength, good oxidation resistance, low production cost). This thesis word focuses on two characteristics of such alloys: i) microstructural defects, with emphasis on defects linked to ordering and ii) high temperature oxidation.

We have studied four different alloys : a binary Fe-40Al, two alloys with additional elements (Fe-40Al-0.01B and Fe-40Al-2.7Ni-0.02B) and a semi-industrial alloy (grade 3 including alloying elements – Ni, Mn, Cr, Mo, B – and Y_2O_3 particles). Diffusion couples were also elaborated between these alloys and iron, which allowed to study diffusion and produce specimens with a varying aluminium content.

The microstructural characterisation helped us to determine the precise nature of the complex planar faults observed in boron containing alloys. The study of diffusion couples was performed by chemical analysis and by characterising by transmission electron microscopy the antiphase domains due to the ordering that occurred during thermal treatments. These results reveal the incidence of alloy composition on diffusion and transformation temperatures. We showed that nickel addition slows down diffusion kinetics and seems to expand the stability domain of B2 phase.

Oxidation kinetics study has been achieved by thermo gravimetric analysis performed at 800 and 1000°C on the different Fe-Al alloys and on specimens extracted from the diffusion couples. Mass gain results complemented by X ray diffraction and SEM observations allow determine the oxides formed depending on the specimen composition. We could show thus determine the minimum aluminium content needed to impede iron oxidation (19 at.%) and we highlighted the effect of nickel on oxidation kinetics.

Key words: Iron aluminides, oxidation, anti phase boundary, transmission electron microscopy.