

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي



Année 2006

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

## Thème

**ÉLABORATION, CARACTÉRISATION DES ALLIAGES  
 $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ET ÉTUDE DU COMPORTEMENT Á  
L'OXYDATION HAUTE TEMPÉRATURE**

Option

Physico-chimie des matériaux

Par : **CHANBI Daoud**

**DIRECTEUR DE MEMOIRE** : M<sup>r</sup>. CHATER Rabah M.C Université de Annaba

**DEVANT LE JURY**

<b>PRESIDENT :</b>	A. BENMOUSSA	Pr.	Université de Annaba
<b>EXAMINATEURS :</b>	R. SIAB	MC.	Université d'El Tarf
<b>EXAMINATEURS</b>	R. REHAMNIA	MC.	Université de Annaba
<b>MEMBRE INVITE</b>	A. BENALDJIA	CC.	Université de Annaba

## Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des alliages nanocristallins  $Fe_{1-(x+y)}Al_xCr_y$  ( $x=20, 35, 50, y=1.5$ ) en utilisant la mécanosynthèse. Le broyage à haute énergie a permis d'élaborer, à partir d'éléments purs, des mélanges homogènes et nanostructurés. Dans les conditions utilisées, le broyage conduit à la formation d'une phase homogène cristalline et cela quelque soit la composition du mélange initial. Les résultats de diffraction, obtenus sur les échantillons de  $FeAlCr$  broyés (7h et 14h), ont permis la détermination du paramètre de maille, de la taille moyenne des grains cristallins. Le paramètre de maille augmente avec la teneur en aluminium, mais augmente aussi avec le temps de broyage pour les mêmes alliages. La taille moyenne des cristallites augmente légèrement avec la teneur en aluminium, mais diminue lorsque le temps de broyage augmente pour le même alliage. La morphologie des poudres (MEB) peut être décrite par une assemblée de grains nanocristallins de structure lamellaire pour les alliages broyés pendant 7 et d'une structure d'aspect typique de boule de maïs éclaté (pop corn) pour les alliages broyés pendant 14 h. La taille des cristallites augmente légèrement avec la teneur en Al, mais diminue lorsque le temps de broyage augmente pour le même alliage. L'étude des poudres  $FeAlCr$  par analyse EDS indique une proportion de Fer, Al et Cr proche de la composition nominale.

Les courbes  $\Delta m/S$ , obtenues lors de l'oxydation cyclique sous air entre 700°C et 1000°C pour une période 24 heures des échantillons  $FeAlCr$ , ont montrées que la loi parabolique permettait de rendre compte des cinétiques expérimentales. La vitesse d'oxydation était sensiblement plus rapide pendant la première heure (l'étape I), suivi d'une oxydation plus lente (étape II) pour tous les échantillons. A 1000°C la vitesse d'oxydation plus rapide initiale est probablement due à la formation de  $\theta$ - $Al_2O_3$  métastable de transition et la vitesse d'oxydation plus lente postérieure due à  $\alpha$ - $Al_2O_3$  plus stable et aussi la formation de  $Cr_2O_3$ . Bien que tous les alliages aient formé seulement une couche externe peu épaisse d' $Al_2O_3$  et de  $Cr_2O_3$ , les valeurs de  $k_p$  ont prouvé clairement que vitesse d'oxydation diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium d'alliage, pour l'oxydation initiale et régulière d'étape. La résistance d'oxydation des alliages est sensiblement améliorée par l'addition de chrome (1,5 % Wt) au-dessus de 700°C comparé aux alliages FeAl. Enfin l'analyse de diffraction de RX des poudres oxydées met en évidence, les oxydes de fer, les alumines métastables ( $\theta$ - $Al_2O_3$ ) à 900°C et les alumines stables ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) à 1000°C.

**Mots clés :** Broyage à haute énergie, Nanocristallin,  $FeAlCr$ , Diffraction des rayons X,

Microscope électronique à balayage (MEB), Oxydation à haute température.

## Summary

In this work, we were interested in the development of the nanocrystalline alloys  $Fe_{1-(x+y)}Al_xCr_y$  ( $x=20, 35, 50, y=1.5$ ) by using the mecano-synthesis. Crushing with high energy made it possible to work out, starting from pure elements, of the homogeneous and nanostructural mixtures. Under the chosen conditions, the crushing led to the formation of a crystalline homogeneous phase and that some are the initial mix design. The results of diffraction, obtained on the crushed samples of FeAlCr (7h and 14h), allowed the determination of the cell parameter, of the average size of the crystalline grains. The cell parameter increases with the aluminium content, but also increases with the time of crushing for same alloys. The average size of crystallites increases slightly with the aluminium content, but decreases when the time of crushing increases for same alloy. The morphology of powders (MEB) can be described by an assembly of grains nanocrystalline of lamellate structure for alloys crushed during 7 and by a structure of aspect typical of corn ball burst (pop corn) for alloys crushed during 14 h. the size of crystallites increases slightly with the Al content, but decreases when the time of crushing increases for same alloy. The study of the FeAlCr powders by analysis EDS indicates a proportion of Iron, Al and Cr close to the nominal composition.

The  $\Delta m/S$  curves, obtained during cyclic oxidation under air between 700°C and 1000°C over the period one 24 hours of the FeAlCr samples, showed that the parabolic law made it possible to account for the experimental kinetics. The speed of oxidation appreciably faster during the first hour (stage I), was followed by a slower oxidation (stage II) for all the samples. With 1000°C the speed of initial faster oxidation is probably due to the metastable formation of  $\theta-Al_2O_3$  of transition and the speed of posterior slower oxidation due to  $\alpha$  - more stable  $Al_2O_3$  and also the formation from  $Cr_2O_3$ . Although all the alloys formed only one not very thick external layer of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$ , the values of  $k_p$  proved clearly that speed of oxidation decreases with the increase in the alloy aluminum content, for the initial and regular oxidation of stage. The resistance of oxidation of alloys is appreciably improved by the addition of chromium (1,5% Wt) above 700°C compared with the FeAl alloys. Finally the analysis of diffraction of X-ray of the oxidized powders highlights, the oxides iron, metastable aluminas ( $\theta-Al_2O_3$ ) with 900°C and stable aluminas ( $\alpha-Al_2O_3$ ) with 1000°C.

Key words: Crushing with high energy, Nanocrystalline, FeAlCr, Diffraction of x-rays, Electron microscope with sweeping (MEB), Oxidation at high temperature

## ملخص :

في هذا العمل ، انصب عملنا على تطوير وتحضير الخليط  $Fe_{1-(x+y)}Al_xCr_y$  باستخدام السحق الكوكبي. سحق بطاقة عالي خلال 7 و 14 ساعة من السحق ، وأدت إلى تكوّن شكل متجانس. التحليل عن طريق الأشعة السينية سمح لنا بمعرفة الخصائص التركيبية و البنية الدقيقة للمساحيق النانومترية للخليط، كما سمح التحليل السيني بمعرفة حجم البلورات، المقياس الدوري للمركب يزداد مع زيادة الألمنيوم المضراف، وأيضا مع زيادة الوقت لعملية السحق. يمكن وصف المظهر الخارجي للمساحيق النانومترية بمجموعة من الحبيبات النانوبلورية الموجهة عشوائيا ذو البنية الحادة و هذا بالنسبة للمساحيق المشوهة خلال 7 ساعات بينما للخلائط المسحوقة خلال 14 ساعة تملك شكل كروي شبيه لبنية "بوب كون".

دراسة المواد المتحصل عليها باستعمال المجهر الالكتروني الماسح تحدد لنا البنية المهجرية ، و لمعرفة النسب الحقيقية للعناصر ( الحديد ، الألمنيوم و الكروم ) نستعمل المحلل الثانوي. المنحنيات ( $\Delta m/S$ ) المتحصل عليها خلال أكسدة العينة في الهواء بين 700 و 1000 درجة مئوية خلال فتره 24 ساعة للعينة FeAlCr, يمكننا تقسيم هذه المنحنيات إلى قسمين.

قيم ثوابت السرعة البرابولية  $k_p$  للجزيئين 1 و 2 كما نلاحظ كذلك سرعة الأكسدة خلال القسم الأول تكون كبيرة بينما هي بطيئة في القسم الثاني. سرعة التحول الملموس علي جميع العينات مع 900 درجة مئوية سرعة الأكسدة في المرحلة الأولى أكثر ربما يرجع ذلك إلى تشكيل الالومين الغير مستقر و الانتقال بسرعة في الأكسدة بسبب تشكل الالومين أكثر استقرارا  $\alpha-Al_2O_3$  وأيضا تشكيل ثاني أكسيد الكروم  $Cr_2O_3$  ، ونجد تحسن ملموس من خلال اضافت الكروم (1.5%) مقارنة ب FeAl.

أخيرا تحليل الأشعة السينية يمكننا معرفة كل من أكاسيد الحديد ، الالومين الغير مستقر ( $\theta-Al_2O_3$ ) في 900 درجة مئوية والالومين المستقر ( $\alpha-Al_2O_3$ ) في 1000 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: سحق بطاقة عالية ، النانوبلورية، FeAlCr ، انكسار الأشعة السينية ، الميكروسكوب الالكتروني الماسح ، التأكسد في درجات حرارة مرتفعة .

## REMERCIEMENTS

*Remerciant tout d'abord Dieu puissant de m'avoir donné la force de réaliser ce travail.*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux au département de Physique, sous la direction de Monsieur **CHATER RABAH**, Maître de Conférences à l'université de Annaba. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance d'avoir consacré une partie de son temps à la direction de ce mémoire ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée pendant la réalisation de cette thèse.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait **M<sup>F</sup> A. BENMOUSSA**, Professeur à l'université de Annaba, en étant le président de mon jury.

J'exprime toute ma reconnaissance envers **M<sup>F</sup> R. SIAB**, Maître de Conférences à l'université de Annaba, d'avoir accepter examiner ce travail.

Ma gratitude va également à **M<sup>F</sup> R. REHAMNIA**, Maître de Conférences à l'université de Annaba, pour avoir participer au jury.

Je tiens à remercier **M<sup>F</sup> A. BENALDJIA**, enseignant à l'université de Annaba, d'avoir accepté d'être le membre invité de mon jury de thèse ainsi que de juger ce travail.

**LISTE DES TABLEAUX**

Table II.1	synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs	17
Table II.2	Paramètres d'acquisition des diffractogrammes des poudres sur Bruker D8	26
Table III.1	Le paramètre de Maille et la taille moyenne de grain $\langle D \rangle$ des poudres nanostructurées FeAlCr	34
Table III.2	Taille moyenne de cristallites en fonction du temps de broyage	41
Table III.3	compositions nominales et réelles (effective) des poudres FeAlCr	45
Table IV. 1	Propriétés physico-chimiques de l'alumine	54
Table IV. 2	Polymorphes de l'alumine	55
Table IV. 3	Rapport des prises de masse entre les alliages FeAl et des alliages FeAlCr	62
Table IV. 4	Constantes cinétiques paraboliques pour les deux stades d'oxydation.	65

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure	4
Figure I.2	Structure cristallographique B2 de FeAl	11
Figure I.3	Diagramme d'équilibre des phases de système FeAl	12
Figure II.1	Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures	16
Figure II.2	Mouvement des billes à l'intérieure des jarres	16
Figure II.3	les comportement du broyeur (P6) et les domaines d'applications	18
Figure II.4	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage	22
Figure II.5	Schéma du principe de La microscopie électronique à balayage	23
Figure II.6	Principe de la loi de Wulff-Bragg	24
Figure II.7	Schéma de principe de diffractomètre	25
Figure III.1	Evolution des diffractogrammes de rayons X des alliages Fe- Al- Cr pendant 7 Heures de broyage : (a) Mélange Fe-Al –Cr non broyé, (b) $Fe_{48,5} Al_{50} Cr_{1,5}$ , (c) $Fe_{63,5} Al_{35} Cr_{1,5}$ , (d) $Fe_{78,5} Al_{20} Cr_{1,5}$	32
Figure III.2	Evolution des diffractogrammes de rayons X des alliages Fe- Al- Cr pendant 14 Heures de broyage : (a) Mélange Fe-Al –Cr non broyé, (b) $Fe_{48,5} Al_{50} Cr_{1,5}$ , (c) $Fe_{63,5} Al_{35} Cr_{1,5}$	33
Figure III.3	Evolution du diffractogramme du pic (110) de $Fe_{48,5} Al_{50} Cr_{1,5}$ et $Fe_{63,5} Al_{35} Cr_{1,5}$ en fonction du temps de broyage : a) 7 heur de broyage ; b) 14 heures de broyage	35
Figure III.4	Evolution du paramètre de maille de la phase $Fe_{48,5} Al_{50} Cr_{1,5}$ et $Fe_{63,5} Al_{35} Cr_{1,5}$ : a) en fonction de % Wt en Al ; b): : en fonction du temps de broyage	36
Figure III.5	Evolution du diffractogramme du pic (110) en fonction du temps de broyage:a) de $Fe_{48,5} Al_{50} Cr_{1,5}$ ; b) de $Fe_{63,5} Al_{35} Cr_{1,5}$	38
Figure III.6	Evolution du paramètre la taille moyenne de $Fe_{48,5} Al_{50} Cr_{1,5}$ et de $Fe_{63,5} Al_{35} Cr_{1,5}$ a) en fonction du temps de broyage ; b) en fonction de % poids en Al	39
Figure III.7	MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $Fe_{48,5} Al_{50} Cr_{1,5}$ (a) :7 heures de broyage et (b) : 14 heures de broyage	42
Figure III.8	MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $Fe_{63,5} Al_{35} Cr_{1,5}$ (a) :7 heures de broyage et (b) : 14 heures de broyage	43
Figure III.9	MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $Fe_{78,5} Al_{20} Cr_{1,5}$ (7 heures de broyage).	44

Figure III.10	MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ (0 heures de broyage).	44
Figure III.11	Spectre EDS et analyse EDS des poudres broyées pendant 7 h de : a): $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ; b): $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ ; c): $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$	45
Figure IV.1	Diagramme de phase fer- oxygène	50
Figure IV.2	Structures cristallographiques (a) de la wüstite (structure de type NaCl) (b) de la magnétite (spinnelle inverse) et (c) de l'hématite (symétrie rhomboédrique)	51
Figure IV.3	Mécanismes d'oxydation du fer pur à haute température	52
Figure IV.4	:Diagramme schématique du développement des balances $\theta-Al_2O_3$ sur de enduits de $\beta-FeAlCr$	56
Figure IV.5	Courbes d'oxydation des différents échantillons a : a)700°C ; b) 900°C ; c) 1000°C	60
Figure IV.6	Courbe d'oxydation à 700°C ,900°C, 1000°C des échantillons a) $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ b) $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ , c ) $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$	62
Figure IV.7	Courbe d'oxydation de l'alliage $FeAlCr$ et $FeAl$ à 1000°C	63
Figure IV.8	Variation de la prise de masse en fonction de la teneur % Wt en aluminium après 24h d'oxydation sous air de laboratoire à pression atmosphérique	63
Figure IV.9	Variation de la prise de masse en fonction de la température après 24h d'oxydation sous air de laboratoire à pression atmosphérique	64
Figure IV.10	Courbes transformés $(\Delta m/s)^2$ en fonction du temps des échantillons a) $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ b) $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ , c ) $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$	67
Figure IV.11	Courbes transformés $(\Delta m/s)^2$ en fonction du temps des échantillons a) $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ b) $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ , c ) $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$	68
Figure IV.12	Courbes transformés $(\Delta m/s)^2$ en fonction du temps des échantillon a) $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ b) $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ , c ) $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$	69
Figure IV.13	Diffractogrammes des mélanges de poudres $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ non oxydé et oxydé à 900°C, 1000°C	72
Figure IV.14	Diffractogrammes des mélanges de poudres $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ non oxydé et oxydé à 1000°C	73
Figure IV.15	Diffractogrammes des mélanges de poudres $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$ non oxydé et oxydé à 1000°C	74

## TABLE DES MATIERES

## Partie I

### Introduction générale

#### Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction.....	4
I.2 Les matériaux nanostructurés .....	4
I.2.1 Caractéristiques structurales.....	4
I.2.2 Propriétés des nanomatériaux .....	6
I.3 Aluminiures.....	7
I.3.1 Propriétés des aluminiures.....	7
I.3.2 Intérêt des alliages FeAl.....	7
I.3.3 Alliage FeAl et NiAl de structure ordonnée B2.....	8
I.3.4 Diagrammes d'équilibre des phases et cristallographie.....	9
I.3.5 Paramètre de maille des alliages.....	9
a) cas FeAl.....	9
b) cas FeAlCr.....	10
I.3.6 conclusion.....	10
I.4 Références bibliographiques .....	11

#### Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1 Techniques d'élaboration et de caractérisation des poudres .....	14
II.2 La mécanosynthèse (broyage à haute énergie).....	14
II.2.1 Matériaux nanophasés par mécanosynthèse .....	14
II.2.2 Définition de la mécanosynthèse.....	14
II.2.3 Principe du broyage.....	15
II.2.4 Propriétés des différents types de broyeurs.....	17
II.2.5 Broyeur planétaire.....	17
II.3 Le broyeur.....	18
II.4 Paramètres de broyage .....	19
II.4.1 Paramètres liés aux types de poudres.....	19
II.4.1.1 mélange de poudres ductiles –ductiles.....	19
II.4.1.2 Mélange de poudres ductiles –fragiles.....	19
II.4.1.3 Mélange de poudres fragiles –fragiles .....	19
II.4.2 Paramètres liés au système broyeur.....	20
II.4.2.1 Paramètres contrôlables .....	20
II.4.2.2 Paramètres difficilement contrôlables.....	20
II.4.3 la contamination .....	20
II.5 Paramètres influençant la nature du produit obtenu par mécanosynthèse .....	21
II.6 La nature des équipements de broyage.....	21
II.6.1 Atmosphère.....	22
II.7 La microscopie électronique à balayage .....	22

II.7.1 Principe de La microscopie électronique à balayage.....	23
II.8 La diffraction des rayons X.....	24
II.9 Interaction rayons X-matière.....	24
II.10 Principes de l'identification des phases.....	25
II.11 Acquisition des données.....	25
II.12 Détermination des structures cristallographiques.....	26
II.13 Analyse structurale.....	26
II.13.1 L'effet de taille.....	26
II.13.2 L'effet de distorsion.....	27
II.14 Références.....	28

### Chapitre III : Resultats et discussion

III.1 Procédure expérimentale d'obtention d'une poudre mécaniquement activée.....	30
III.1.1 Description des poudres initiales.....	30
III.1.2 Préparation des échantillons par mécanosynthèse.....	30
III.2 Résultats et discussions DRX.....	31
III.2.1 Paramètre de maille... ..	34
III.2.2 Taille moyenne de grain $\langle D \rangle$ .....	37
III.2.3 Conclusion .....	40
III.3 Observations au microscope électronique à balayage MEB.....	40
III.3.1.Observation des grains .....	40
III.3.2 La taille des cristallites.....	41
III.3.3 Analyse EDS(microscopie électronique à balayage et sonde) :.....	45
III.3.4 Conclusion.....	46
III.4 Références.....	47

### Partie II

#### Chapitre IV : ETUDE DU COMPORTEMENT A L'OXYDATION HAUTE

TEMPERATURE DES ALLIAGES FeAlCr.....	49
IV.1 Concepts généraux.....	49
IV.2 Cas du Fer : a) Stabilité et nature des différentsoxydes.....	50
IV.3 Mécanismes d'oxydation.....	52
IV.4 L'alumine.....	53
IV.4.1 Propriétés physico-chimiques de l'alumine.....	53
IV.4.2 Différents Types de l'alumine :.....	54
IV.4.3 Rappels sur la cristallographie de l'alumine.....	54
IV.4.4 La phase thermodynamiquement stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	55
IV.5 Généralités sur L'oxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ... ..	55
IV.5.1 Formes Physiques et Chimiques de L'oxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....	55
IV. 6 Cas des alliages FeAlCr.....	56
IV.6.Effets de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à la résistance d'oxydation à haute température de l'alliage FeAlCr .....	56

VI.7. Etude de l'oxydation des alliages FeAlCr.....	57
VI.7. 1. Aspect cinétique.....	57
IV.8 : Résultats et discussion : L'oxydation à haute température.....	59
IV.8.1 Techniques expérimentales.....	59
IV.8.2 Les cinétiques : essai préliminaire.....	59
IV.8.3 Courbes transformées.....	65
IV.8.4 Conclusion.....	70
IV.9 Analyse structurale des poudres oxydées: diffraction des rayons X.....	70
IV.9.1 Analyse qualitative.....	70
IV.10 References .....	75
Chapitre V: Conclusion et perspective.....	77

*Je vous en prie, ne cherchez derrière  
les phénomènes. Ils constituent leur*

*propre  
leçon.*

*GOETHE*

# *Introduction Générale*

## INTRODUCTION

Depuis une trentaine d'années, les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition, en raison de la taille nanométrique des cristallites et du volume important d'interfaces (jusqu'à 50 %), qui confèrent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des champs d'application nouvelles. Parallèlement, le développement de nouveaux procédés de synthèse de ces nanomatériaux, tels que le broyage à haute énergie, a connu un véritable essor. En effet, sous l'action de chocs répétés, les solides broyés peuvent développer une structure d'équilibre métastable dépendant, outre de la composition du matériau, de la température et de l'intensité de la sollicitation.

Les alliages Fer Aluminium ont des propriétés communes aux autres intermétalliques (point de fusion élevé, bonne tenue mécanique jusqu'aux températures intermédiaires ...) et ils possèdent des avantages particuliers : matière première moins coûteuses, faible densité, excellente résistance à la corrosion même en milieu agressif. C'est pour cette dernière caractéristique qu'ils ont d'abord été absolument étudiés dans les années 60 [1-5] en vue d'application dans l'industrie du nucléaire.

Si jusque là, les études portaient essentiellement, pour les aluminures, sur des alliages intermétalliques binaires, l'addition d'un troisième élément de transition commença d'être envisagée dans les années 90 [6, 7]. L'idée émerge alors [8, 9] d'essayer d'améliorer les caractéristiques des alliages FeAl par l'ajout de chrome en les hybridant à celle de l'alliage CrAl. Le but est alors d'obtenir un matériau plus résistant à haute température et en particulier avec des propriétés mécaniques plus stables en fonction de la température. En ce qui concerne les alliages FeAlCr, l'addition de Cr doit rester faible, quelques % en poids (%Wt), afin de ne pas augmenter notablement le coût des matières premières. Bien qu'initier au milieu des années 90, cette volonté de construire un pont entre CrAl et FeAl a donné lieu à un nombre restreint de travaux concernant l'évolution des propriétés en fonction de la teneur et de la température.

Cette étude a été initiée en ayant à l'esprit de lier ces deux paramètres, température et teneur en Cr, lors de la caractérisation des propriétés physico-chimiques et

microstructurales d'alliages FeAlCr. La finalité de l'étude consiste à élaborer des nanocristallin par mécanosynthèse et d'améliorer le comportement de la corrosion à haute température et d'apporter des éléments nouveaux à la compréhension des mécanismes microscopiques qui gouvernent toutes ces propriétés. Ce manuscrit s'articule en cinq chapitres.

Ce travail est constitué de deux parties distinctes sur les alliages nanocristallins de *FeAlCr*. La première partie a pour but l'élaboration des poudres nanocristallines *Fe<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>* ( $x=20, 35, 50, y=1,5$ ) réalisée par broyage à haute énergie (mécanosynthèse) grâce à un broyeur planétaire conventionnel, de décrire les microstructures obtenues sur ces alliages en fonction des différentes concentrations (Fe, Al, Cr) et en fonction du temps de broyage. La deuxième partie sera consacrée à l'étude du comportement à l'oxydation haute température sous air des différents alliages étudiés.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique assez générale sur les différentes catégories de matériaux nanostructurés, les types d'alliages binaires *FeAl*, *FeCr*, *AlCr*

L'intérêt et la description des différentes techniques expérimentales utilisées (La technique de la mécanosynthèse, diffraction des rayons X, spectroscopie électronique à balayage) sont détaillés dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre porte sur les résultats obtenus, *primo*, les choix expérimentaux de préparation que nous avons été amené à faire en tenant compte de l'étude bibliographique menée, *secundo*, La caractérisation des poudres sera réalisée par la diffraction des RX, qui permettra la détermination de la structure du mélange, la taille des grains et les paramètres de maille, *tertio*, la spectroscopie électronique à balayage, qui permettra l'observation de la structure et suivre l'évolution des différents échantillons.

Le quatrième chapitre est consacré à la deuxième partie qui a pour objet l'étude du comportement à l'oxydation haute température sous air des alliages étudiés. Le cinquième et dernier chapitre sera consacré à la conclusion générale et aux perspectives.

# *Chapitre II*

## *Matériaux et Techniques expérimentales*

*Ce chapitre présente, dans une première partie, les méthodes d'élaboration des échantillons (la technique de la mécanothérapie). Les méthodes d'analyse "classiques" utilisées pour une première caractérisation des poudres (, diffraction des rayons X, spectroscopie électronique à balayage) sont détaillées dans la deuxième partie de ce chapitre.*

## **II.1 Techniques d'élaboration et de caractérisation des poudres**

Dans ce qui suit, nous allons présenter les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

### **II.2 La mécanosynthèse (broyage à haute énergie)**

La Mécanosynthèse (ou encore « Mechanical Alloying ») est née aux Etats-Unis vers les années 1970 et a connu un essor considérable ces dernières années depuis la découverte de l'amorphisation à l'état solide. La mécanosynthèse se définit comme un procédé de synthèse de matériaux (composés alliages, etc...) par cobroyage à sec ou en présence d'un agent de contrôle du procédé, de mélange de poudres d'éléments purs ou pré-alliés dans un broyeur à haute énergie [1].

Au début des années 70, la mécanosynthèse permet par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs de type attriteur ou broyeur de type horizontal d'obtenir des poudres constitutives du matériau composite métallique souhaité. Le mélange initial composé de poudres base Al ou Ni (matrice du matériau) et des poudres d'oxydes et/ou de carbures est sollicité mécaniquement et soumis à une succession de collage (soudage) décollage (décohésion) des particules. Cette succession purement mécanique a pour rôle d'homogénéiser physiquement les constituants initiaux. A l'origine, aucune réaction chimique n'était visée par ce procédé.

#### **II.2.1 Matériaux nanophasés par Mécanosynthèse**

Le broyage de matériaux est largement utilisé dans le domaine industriel, les principaux objectifs étant une réduction de la taille des particules, un mélange de poudres ou une modification de la forme des particules. Ces traitements industriels sont principalement restreints à des matériaux relativement durs et cassants et se limitent à une homogénéisation des poudres par l'utilisation de broyeurs de faible énergie [2].

#### **II.2.2 Définition de la Mécanosynthèse**

La Mécanosynthèse est un de cobroyage, en général à sec de mélange de poudres d'éléments purs ou alliés à haute énergie [3]. Le processus de synthèse par mécanosynthèse

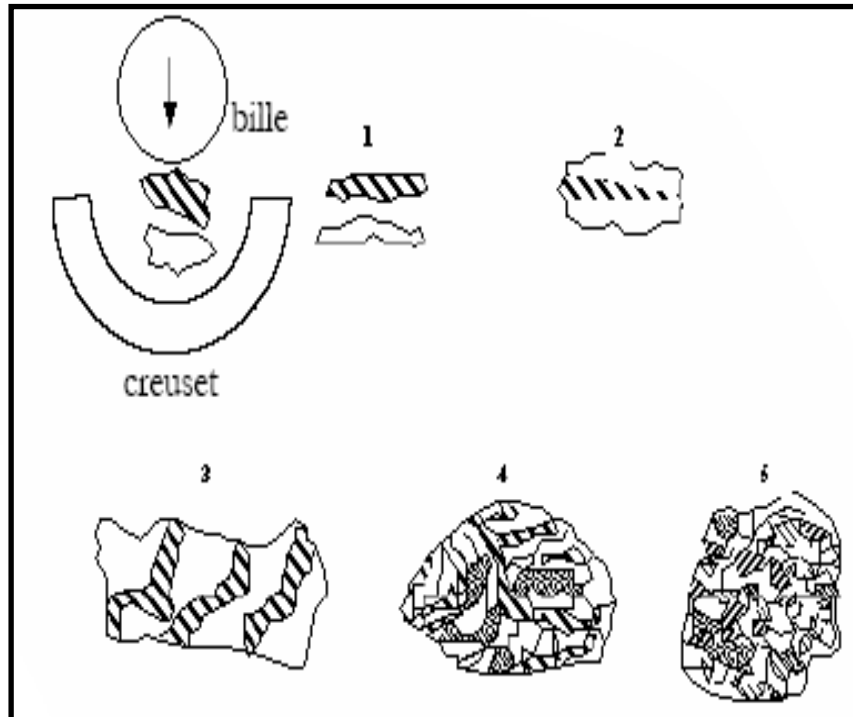
est décrit par J.S. Benjamin comme une succession d'événements au cours desquels les particules se fracturent et se ressoudent, ce qui permet la formation de structures lamellaires de plus en plus fines dans lesquelles prennent place des réactions à l'état solide jusqu'à l'obtention de la poudre final [4] .

### **II.2.3 Principe du broyage**

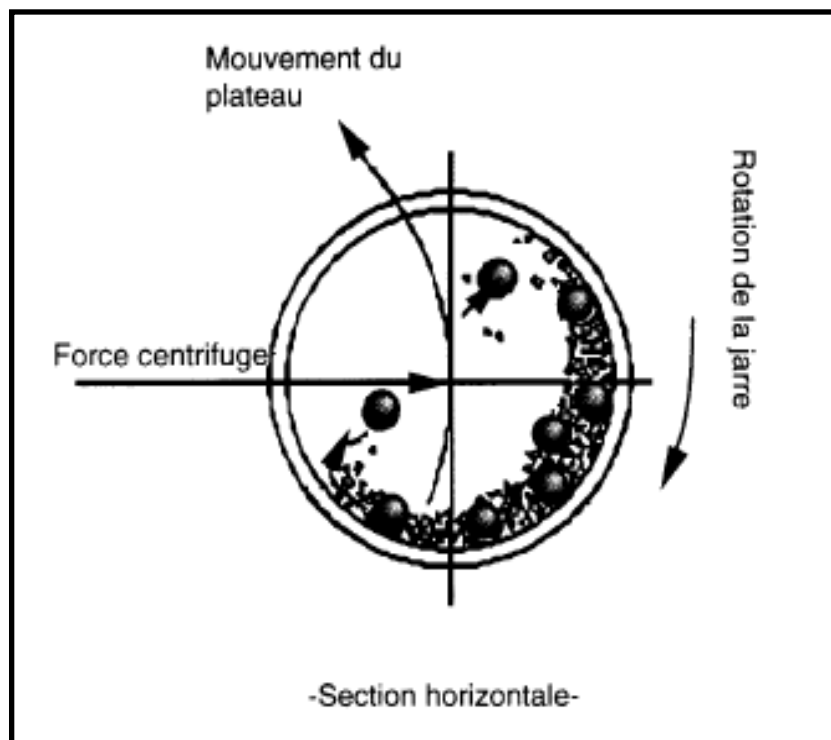
Le broyage à haute énergie consiste à agiter plus ou moins violemment, une poudre et des billes contenues dans une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. C'est le rapport des fréquences de fracture et de collage qui fixe la taille finale des agrégats de poudre [5]. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure II.1). La poudre subit donc, au cours du broyage, de sévères déformations plastiques qui engendrent la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes, interstitiels...), ainsi que des bandes de cisaillement constituées de réseaux de dislocations [5]. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous joints, et donc des sous grains .On parle alors de polygonisation des grains. La taille des sous grains diminue au cours du temps de broyage. Après un certain temps de broyage, le matériau atteint un état dit "stationnaire", caractérisé par des propriétés structurales (taille de grains, paramètre d'ordre à courte ou longue distance, concentration d'éléments en solution, taux de matériau amorphisé...) qui ne varient plus. Celles-ci, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, dépendent de la composition chimique du matériau et des conditions expérimentales du broyage [6].

Par ailleurs, le comportement d'un matériau sous broyage dépend de ses propriétés mécaniques. Celles-ci peuvent évoluer au cours du broyage, et entraîner alors un changement des conditions de broyage pouvant induire de nouvelles transformations de phases cycliques [7].

Lorsqu'un matériau est fragile, les grains se fracturent facilement et la poudre devient fine. S'il est ductile, les grains s'aplatissent pour adopter une structure lamellaire qui s'affine au cours du temps, mais la poudre reste grossière [5]. Dans les deux cas, la structure finale de la poudre est similaire : elle est constituée d'agglomérats de sous grains nanométriques fortement désorientés les uns par rapport aux autres



**Figure II.1.** Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformations plastiques, fractures [5].



**Figure II.2.** Mouvement des billes à l'intérieur des jarres [7].

### II.2.4 Propriétés des différents types de broyeur

Le tableau II.2 donne les caractéristiques physiques de certains broyeurs

**Tableau II.2 :** synthèse des caractéristiques physiques de certains broyeurs

D'après Chen et al [8].

	<b>Planétaire</b>	<b>Vibratoire</b>	<b>attriteur</b>
<b>Nombre de billes</b>	<b>5-12</b>	<b>2-10</b>	<b>&lt;1000</b>
<b>Diamètre des billes (mm)</b>	<b>10-20</b>	<b>10</b>	<b>2-10</b>
<b>Mouvement des billes</b>	<b>Roulement+chocs</b>	<b>Chocs</b>	<b>roulement</b>
<b>Vitesse des billes (m/s)</b>	<b>2.5-4</b>	<b>&lt;3.9</b>	<b>0-0.8</b>
<b>Energie cinétique (<math>10^{-2}</math>J/bille)</b>	<b>1-40</b>	<b>&lt;12</b>	<b>&lt;1</b>
<b>Fréquence de chocs (Hz)</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>&gt;1000</b>
<b>Puissance (<math>Wg^{-1}bille^{-1}</math>)</b>	<b>0.01-0.8</b>	<b>&lt;0.24</b>	<b>&lt;0.001</b>
<b>T°(°C) moyenne de la jarre</b>	<b>50-120</b>	<b>60</b>	<b>150</b>
<b>Pic de température <math>\Delta T</math>(°C)</b>	<b>287</b>	<b>170</b>	<b>&lt;1</b>
<b>T<sub>max</sub>(°C)</b>	<b>150</b>	<b>300</b>	<b>230</b>
<b>atmosphère</b>	<b>gaz</b>	<b>gaz</b>	<b>gaz</b>

### II.2.5 Broyeur planétaire

Le broyeur utilisé est un broyeur (pulvérisette 6) de marque Fritsch. Son principe de fonctionnement est le suivant : jarre contenant des billes, se fixée sur un plateau tournant. La jarre tourne autour d'un axe vertical dans le sens inverse de rotation du plateau. Ainsi , sous des forces centrifuges, les poudres sont soumises à des effets de friction et choc Abdellaoui et al[9.10]

## II.3 Le broyeur

La figure II.3 présente le broyeur planétaire ( **pulverisette 6** ) qui nous avons utilisé

<b>Pulverisette 6</b> <b>Broyeur de laboratoire planétaire (1 position)</b>		
	Caractéristiques Techniques	
	<b>Principe de fonctionnement:</b>	Impact
	<b>Grosueur initiale maximum:</b>	10mm
	<b>Finesse finale de broyage:</b>	1 $\mu$ m
	<b>Capacité:</b>	1 x 225ml, 1 x 125ml ou 2 x 30ml
<b>Applications:</b>	Broyage très fin et rapide d'échantillons secs ou en suspension. Mélange et homogénéisation d'émulsion et de pâtes.	
<b>Exemples d'utilisation:</b>	Chimie, Biologie, Pharmacie, Spectroscopie, Fluorescence X	
<b>Matériaux de broyage disponibles:</b>	Agate, Nitrure de Silicium, Corindon Fritté, Carbure de Tungstène, Acier au Chrome trempé, Acier inoxydable, Oxyde de Zirconium	

**Figure II.3 :** les comportement du broyeur (P6) et les domaines d'applications [1].

## **II.4 Paramètres de broyage**

Il faut distinguer les paramètres relatifs au système broyeur et les paramètres relatifs à la poudre elle-même. La structure et la taille des particules en fin de broyage va dépendre des propriétés mécanique des mélanges des poudres initiales. On distinguera trois types de mélanges [5].

### **II.4.1 Paramètres liés aux types de poudres**

#### **II.4.1.1 mélange de poudres ductiles –ductiles**

Le mélange de poudres (ductiles –ductiles) a montré que le broyage de ce type de mélange donne une structure lamellaire aux premiers temps de broyage. Les lamelles s'affinent avec le broyage jusqu'à ce qu'elles disparaissent et ne soit plus détectables. L'homogénéisation des tailles des grains set obtenue en prolongeant le temps de broyage [5].

#### **II.4.1.2 Mélange de poudres ductiles –fragiles**

Lors du mélange, les particules fragiles se fragmentent, et les fragments se mélangent aux particules ductiles .Or la synthèse ne peut se faire que si les fragments deviennent suffisamment petits pour favoriser la diffusion à courte distance, et que l'élément fragile ait une certaine solubilité dans la matrice .Dans le cas où les particules fragiles ne sont pas solubles, on réalise une fine dispersion de la phase fragile dans la matrice ductile.

#### **II.4.1.3 Mélange de poudres fragiles –fragiles**

Dans ce cas, on s'attend, à ce que le broyage ne conduit qu'à la réduction de la taille des particules sans mélange réel des éléments. Cependant, des solutions solides d'éléments fragiles ont pu être réalisées [12]. Pour ce qui est la nature de la poudre, il faut noter que la dureté relative de la poudre par rapport à celles des billes et des parois de la jarre va effectuer la taille finale des cristallites. Par contre l'état initial des poudres n'aura pas d'effet sur la nature du régime stationnaire, contrairement aux régimes transitoires ou il a un effet très important.

## **II.4.2 Paramètre liés au système broyeur**

Le produit final de la mécanosynthèse dépend de plusieurs paramètres [13].on peut distinguer deux types de paramètre : les paramètres contrôlables tels que les types de broyeur, le rapport massique billes/ poudre et l'intensité du broyage, et les paramètres difficiles à contrôler ou à maîtriser tels que la température, l'atmosphère de broyage et la contamination.

### **II.4.2.1 Paramètres contrôlables.** Ces paramètres sont :

- 1-Géométrie des jarres (volume et diamètre)
  - 2-Géométrie des billes (diamètre et masse)
  - 3- Masse de billes/masse poudre – paramètre explicitement relié à la fréquence de chocs
  - 4- Nombre de billes- paramètre influençant la puissance de chocs
  - 5-Nature du broyeur (vitesse de rotation (planétaire) ou fréquence de rotation (vibratoire)).
- La plus grande difficulté en mécanosynthèse est de prévoir le produit final pour des conditions de broyage données

Pour déterminer les grandeurs physiques dont dépend le résultat du broyage certains [14, 15] utilisent la transformation cristal- amorphe .Le paramètre suivi est la fraction amorphe en fonction des différentes grandeurs physique.

### **II.4.2.2 Paramètres difficilement contrôlable**

Les paramètres difficilement contrôlables sont la température due aux importantes contraintes de cisaillement. Cette élévation de température est difficile à mesurer. Néanmoins, [16] ont montré que l'élévation de la température peut être estimée L'élévation de la température au niveau de l'impact peut être très significative, et peut favoriser certaines transformations thermiquement activées, tout en restant inférieur à la température de fusion. En ce qui concerne la température atteinte dans la zone affectée par le choc ,les avis divergent, et les températures trouvées mesurées ou calculées varient de 38° C à 600°C [16].

## **II.4.3 la contamination**

La plupart des broyages se font sous atmosphère inerte ou sous vide afin de limiter la contamination due aux gaz régnant dans les jarres. Les surfaces nouvellement créées au

cours du broyage ont une très grande réactivité, et rendent la poudre très sensible à la contamination par l'azote, et l'oxygène, ce qui peut modifier le produit final. Des réactions d'oxygénations préférentielles sont parfois observées et provoquent des démixtion [17], à réaction avec l'oxygène explique, dans certains cas le fait que le broyage permette d'élaborer des alliages non miscibles [18]. Lors du broyage et sous l'effet des chocs répétés, il y a contamination de la poudre obtenue, provenant des outils de broyage. Celle-ci est l'outil et l'intensité du broyage, la contamination ne peut être éliminée totalement. Différents matériaux peuvent être utilisés comme outils de broyage selon la nature des poudres utilisées dont les plus fréquentes sont l'acier inox, les carbures de tungstène, l'agate et les céramiques [18].

### **II.5 Paramètres influençant la nature du produit obtenu par mécanosynthèse**

Le broyage à haute énergie est un processus complexe et implique une optimisation du nombre de variables pour obtenir le produit final. Certains de ses paramètres ont un impact sur la nature du produit final. La production de poudres nanostructurées nécessite donc beaucoup de précautions. Il est clair que quelle soit la méthode utilisée pour produire les nanostructurées, les poudres issues de la synthèse peuvent être contaminées à différents niveaux. L'origine de ces contaminations peut être multiple.

En général les contaminations principales dépendent des facteurs suivants:

- 1- Intensité de broyage,
- 2- atmosphère de broyage,
- 3- nature des équipements de broyage: matériaux constituant les jarres et les billes. Il faut enfin noter un effet non négligeable de la nature des gaz sur la nature du produit final et ce même pour des gaz de compositions très proches ou réputés neutres par rapport au matériau broyé. Parmi ces causes principales extraites de la littérature, il faut distinguer celles relatives au milieu broyeur et celles relatives à la poudre elle-même [18].

### **II.6 La nature des équipements de broyage**

Le type de matériau utilisé pour les jarres et les billes est très important lors du broyage puisque à chaque impact des billes sur les parois des jarres, des matériaux peuvent se disloquer et s'incorporer dans le matériau final. Ainsi si le matériau constituant les jarres et les billes sont différentes de la poudre, on assiste à une contamination de la

poudre. Pour éviter ce cas de figure il est conseillé d'utiliser des jarres et des billes de même nature que la poudre, ce qui n'est possible qu'en de rares occasions [18].

**II.6.1 Atmosphère**

Si la poudre est réactive dans la nature (à l'air libre), des précautions doivent être prises. En général le type d'atmosphère peut affecter la nature et la phase finale de la poudre finale [18].

**II.7 La microscopie électronique à balayage**

Ce type d'étude microscopique a été réalisé en utilisant un microscope électronique (Philips), sous une tension de 30 kv (rappel dans le chapitre I), Au niveau du centre universitaire de Jijel. L'étude des changements de la morphologie des particules de poudres permet d'apprécier la différence de l'état du mélange relativement à la variation du pourcentage atomique d'une part, et d'autre part en tenant compte des deux séries de broyage.

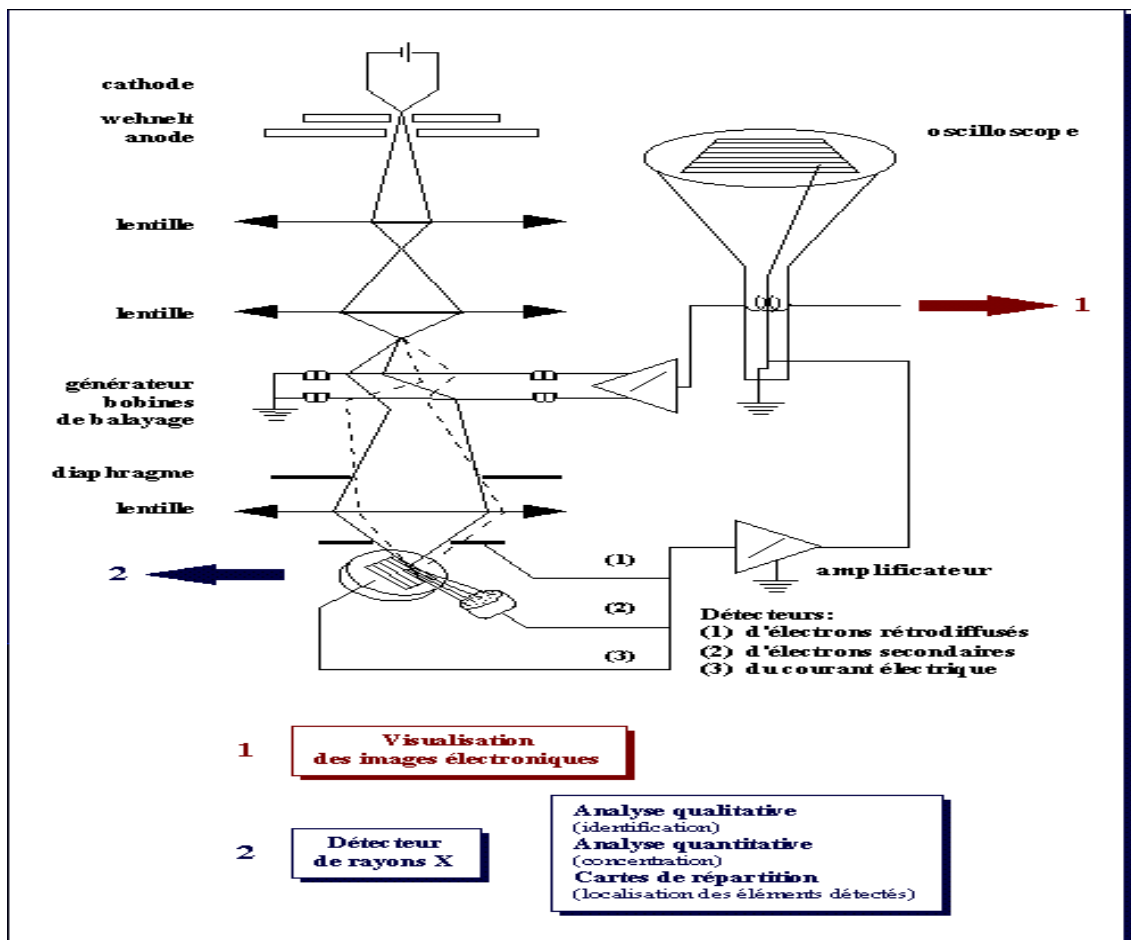


Figure II.4 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [1].

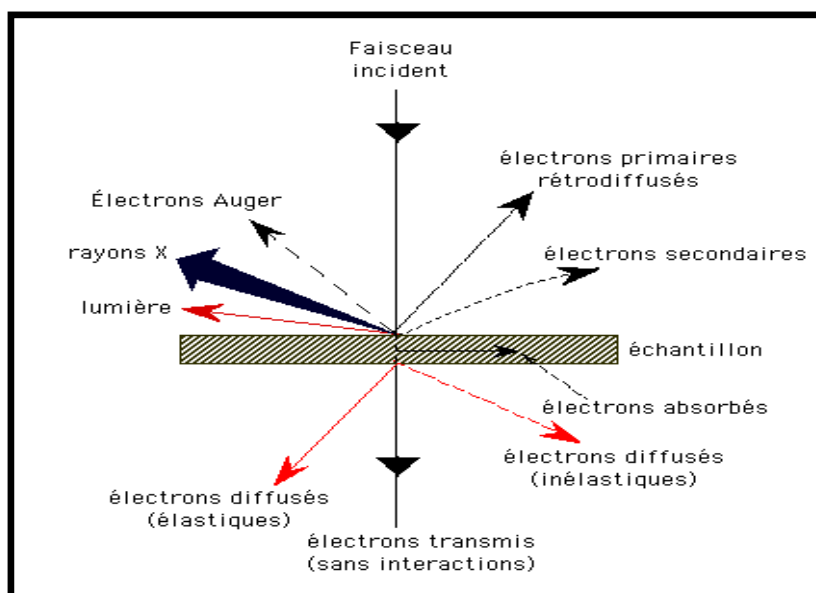
### II.7.1 Principe de La microscopie électronique à balayage

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires [19] :

- Réémission d'électrons et de photons
- Absorption d'électrons
- Courants induits
- Potentiels électriques
- Élévation de température locale
- Vibration du réseau

La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Le microscope Philips possède 3 détecteurs : un d'électrons secondaires, un d'électrons rétro-diffusés et un de photons "X". Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou sont mises à la terre



**Figure II.5** : Schéma du principe de La microscopie électronique à balayage [20]

## II.8 La diffraction des rayons X

Les mesures de la diffraction des rayons X ont été effectuées au niveau du centre universitaire de Jijel. Le diffractomètre utilisé est de type (**Bruker D8 Advance**). Le principe du dispositif de diffraction est montré sur la figure (**II.8**). Il est constitué de :

Un tube à rayons X à anticathode de cuivre  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ .

Un port d'échantillons.

Un détecteur.

Un cercle solidaire de support de l'échantillon (cercle de focalisation).

Un cercle solidaire du détecteur (cercle de mesure).

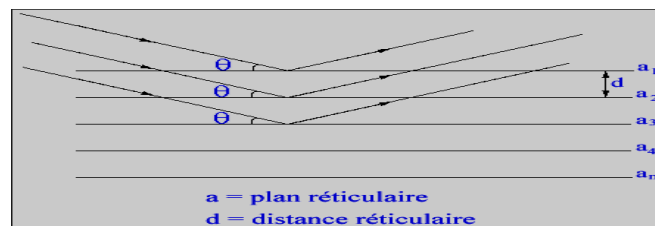
Les échantillons à analyser sont déposés en une fine couche sur une plaque de verre. Cette méthode présente l'avantage de limiter la quantité de poudre requise.

## II.9 Interaction rayons X-matière

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh . Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes [21]. La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle **la relation de Wulff-Bragg**. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg tel que :

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

Les phénomènes d'interférence entre les différents ordres de diffraction vont permettre une énergie suffisante des rayons X diffractés pour être détectés [22].



**Figure II.6** : Principe de la loi de Wulff-Bragg [23].

## II.10 Principes de l'identification des phases

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée va toujours donner lieu à des pics de diffraction dans les mêmes directions, avec des hauteurs relatives à peu près constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase [24].

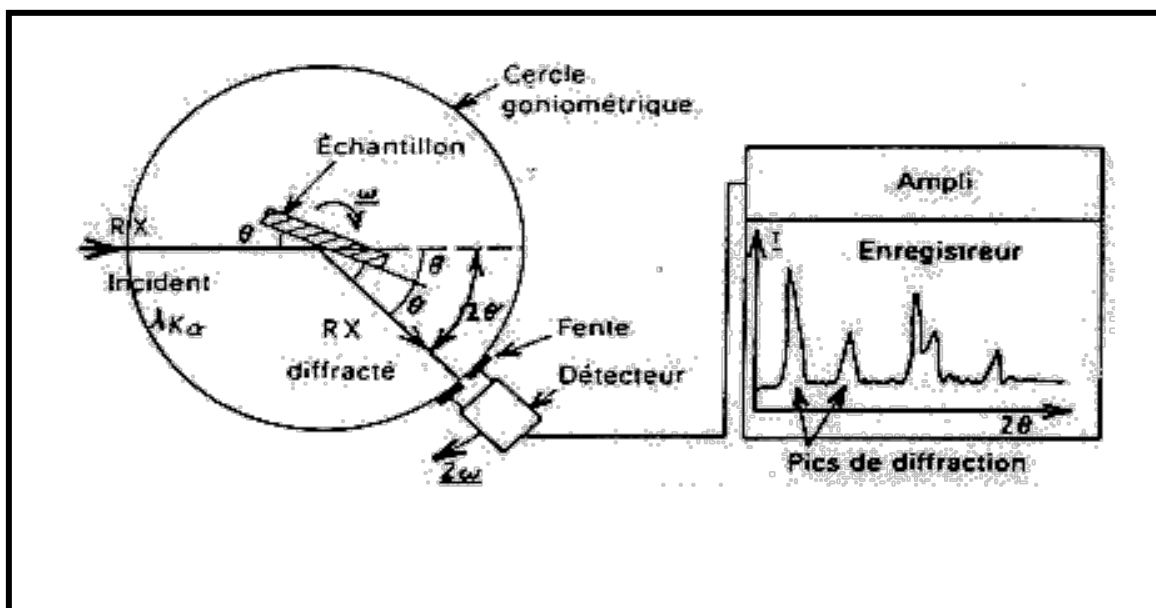


Figure II.7 : Schéma de principe de diffractomètre [23]

## II.11 Acquisition des données

Les diffractogrammes ont été obtenus sur un diffractomètre **Bruker D8 Advance** avec une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA fonctionnant en géométrie horizontale dans une configuration de  $\Omega = 2\theta$ . Une longueur d'onde de  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de  $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$  (les échantillons de 7 h de broyage), avec un pas angulaire de  $0.02^\circ$ , et avec un pas de 0.04 (les échantillons de 14 h de broyage) pour minimiser d'une part le bruit de fond, et d'autre part recueillir toutes les

informations contenues dans la forme, largeur et le profil des raies. Dans le tableau ci-dessous, sont indiqués les paramètres d'acquisition. Pour chaque acquisition, une même quantité de poudre est utilisée dans la coupole de diffraction.

**Tableau II.4** : Paramètres d'acquisition des diffractogrammes des poudres sur Bruker D8 Advance

<b>Longueur d'onde <math>\lambda_{\text{CuK}\alpha}</math></b>	<b>0.154056 nm</b>
<b><math>2\theta_{\text{initial}}</math></b>	<b>20° (7h), 30° (14h)</b>
<b><math>2\theta_{\text{final}}</math></b>	<b>100°</b>
<b>Pas (en <math>2\theta</math>)</b>	<b>0.02° (7 h) , 0.04° (14 h )</b>
<b>Nombre de point</b>	<b>Entre 2751 pour 7 h (pas =0.02°), Entre 4751 pour 14 h (pas =0.04°)</b>
<b>Comptage/Point</b>	<b>Entre 90 s et 120 s</b>

## II.12 Détermination des structures cristallographiques

À partir des intensités diffractées et de la relation inverse (réseau réciproque - réseau réel), il est possible, à partir d'une série d'images de diffraction, de déterminer l'arrangement tridimensionnel des atomes et le paramètre d'une structure cristalline.

## II.13 Analyse structurale

L'élargissement des pics de diffraction à deux origines. La première est due à la diminution de la taille appelée (l'effet de taille), la deuxième due à la présence de contraintes internes susceptibles de distordre le réseau cristallin appelée (l'effet de distorsion).

### II.13.1 L'effet de taille

Le premier, c'est l'élargissement des raies dû à un effet de taille finie des domaines de diffraction cohérente (ou taille de cristallite) à l'intérieur des particules

En général la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximale de la formule de Scherrer [25] en première approximation donnée ci dessous. Cette formule montre que l'élargissement (caractérisé par la largeur intégrale) est inversement proportionnel à la dimension apparente des domaines de diffraction cohérente

(D) :

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}$$

où  $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X,

$D$  : diamètre du cristallite,

$\theta$  : position du pic

$K$  : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1. Cette formule montre que l'élargissement dû à l'effet de taille dépend de l'angle de diffraction.

### II.13.2 L'effet de distorsion

Cet effet a plusieurs origines : la présence de défauts cristallins (dislocations, lacunes, fautes d'empilement), dilatations ou contractions thermiques. Ainsi leur présence se traduit quelle que soit son origine par une distribution des distances réticulaires autour de la distance moyenne  $\langle d \rangle$  entraînant un élargissement des pics de diffraction. En général, les deux effets de taille et microdéformations provoquent un élargissement symétrique. L'observation d'une asymétrie aurait pour origine les conditions expérimentales (divergence axiale du faisceau, taille de la fente de détection) [25].

Parmi les méthodes permettant de séparer les contributions de l'effet de taille et l'effet des contraintes au profil et à l'élargissement des pics, nous pouvons distinguer deux grandes catégories de méthodes. Les méthodes utilisant la largeur intégrale ( largeur à mi-hauteur /surface du pic )d'un pic de diffraction (Keijser et al ) [3].

Nous avons utilisé pour les diffractogrammes de rayons x du système Fe- Al- Cr ont été traités à l'aide du programme l'origine version 2000.

## II-14 REFERENCES

- [1] GAFFET, *Thèse de doctorat*, Université Paris 6 (2001), France, 240.
- [2] Suryanarayana. C, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1±184
- [3] H.gleiter, *progress in Materials science* 33,(1989)223
- [4] R.w.siegel, *Encyl. Appl.phys.*, Vol 11 Trigg G.L .edit.(1994)173
- [5] H. J. Fecht, *Nanostruct. Mater*, (1992) 125
- [6] Y. Chen, R. Le Hazif, G. Martin, *Sol.Stat.Phéno.*, 23(1992)271.
- [7] E. Gaffet, N.Malhouroux, M.Abdellaoui, *J.All.Comp.*, 194(1993)339
- [8] Y. Chen, M. Bibole, R. Le Hazif, G. Martin G. Martin, *PHys.Rev.B* 48(1993)14.
- [9] M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* , 43-3 (1995)1087.
- [10] M. Abdellaoui, E. Gaffet, *Acta Metall. Mater.* , 44 -2 (1995)725
- [11] Ecole central de Paris
- [12] R.M. Davis, B .T. Mc Dermott, C.C. Koch, *Metal .Trans* ,19A (1988)2867
- [13] F. Delogu, M.Monaghedu, G. Mulas, L. Schiffini, Gocco, J. N on  
*Crys.solids*,232(1998) 383.
- [14] M.Abdellaoui, E. Faffet, *Acta, Metall. Mater.*, 44-2(1995)725.
- [15] R. b. Schwarz, C.C. Koch, *Appl. Phys. Lett* (1986) 146.
- [16] A.R .Yavari, P.J.Desre, *Mat.Sci. Forum* 43 (1992) 88.
- [17] H. GLEITER, *Progress in materials Science* 33, (1989) 223.
- [18] A.R .Yavari, P.J.Desre,T.Benameur, *Phys.Rev.Lett.*,68(1992) 2235
- [19] M. PERRIN. *Microscopie électronique à balayage et microanalyse Cours de*
- [20] Jacques Philippon *Mission de la recherche et de la technologie*, 2001.
- [21] R. Jenkins, R. L. Snyder, éd. *Wiley Interscience Introduction to X-ray Powde  
Diffraction*, 1996.
- [22] S. Vives. E. Gaffet , C. Meunier. *Materials Science and Engineering*, A366,  
(2004). 229–238
- [23] F. Grémy , *biophysique*, Flammarion 1982
- [24] J. Ian Ianford, D. Louër *Powder diffraction*, , *Rep. Prog. Phys.* vol. 59, pp 131-234,  
1996.
- [25] GRAFOUTE. M, *Thèse de doctorat*, Université du Maine (2004), France, 144.

# *Chapitre III*

## *Etude des Composés Ternaires*

### *FeAlCr*

#### *Résultats et Discussions*

---

*Ce chapitre présente, dans une première partie, les conditions d'élaboration des poudres nanostructurées par le broyage à haute énergie. Dans la deuxième partie, les échantillons  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ,  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_1$ ,  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$  ainsi obtenus ont fait l'objet d'une caractérisation globale afin de vérifier la qualité de la solution solide attendue. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyses structurales et microstructurale (la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à balayage ) des systèmes  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  élaborées pour les différentes teneurs en aluminium et pour les deux temps de broyage 7 et 14 heures.*

### III.1. Procédure expérimentale d'obtention d'une poudre mécaniquement activée :

Dans le présent chapitre, nous nous proposons de rappeler les conditions et la méthode d'obtention des échantillons nanocristallins de formule générale  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  avec ( $x=50, 65, 80$  et  $y=1,5$ ) qui seront étudiés dans la suite de ce mémoire.

#### III.1.1. Description des poudres initiales :

Tous les produits de départ utilisés sont des produits commerciaux (NABERTHEM). Le fer de pureté 99,5%, l'aluminium de pureté 99% et le chrome de pureté 99,5% sont utilisés comme matière première.

#### III.1.2. Préparation des échantillons par mécanosynthèse

Dans le cadre du travail présenté ici nous avons étudié trois types d'alliages du mélange  $FeAlCr$  qui diffèrent par le pourcentage de chacun des trois éléments constitutifs (Fe, Al et Cr) vis-à-vis du poids total de l'échantillon et ce comme suit :

Le premier échantillon	Le deuxième échantillon	Le troisième échantillon
Fer (Fe) = 48.5%. poids	Fer (Fe) = 63.5%. poids	Fer (Fe) = 78.5%. poids
Aluminium (Al)=50%.poids	Aluminium (Al)=35% poids	Aluminium (Al)=20%.poids
Chrome (Cr)=1.5%. poids	Chrome (Cr)=1.5%. poids	Chrome (Cr) = 1.5%. poids

**N. B** Sauf mention contraire, nous donnons toujours des concentrations en poids.

L'élaboration des poudres nanostructurées a été réalisée pour une masse brute de 3 g dans un broyeur planétaire de type Fritsch. Dans une jarre en acier inoxydable de 60 ml, on introduit les réactifs, fer, aluminium et chrome en poudre, ainsi que les billes en acier inoxydable de 14g chacune et diamètre de 12 mm, sous atmosphère inerte d'une boîte à gant à circulation d'argon purifié. La jarre est alors scellée par un couvercle muni d'un joint circulaire d'étanchéité en téflon. Ce joint permet de maintenir l'étanchéité de la jarre pendant le broyage et évite le contact entre l'atmosphère extérieure et la poudre lors du traitement mécanique. La jarre est ensuite placée sur le plateau d'un broyeur du type planétaire (**FRITSH PULVERSITTE 6...**). Les broyages ont été réalisés à température ambiante.

Les conditions de broyage utilisées sont les suivantes :

- 3g de mélange de poudre de fer et d'aluminium et de chrome,
- six billes de diamètre 12 mm (un rapport masse des billes/ masse des poudres de 25),
- La vitesse de broyage de broyage est de 300 tr/minutes à 7heures et 14 heures. Cette vitesse de rotation a été choisie pour favoriser le mode <<choc direct>>. Les vitesses de rotation, du grand plateau et celle du conteneur, sont réglées en utilisant un tachymètre ultrasonore.

Le broyage des échantillons de poudres brutes de Fe-Al-Cr s'est effectué par des cycles de 30 min de broyage et 15 min de pause. En fait, cette pause permet de prévenir les inconvénients dus à l'augmentation de la température au cours du broyage. Nous avons effectué deux séries de broyage : Dans un premier temps, chaque échantillon a subit 9 cycle de broyage ce qui nous fait un temps de broyage total de 7h. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des broyages de 18 cycles avec un temps de broyage total de 14h

Pour chaque broyage, les jarres ne sont ouvertes qu'après une période de refroidissement de 30 à 60 minutes. Il faut éviter le contact brutal avec l'oxygène des poudres fines pour ne pas les voir s'enflammer ou s'oxyder très rapidement, pour cette raison on ferme et on ouvre notre jarre dans une enceinte sous atmosphère contrôlé d'argon. Afin de caractériser les trois échantillons de poudres obtenus après le broyage, nous avons recouru à la diffraction des rayons X et à la microscopie électronique à balayage (MEB).

### III.2. Résultats et discussions DRX :

Les analyses radiocristallographiques ont été faites par la méthode des poudres pour identifier les constituants du mélange. Les diffractogrammes des trois échantillons  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $x = 50, 35, 20, y = 1,5$ ) broyés pendant 7 heures et 14 heures, ainsi que le diffractogramme du mélange FeAlCr initial (non broyé), sont représentées sur la **figure III.1 et 2**. Les abscisses correspondent à  $2\theta$   $Cu K_{\alpha 1}$ . Chaque diffractogramme est arbitrairement décalé verticalement pour permettre une bonne observation. Comme les montrent la **figure III.1 et 2**, les diagrammes de diffraction RX obtenus sur les échantillons  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  présentent effectivement les quatre principales raies (110), (200), (211) et (220) caractéristiques d'une solution solide cubique centré [Fiche JCPDS N° 330020]. L'analyse radiocristallographiques a révélé aussi la présence des pics autour de  $2\theta=36^\circ$ ,  $2\theta=73^\circ$ ,  $2\theta=98^\circ$  synonyme d'une faible présence de Fer et de Al [Fiche JCPDS N° 060696, 040787].

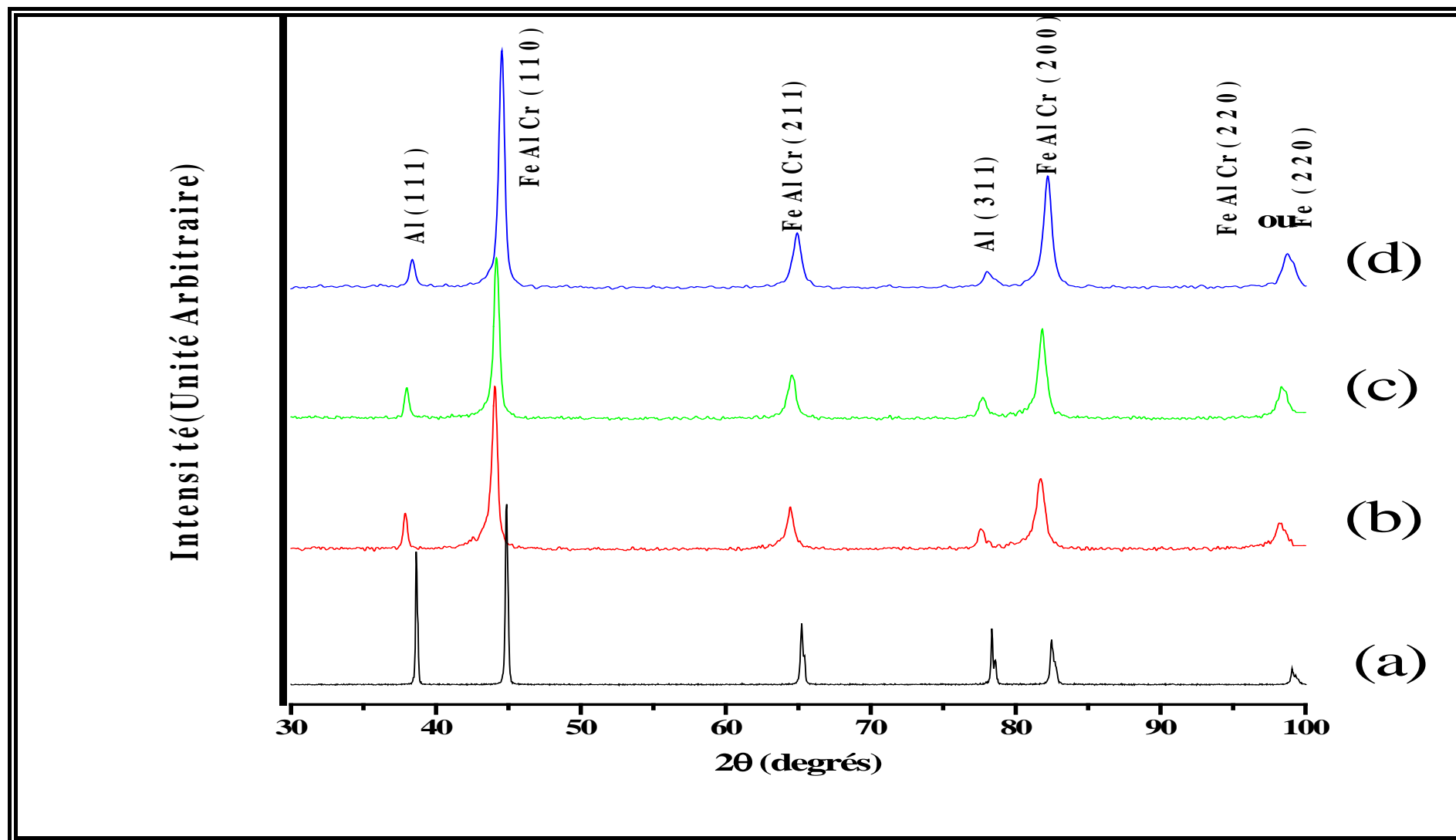


Figure III. 1 : Evolution des diffractogrammes de rayons X des alliages *Fe-Al-Cr* pendant 7 Heures de broyage :  
(a) Mélange Fe-Al-Cr non broyé, (b)  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ , (c)  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ , (d)  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$

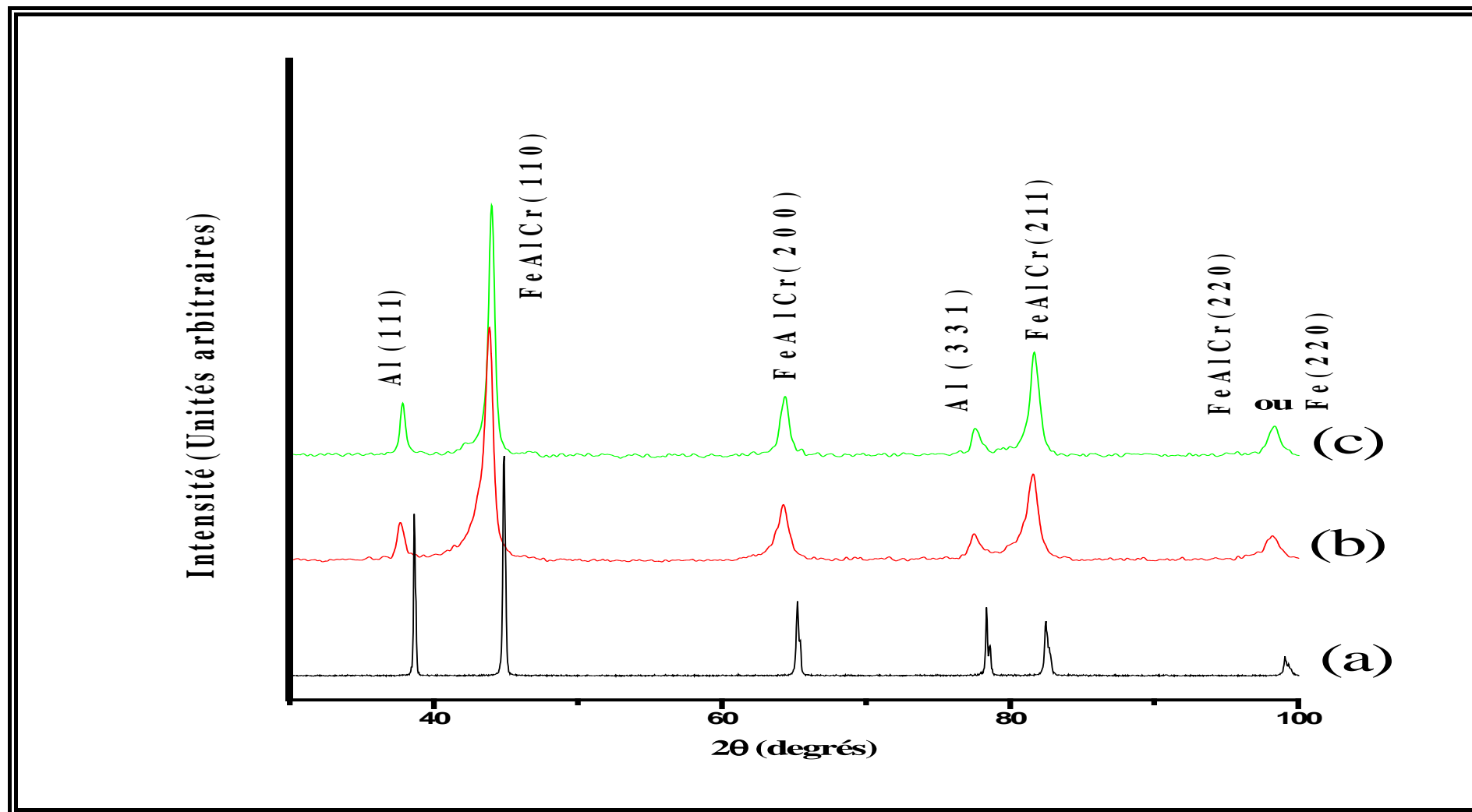


Figure III. 2 : Evolution des diffractogrammes de rayons X des alliages Fe- Al- Cr pendant 14 Heures de broyage :  
(a) Mélange Fe-Al -Cr non broyé, (b)  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ , (c)  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$

### III.2.1 Paramètre de Maille

La caractérisation par diffraction de rayons X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon. La connaissance des positions conduit en général à la détermination des distances entre plans réticulaires associés aux réflexions en appliquant la relation de Bragg. Pour chaque temps de broyage, les paramètres de maille des trois échantillons  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $x=50, 35, 20, y=1,5$ ) ont été calculés à partir des  $\theta_{hkl}$  expérimentaux. **Le tableau III.1** rassemble pour les différentes teneurs en aluminium et pour chaque temps de broyage les paramètres de maille (cubique centrée) ainsi que la taille moyenne de grain  $\langle D \rangle$  déduits des diagrammes des rayons X, des échantillons  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ,  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$  et  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$ .

Alliage	7 de broyage		14 de broyage	
	a (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)	a (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)
$Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$	0,29047	29	0,29142	17
$Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$	0,28892	24	0,29054	15
$Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$	0,28756	22	/	/

**Tableau III.1 : Le paramètre de Maille et la taille moyenne de grain  $\langle D \rangle$  des poudres nanostructurées FeAlCr**

D'après le **tableau III.1** on constate une augmentation du paramètre de maille passant de 2,8756Å pour  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$  à 2,9047Å pour  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ , broyés pendant 7heures et de 2,9054Å pour  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$  à 2,9142 Å pour  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ , broyés pendant 14heure. Un examen plus attentif des pics 110 de diffraction des alliages  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ,  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$  et  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$  broyés pendant 7h et des alliages  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ,  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$  broyés pendant 14h et leur superposition montre un élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles et une diminution progressive de l'intensité des différentes raies. Ce résultat est illustré par les courbes d'évolution du diffractogramme du pic 110 du  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ,  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$  et  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$  broyés pendant 7 et 14 heures (**Figure III.3**).

D'autre part, la nanostructure des matériaux formés par broyage à haute énergie est influencée par le temps du broyage et la teneur en aluminium. Sur les **figures III.4** suivantes nous avons représenté l'évolution du paramètre de la maille en fonction du temps du broyage et en fonction de la teneur en aluminium

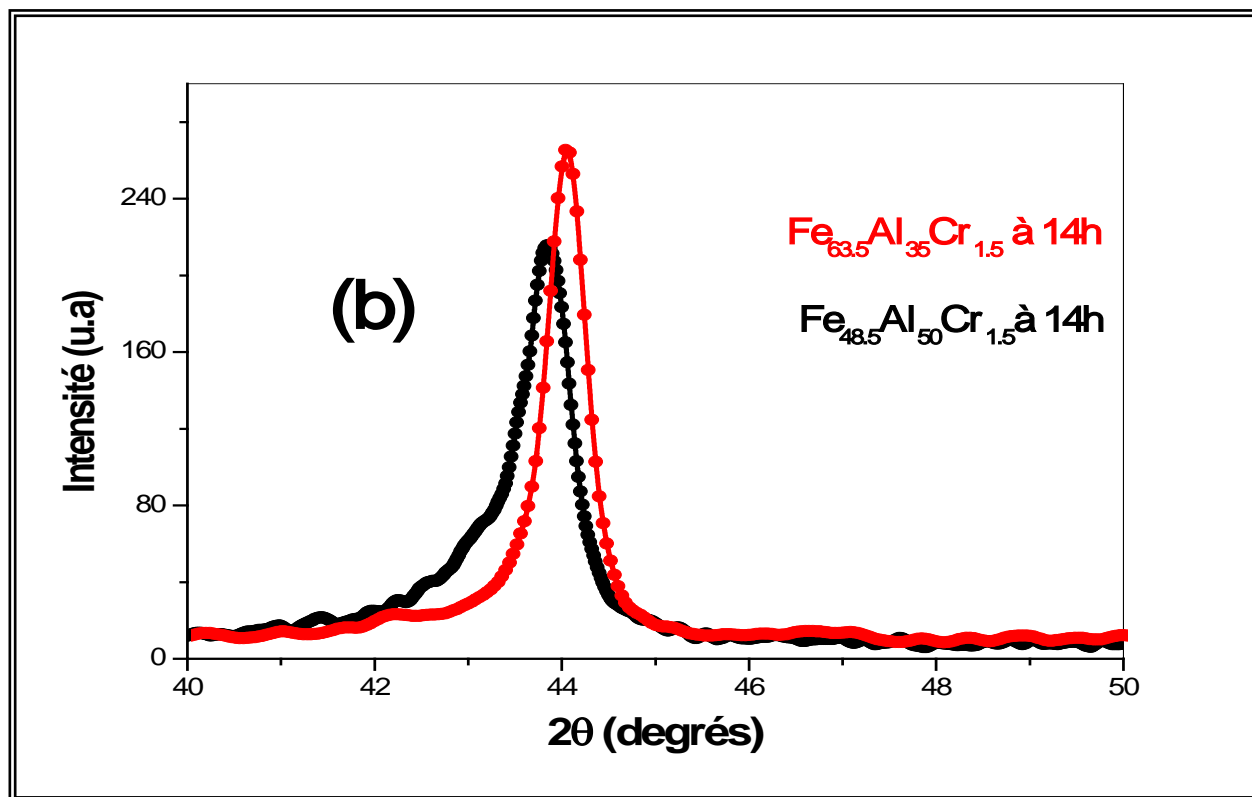
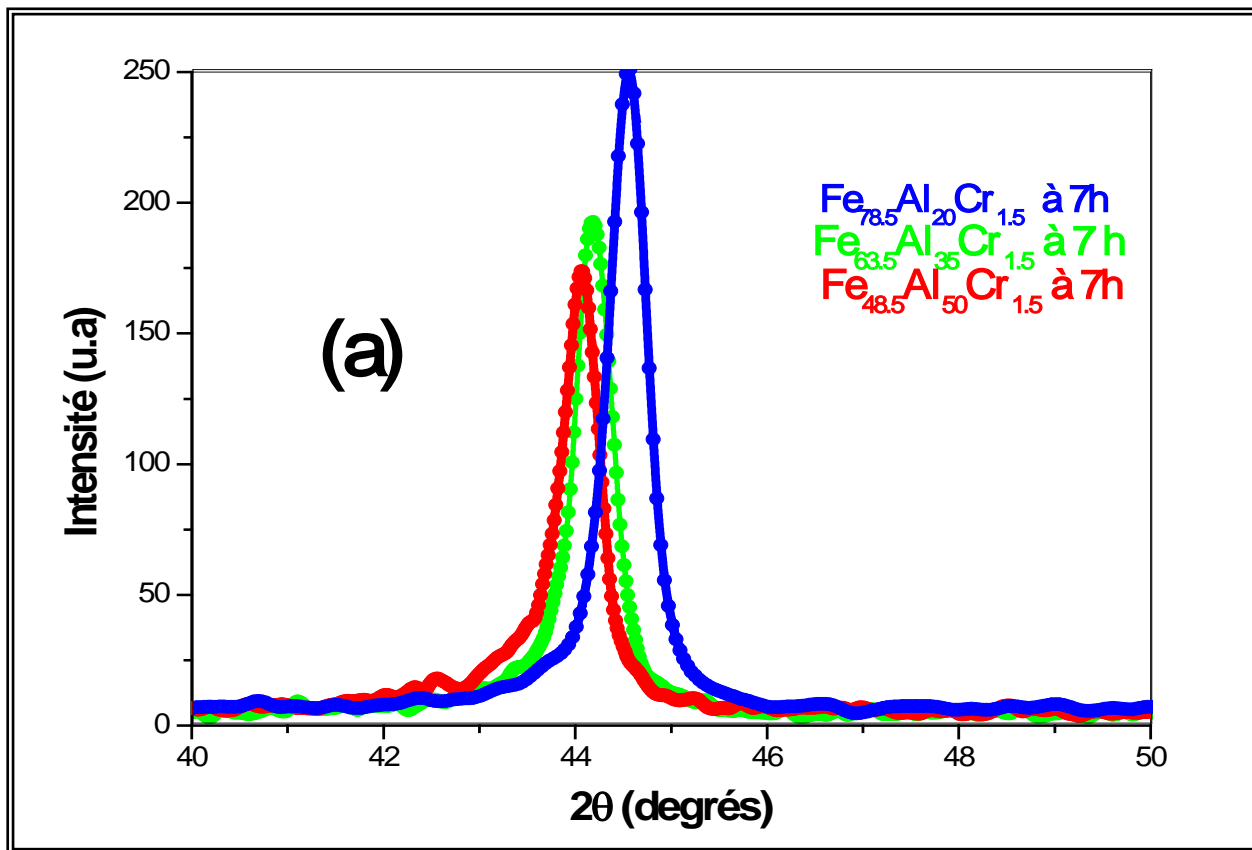


Figure III.3: Evolution du diffractogramme du pic 110 de  $Fe_{48.5}Al_{50}Cr_{1.5}$ ,  $Fe_{63.5}Al_{35}Cr_{1.5}$  en fonction du temps de broyage : a) 7 heures ; b) 14 heures

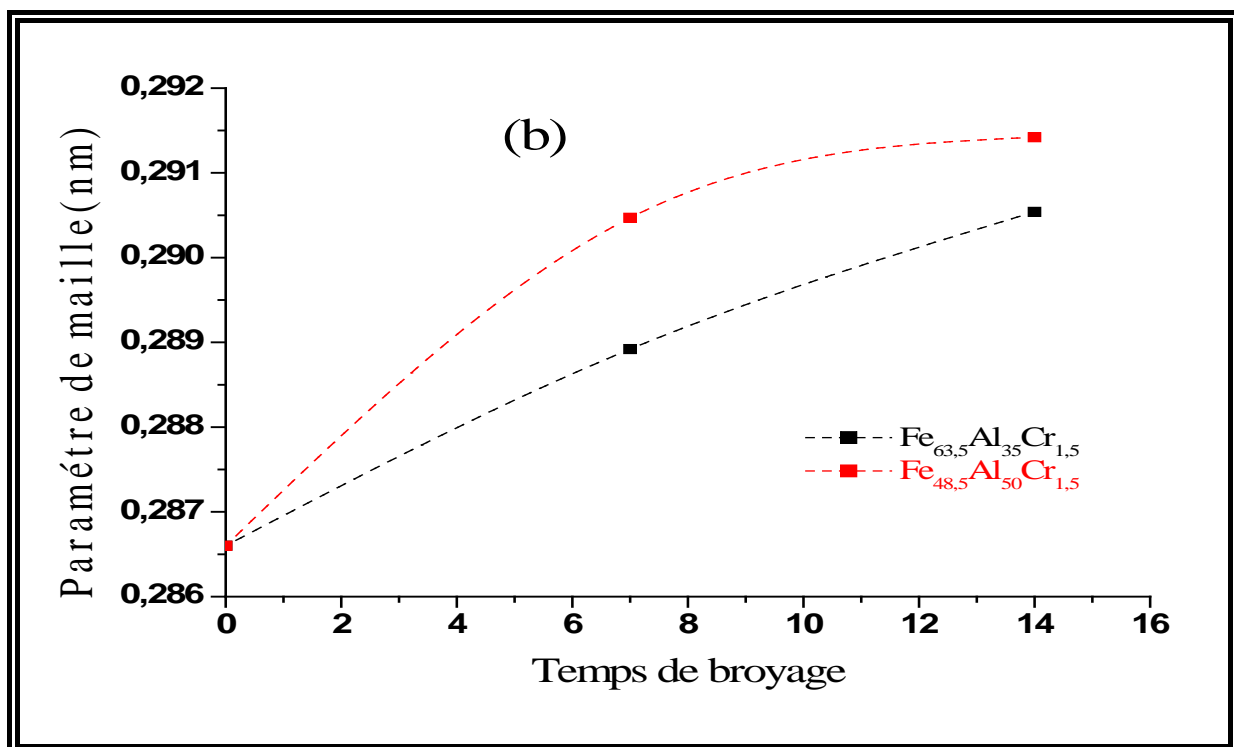
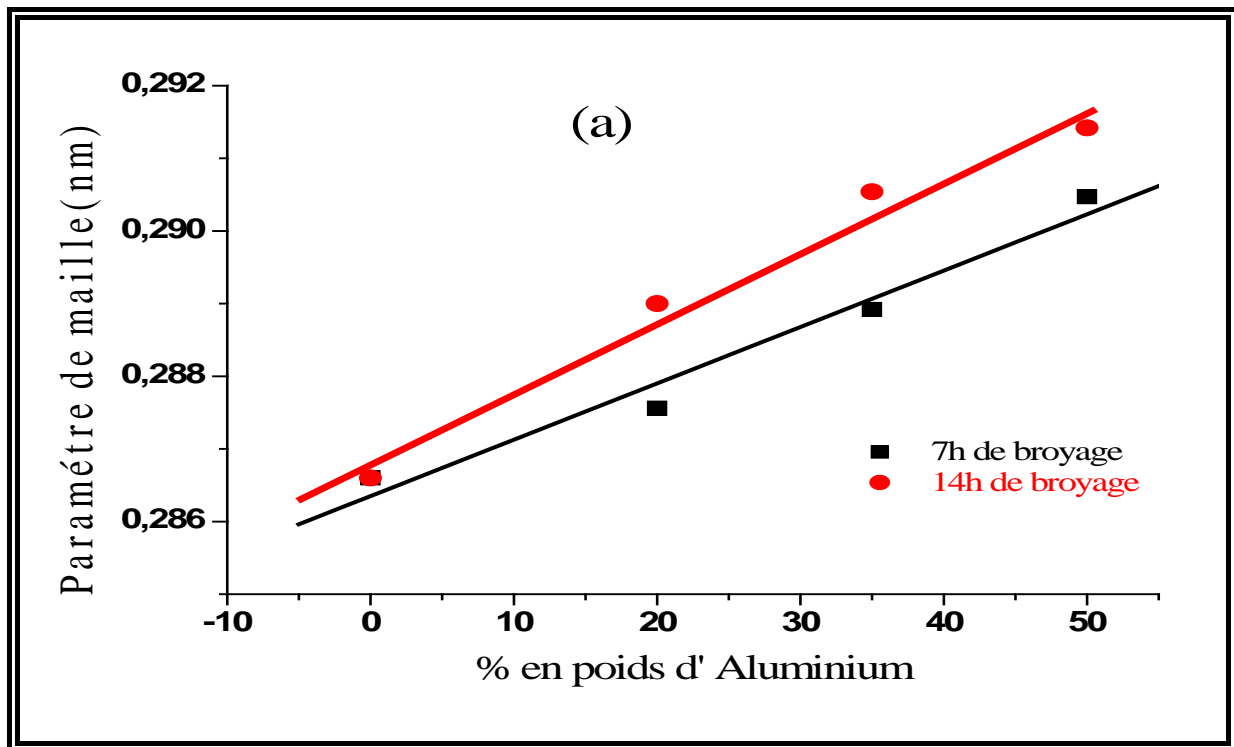


Figure III.4: Evolution du paramètre de maille de la phase  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ,  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$   
 a) en fonction de % poids en Al ; b) en fonction du temps de broyage

On observe sur ces deux courbes : Le paramètre de la maille croît rapidement en fonction de la teneur en aluminium mais aussi avec le temps du broyage. Ceci est en parfait accord avec plusieurs résultats de la littérature [1-3].

La première augmentation est probablement liée à la diffusion des atomes de l'aluminium dans le réseau du fer [4] (le rayon atomique de Al est plus grand que le rayon atomique du Fe) tandis que la seconde s'explique par la distorsion du réseau cristallin engendrée par les déformations plastiques et les défauts d'empilement introduits durant le processus de broyage suite au chocs répétés bille\_ poudre\_ bille\_ poudre\_ poudre paroi de la jarre.

Nous avons également représenté l'évolution en détail des raies correspondant au pic 110 de l'échantillon  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$  ainsi que l'échantillon  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$  en fonction du temps de broyage (broyés pendant 7h et 14h) sur la **figure III.5**. La superposition des raies montre un élargissement accompagné d'un léger décalage vers les faibles angles, ce qui traduit une légère augmentation des distances interatomiques (et du paramètre de maille) lorsque le temps de broyage augmente. Une analyse minutieuse des raies montre aussi une diminution progressive de l'intensité des différentes raies illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées.

### III.2.2 Taille moyenne de grain $\langle D \rangle$ .

L'élargissement des raies de diffraction est provoqué par la réduction de la taille de cristallite et par la déformation de maille illustrant l'impact du broyage sur les poudres broyées. En général la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur, du pic de Bragg d'intensité maximale, par la formule de Scherrer [5,7]. La taille de grain moyenne  $\langle D \rangle$ , calculée par de la formule de Scherrer (en négligeant les microdéformations), est environ 29 nm, 17 nm pour  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ , 24 nm, 15 nm pour  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$  et finalement environ 22 nm pour  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$ , respectivement après 7 h de broyage et 14h de broyage. Les valeurs des tailles moyennes de grains en fonction de la teneur en Al et en fonction du temps de broyage sont reportées dans le **tableau III.1** et montrées dans la **figure III.6**. La taille moyennes des cristallites, est sensible aux variations des conditions de broyage (teneur en Fe, Al, Cr et au temps de broyage 7 et 14 h) : elle augmente légèrement avec la teneur en aluminium, mais diminue lorsque le temps de broyage augmente pour le même alliage

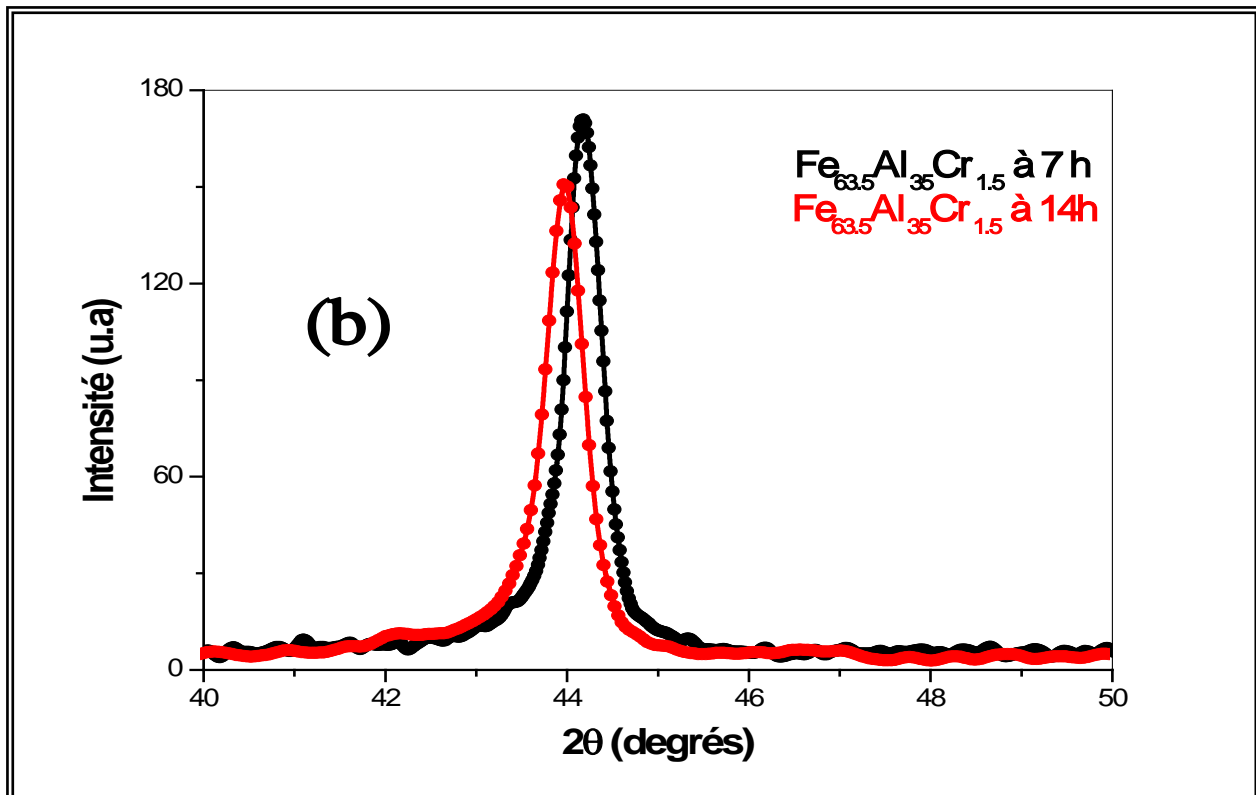
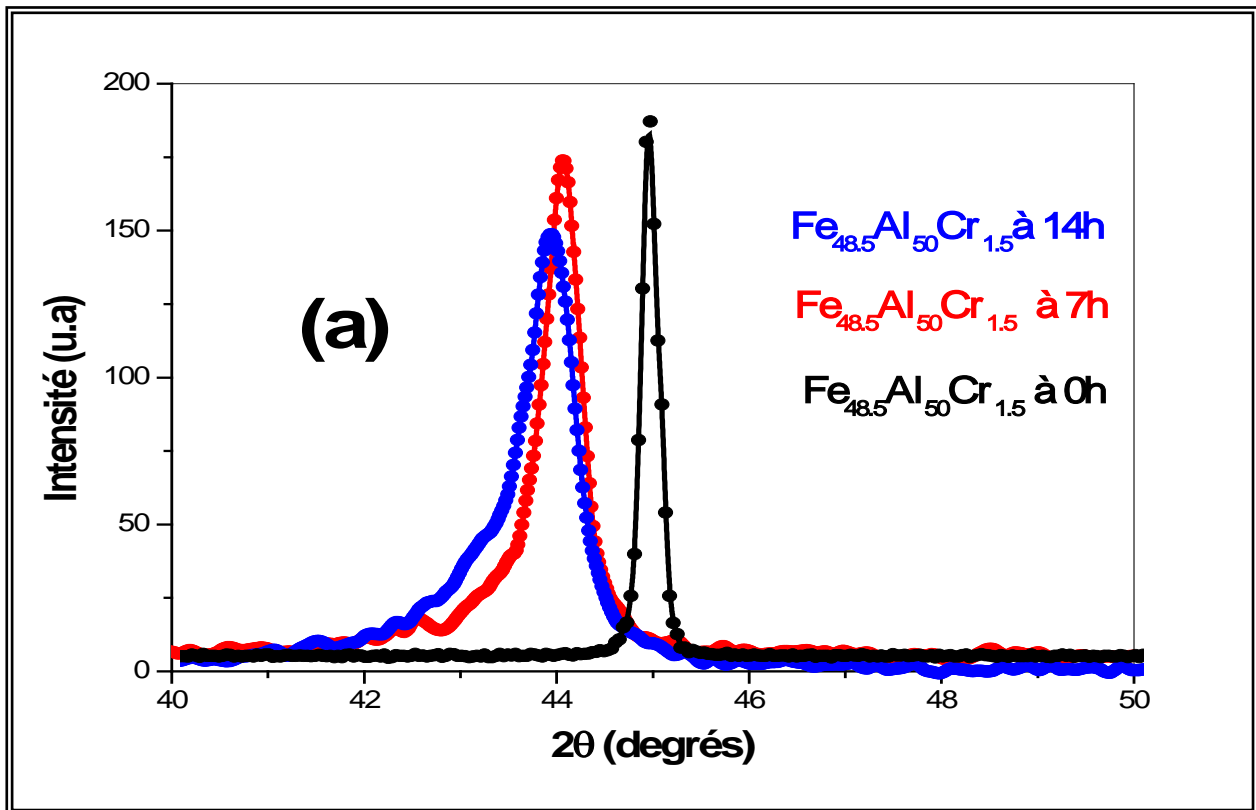


Figure III.5: Evolution du diffractogramme du pic (110) en fonction du temps de broyage : a) de  $Fe_{48.5}Al_{50}Cr_{1.5}$ ; b) de  $Fe_{63.5}Al_{35}Cr_{1.5}$

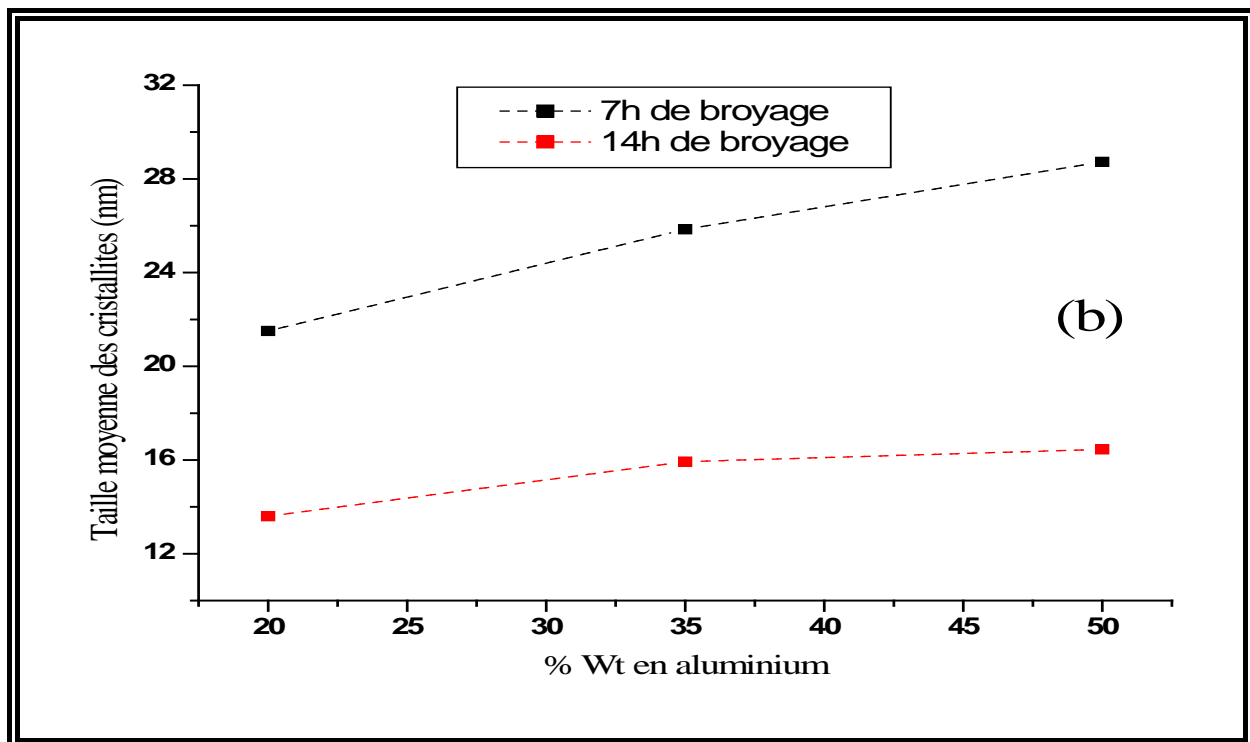
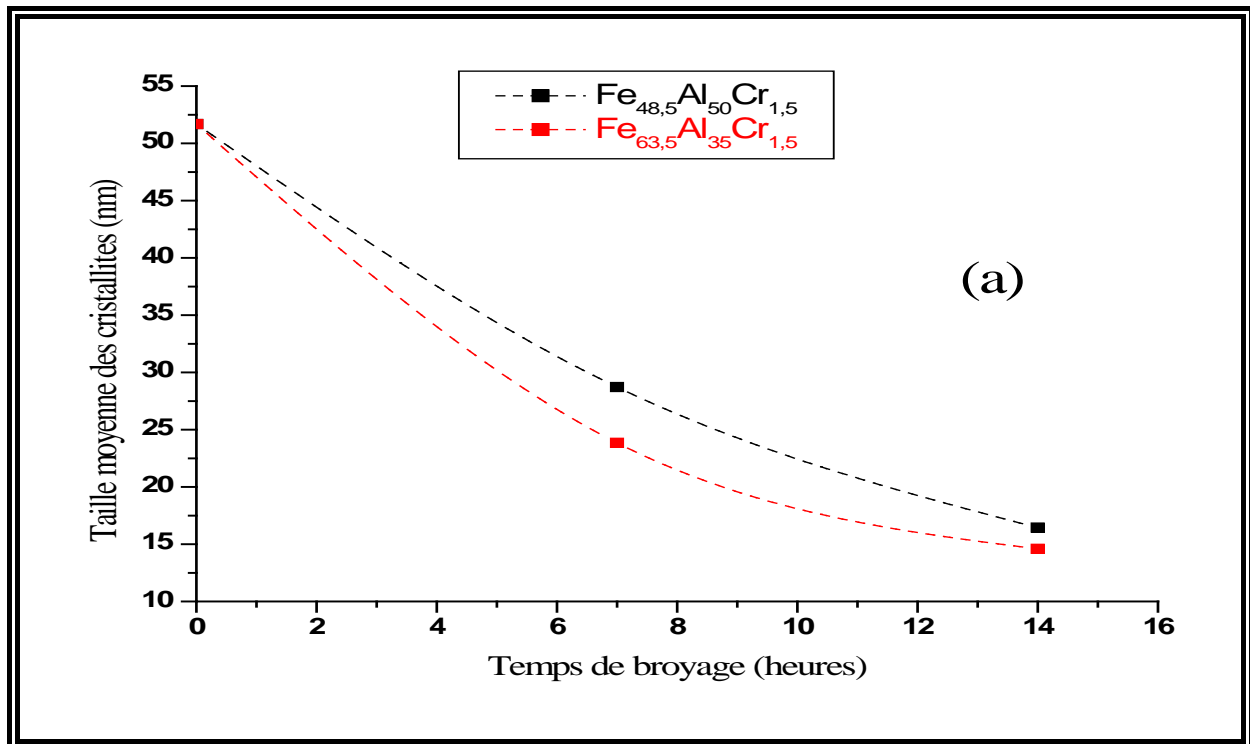


Figure III.6: Evolution du paramètre la taille moyenne de  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ,  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ :  
a) en fonction du temps de broyage ; b) en fonction de % poids en Al

### III.2.3 Conclusion :

La diffraction de rayons X a permis de donner une première description des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées de  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $x=25, 35, 50$  et  $y=1,5$ ). Les résultats de diffraction obtenus sur les échantillon de  $FeAlCr$  broyés dans les conditions (Température ambiante, 300tr/min, à 7h et 14h) ont permis la détermination de la structure du mélange, le paramètre de maille et de la taille moyenne des grains cristallins en fonction de la teneur de Al et du temps de broyage. La taille des cristallites augmente légèrement avec la teneur en aluminium, mais diminue lorsque le temps de broyage augmente pour le même alliage. Le paramètre de maille de  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $x=25, 35, 50, y=1,5$ ) augmente avec la teneur en aluminium, mais augmente aussi avec le temps de broyage pour les mêmes alliages.

## III. 3 : Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

### III.3.1.Observation des grains :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est technique intéressante permettant la caractérisation des matériaux. Elle permet l'étude microstructurale (morphologie, taille, distribution de taille). La morphologie des échantillons  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $x=20,35, 50$  et  $y=1,5$ ) broyés pendant 7h et 14h a été observée par microscopie électronique à balayage. Les figures III.7 à III.10 montrent la surface des alliages à différents temps de broyage ainsi que le mélange non broyé (0h de broyage). La taille moyenne des poudres a graduellement diminué avec l'augmentation du temps de broyage. En outre, on le voit sur les figures III.7 à III. 9 que la distribution de dimension des particules est non uniforme.

Les figures III.7 à III.10 montrent les micrographes  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $X=20,35, 50$  et  $Y=1,5$ ) broyés pendant 7h pris à un rapport optique plus élevé afin d'observer la surface des particules de poudre. Sur la plupart des poudres on observe une microstructure lamellaire caractéristique classiquement obtenue lors du broyage des éléments ductiles, et puisque l'Al est plus ductiles que le fer, donc on s'attend à cette structure au fur et à mesure que la concentration d'Al augmente. La structure lamellaire peut être attribué à l'interdiffusion des

éléments purs ainsi qu'au pourcentage assez important d'Al connu par sa structure ductile. Cette microstructure lamellaire n'a pas persisté pendant le temps de broyage de 14 h où un aspect typique de boule de maïs éclaté (pop corn), caractéristique pour les intermétalliques fragile broyé [8-10], est remarquablement montré sur les surfaces des particules de poudre broyées de *FeAlCr* (fig. III.7 à III.9).

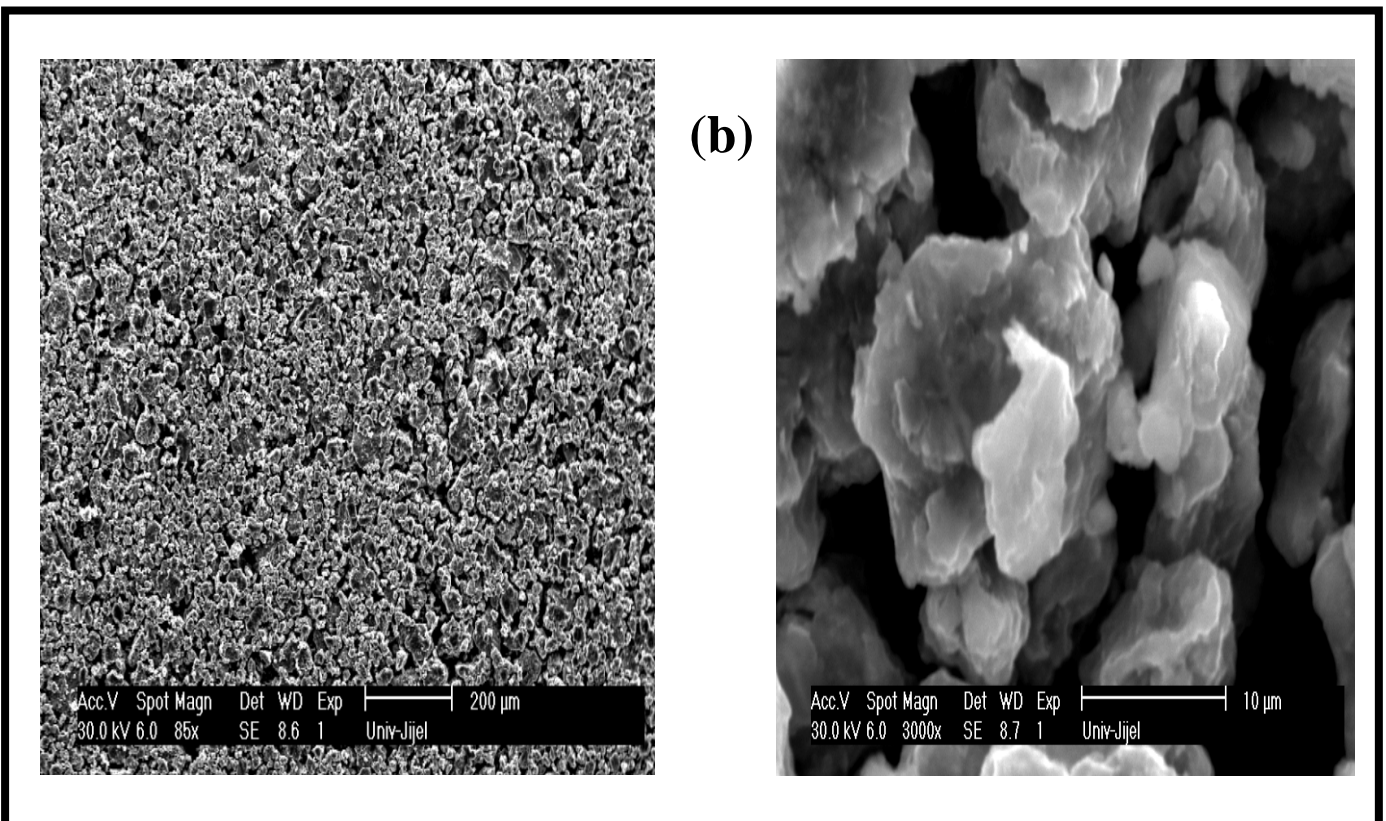
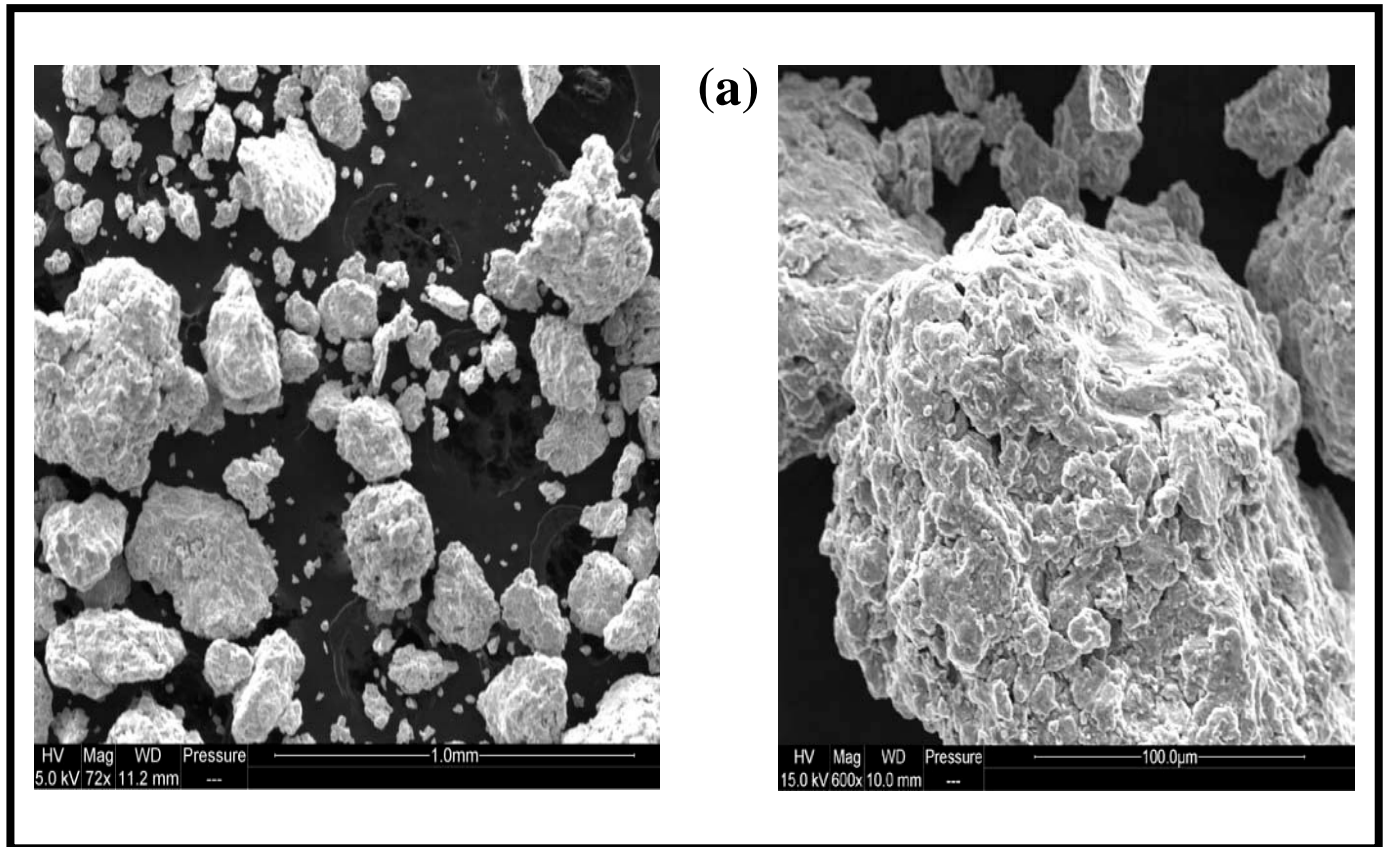
### III.3.2 La taille des cristallites

Le tableau III.2 suivant donne la taille moyenne des grains  $\langle D \rangle$  des trois échantillons à la suite des deux cycles de broyage:

**Tableau III.2** : Taille moyenne de cristallites en fonction du temps de broyage

	7 h de broyage	14 h de broyage
Alliage	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle D \rangle$ (nm)
<i>Fe<sub>48,5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1,5</sub></i>	34	21
<i>Fe<sub>63,5</sub>Al<sub>35</sub>Cr<sub>1,5</sub></i>	26	17
<i>Fe<sub>78,5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1,5</sub></i>	23	-

La taille moyenne des grains augmente au fur et à mesure que la teneur en aluminium augmente, mais l'augmentation du temps de broyage a favorisé la diminution de la tailles des cristallites [11, 12]. Nous n'avons pas assez de point pour suivre l'évolution de la taille moyenne des cristallites. En général lors d'un broyage la taille des grains tend vers une taille limite caractéristique fonction des propriétés physiques du matériau. Après 7h de broyage la taille moyenne des grains est d'environ 34 nm pour *Fe<sub>48,5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1,5</sub>*, de 26 nm pour *Fe<sub>63,5</sub>Al<sub>35</sub>Cr<sub>1,5</sub>* et de 23 pour *Fe<sub>78,5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1,5</sub>* . Ceci est en parfait accord avec plusieurs résultats de la littérature [13,14].



**Figure III.7: MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON Fe<sub>48,5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1,5</sub>  
 (a) :7 heures de broyage et (b) : 14 heures de broyage**

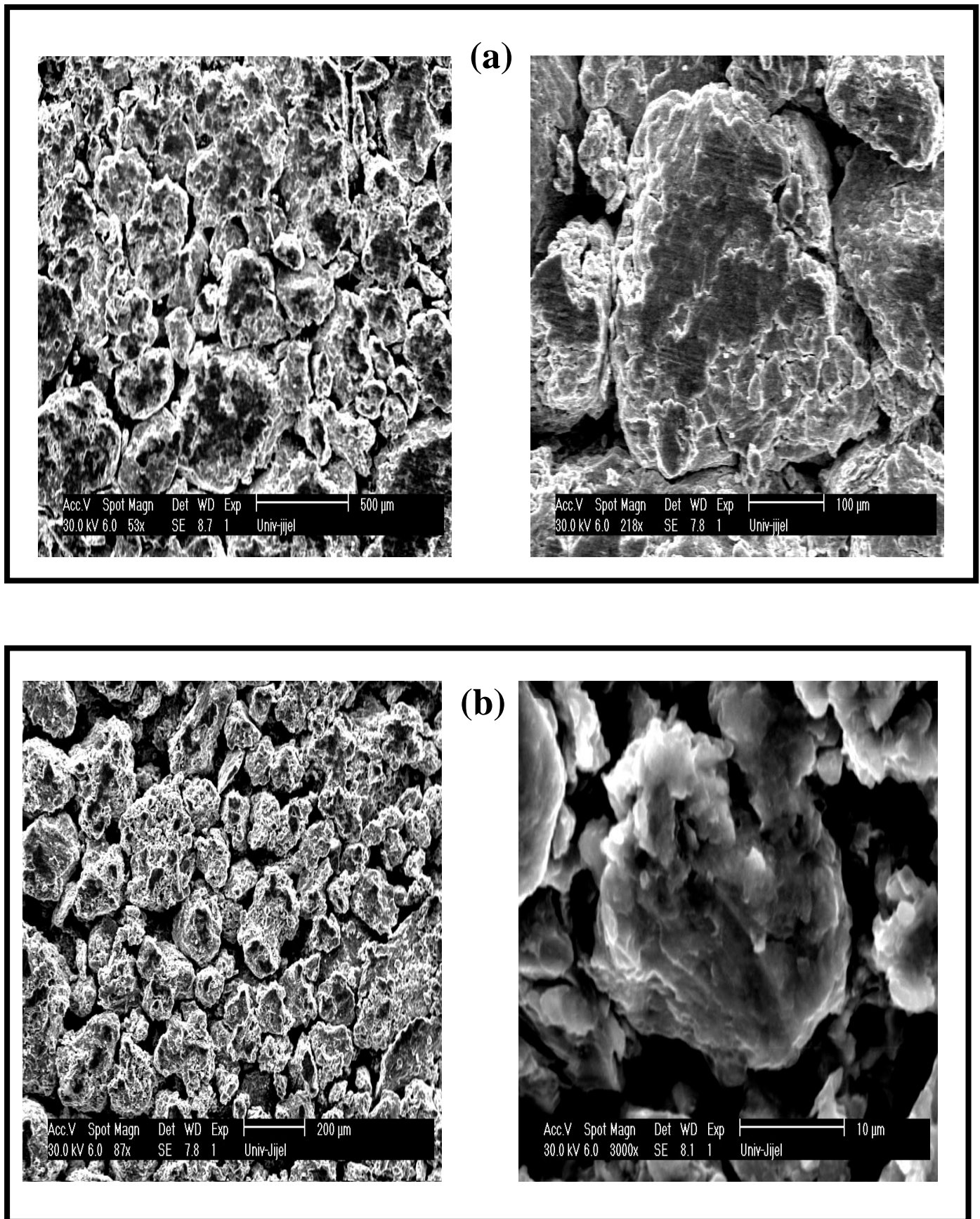
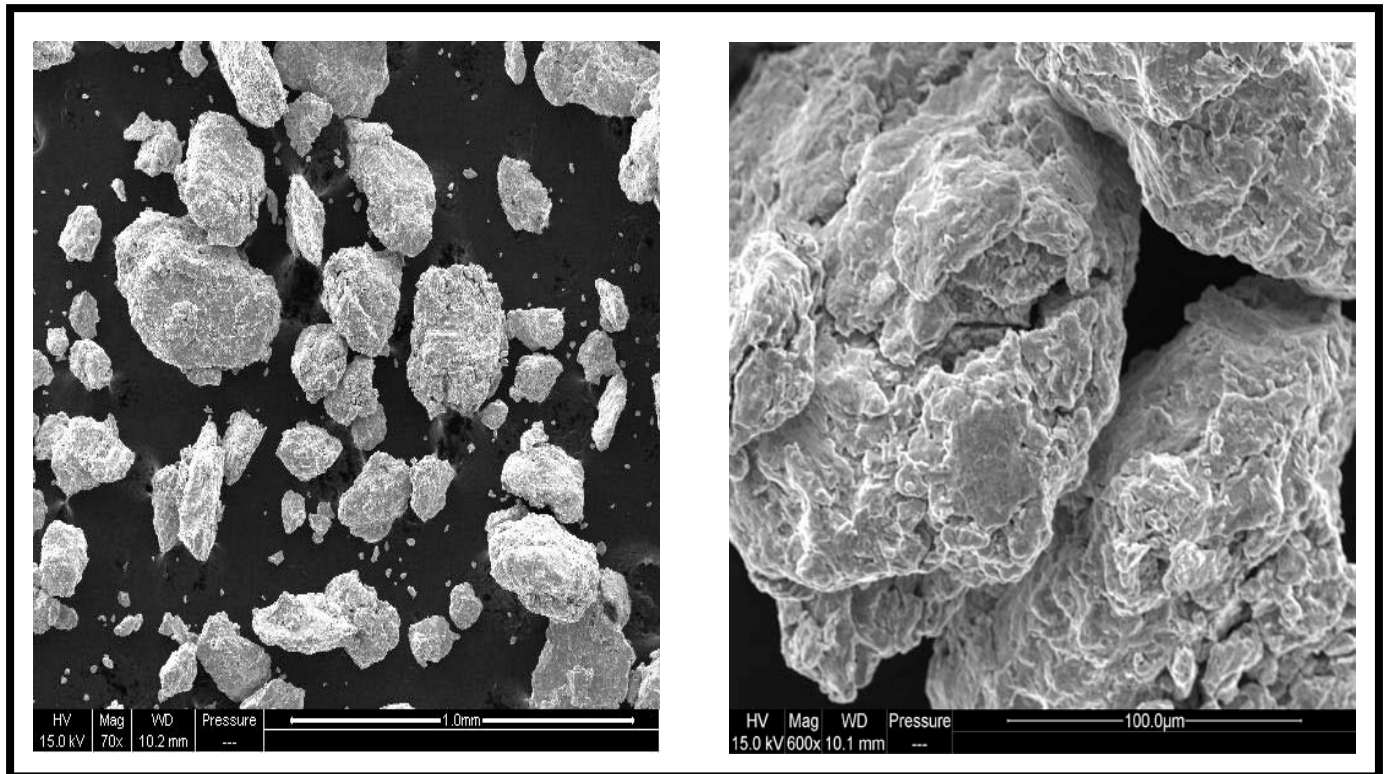
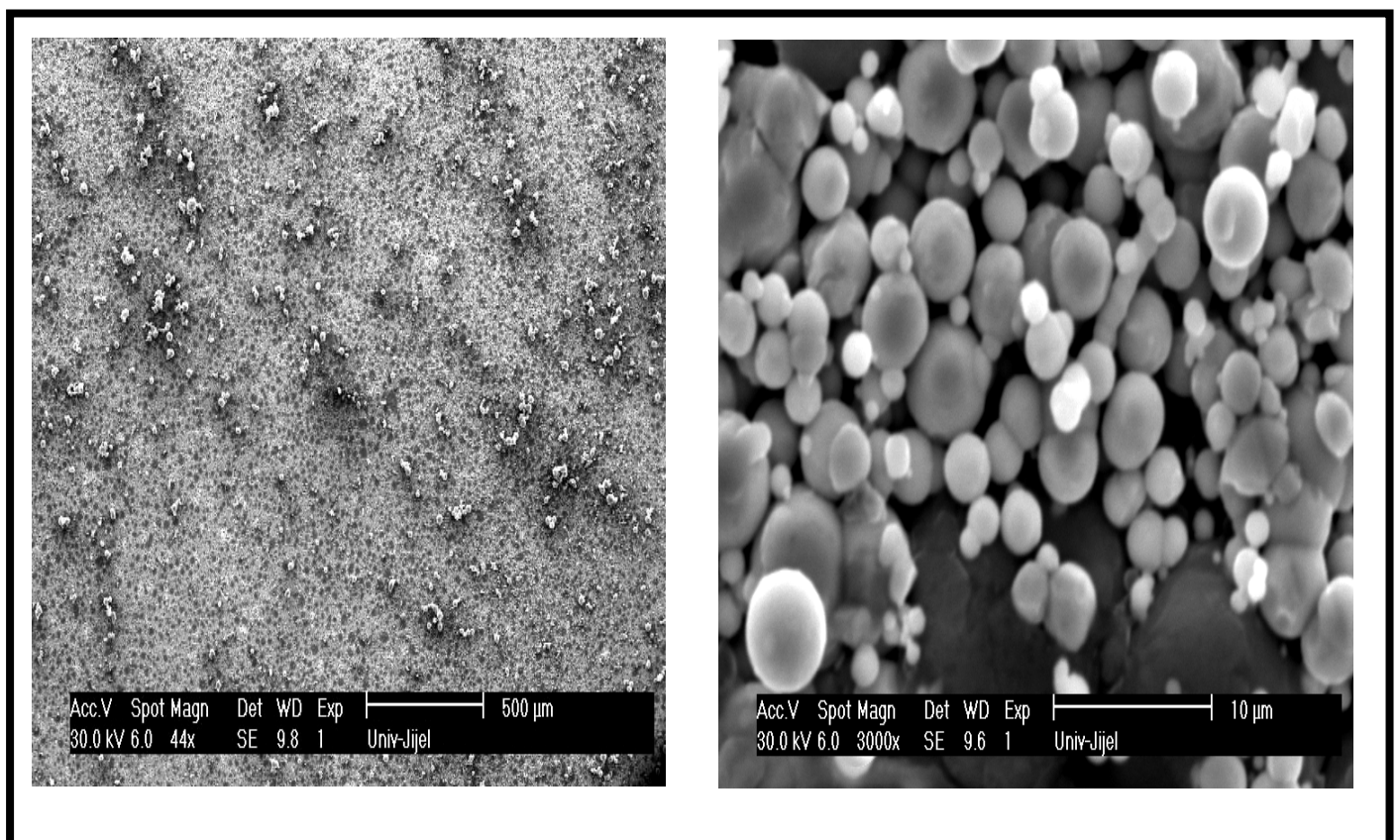


Figure III.8: MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON  $\text{Fe}_{63,5}\text{Al}_{35}\text{Cr}_{1,5}$

(a) : 7 heures de broyage et (b) : 14 heures de broyage



**III.9 : MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON  $\text{Fe}_{78,5}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{1,5}$   
(7 heures de broyage).**



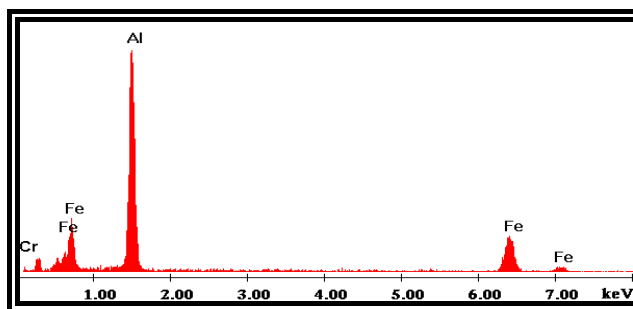
**Figure III.10: MICROGRAPHIE MEB D'UN ECHANTILLON  $\text{Fe}_{48,5}\text{Al}_{50}\text{Cr}_{1,5}$   
(0 heures de broyage).**

### III.3.3 Analyse EDS (microscopie électronique à balayage et sonde)

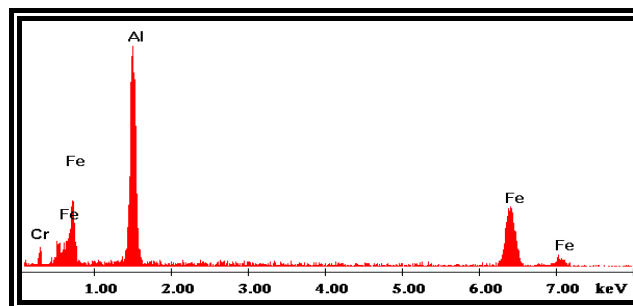
La compositions chimiques nominales de  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ,  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$  et  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$  (en % poids) broyés pendant 7h ont été vérifiées au laboratoire LEMMA (Rochelle France). Les teneurs réelles en Aluminium, Fer et Chrome ont été mesurés par EDS (Energy Dispersive System). Ces résultats sont donnés sur la **figure III.11** qui illustre le spectre EDS et l'analyse élémentaire correspondante pour les trois échantillons. Le **tableau III.3** donne les compositions nominales et réelles (effective). On constate que l'écart, entre les compositions nominales et réelles, est faible.

Dénomination Des alliages	Fer (% poids)		Al (% poids)		Cr (% poids)	
	Nominale	effective	Nominale	effective	Nominale	effective
$Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$	48,5	48,00	50	50,04	1,5	1,96
$Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$	63,5	63,95	35	34,51	1,5	1,54
$Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$	78,5	78,65	20	19,99	1,5	1,36

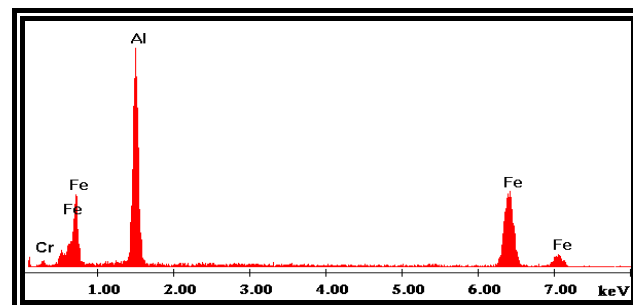
**Tableau III.3** : Compositions nominales et réelles (effective) des poudres FeAlCr



(a)



(b)



(c)

**Figure III.11** : Spectre EDS et analyse EDS des poudres broyées pendant 7 h de :  
 a)  $Fe_{48,5}Al_{50}Cr_{1,5}$ ; b)  $Fe_{63,5}Al_{35}Cr_{1,5}$ ; c)  $Fe_{78,5}Al_{20}Cr_{1,5}$

### **III.3.4. Conclusion**

La microscopie électronique à balayage a permis l'observation de la structure et de suivre son évolution en fonction du temps de broyage et en fonction de la teneur en aluminium des alliages étudiés. La morphologie des poudres nanostructurées peut être décrite par une assemblée de grains nanocristallins orientés aléatoirement de structure lamellaire pour les alliages broyés pendant 7 heures et d'une structure d'aspect typique de boule de maïs éclaté (pop corn) pour les alliages broyés pendant 14 heures. Les poudres nanostructurées sont ainsi constituées de grains cristallisés pseudo sphériques. La taille des cristallites augmente légèrement avec la teneur en Al, mais diminue lorsque le temps de broyage augmente pour le même alliage. L'étude des poudres broyées pendant 7 et 14 heures par analyse EDS indique une proportion de Fer, Al et Cr proche de la composition nominale.

## III.4 REFERENCES

- [1] J. Eckert ,J.C. Holzer , C. E . Krill III, WL Johnson, J. *Appl. Phys*, 73 (1993) 2794.
- [2] K. Wolski, G. Le Caer, P. Delcroix, R. Fillit, F. Thévenot, J. *Le Cose, Mat. Ing. A* 207 (1996) 97.
- [3] E. Jartych, J. K. Zurawiez, D. Oleszak, M. Pekala, J.Phys. condens. 10 (1998) 4929.
- [4] E. Jartyche, I. K.zuawicz, D. Oleszak, M.Pekala , J. Sarzynski, M. Budzynski, *Journal or Magn. Magn. Mater*, 186(1998)299.
- [5] L. Sutton, Spec. Publ. No. 11 and No. 18, the Chemical Society London 1958–1965.
- [6] M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, J. K. Zurawiez, J. *of Non-Crystal. Solids*, 250-252 (1999).
- [7] S.Enzo, R. Frattini, R. Gupta, P. P. Macri, G. Principi, L. Schiffini, G. Séipone, *Acta Mater*, 44 (1996) 3105.
- [8] Koch CC, Whittenberger JD. *Intermetallics* 1996;4:339-55.
- [9] A. Othmani, B. Bouzabata, A. Djekoun, S. Alleg, *Ann. Chim. Sci. Mat.*22(1997) 201.
- [10] C. Lemoine *Thèse doctorat*, Université de Rouen, France (2000).
- [11] Ram S., Fecht H. J., *Mat. Trans, JIM*. 4 1(7) 2000
- [12] T. Koyano, T.Takizawa, T. Kukunaga, U. Mizutani et al. J. *Appl. Phys*. 73 (1993) 429.
- [13] Akhtar S. Khan, Yeong S. Suh , Xu Chen ,Laszlo Takacs , Haoyue Zhang  
*International Journal of Plasticity* 22 (2006) 195–209.
- [14] D.G. Morris, S. Gunther *Materials Science and Engineering A*208 (1996) 7 19.

# *Chapitre IV*

## *Etude du Comportement à L'oxydation haute Température Des Alliages FeAlCr*

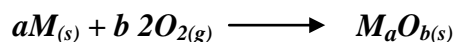
*Ce chapitre s'articule en deux parties : La première partie est consacrée à une étude bibliographique assez générale sur les mécanismes d'oxydation, les paramètres cinétiques ainsi que la cinétique d'oxydation. Ce rappel est nécessaire pour faciliter l'analyse des résultats. La seconde partie porte sur les résultats obtenus sur l'oxydation haute température des alliages,  $Fe_{48.5} Al_{50} Cr_{1.5}$ ,  $Fe_{63.5} Al_{35} Cr_{1.5}$ ,  $Fe_{78.5} Al_{20} Cr_{1.5}$ , objet de cette étude.*

## IV. ETUDE DU COMPORTEMENT A L'OXYDATION HAUTE TEMPERATURE DES ALLIAGES FeAlCr

### IV.1.1 Concepts généraux

La corrosion dite sèche, résulte de l'attaque des métaux par un gaz ou un mélange gazeux. Le cas le plus classique est celui de l'oxydation par l'oxygène ou par un mélange gazeux oxydant. On a l'habitude de distinguer les réactions de corrosion sèche de la corrosion à chaud qui se traduit par la formation de certains composés, souvent liquides, dans des atmosphères industrielles contenant des composés soufres, des sels (cas des atmosphères marines) ou par maintien dans des produits salins fondus.

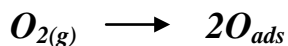
L'oxydation à haute température d'un métal par un gaz oxydant tel que l'oxygène peut apparaître très simple si on ne considère que la réaction globale :



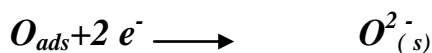
Des phénomènes de diffusion à travers la pellicule d'oxyde ainsi que des transferts aux interfaces doivent donc être envisagés. Ces phénomènes peuvent être résumés de la façon suivante [1] :

(1) Apport de l'oxygène à la surface du métal

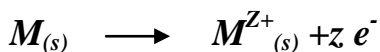
(2) Adsorption des molécules d'oxygène ou du gaz oxydant à la surface et dissociation :



(3) Ionisation de l'oxygène et incorporation au réseau de l'oxyde :

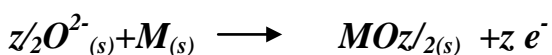


(4) Ionisation du métal à l'interface métal/oxyde et incorporation dans la couche d'oxyde :



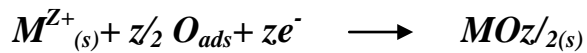
(5) Diffusion des ions oxygène à travers la pellicule d'oxyde vers le substrat métallique

(6) Formation d'oxyde par réaction de cet oxygène avec le métal à l'interface interne:



(7) Diffusion des cations à travers la pellicule d'oxyde vers l'atmosphère oxydante

(8) Formation d'oxyde par réaction de ces cations avec l'oxygène à l'interface oxyde/gaz:



Suivant la nature de l'oxyde, les séries 1, 2, 3, 5, 6 et 1, 2, 4, 7, 8 peuvent se produire. Dans le premier cas, l'oxyde est qualifié d'oxyde à croissance anionique alors que dans le deuxième cas, il est qualifié d'oxyde à croissance cationique. Bien sûr, une situation intermédiaire est envisageable, on parle alors d'oxyde à croissance mixte. La cinétique d'oxydation sera gouvernée par le processus de la chaîne dont la constante cinétique est la plus petite. La plupart du temps, les phénomènes de diffusion sont ceux qui possèdent les constantes de cinétique les plus faibles mais, comme nous le verrons ultérieurement, les processus à l'interface métal/oxyde jouent un rôle important, parfois même primordial vis à vis de l'évolution microstructurale du substrat.

#### IV. 2 Cas du Fer : a) Stabilité et nature des différents oxydes

Quand le fer pur est oxydé à hautes températures, il se forme une couche d'oxydes composée de trois sous-couches que sont la wüstite (FeO), la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). D'après le diagramme de phases Fer-Oxygène (**figure IV.1**), la wüstite n'est thermodynamiquement stable qu'au-dessus de 570°C.

La wüstite est un semi-conducteur p de structure cristallographique de type Na Cl (**figure IV.2**)

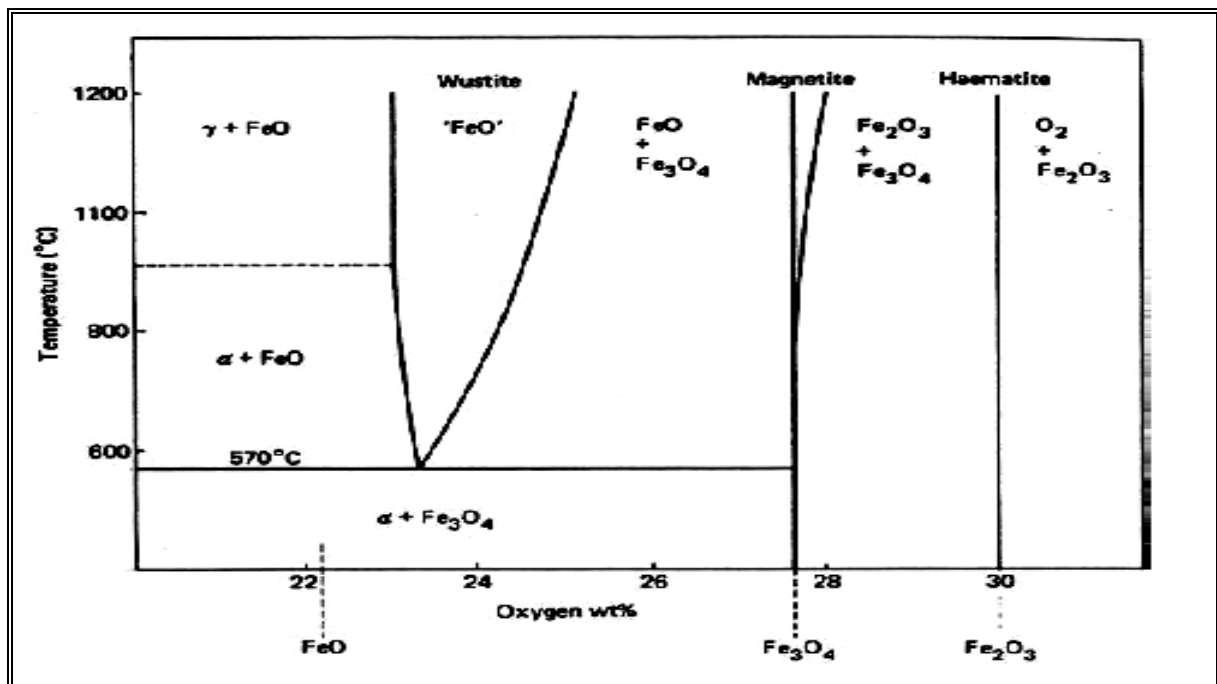
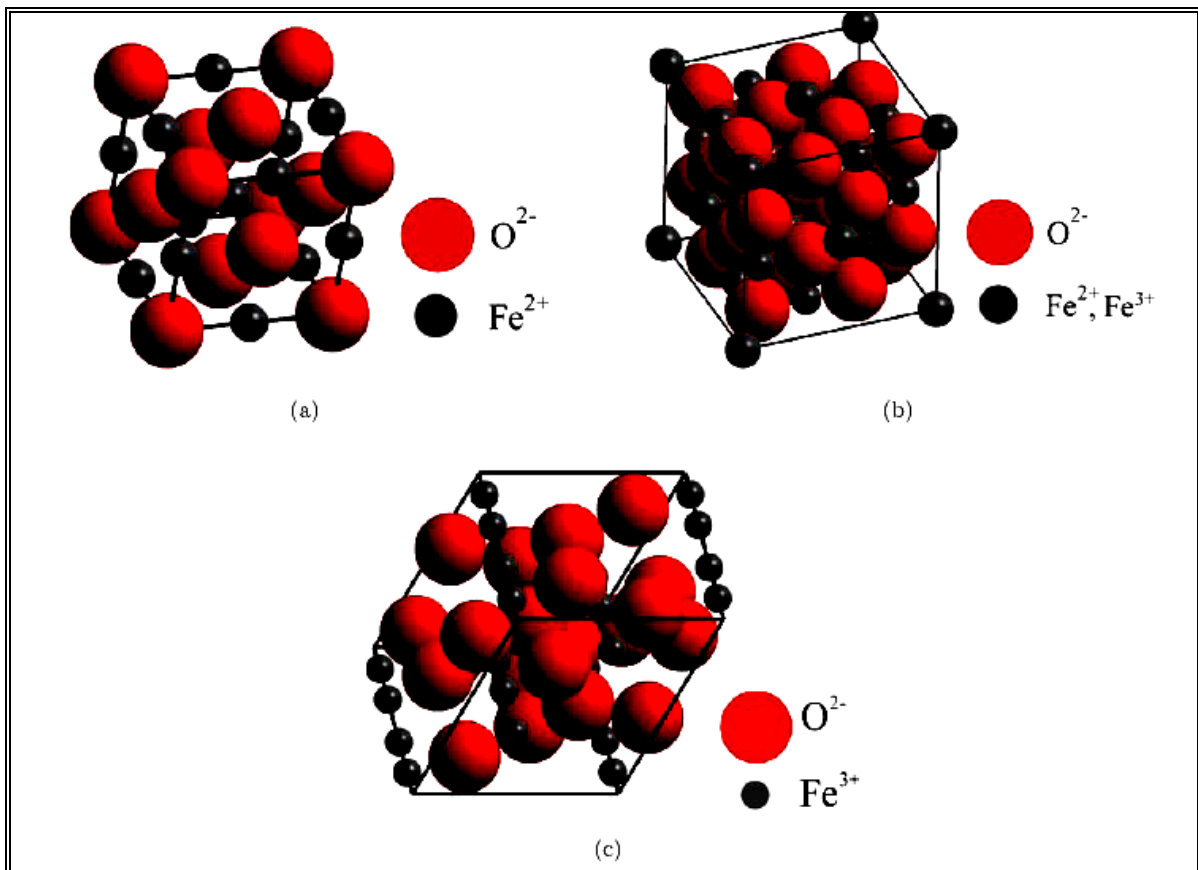


Figure IV. 1: Diagramme de phases Fer – Oxygène [1].

la **figure IV.1.a** possède un large domaine de stabilité, domaine d'autant plus large que la température est élevée. La conséquence directe de cet écart à la stoechiométrie 1: 1 est la présence d'un grand nombre de lacunes cationiques à hautes températures et donc une mobilité des cations et des électrons très élevée si bien que la cinétique d'oxydation du fer en wüstite (croissance cationique) est très rapide [2, 3]. La magnétite, quant à elle, présente une structure spinelle inverse (**figure IV.2. b**) dans laquelle les ions oxygène occupent les sites d'un réseau cubique. Ce réseau d'ions oxygène laisse apparaître huit sites tétraédriques et seize sites octaédriques dans lesquels viennent s'agencer les ions ferreux et ferriques. Si l'on considère une stoechiométrie parfaite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , les huit sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions  $\text{Fe}^{3+}$  alors que les seize sites octaédriques contiennent huit ions  $\text{Fe}^{2+}$  et huit ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Verwey et Haayman [4] ont montré, par des mesures de paramètres de maille sous rayons X, la présence de lacunes cationiques dont le nombre augmente avec la température. Néanmoins, ces lacunes sont en quantité bien moindre que dans le cas de la wüstite; la mobilité des cations est donc elle aussi ralentie et par voie de conséquence la cinétique d'oxydation (de type purement cationique) également.

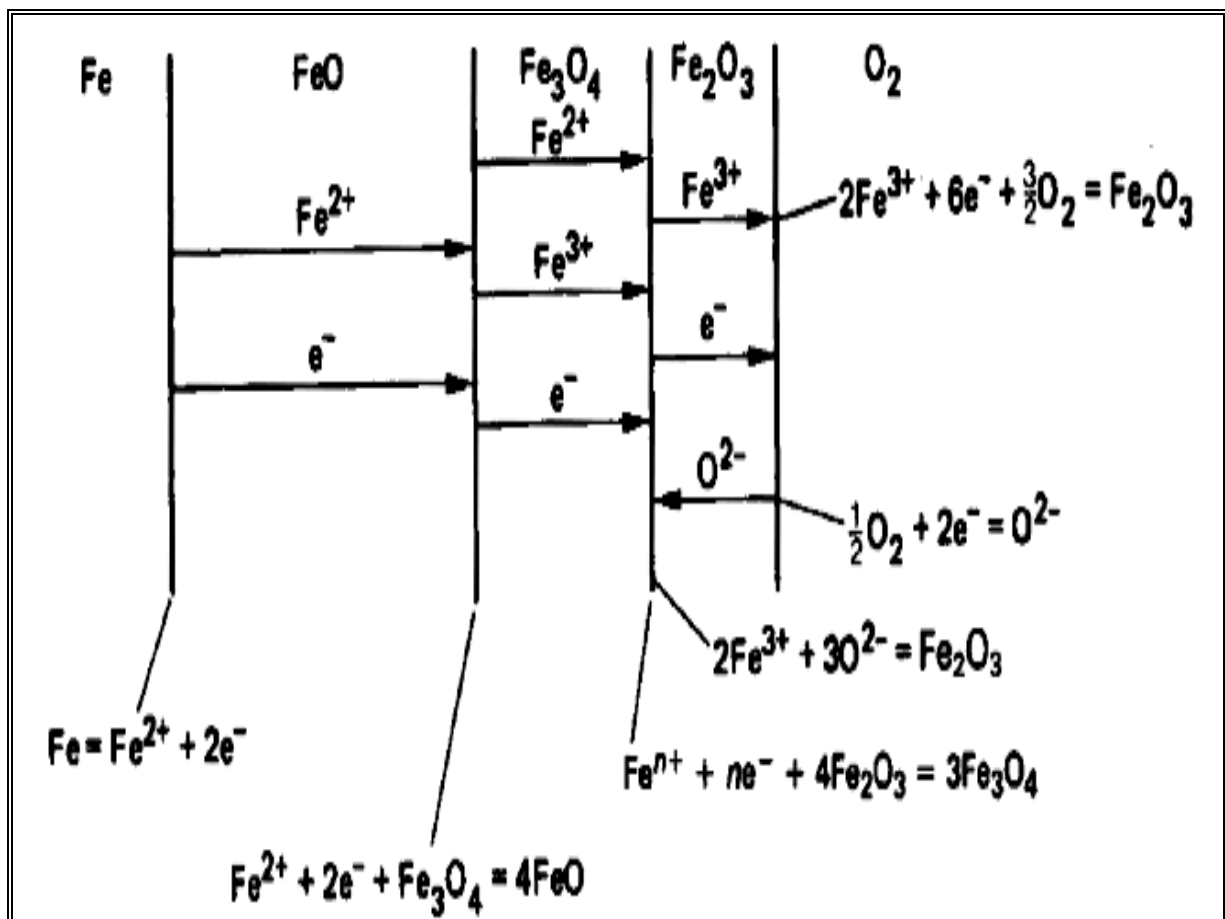


**Figure IV. 2:** Structures cristallographiques (a) de la wüstite (structure de type Na Cl) (b) de la magnétite (spinelle inverse) et (c) de l'hématite (symétrie rhomboédrique) [1].

Enfin, l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  présente une symétrie rhomboédrique dans sa structure (**figure IV.2. c**) mais l'écart à la stoechiométrie n'a jamais pu vraiment être quantifiée et les avis sur la nature des défauts sont très partagés (cations interstitiels, lacunes cationiques, lacunes anioniques). Etant donné le peu de défauts que présente cette structure, la cinétique d'oxydation est très lente.

### IV. 3 Mécanismes d'oxydation

A hautes températures (supérieures à  $570^\circ\text{C}$ ), les trois oxydes présentés ci-dessus sont thermodynamiquement stables mais possèdent des cinétiques de croissance très différentes. D'après les structures de chacun de ces oxydes ainsi que les connaissances en matière de diffusion, un mécanisme simple d'oxydation du fer a été proposé par Birks [2]. Ce mécanisme est résumé sur la **figure IV.3**. A l'interface fer-wüstite, les atomes de fer sont ionisés en ions ferreux :



**Figure IV. 3:** Mécanismes d'oxydation du fer pur à haute température - D'après Birks [2].

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ . Les électrons et les ions ferreux migrent à travers la couche de wüstite jusqu'à l'interface wüstite -magnétite ; cette diffusion est accompagnée de celle de lacunes et de trous électroniques en sens inverse. A l'interface wüstite -magnétite, la magnétite est réduite en wüstite suivant la réaction :  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 4\text{FeO}$ . Cependant, tous les électrons et les ions ferreux ne participent pas à la réaction et une partie d'entre eux diffusent à l'intérieur de la couche de magnétite jusqu'à l'interface magnétite-hématite, interface où l'hématite est réduite en magnétite :  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Quant à l'hématite, rien n'indique clairement si la couche croît par diffusion anionique ou cationique. Au-dessus de 570°C, étant donnée la très grande mobilité des défauts dans la wüstite par rapport aux deux autres oxydes, la couche de wüstite est beaucoup plus épaisse que les couches de magnétite et d'hématite. A 1000°C, les épaisseurs relatives sont 95 : 4 : 1 ( $\text{FeO} : \text{Fe}_3\text{O}_4 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [5].

#### **IV.4 L'alumine**

##### **IV.4.1 Propriétés physico-chimiques de l'alumine**

L'alumine a des propriétés qui lui permettent de remplacer ce matériau dans de nombreuses applications. Une température de fusion plus élevée ainsi qu'un coefficient de dilatation plus proche de celui des aciers ( $\alpha_a = 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et une conductivité thermique plus importante permettent des applications de l'alumine à plus hautes températures. Pour des applications mécaniques, l'alumine présente une dureté beaucoup plus grande que la silice conduisant à l'utilisation de ce matériau comme abrasif [6].

Une bonne tenue mécanique aux températures élevées, une grande résistivité électrique, une dureté élevée, une résistance à l'usure et une inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés :

- Applications mécaniques : elle est utilisée contre l'usure et l'érosion par des particules solides,
- Protection à haute température : elle permet de protéger l'acier contre la corrosion à haute température ( $T < 900 \text{ °C}$  sauf si le dépôt est en phase  $\alpha$ )
- Domaine médical : son caractère biocompatible permet son utilisation pour des applications orthopédiques,
- Dans le domaine électronique, elle est utilisée dans la conception de micro-système.

- Les revêtements d'alumine font l'objet de nombreuses applications industrielles, notamment en tant que : revêtement anti-usure, gaine de protection dans des capteurs de température, couche protectrice dans les cellules solaires, membrane dans les détecteurs de gaz.
- L'alumine existe sous plusieurs structures cristallines différentes. Sa forme stable est appelée  $\alpha$  ou corindon, elle possède aussi de nombreuses formes métastables.

#### IV. 4.2 Différents Types de l'alumine :

L'alumine ou Oxyde d'Aluminium,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cet oxyde existe sous plusieurs formes :

- Alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la forme pure obtenue par calcination à température élevée.
- Teta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , stable jusqu'à 1000 C et contient des traces d'eau ou d'ions hydroxyle.

**Tableau IV.1 :** Propriétés physico-chimiques de l'alumine [7].

Propriété	Valeur
Point de fusion	$2054 \pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$ (2327 K)
Point d'ébullition	$3530 \text{ }^\circ\text{C}$
Coefficient de dilatation à $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$7,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}$
Conductivité thermique à $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,46 \text{ J.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Chaleur spécifique à $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,753 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Constante diélectrique à $25 \text{ }^\circ\text{C}$	10,6
résistivité à $14 \text{ }^\circ\text{C}$	$10^{19} \text{ } \Omega.\text{cm}$

#### IV.4.3 Rappels sur la cristallographie de l'alumine

L'alumine présente différentes variétés allotropiques stables, métastables et amorphes. Les phases métastables peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  -- gibbsite, bayerite -- ou  $\text{Al}(\text{OOH})$  --boehmite, diaspore --), pour des températures de transition de phase encore mal connues .

Tableau IV.2 : Polymorphes de l'alumine [7].

Variété	Réseau cristallin	Désignation chimique	Formule chimique	T° (°C) de formation	Densité
Alumine amorphe	–	Oxyde d'Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 50-60	3,40
Bayerite	<u>Monoclinique</u>	Trihydroxyde d'Al	(alpha) α-Al(OH) <sub>3</sub>	60-90	2,53
Boehmite	<u>Orthorhombique</u>	Trihydroxyde d'Al	(gamma) γ-AlOOH	>90	3,01
Corindon	<u>hexagonal</u>	Oxyde d'Al	(alpha) α-Al(OH) <sub>3</sub>	>350	3,96

#### IV.4.4 La phase thermodynamiquement stable alumine α

Même si en réalité la structure est rhomboédrique, elle est définie comme un sous-réseau d'oxygène de structure hexagonale compacte. Les cations Al<sup>3+</sup> occupent 2/3 des sites octaédriques. Elle est stable au-delà de 1150°C. La transformation qui aboutit à α est irréversible et exothermique [8].

#### IV.5 Généralités sur L'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chrome III) est peu soluble (1.5 à 2.0 %) dans les glaçures du fait de son point de fusion très élevé (environ 1900°C) et de sa faible miscibilité avec la silice. Il élève fortement le coefficient des glaçures, à la façon de Na<sub>2</sub>O.

Cet oxyde donne des teintes dichroïques rendant certaines colorations difficiles selon l'éclairage utilisé (Naturel ou artificiel).

Son effet colorant est très intense mais bien inférieur à celui du cobalt (environ 20 fois moins). A haute température l'oxyde chrome est volatil [9].

##### IV.5.1 Formes Physiques et Chimiques de L'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

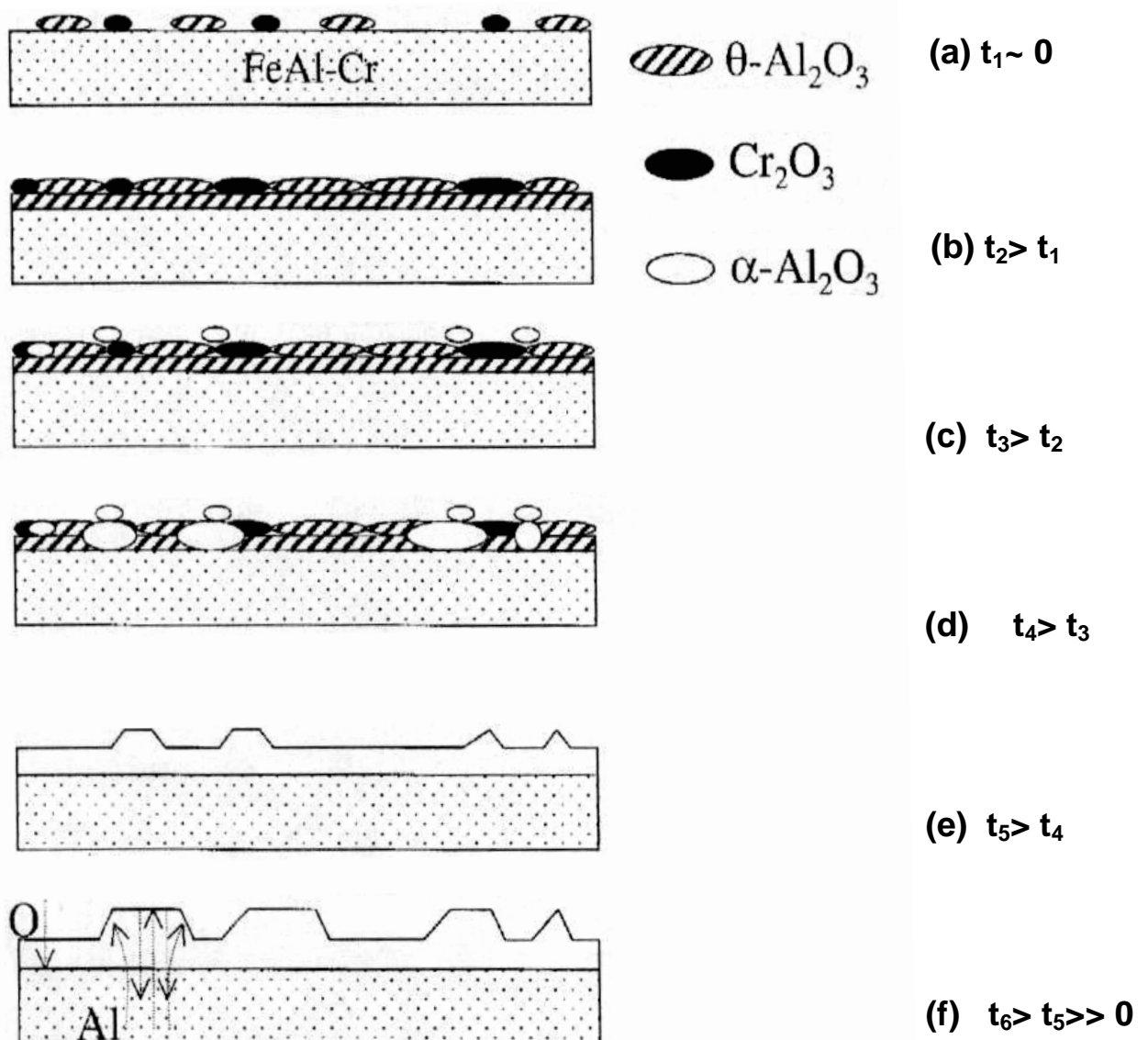
Le chrome a un poids moléculaire de 52. La plupart des composés du chrome sont des solides à la température ambiante, quoiqu'une exception notable est le chlorure de chromyl, un composé hexavalent de chrome qui est un liquide fumant.

Les propriétés chimiques et toxicologiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal. Le chrome se rencontre sous forme métallique (valence 0), et avec des

valences pouvant varier de 2+ à 6+, mais seuls le trivalent (3+) et l'hexavalent (6+) se rencontrent fréquemment. Le chrome 2+ s'oxyde fréquemment et rapidement en 3+ et 4+, et les états 5+ se rencontrent seulement comme intermédiaires dans la conversion entre les états 3+ et 6+ [9].

#### IV. 5 Cas des alliages FeAlCr

##### IV.5.1 Effets de $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la résistance d'oxydation à haute température de l'alliage FeAlCr



**Figure IV.5 :** Diagramme schématique du développement des balances  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur des enduits de  $\beta$ -FeAlCr [10].

- **(a):** l'oxyde initial de  $t_1$  l'étape d'oxydation d'Al et du Cr ont été formés sur la surface enduisant de FeAlCr.
- **(b):** après qu'une couche complète des oxydes passagers ait formé, la pression d' $O_2$  partielle à l'interface d'oxyde de métal devient si basse que seulement  $Al_2O_3$  peut se développer donc, une couche mince d'  $\alpha-Al_2O_3$  peut se développer sous la couche d'oxyde.
- **(c):** Préférentiellement nucléés  $\alpha-Al_2O_3$   $\alpha-Cr_2O_3$  aux emplacements
- **(d), (e):** la transformation de  $\alpha-Al_2O_3$  se développe forme latéralement une structure d'arête-réseau.
- **(f):** les arêtes continuent à se développer par la diffusion de short-circuit des cations et des anions

Ces grands vides formés à l'interface oxyde-métal après l'oxydation de FeAl ,qui a été considéré comme un facteur important causant de l'éclatement thermique de la balance  $Al_2O_3$ . Après l'oxydation cyclique à long terme, on n'a observé aucun vide interfacial sur la surface en métal exposée au pliage mécanique l'apparence de spécimen. Ceci montre que les additions de Cr ont joué un rôle significatif dans la suppression des formations creuses à l'interface oxyde métallique. Les vides interfaciaux sont constitués à la suite de l'épuisement rapide d'Al consommé par oxydation et la diffusion intérieure des balances de Ni ou de Fe,  $\alpha-Al_2O_3$  qui se développent par la diffusion extérieure rapide d'Al, laissant le métal de base avec une forte densité des vides qui peuvent fusionner pour former de grands vides interfaciaux. Quand le Cr est ajouté à FeAl, la transformation de  $\alpha-Al_2O_3$  est accélérée et le taux d'oxydation est nettement réduit. Quand une balance  $\alpha-Al_2O_3$  se développe, elle implique une contre diffusion lente d'Al à l'extérieur et intérieur de oxygène. Par conséquent, la chance pour la formation des vides interfaciaux en alliages de FeAl avec l'addition de Cr est diminuée [10].

## **VI.6. Etude de l'oxydation des alliages FeAlCr**

### **VI.6. 1. Aspect cinétique**

Les cinétiques d'oxydation peuvent souvent être représentées par une relation du type :

$$\boxed{Y^n = K_n \cdot t}$$

Où :  $Y$  est le gain de masse par unité de surface

$n$  est l'indice de la réaction

$K_n$  est la constante de réaction

$t$  est le temps d'oxydation

Dans les cas les plus simples, les cinétiques d'oxydation suivent :

\* Une loi parabolique (théorie de Wagner) :

C'est la loi la plus couramment observée dans les phénomènes d'oxydation à haute température. Elle a été décrite en détail par différents auteurs [11] et fut proposée par Wagner en 1933 [12]. Dans ce cas la couche d'oxyde est dense, continue et couvre toute la surface du métal. Les défauts ponctuels de cette couche d'oxyde contribuent nettement dans le déplacement d'espèces (cations métalliques et anions du gaz) [11].

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

Où  $\Delta m$  : variation de masse de l'échantillon (g)

$S$  : surface de l'échantillon (cm<sup>2</sup>) ou  $S = 3$ . Masse introduite/ r.p

$K_p$  : constante parabolique d'oxydation (g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>)

$t$  : temps d'oxydation (s)

Cette loi traduit le fait que la couche d'oxyde est protectrice et adhérente.

\* Une loi linéaire :

Elle indique la détérioration de l'état de surface du métal, elle est liée à des processus interfaciaux comme l'adsorption du gaz ou des réactions aux interfaces métal-oxyde comme dans le cas de couches d'oxyde poreuses [11].

$$\boxed{\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = K_1 \cdot t}$$

Où  $K_1$  : constante linéaire d'oxydation (g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)

Dans ce cas, la couche d'oxyde n'a pas de propriétés protectrices.

#### IV.7 : Résultats et discussion : L'oxydation à haute température

L'étude de processus de dégradation des poudres ne peut être réalisée que dans le cadre de l'oxydation à haute température. La connaissance de la tenue des alliages FeAl servira d'état de référence caractérisant l'influence de l'ajout du chrome. Le comportement des échantillons a été testé en conditions d'oxydation cyclique à haute température sous air à pression atmosphérique pendant 24 heures. Nous avons opté pour trois températures qui sont 700°C, 900°C et 1000°C.

##### IV.7.1 Techniques expérimentales

Au cours de nos travaux, l'oxydation cyclique haute température des échantillons de *FeAlCr* a été réalisé par une technique simple qui consiste à oxyder le matériau dans sa globalité. Il convient de préciser son principe qui peut jouer un rôle important sur la cinétique d'oxydation ainsi que sur la morphologie des couches d'oxydes formées. Les échantillons (poudres) sont placés dans un creuset en platine puis subissent une série de pesés avec une balance de précision avant et après l'introduction dans le four. La montée à la température d'oxydation a été réalisée sous air. Une fois la température d'oxydation atteinte dans le four, l'ensemble du système (creuset en platine contenant la poudre) est placé dans le four (Nabertherm) à résistances programmable au niveau du laboratoire de la chimie physique d'environnement de l'université de Annaba. Ce four peut atteindre des températures de 3000°C. L'oxydation proprement dite a été programmée sous air à pression atmosphérique. Une fois l'oxydation terminée, le retour à la température ambiante s'est fait four fermé sous air. Après refroidissement des échantillons, l'ensemble (creuset en platine contenant la poudre oxydée) est de nouveau pesé. Les oxydations dans le four dure 1 heure, 2 heures, 4 heures, 8 heures, 16 heures, 20 heures et 24 heures. Les valeurs pondérales obtenues seront utilisées afin de tracer les courbes cinétiques d'oxydation ( $\Delta M/S$ ) en fonction du temps pour chaque échantillons aux différentes températures. Aussi tous les échantillons ont été préparés selon le même protocole. La Diffraction de rayons X est utilisée pour la caractérisation des poudres oxydées

##### IV.7.2 Les cinétiques : essai préliminaire

Des oxydations cycliques ont été menées aux températures suivantes 700°C, 900°C, et 1000°C. Les **figures IV.6 et IV.8** présentent les résultats enregistrés respectivement pour les poudres *Fe<sub>48,5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1,5</sub>*, *Fe<sub>63,5</sub>Al<sub>35</sub>Cr<sub>1,5</sub>*, *Fe<sub>78,5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1,5</sub>*.

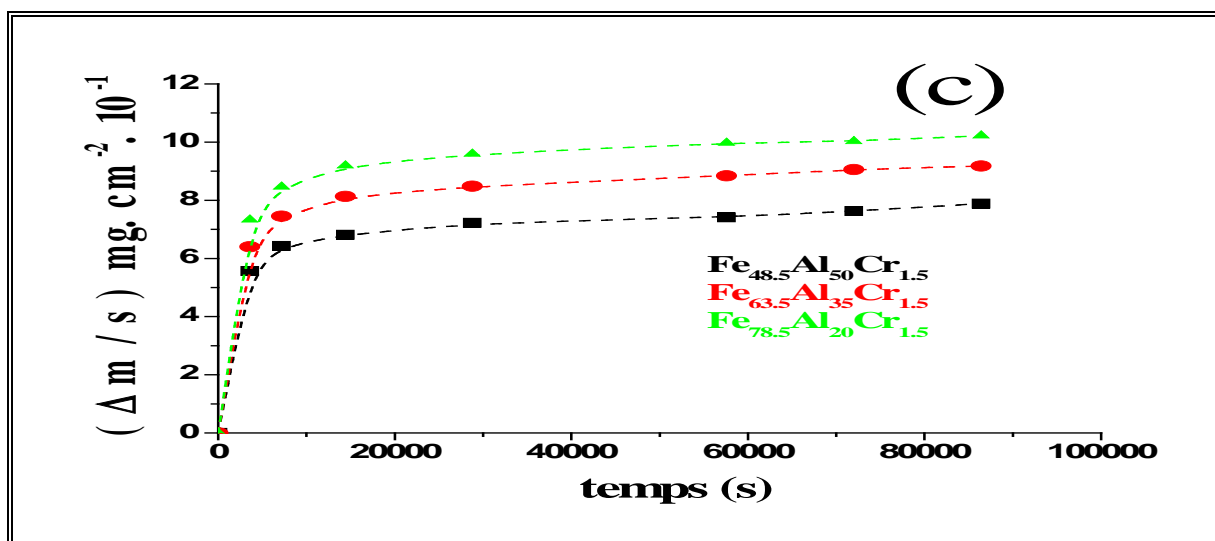
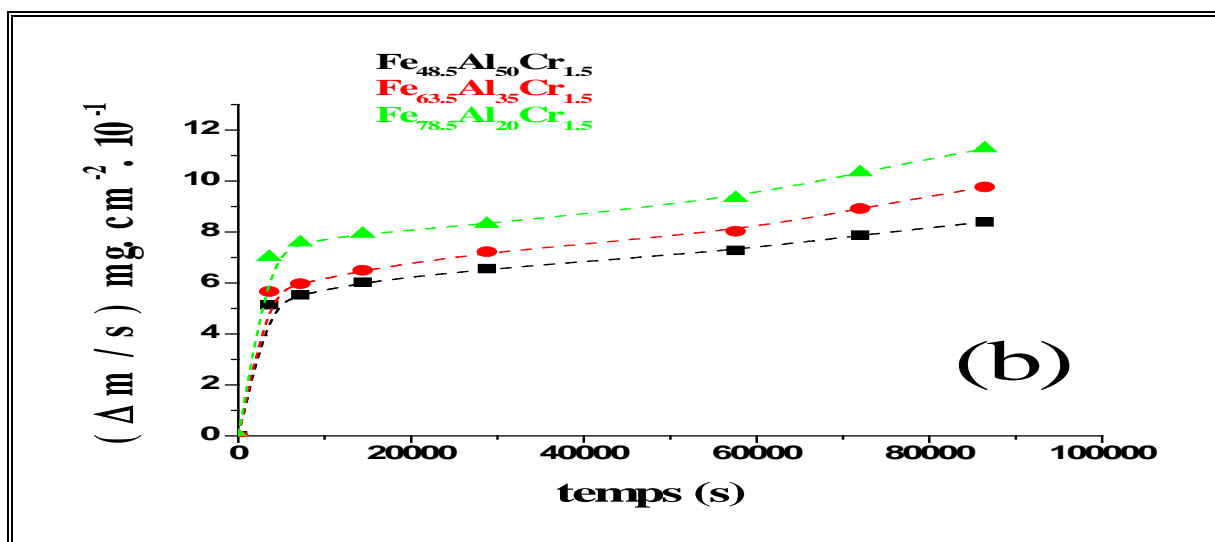
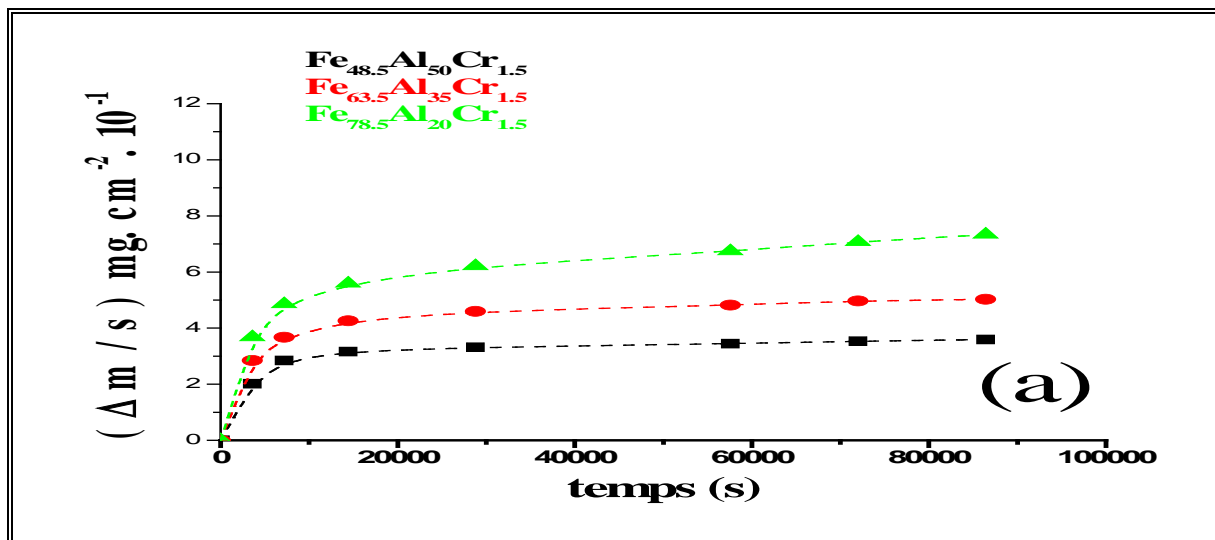


Figure IV.6: Courbe d'oxydation pour les différents échantillons  
: a) 700°C ; b) 900°C ; c) à 1000 °C

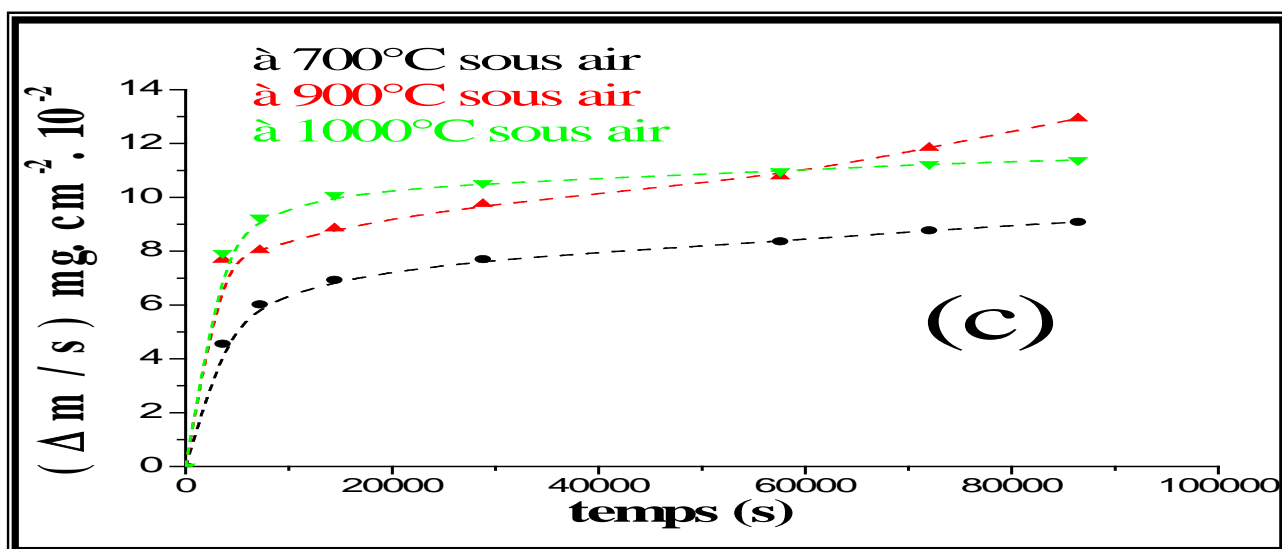
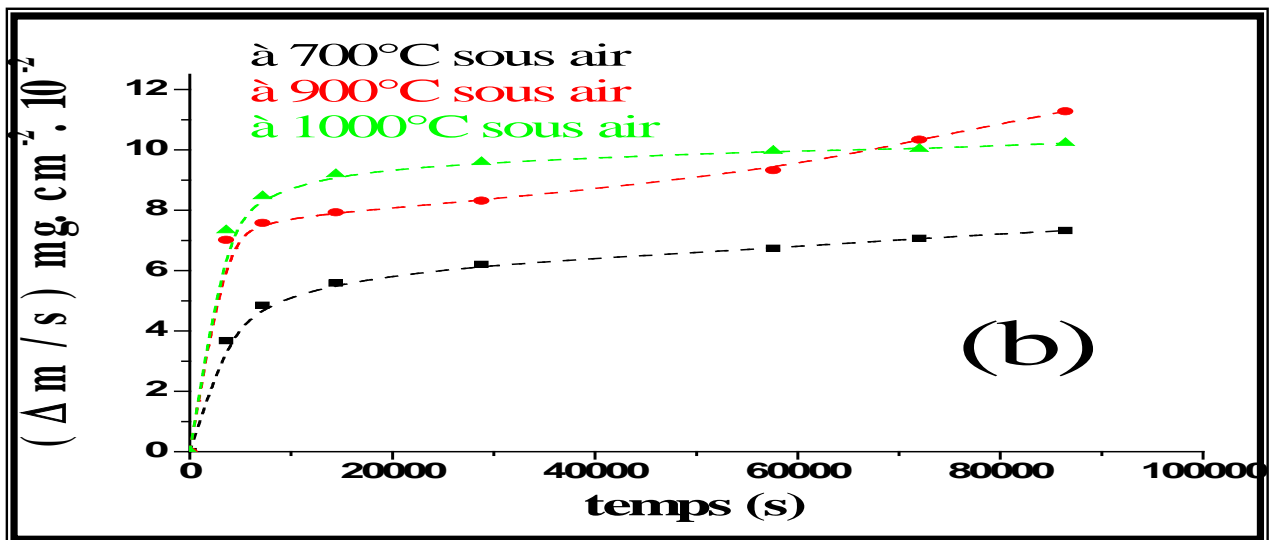
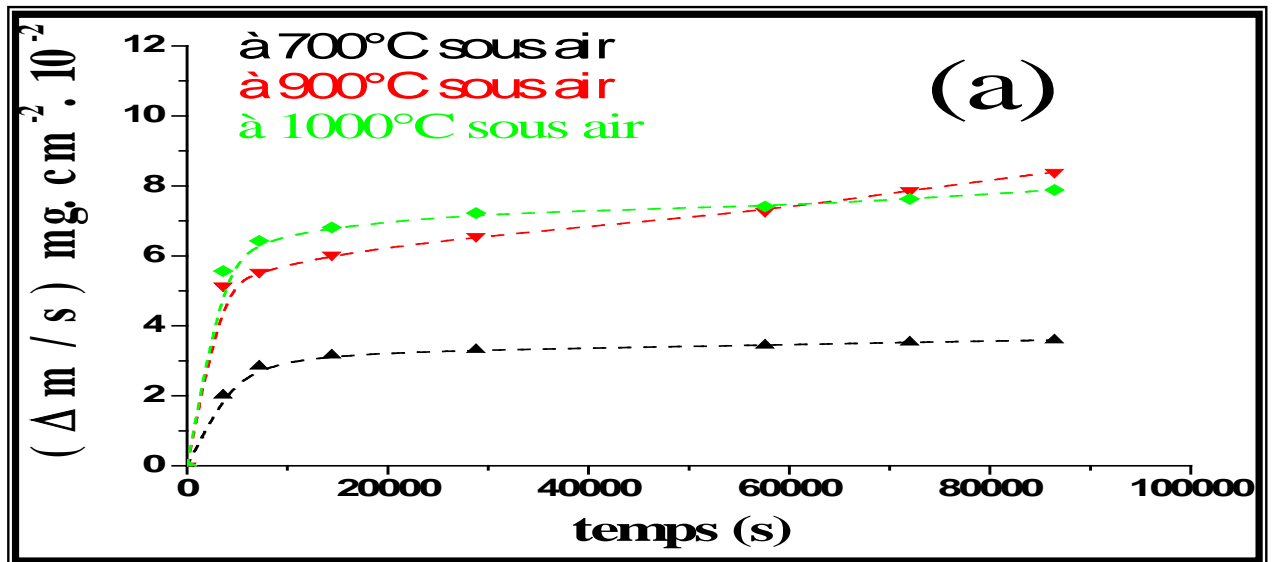


Figure IV.7: Courbe d'oxydation aux différentes températures

a)  $\text{Fe}_{48.5}\text{Al}_{50}\text{Cr}_{1,5}$ ; b)  $\text{Fe}_{63.5}\text{Al}_{35}\text{Cr}_{1,5}$ ; c)  $\text{Fe}_{78.5}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{1,5}$

Sur la **figure IV.6 et IV.7** pour tous les essais, les courbes d'oxydation ont une allure parabolique approximative. De plus, les prises de masses durant 24 heures d'oxydation augmentent avec la température de l'essai (700°C et 900°C) (**figure IV.6**). Cet accroissement semble régulier pour tous les échantillons.

L'observation des figures révèlent également que lors de l'oxydation des poudres  $\text{Fe}_{48,5}\text{Al}_{50}\text{Cr}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_{63,5}\text{Al}_{35}\text{Cr}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_{78,5}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{1,5}$ , l'accroissement de masse, à température d'essai identique, diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure IV.8**.

La cinétique d'oxydation montrent deux stades: le stade initial d'oxydation pendant lequel la vitesse d'oxydation est sensiblement plus rapide pendant les premières heures et le stade final pendant lequel la vitesse d'oxydation a diminué progressivement. Les deux stades, sont dénotés stade I et II. Ceux-ci sont visible aux deux températures d'essais 900°C et 1000°C.

A 1000°C, la prise de masse a une étape initiale rapide prononcée, suivie d'une étape régulière très lente après 14 h d'oxydation (**figure IV.7**). La prise de masse à 1000°C est inférieure à la prise de masse à 900°C après 24 d'oxydation. Les valeurs obtenues sont portées sur la **figure IV.9** La croissance plus rapide initiale est probablement liée à la formation de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  métastable de transition et la croissance plus lente postérieure est due à  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  plus stable (**figure IV.7**) [13].

L'observation des deux courbes de la figure I V. 10 révèle que lors de l'oxydation des alliages FeAlCr l'accroissement de masse est, à des températures d'essais identiques, inférieur à celui des alliages FeAl après 24 heures d'oxydation sous air à pression atmosphérique. Cela suggère que l'ajout du chrome améliore sensiblement le comportement de l'oxydation à haute température des échantillons  $\text{Fe}_{48,5}\text{Al}_{50}\text{Cr}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_{63,5}\text{Al}_{35}\text{Cr}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_{78,5}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{1,5}$ . Le rapport des prises de masse entre les alliages FeAl et celles des alliages FeAlCr se réduit quand la teneur en aluminium augmente comme on peut le constater sur le tableau IV.3

**Tableau IV.3** : Rapport des prises de masse entre les alliages FeAl et des alliages FeAlCr

T (°C)	700	900	1000
$\frac{(\Delta m / S)_{\text{Fe}_{80}\text{Al}_{20}}}{(\Delta m / S)_{\text{Fe}_{78,5}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{1,5}}}$	1,65	1,50	1,34

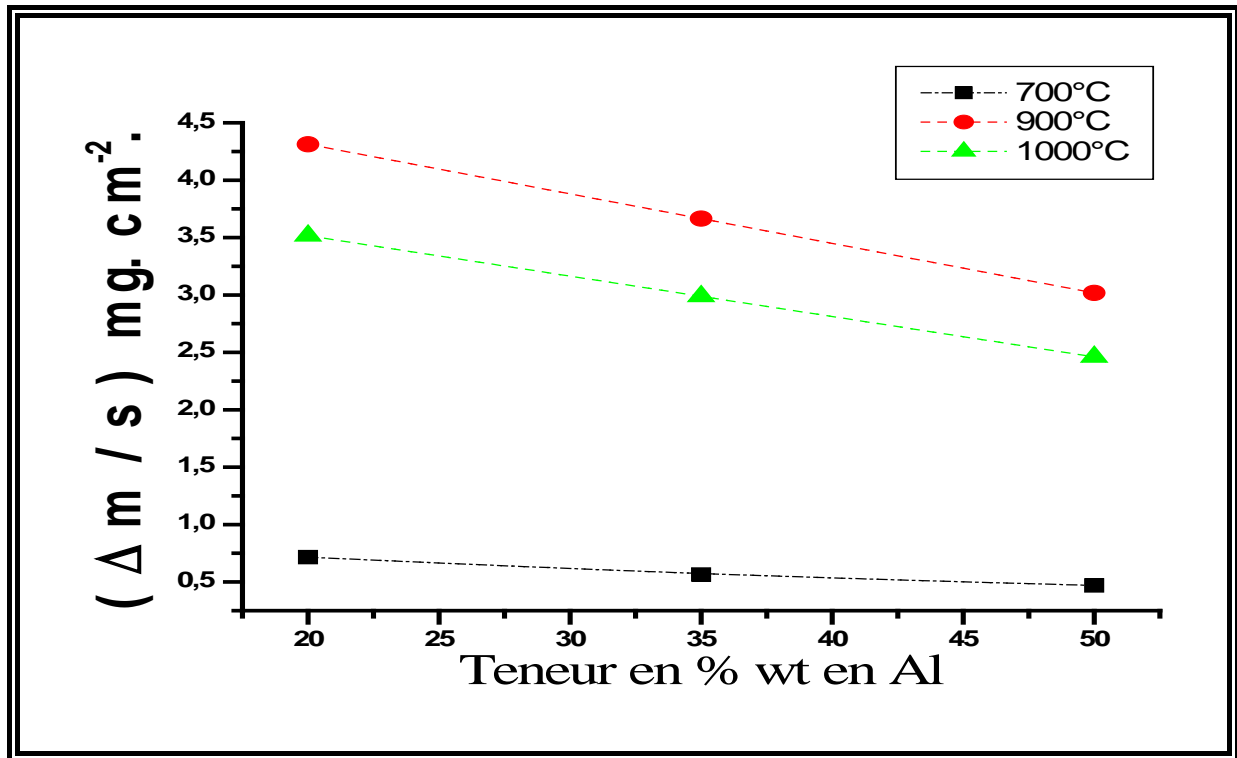


Figure IV.8 : Variation de la prise de masse en de la teneur % Wt en aluminium après 24h d'oxydation sous air de  $\text{Fe}_{48,5}\text{Al}_{50}\text{Cr}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_{63,5}\text{Al}_{35}\text{Cr}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_{78,5}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{1,5}$

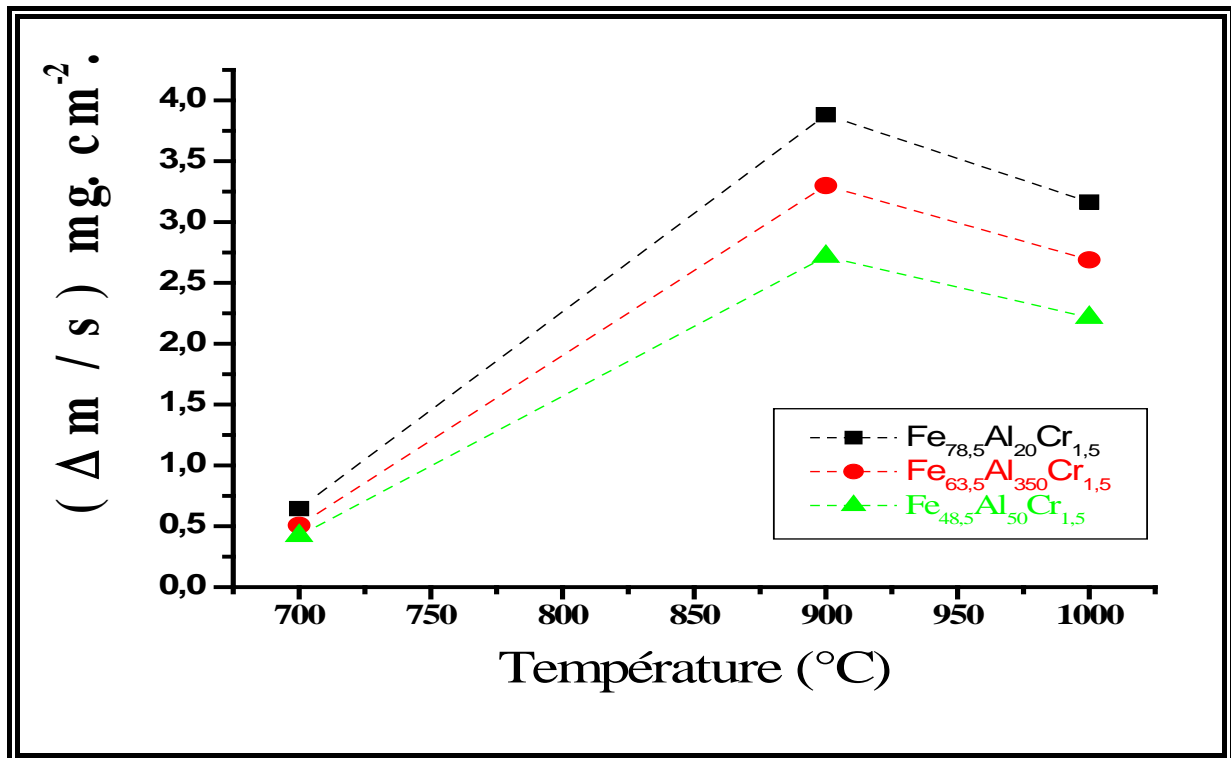


Figure IV.9: Variation de la prise de masse en fonction de la température après 24h d'oxydation sous air de  $\text{Fe}_{48,5}\text{Al}_{50}\text{Cr}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_{63,5}\text{Al}_{35}\text{Cr}_{1,5}$ ,  $\text{Fe}_{78,5}\text{Al}_{20}\text{Cr}_{1,5}$

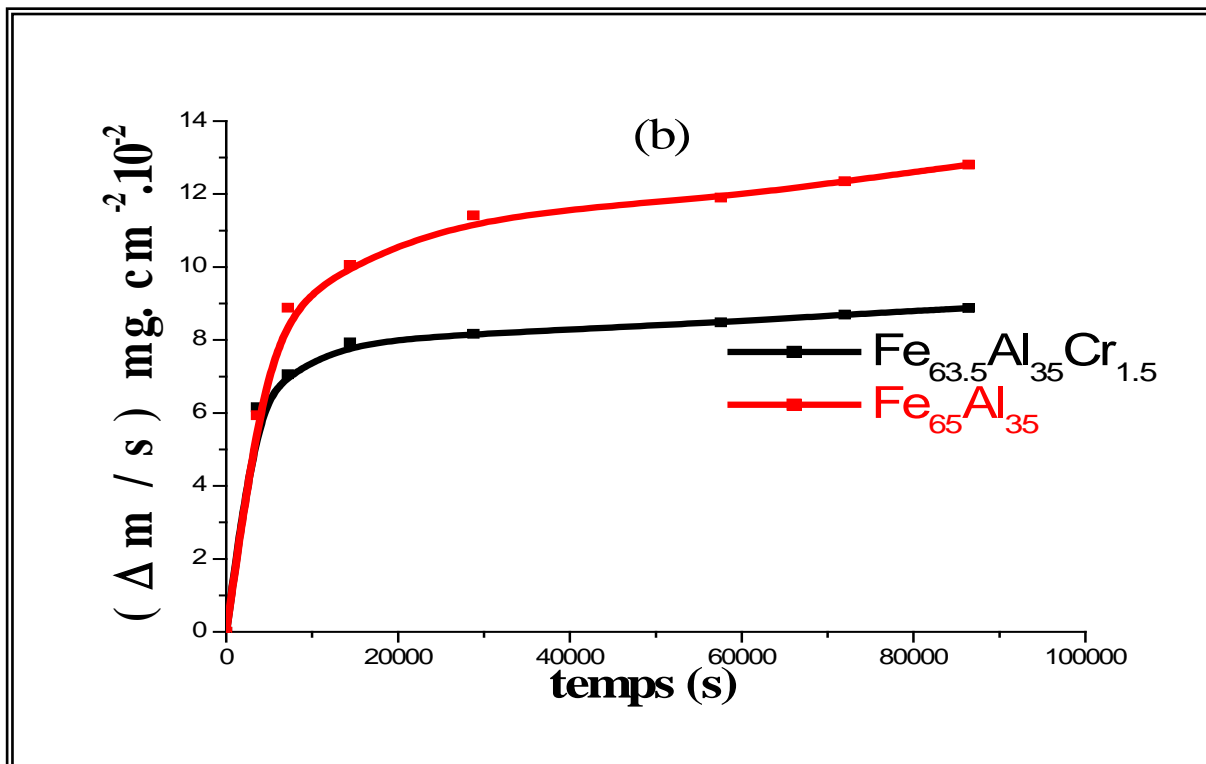
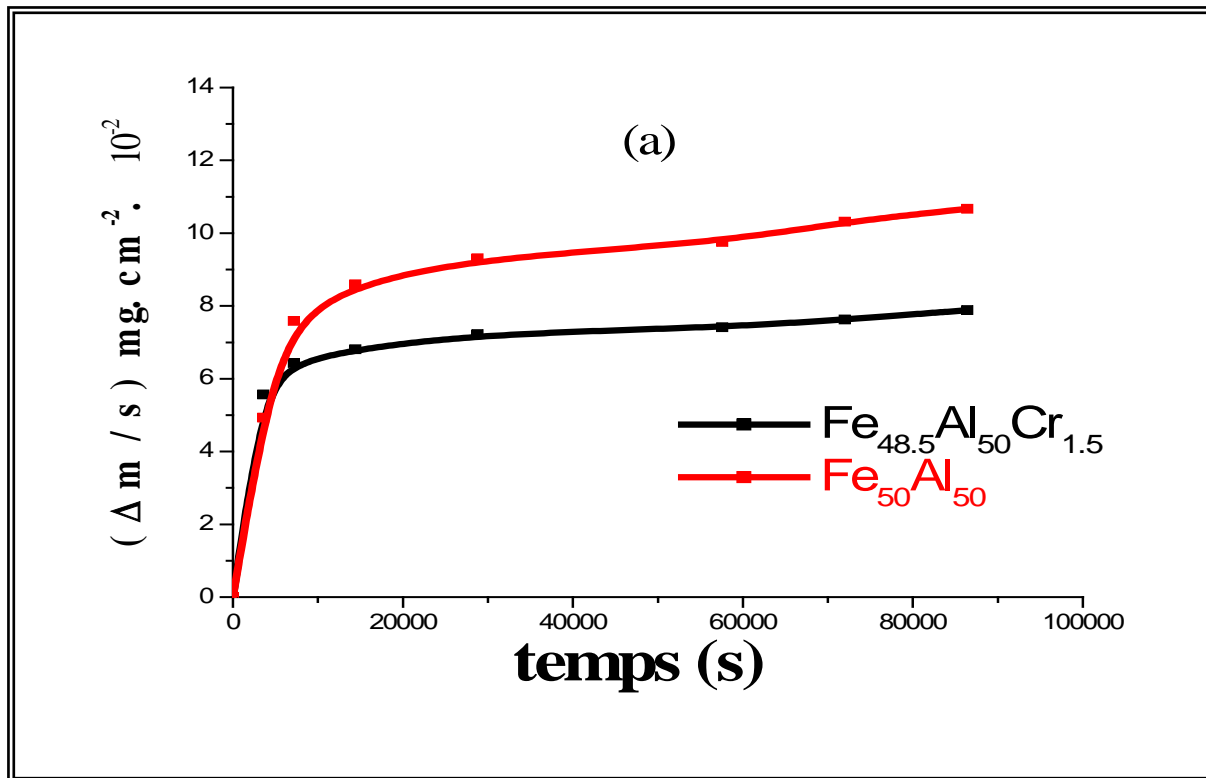


Figure IV.10: Courbe d'oxydation des alliages à 1000°C oxydés pendant 24h :  
(a)  $\text{Fe}_{48.5}\text{Al}_{50}\text{Cr}_{1.5}$ ,  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ , (b)  $\text{Fe}_{63.5}\text{Al}_{35}\text{Cr}_{1.5}$ ,  $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$  [14].

### IV.7.3 Courbes transformées

Des cinétiques observées seront extraites deux valeurs de constantes paraboliques pour les échantillons  $Fe_{50}Al_{50}$ ,  $Fe_{65}Al_{35}$ ,  $Fe_{80}Al_{20}$  oxydés pendant 24 heures à  $700^{\circ}C$ ,  $900^{\circ}C$  et  $1000^{\circ}C$ . La représentation des courbes cinétiques transformées  $(\Delta m/S)^2 = f(t)$  en fonction du temps permet d'obtenir les différentes constantes paraboliques d'oxydation des stades I et II. Les **figures IV.11 à IV.13** donne les courbes transformés correspondants  $(\Delta M/S)^2 = f(t)$ . On peut cependant remarquer que l'ensemble des courbes peut se décomposer en deux parties linéaires correspondantes à deux pentes  $kp_1$  (Stade I) et  $kp_2$  (stade II).

Les courbes transformées **figure IV.11 à IV.13** permettent de déterminer Les valeurs plus au moins estimées des constantes de vitesse paraboliques  $K_p$  caractéristiques d'un comportement parabolique. Les  $K_{p1}$  et  $K_{p2}$  qui ont pu être déterminée par régression linéaire. Pour tous les dépouillements, les coefficients des différentes régressions ont été tous proche de 1.

Pour les échantillons  $Fe_{48.5}Al_{50}Cr_{1.5}$ ,  $Fe_{63.5}Al_{35}Cr_{1.5}$ ,  $Fe_{78.5}Al_{20}Cr_{1.5}$ , chacun des deux stades observés (**figures IV.11 à IV.13**) a été caractérisé par une constante. Les valeurs des constantes cinétiques  $K_{p1}$  et  $K_{p2}$  que nous avons pu extraire des courbes pour chacun des échantillons sont regroupées dans le **tableau IV. 4**

**Tableau IV. 4** : Constantes cinétiques paraboliques pour les deux stades d'oxydation

échantillon température	$K_p$ ( $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )	$Fe_{48.5}Al_{50}Cr_{1.5}$	$Fe_{63.5}Al_{35}Cr_{1.5}$	$Fe_{78.5}Al_{20}Cr_{1.5}$
$700^{\circ}C$	$K_p$ (Stade I)	$1,12.10^{-7}$	$1,21.10^{-7}$	$2,091.10^{-7}$
	$K_p$ (Stade II)	$5,1885.10^{-9}$	$9,5484.10^{-9}$	$9,8941.10^{-9}$
	$K_p$ (moyen)	$5,859.10^{-8}$	$1,0824.10^{-8}$	$1,094.10^{-7}$
$900^{\circ}C$	$K_p$ (Stade I)	$4,265.10^{-7}$	$5,016.10^{-7}$	$5,821.10^{-7}$
	$K_p$ (Stade II)	$6,979.10^{-9}$	$4,725.10^{-9}$	$7,732.10^{-9}$
	$K_p$ (moyen)	$4,286.10^{-7}$	$2,5428.10^{-7}$	$2,949.10^{-7}$
$1000^{\circ}C$	$K_p$ (Stade I)	$6,927.10^{-6}$	$5,747.10^{-6}$	$3,723.10^{-6}$
	$K_p$ (Stade II)	$4,192.10^{-8}$	$4,557.10^{-8}$	$4,695.10^{-8}$
	$K_p$ (moyen)	$3,4844.10^{-6}$	$3,4862.10^{-6}$	$1,8849.10^{-6}$

On note que les constantes cinétiques d'oxydation  $kp_I$  (stade I) et  $kp_{II}$  (stade II) montrent une différence selon la température d'essai. Il apparaît une évolution au premier

(stade I) stade avec une diminution de  $k_p$  lors des oxydations les plus longues (stade I). La vitesse d'oxydation est sensiblement plus rapide pendant les premières d'oxydation (Stade I), suivi d'une vitesse plus lente (Stade II).

Les valeurs des constantes cinétiques confirment que vitesse d'oxydation pour les échantillons oxydés 1000°C est inférieure à la vitesse d'oxydation des échantillons oxydés à 900°C. Cette plage de température induit le passage dans le domaine de stabilité de l'alumine ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1000°C

La vitesse d'oxydation plus rapide initiale (à 1000°C) est probablement due à la formation de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> métastable de transition et la vitesse d'oxydation plus lente postérieure due à  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15] mais aussi à la formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour des températures voisines de 1000°C. Le ralentissement global du phénomène d'oxydation des poudres *Fe<sub>48.5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1.5</sub>*, *Fe<sub>63.5</sub>Al<sub>35</sub>Cr<sub>1.5</sub>*, *Fe<sub>78.5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1.5</sub>*, ne survient donc que pendant le second stade durant lequel la formation de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est favorisée à 1000°C après un certain temps d'oxydation (14 heures). Les valeurs des constantes de vitesse paraboliques  $K_p$  pour les alliages FeAlCr sont en accord avec des données rapportées pour formation des alliages  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, suggérant que les  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont formés dans l'étape I et les  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'étape II [16]

La **figure IV.7** et le **tableau IV. 1** ont prouvé clairement que le taux d'oxydation, des échantillons *Fe<sub>48.5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1.5</sub>*, *Fe<sub>63.5</sub>Al<sub>35</sub>Cr<sub>1.5</sub>*, *Fe<sub>78.5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1.5</sub>*, diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium pour l'oxydation initiale (stade I) et régulière (stade II). La valeur de constante cinétique  $K_p$ , par exemple, est réduite environ d'un cinquième de *Fe<sub>78.5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1.5</sub>*, à *Fe<sub>48.5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1.5</sub>*.

La différence du comportement d'oxydation entre les alliages avec et sans l'addition de chrome est clairement montrée dans figure **IV.10**. On peut voir que les courbes d'oxydation du Fe-Al binaire et des alliages ternaires de FeAlCr montrent une légère différence. La valeur de la prise de masse de l'alliage de *Fe<sub>48.5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1.5</sub>* oxydé pendant 24h à 1000°C est seulement 0.79 mg cm<sup>-2</sup>, presque 25% plus bas que cela des alliages binaires. L'addition de chrome a eu comme conséquence l'amélioration significative sur la résistance d'oxydation. La présence du Cr a accéléré la transformation du  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui a sensiblement réduit la vitesse d'oxydation [17]. Par conséquent, des additions de Cr sont censées jouer un rôle en améliorant le comportement à l'oxydation haute température sous air de laboratoire à pression atmosphérique.

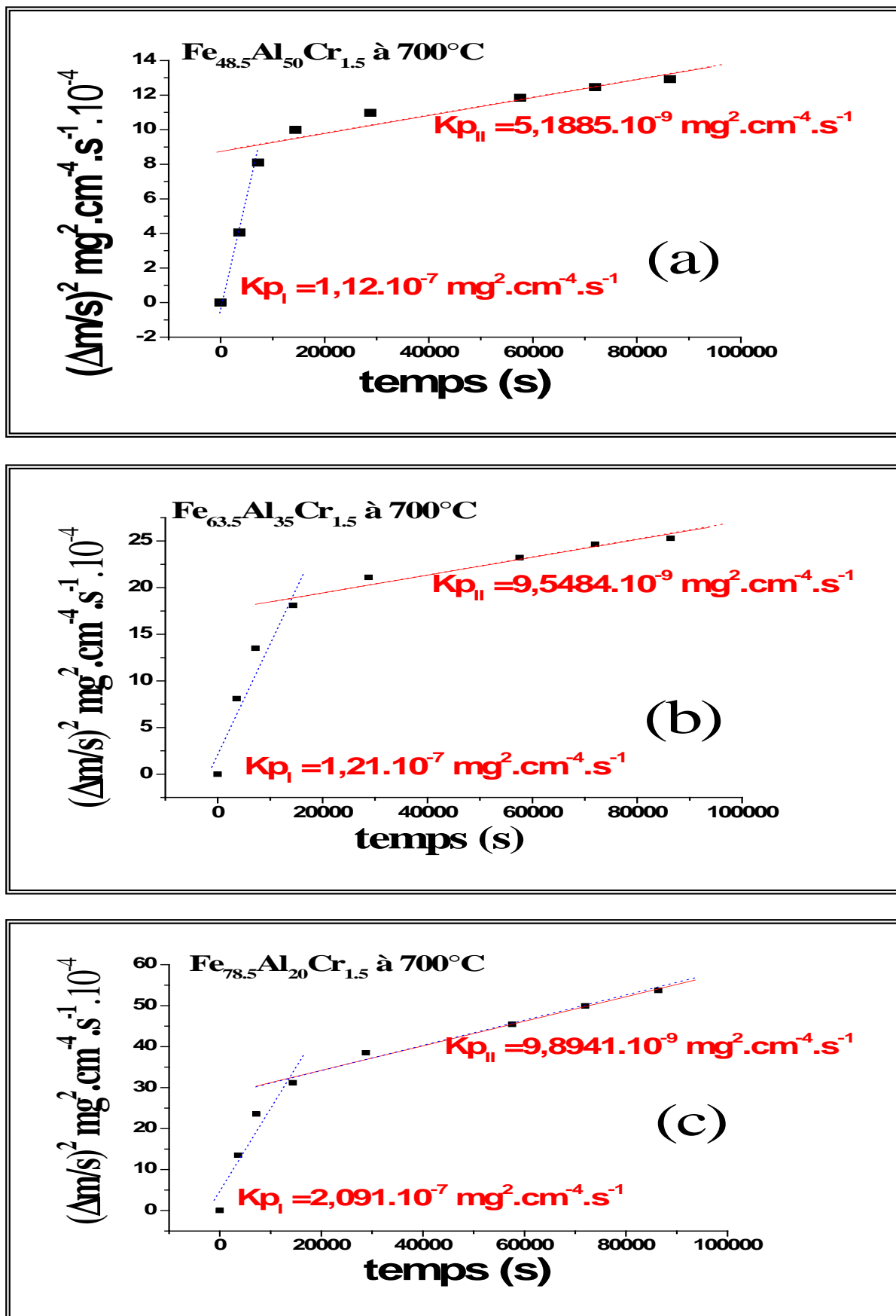


Figure IV.11 : Courbes transformées  $(\Delta m/s)^2$  en fonction du temps  
 a) Fe<sub>48.5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1.5</sub>; b) Fe<sub>63.5</sub>Al<sub>35</sub>Cr<sub>1.5</sub>; c) Fe<sub>78.5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1.5</sub>

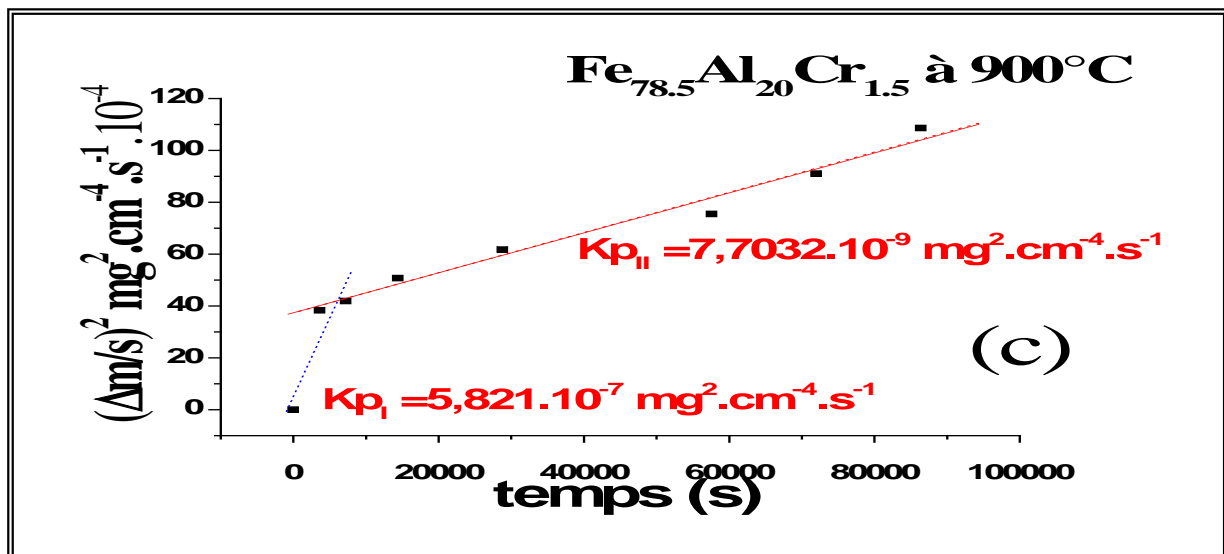
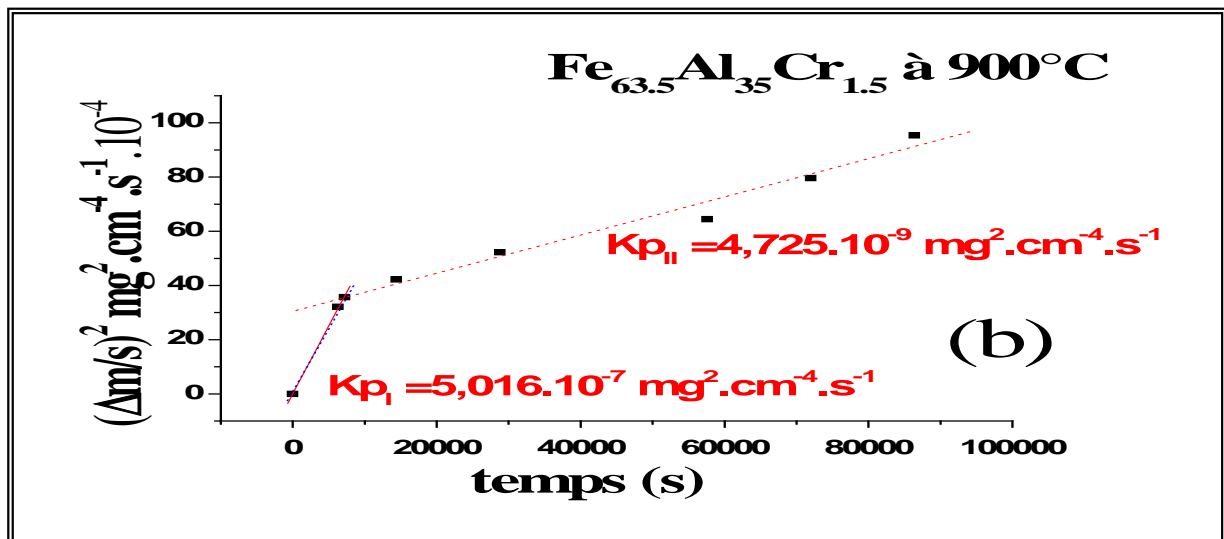
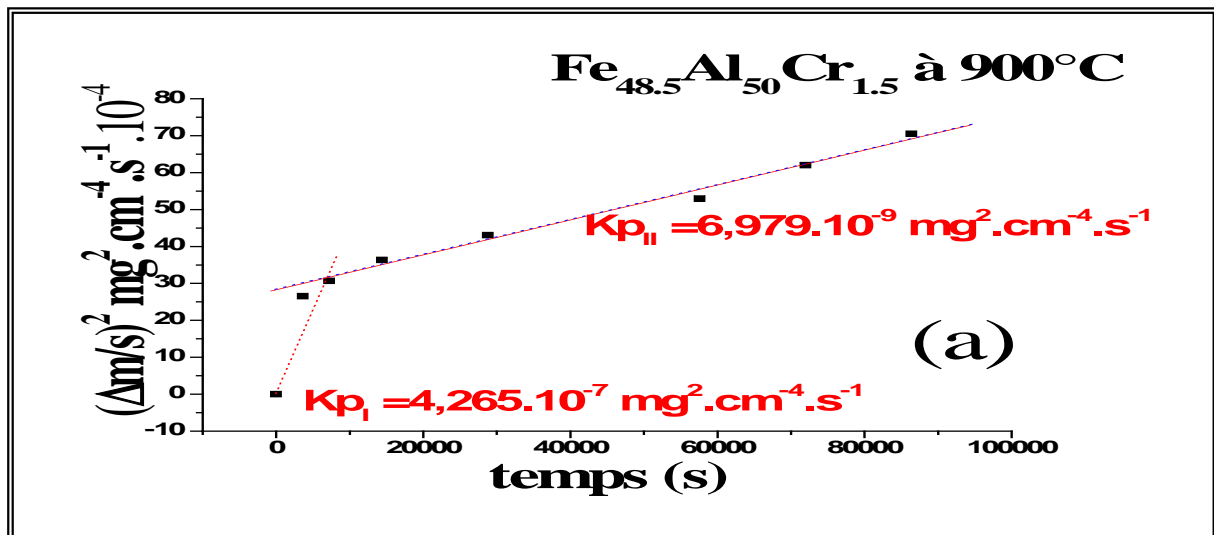


Figure IV.12: Courbes transformées  $(\Delta m/s)^2$  en fonction du temps  
 a) Fe<sub>48.5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1.5</sub> ; b) Fe<sub>63.5</sub>Al<sub>35</sub>Cr<sub>1.5</sub> ; c) Fe<sub>78.5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1.5</sub>

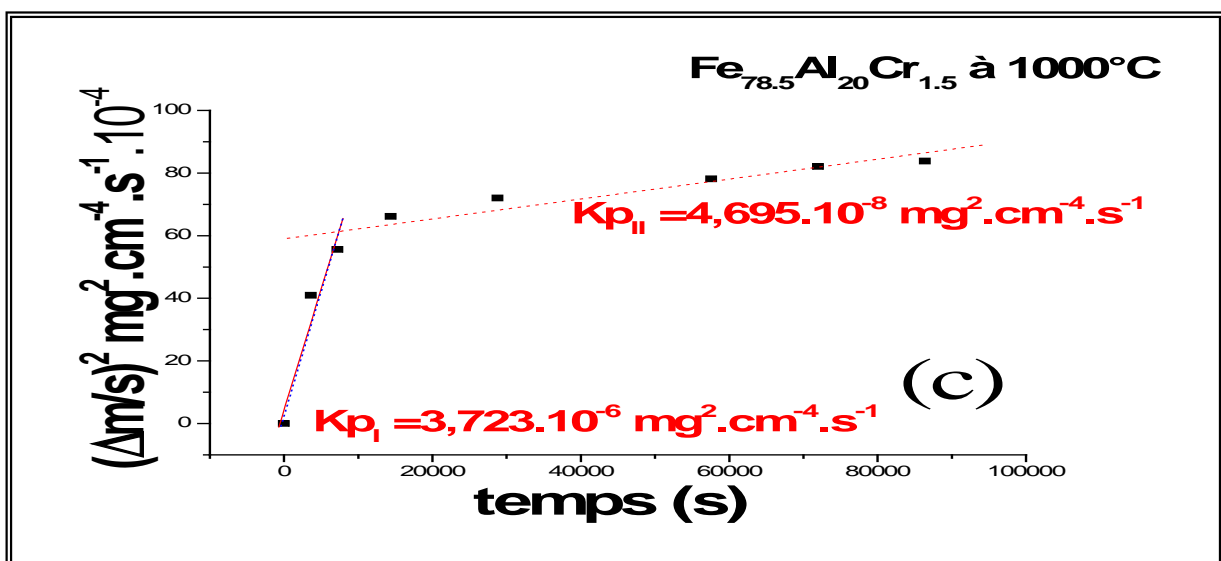
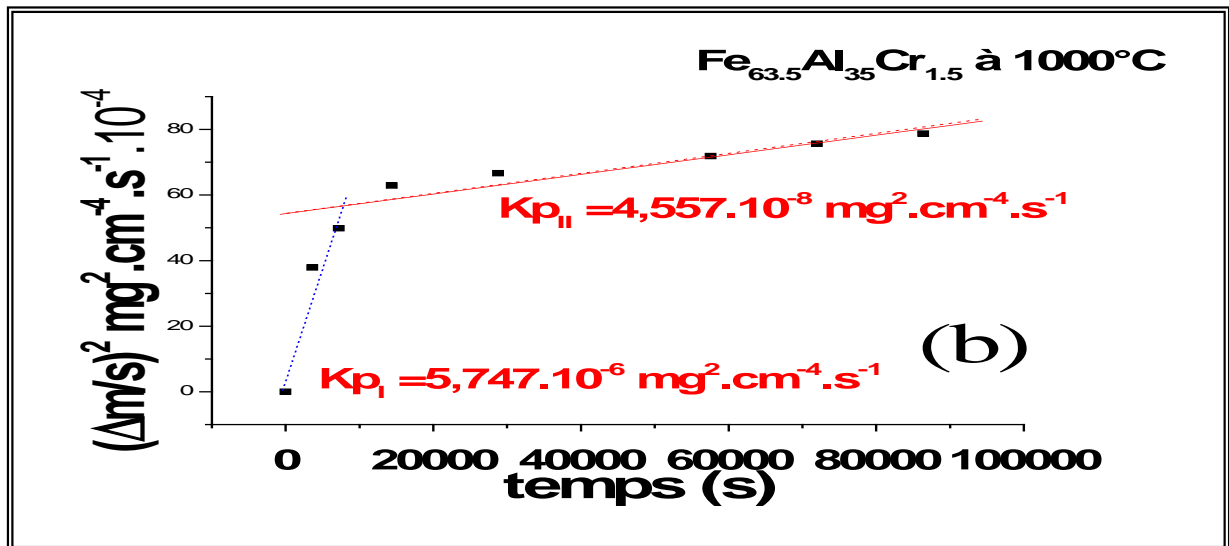
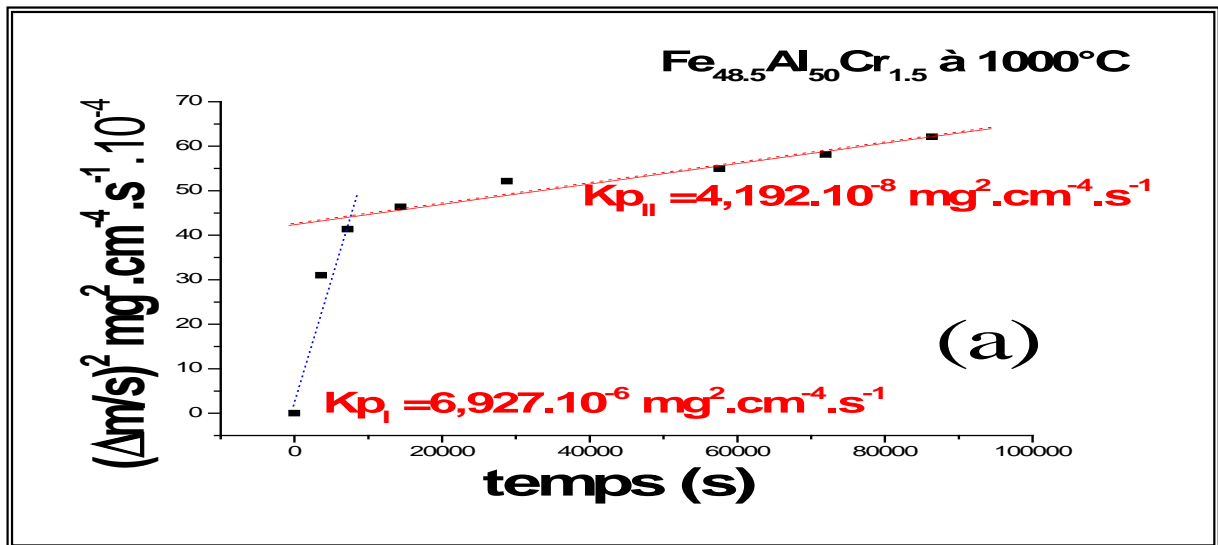


Figure IV.13: Courbes transformées  $(\Delta m/s)^2$  en fonction du temps  
 a) Fe<sub>48.5</sub>Al<sub>50</sub>Cr<sub>1.5</sub> ; b) Fe<sub>63.5</sub>Al<sub>35</sub>Cr<sub>1.5</sub> ; c) Fe<sub>78.5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1</sub>

#### IV.7.4 Conclusion

Les poudres  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $x=20, 35, 50, y=1,5$ ) ont été oxydés sous air à 700°C, 900°C et 1000°C pendant 24 heures. Chaque courbe d'oxydation obéit à une loi parabolique approximative. La cinétique d'oxydation montre deux stades (l'étape I et II). Les constantes paraboliques de taux d'oxydation,  $Kp$ , pour des étapes I et II ont été déterminées par les courbes transformées. La vitesse d'oxydation était sensiblement plus rapide pendant la première heure (l'étape I), suivie d'une diminution progressive jusqu'à une constante plus lente (étape II) pour tous les échantillons. A 1000°C, la vitesse d'oxydation plus rapide initiale est probablement due à la formation de  $\theta$ - $Al_2O_3$  métastable de transition et la vitesse d'oxydation plus lente postérieure due à  $\alpha$ - $Al_2O_3$  plus stable et aussi la formation de  $Cr_2O_3$ . Bien que tous les alliages aient formé seulement une couche externe d' $Al_2O_3$  et de  $Cr_2O_3$ , les valeurs de  $k_p$  ont prouvé clairement que la vitesse d'oxydation, des échantillons  $Fe_{48.5}Al_{50}$ ,  $Fe_{63.5}Al_{35}$ ,  $Fe_{78.5}Al_{20}$ , diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium d'alliage, pour l'oxydation initiale et régulière d'étape. La résistance d'oxydation du Fe-Al binaire et des alliages ternaires de FeAlCr montrent une légère différence. La valeur de la prise de masse de l'alliage de  $FeAlCr$  oxydé pendant 24h à 1000°C est plus faible que celle de l'alliage binaires  $FeAl$ . La résistance d'oxydation des alliages est sensiblement améliorée par l'addition de chrome (1,5 % en poids) aux températures au-dessus de 700°C. La présence du Cr a accéléré la transformation du  $\theta$ - $Al_2O_3$  au  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , qui a sensiblement réduit la vitesse d'oxydation. Par conséquent, des additions de Cr sont censées jouer un rôle en améliorant le comportement à l'oxydation haute température sous air à pression atmosphérique.

### IV.8 Analyse structurale des poudres oxydées: diffraction des rayons X

#### IV.8.1 Analyse qualitative :

L'analyse par diffraction des rayons X va permettre la détermination des phases formées au cours de l'oxydation à différentes températures. Les diagrammes seront comparés avec la base des données disponibles. Les figures IV.14 à IV.16 montrent respectivement les diagrammes de diffraction obtenus pour les échantillons  $Fe_{63.5}Al_{35}Cr_{1.5}$  ayant été oxydés pendant 24 heures à 900°C, 1000°C ainsi que les diagrammes des échantillons  $Fe_{48.5}Al_{50}Cr_{1.5}$  et  $Fe_{78.5}Al_{20}Cr_{1.5}$  oxydés pendant 24 heures à 1000°C.

A 1000°C, les diagrammes DRX (**figures IV.14 à IV.16**) montrent clairement la présence des oxydes d'aluminium :  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fiche JCPDS n°461212),  $\theta$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fiche JCPDS n° 471771),  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fiche JCPDS n°471308),  $\delta$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fiche JCPDS n°461131), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fiche JCPDS n°431484) et aussi la formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fiche JCPDS n°381479). De plus, au regard de l'évolution des raies correspondant aux oxydes d'aluminium, il semble que l'alumine  $\alpha$  ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) soit la phase majoritaire dans la couche d'oxyde et ce quelque soit l'échantillon. La formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne se produisait qu'à des températures supérieures à 800°C ou qu'après des temps d'oxydation très longs à plus basses températures, d'après Pivin et al. [18]. Les oxydes présents sont ceux qui étaient thermodynamiquement attendus pour une oxydation à 1000°C sous air à pression atmosphérique. Les oxydes de fer sont aussi présents.

Les diffractogrammes des échantillons oxydés à 900°C (**figure IV.14**) pendant 24 heures comportent les oxydes de fer [l'hématite (Fiche JCPDS n°060502), la magnétite (Fiche JCPDS n°261136), et la wüstite (Fiche JCPDS n°461312)] mais aussi l'alumine  $\theta$  et  $\sigma$  ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fiche JCPDS.1997, 47-1771), ( $\sigma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fiche JCPDS.1997, 47-1292), ce qui est en concordance avec le diagramme de phase binaire fer oxygène [19]. A cette température c'est l'alumine  $\theta$  (Fiche JCPDS n°47-1771) métastable qui apparaît.

On remarque que l'intensité des pics des alliages FeAlCr oxydés pendant 24h pour les **figures IV.14 à IV.16** est plus faible que celle des pics des alliages non oxydés, ce qui semble logique vu qu'une partie des rayons X est absorbée par le dépôt d'oxyde.

Tous les enregistrements font apparaître des signaux caractéristiques de composé FeAlCr. Les quatre pics principaux qui apparaissent dans la plage considérée sont référencés dans les tables JCPDS comme appartenant au FeAlCr. C'est donc le substrat qui diffracte ce qui explique que les alliages aient formé seulement une couche externe d'oxydation couche peu épaisse.

En conclusion, bien que la réaction possible pour *FeAlCr* ternaire à températures élevées implique l'aluminium, le fer et le chrome pour produire les oxydes correspondants, l'aluminium sera préférentiellement oxydé pour former une couche extérieure d'alumine presque pur [20-22] avec l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats de la présente étude ont montré que l'oxyde extérieur sur le *FeAlCr* se compose essentiellement de  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1000°C, ce qui est en accord avec les investigations précédentes [23-26].

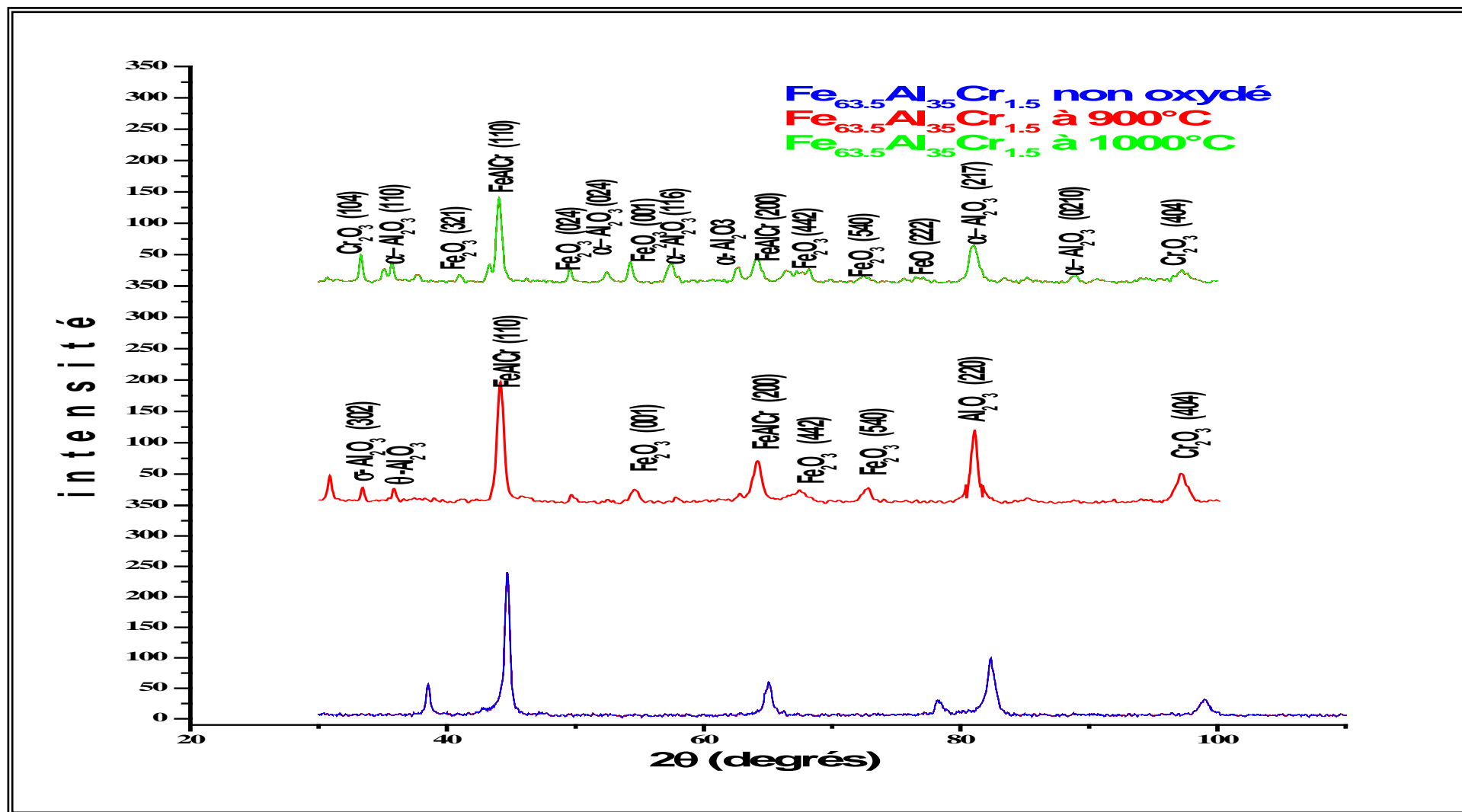
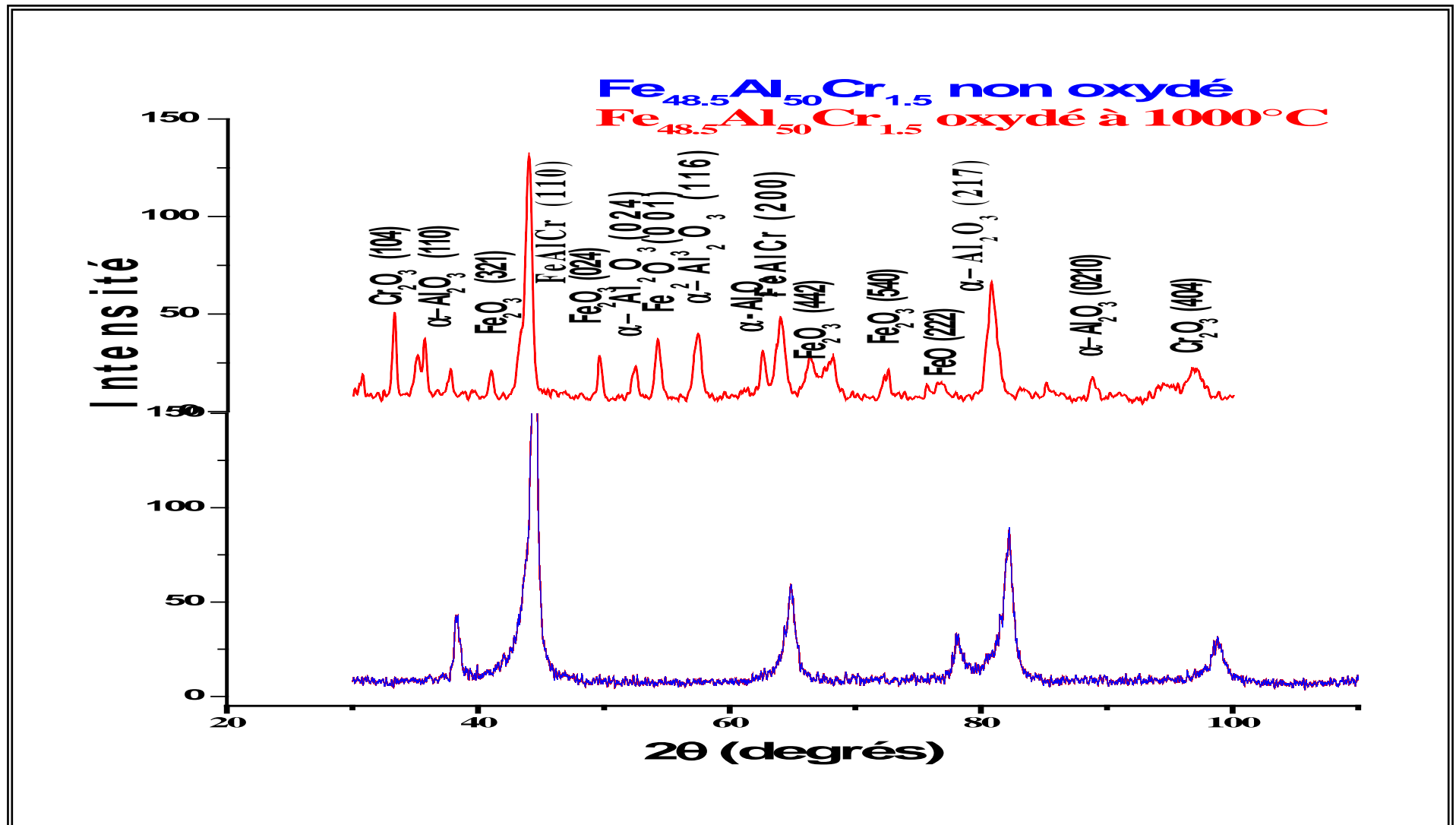


Figure IV.14: Diffractogrammes des mélanges de poudres  $\text{Fe}_{63.5}\text{Al}_{35}\text{Cr}_{1.5}$  non oxydé et oxydé à  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$

Figure IV.15: Diffractogrammes des mélanges de poudres  $\text{Fe}_{48.5}\text{Al}_{50}\text{Cr}_{1.5}$  non oxydé et oxydé à  $1000^\circ\text{C}$

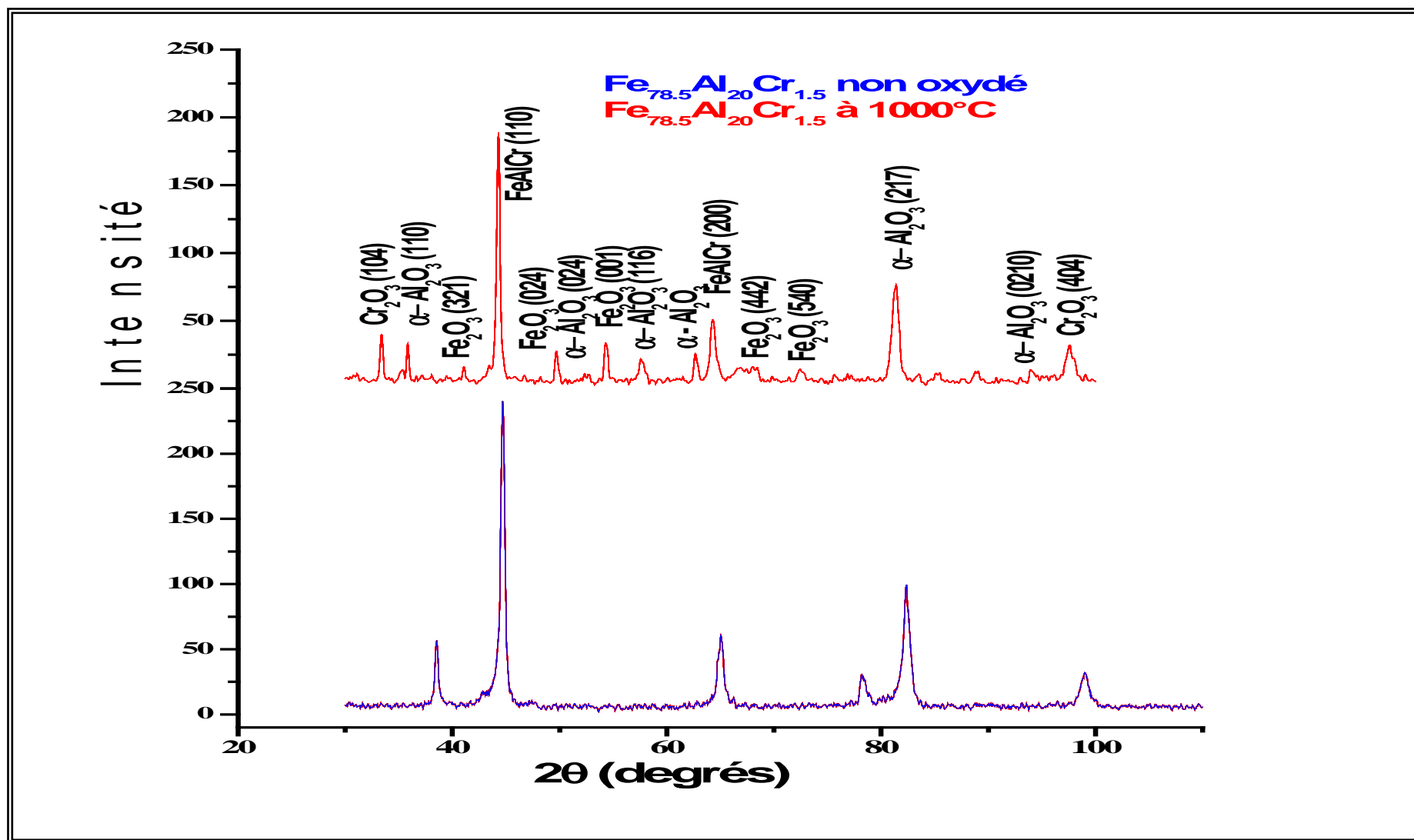


Figure IV.16 : Diffractogrammes des mélanges de poudres Fe<sub>78.5</sub>Al<sub>20</sub>Cr<sub>1.5</sub> non oxydé et oxydé à 1000°C

## IV.10 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] PERUSIN. S, *Thèse Doctorat* de l'institut national polytechnique de toulouse (2004), France, 193.
- [2] Z.G. Zhang , P.Y. Hou , F. Gesmundo , Y. Niu, *Applied Surface Science xxx* (2006).
- [3] Z.-G. Yang , P.Y. Hou, *Materials Science and Engineering A* 391 (2005) 1–9.
- [4] Durand-charre M. *The microstructure of superalloys Gordon and Breach Science Publishers*, 1997 ch 1, P2.
- [5] *Faculté des Sciences Appliquées, Département ASMA, Science des Matériau* Jacqueline LECOMTE-BECKERS & Yann GREDAY, 2004.
- [6] J. Philibert et Coll M. *Métallurgie, du minerai au matériau*. Masson, 1998.
- [7] Edouard Bastarache M.D. Author of *Substitutions for raw ceramic materials* Tracy, Québec, CANADA, 2004.
- [8] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12 de Traité des matériaux*, éd. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993
- [9] Sullivan & Krieger, *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures; last edition*.2002.
- [10] Zhenyu Liu and Wei Gao. *oxydation of Metals*, Vol. 54, Nos. 3/4, 2000
- [11] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied science Publishers, angleterre (1988). T.N Rhys-Jones et H.J. Grabke, *Mater. Sci. Technol.*, 4(5), 446 (1988)
- [12] C. Wagner, *Z. Physic. Chem.*, 21, 25 (1933).
- [13] Z. Liu, W. Gao, K. L. Dahm, and F . Wang, *Acta Mater.* 46, 1691 (1998).
- [14] GRIEB. S, *Thèse magister sur l'elaboration, caractérisation des alliages FeAl et comportement à l'oxydation haute température* (2006),université badji mokhtar annaba.
- [15] J.L. Smialek, J. Doychak, D.J. Gaydosh, *Oxid. Met.* 34 (3/4) (1990) 259
- [16] Zhenyu Liu, Wei Gao, and Yedong He, *Oxidation of Metals*, Vol. 53, Nos 3/4, 2000
- [17] J. T. Guo and C.M. Xu *Oxidation of Metals*, Vol. 53, Nos 5/6, 2002.
- [18] D. P. Pivin, Jr., A. Andresen, J. P. Bird, and D. K. Ferry . *Phys. Rev. Lett.* 82, 4687–4690 (1999)
- [19] PERUSIN. S, *Thèse Doctorat* de l'institut national polytechnique de toulouse (2004), France, 193.
- [20] P. Tomaszewicz, G.R. Wallwork, *Rev. High Temp. Mater.* 4 (1978) 75.

- [21] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier, London, 1988.
- [22] P. Tomaszewicz, G.R. Wallwork, *Oxid. Met.* 19 (1983) 165.
- [23] C.G. Mckamey, J.H. Devan, P.F. Tortorelli, V.K. Sikka, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 1779.
- [24] J.H. Devan, P.F. Tortorelli, *Mater. High Temp.* 11 (1993) 30.
- [25] P.F. Tortorelli, K. Natesan, *Mater. Sci. Eng. A258* (1998) 115.
- [26] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, *Mater. Corros.* 47 (1996) 663.

# *Chapitre V*

## *Conclusion Générale Et Perspectives*

*Dans ce dernier chapitre, nous apportons des conclusions à cette étude. Ces conclusions nous semblent montrer que l'objectif initial de cette étude a été atteint et nous espérons que les résultats obtenus pourront être une approche entre l'élaboration des matériaux et les mécanismes d'oxydation à haute température. Enfin, nous proposons un certain nombre de perspective pour conclure cette étude.*

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le broyage à haute énergie a permis d'élaborer, à partir d'éléments purs, des poudres nanostructurées composées de grain nanométriques. Dans les conditions utilisées, le broyage conduit à la formation d'une phase  $FeAlCr$  cristalline après 7h et 14 h et cela quelque soit la composition du mélange initial. La combinaison de deux techniques de caractérisation (diffraction de rayons X, et spectroscopie électronique à balayage) a permis la caractérisation des poudres  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$ .

La diffraction de rayons X a permis de donner une première description des propriétés structurales et microstructurales des poudres nanostructurées de  $Fe_{1-x}Al_xCr_y$  ( $x=25, 35, 50$  et  $y=1,5$ ). Les résultats de diffraction obtenus sur les échantillon de  $FeAlCr$  broyés dans les conditions citées antérieurement ont permis la détermination de la structure du mélange, le paramètre de maille en fonction de la teneur de Al et du temps de broyage ainsi que de la taille moyenne des grains cristallins. Le paramètre de maille de  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $x=25, 35, 50, y=1,5$ ) augmente avec la teneur en aluminium, mais augmente aussi avec le temps de broyage pour les mêmes alliages. La taille des cristallites augmente légèrement avec la teneur en aluminium, mais diminue lorsque le temps de broyage augmente pour le même alliage. La microscopie électronique à balayage a permis l'observation de la structure et de suivre son évolution en fonction du temps de broyage. La morphologie des poudres nanostructurées peut être décrite par une assemblée de grains nanocristallins orientés aléatoirement de structure lamellaire par les poudres broyées pendant 7heures. Cette structure lamellaire peut être attribué à l'interdiffusion des éléments purs ainsi qu'au pourcentage assez important d'Al connu par sa structure ductile. Cette microstructure lamellaire n'a pas persisté pendant le temps de broyage de 14 h où on a un aspect typique de boule de maïs éclaté (pop corn). Les poudres nanostructurées sont ainsi constituées de grains cristallisés pseudo sphériques. La taille des cristallites augmente légèrement avec la teneur en Al, mais diminue lorsque le temps de broyage augmente pour le même alliage.

Les poudres  $Fe_{1-x-y}Al_xCr_y$  ( $x=20, 35, 50, y=1,5$ ) ont été oxydé sous air de laboratoire à 700°C, 900°C et 1000°C pour une période 24 heures. Les courbes  $\Delta m/S=f(t)$  obtenues lors de l'oxydation des alliages  $FeAlCr$  montrent qu'une loi parabolique approximative permet de rendre compte des cinétiques expérimentales. Chaque courbe d'oxydation peut être divisée en deux étapes. Les constantes paraboliques de vitesse d'oxydation,  $Kp$ , pour des étapes I et II ont été déterminés par les courbes transformées. La vitesse d'oxydation était sensiblement plus rapide pendant la première heure (l'étape I), suivie

d'une diminution progressive jusqu'à une constante plus lente (étape II) pour tous les échantillons. A 1000°C, la vitesse d'oxydation plus rapide initiale est probablement due à la formation de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> métastable de transition et la vitesse d'oxydation plus lente postérieure due à  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus stable et aussi la formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formation du film stable d'alumine  $\alpha$  sur la surface d'alliage fournit une excellente résistance à l'oxydation. Bien que tous les alliages aient formé seulement une couche externe peu épaisse d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et aussi de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les valeurs de  $k_p$  ont prouvé clairement que le taux d'oxydation, des échantillons *Fe*<sub>48.5</sub>*Al*<sub>50</sub>*Cr*<sub>1.5</sub>, *Fe*<sub>63.5</sub>*Al*<sub>35</sub>*Cr*<sub>1.5</sub>, *Fe*<sub>78.5</sub>*Al*<sub>20</sub>*Cr*<sub>1.5</sub>, diminue avec l'augmentation de la teneur en aluminium d'alliage, pour l'oxydation initiale et régulière d'étape. La résistance d'oxydation des alliages est sensiblement améliorée par l'addition de chrome (1,5 % en poids) aux températures au-dessus de 700°C comparé aux alliages FeAl. La présence du Cr a accéléré la transformation du  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui a sensiblement réduit les vitesses d'oxydation. Par conséquent, des additions de Cr sont censées jouer un rôle en améliorant le comportement à l'oxydation haute température sous air de laboratoire à pression atmosphérique. Enfin l'analyse de diffraction de RX des poudres oxydées met en évidence, les oxydes de fer, les alumines métastables ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 900°C et les alumines stables ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1000°C. Les oxydes sont ceux qui étaient thermodynamiquement attendus pour les oxydations sous air de à pression atmosphérique.

Ce travail constitue une première approche de l'élaboration par broyage à haute énergie et le comportement à l'oxydation hautes températures des alliages de *Fe*<sub>1-x-y</sub>*Al*<sub>x</sub>*Cr* (x = 25, 35, 50, y=1,5). Cette étude offre quelques perspectives, d'une part, il serait intéressant de reprendre la synthèse des alliages *Fe*<sub>1-x-y</sub>*Al*<sub>x</sub>*Cr*<sub>1</sub> (x = 25, 35, 50, y=1,5) par broyage à haute énergie en contrôlant un certain nombre de paramètres de broyage (Temps de broyage plus lent, vitesse de rotation plus grande). Par ailleurs, afin de suivre l'homogénéité des mélanges FeAlCr, il est indispensable d'envisager un complément d'analyse par spectroscopie Mössbauer. D'autre part, il serait aussi intéressant de suivre l'influence de la teneur de Al et de Cr sur les propriétés mécaniques et anticorrosion à plus haute température (1000°C-1300°C) et, éventuellement, de tester d'autres éléments d'addition tel que le carbone ou le bore à la place du chrome. Enfin un complément d'analyse, [Microscopie électronique en transmission (MET), Microscopie à force atomique (AFM), Spectroscopie Auger, XPS,.....], est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes microscopiques d'oxydation propre à ces alliages. Cette étude est très importante pour mieux comprendre l'effet des concentrations de Al et de Cr (éventuellement le bore ou le carbone) sur l'oxydation à haute température des alliages.

# *Chapitre I*

## *Etude Bibliographique*

*Ce premier chapitre présente une synthèse bibliographique assez générale sur les différentes catégories de matériaux nanostructurés, les types d'alliages binaires FeAl et des premières études sur les alliages ternaires de type FeAlCr. De plus, il en dessine le contexte.*

## **I.1 Introduction**

Les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés physiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition, en raison de la taille nanométrique des cristallites et du volume important d'interfaces (jusqu'à 50 %), qui confèrent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des champs d'application nouvelles. Parallèlement, le développement de nouveaux procédés de synthèse de ces nanomatériaux, tels que le broyage à haute énergie, a connu un véritable essor. Notamment, appliqué aux matériaux magnétiques, le broyage à haute énergie permet l'élaboration de matériaux constitués de très fines particules magnétiques (de l'ordre du nanomètre) insérées dans une matrice non magnétique nanométrique (cristallites de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres). Ainsi, le broyage haute énergie a été appliqué à plusieurs systèmes, l'objectif étant la modélisation microstructurale et la modélisation magnétique des poudres nanostructurées correspondantes.

La variation des "conditions de broyage" (température et intensité) pourrait également permettre d'induire des modifications significatives sur la nanostructure des alliages.

## **I.2 Les matériaux nanostructurés**

Les matériaux nanostructurés constituent une nouvelle classe présentant non seulement un intérêt sur le plan fondamental (compréhension de la physique qui gouverne la croissance, la structure et les propriétés de ces matériaux), mais offrant également la possibilité de réaliser des matériaux aux propriétés contrôlables et très souvent d'intérêt majeur dans de nombreuses applications [10].

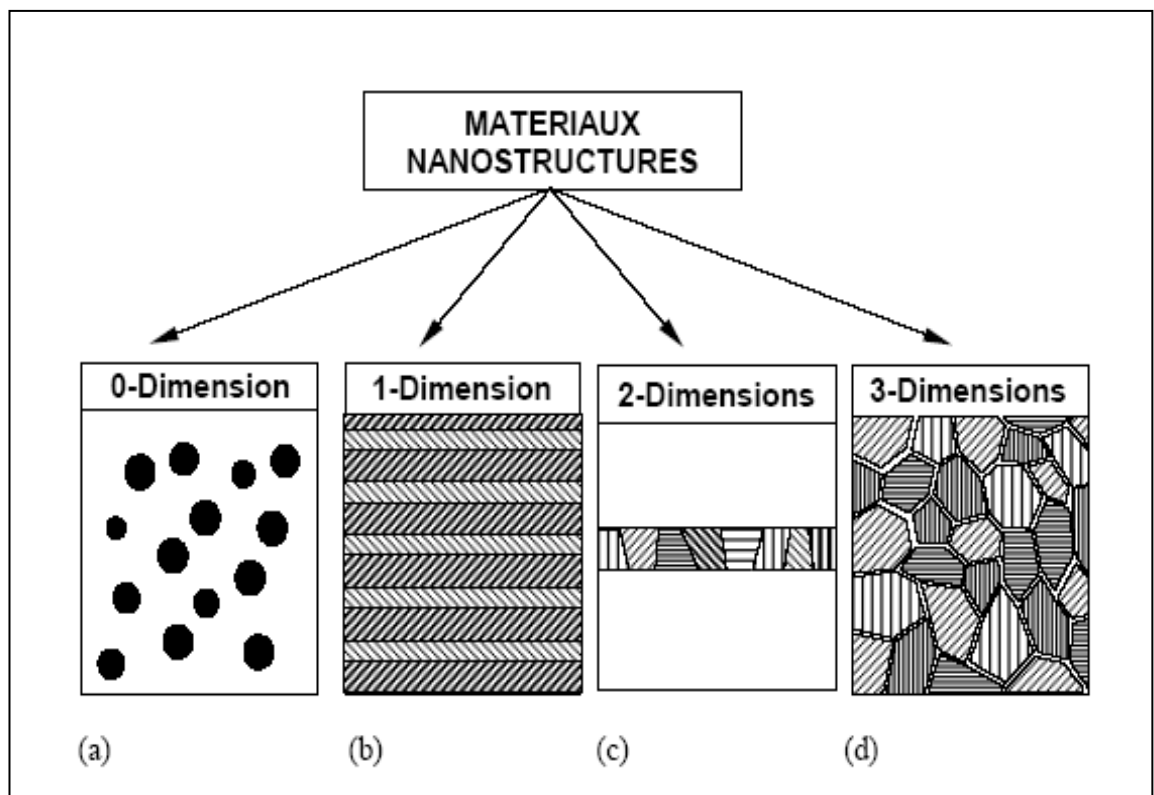
L'étude de leurs propriétés chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques et optiques ont de plus démontré qu'il était possible de les maîtriser et de les diriger en contrôlant la taille des entités nanométriques les constituant et la façon dont ces constituants sont assemblés [10].

### **I.2.1 Caractéristiques structurales**

Les matériaux nanostructurés ou nanomatériaux sont par définition des solides dans lesquels un paramètre au moins (orientation du réseau cristallin, composition

chimique, densité atomique) varie sur une échelle nanométrique [11]. La définition des nanomatériaux regroupe ainsi des matériaux dont les structures et les propriétés physiques sont très diverses et sont souvent tributaire de la technique d'élaboration [11]. Les matériaux nanostructurés peuvent être classés selon différents critères [10]

- a. Des domaines atomiques confinés à moins de 100 nm dans au moins une dimension.
- b. Les couches simples et multiples modulées selon une ou deux dimensions.
- c. Les matériaux nanophasés ou nanocristallins tridimensionnels.



**Figure I.1** : Représentation des quatre types de matériaux à nanostructure [10].

### Légende

- (a) Nanoparticules ou amas d'atomes.
- (b) Multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique.
- (c) Couches simples nanostructurées.
- (d) Matériaux nanocristallins ou nanostructurés à 3 dimensions.

**a. Amas d'atomes ou Nanoparticules de dimensionnalité nulle**

Les amas ou clusters d'atomes sont de petites particules isolées contenant moins de  $10^4$  atomes ou molécules dilués dans une matrice solide ou en suspension dans un liquide. L'un des intérêts de ces clusters est l'importance scientifique de leurs propriétés physiques et chimiques [10].

**b. Les multi et les couches simples nanostructurées de une ou deux dimensions**

Un matériau nano structuré à 1 dimension est constitué d'empilements de couches monocristallines ou d'alliages homogènes d'épaisseur nanométrique tandis qu'une nanostructure à 2 dimension est constituée d'une monocouche poly cristalline d'épaisseur nanométrique [10].

**c. Les matériaux nanostructurés ou nanocristallins tridimensionnels**

Les matériaux nanostructurés tridimensionnels sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase interfaciale avec un arrangement désordonné communément appelé joint de grain. A cause de la taille des grains une large fraction d'atomes dans ces matériaux est localisée à l'interface [10].

**I.2.2 Propriétés des nanomatériaux**

Les propriétés d'un solide cristallin dépendent de la taille des régions cristallines et de la structure atomique caractérisé par la densité atomique et la coordination entre plus proches voisins. Ces deux paramètres varient d'un monocristal de dimensions macroscopiques à un matériau nanostructuré de même composition chimique. La réduction de la taille des cristallites à l'échelle nanométrique associée à la présence d'une fraction importante des atomes dans les joints de grains confère aux nanomatériaux des propriétés physiques, mécaniques et magnétiques modifiées par rapport à celles des matériaux de taille de grains conventionnelle. De plus, l'augmentation de la densité de défaut tels que les joints de grains et les dislocations, offre à ces matériaux une diffusivité supérieur à celle des monocristaux et polycristaux de même composition chimique avec une taille de grains micronique.

Les métaux nanocristallins possèdent des propriétés mécaniques meilleures que celles des métaux de taille de grains conventionnelle, telle que l'élongation, la dureté, la

superplasticité et la résistance à l'usure [12]. Les propriétés magnétiques des nanomatériaux sont également influencées par l'état nanocristallin [12]. Ainsi, l'aimantation à saturation,  $M_s$  et température de transition ferromagnétique diminuent considérablement [12].

### **I.3 Alumiures**

Cette sous-famille des composés intermétalliques correspond à l'ensemble des alliages contenant de l'aluminium. Ce sont les alumiures de Fer qui sont encore les plus étudiés, avec notamment FeAl. La raison est historique : les superalliages à base FeAl possèdent des avantages particuliers : matières premières moins coûteuses, faible densité, excellente résistance à la corrosion même en milieu agressif. Nous proposons une rapide synthèse bibliographique sur le composé FeAl.

#### **I.3.1 Propriétés des alumiures**

La présence d'aluminium confère aux alumiures des propriétés communes intéressantes, à commencer par une bonne tenue à l'oxydation ainsi qu'une excellente résistance à la corrosion et ce même dans des milieux très agressifs [13-15]. En effet, une couche de passivation adhérente d'alumine ( $Al_2O_3$ ) se forme à leur surface et leur procure ainsi une protection efficace.

De plus, les alumiures ont des propriétés spécifiques élevées. Ces alliages conservent leurs propriétés mécaniques en température, voire parfois de les augmenter. Ces avantages cumulés en font des matériaux de choix pour un éventuel remplacement des superalliages, ces derniers présentant des densités élevées et nécessitant des matières premières coûteuses et stratégiques.

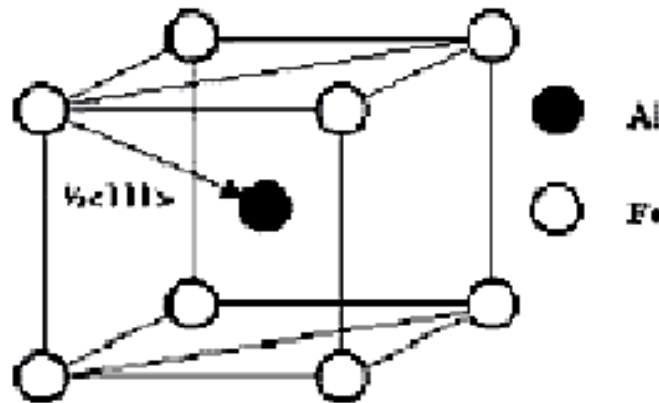
#### **I.3.2 Intérêt des alliages FeAl**

Les alliages FeAl présentent l'avantage indéniable d'être composés de métaux non stratégiques : ils sont abondants et peu chers. C'est probablement ce qui a motivé les nombreuses études menées sur ces alliages depuis les années soixante en vue d'application dans le nucléaire, jusqu'à plus récemment pour des applications comme matériaux de structure, pour l'aéronautique ou l'automobile par exemple. Les alliages FeAl possèdent un point de fusion élevé associé à une bonne tenue mécanique en température, ainsi qu'une faible densité (entre 5.4 g/cm<sup>3</sup> et 6.7 g/cm<sup>3</sup> selon % at. Al) et une excellente résistance à la

corrosion. Par exemple la vitesse de corrosion de FeAl est deux ordres de grandeurs plus faible que pour les alliages à base fer comme le *FeCrAl* [16].

La pierre d'achoppement au développement industriel des alliages fer-aluminium, comme pour nombre d'autres intermétalliques provient de leur fragilité à l'ambiante. Une des voies utilisées pour le renforcement des alliages FeAl ordonnés B2 et la limitation de la fragilité à l'ambiante est l'élaboration par métallurgie des poudres [16]. La réduction de la taille de grain, associé à des ajouts améliorent la résistance à la des cohésion ( B, Zr, C, Cr principalement), permet d'augmenté simultanément la limite d' élasticité et la ductilité du matériau.

### I.3.3 Alliage FeAl et NiAl de structure ordonnée B2



**Figure I.2 :** Structure cristallographique B2 de FeAl. [16].

Les aluminures FeAl, NiAl, CoAl, et PdAl, entre autres, ont notamment en commun de cristalliser dans un même système cristallographique nommé B2, (Figure 1.3) Cette structure ordonnée correspond à celle du sel CsCl. Elle peut être décrite comme une maille cubique simple avec un motif de deux atomes  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  Les atomes du métal de transition occupent l'une de ces positions tandis que les atomes d'aluminium occupent l'autre. Ainsi chaque espèce d'atomes a huit atomes de l'autre espèce pour plus proche voisin. La conséquence de cet arrangement ordonné est un abaissement de la symétrie de la structure cubique centrée à la structure cubique simple.

### I.3.4 Diagrammes d'équilibre des phases et cristallographie

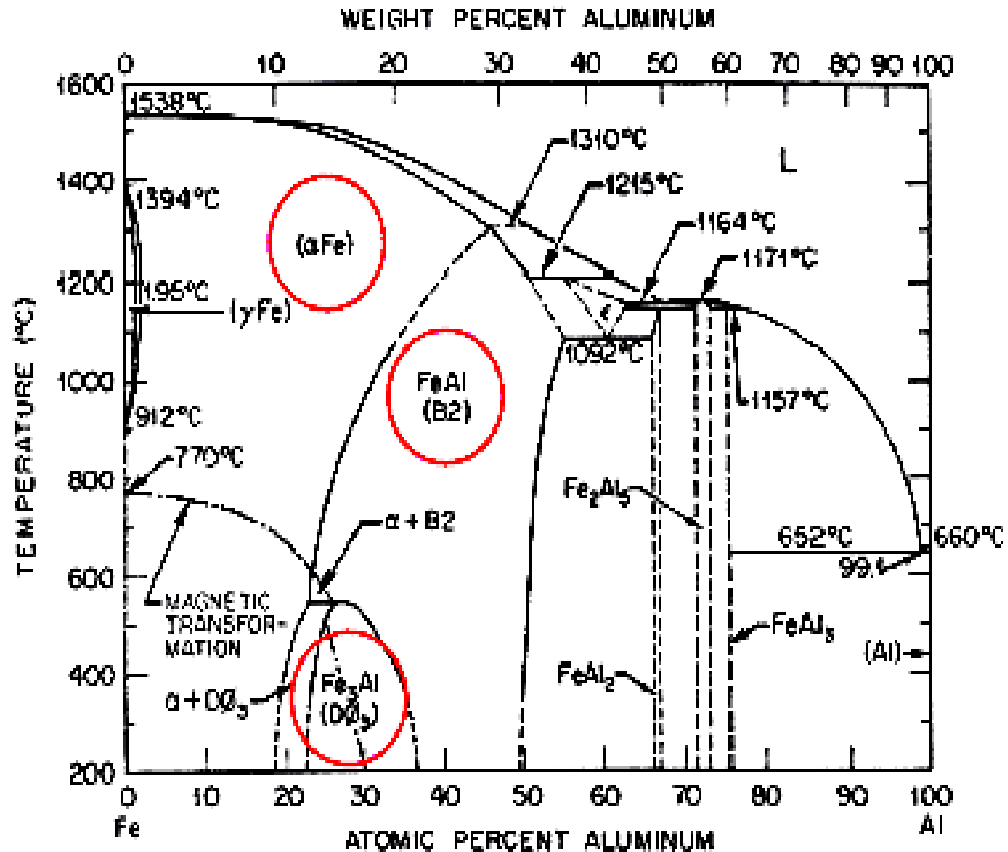


Figure I.3 : Diagramme d'équilibre des phases de système FeAl [17].

Le diagramme d'équilibre des phases de FeAl se présente sur la (Figure I.5). Pour FeAl, la phase ordonnée B2 existe dans un large domaine de composition et de température. Elle est comprise, en composition et à température ambiante, entre 34 et 52 % Al. On parlera d'alliages *hyperstoéchiométriques* du côté riche en aluminium (Fe<sub>49</sub>Al<sub>51</sub>) et d'alliages *hypo-stoéchiométriques* pour les alliages riches en fer (Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub>). Pour FeAl la température de fusion augmente lorsque la teneur en fer augmente, de 1330°C pour le composé stœchiométrique elle passe à 1420°C pour l'alliage Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> [16].

### I.3.5 Paramètre de maille des alliages

#### a) cas FeAl

Le paramètre de maille de FeAl augmente à mesure que la teneur en aluminium augmente jusqu'à la composition stœchiométrique, pour ensuite diminuer [18-20], passant

ainsi de 2,8976 Å pour FeAl<sub>40</sub> [21] à 2,9089 Å pour le composé stœchiométrique [22]. L'augmentation du paramètre de maille lorsque la concentration en lacunes thermiques augmente est d'autant plus marquée que la teneur en aluminium s'approche de 50 % [20].

### **b) cas FeAlCr**

Meyer et al [23] ont étudié le mécanisme de la mécanosynthèse sur les alliages Fe<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> et l'effet de l'addition de Cr sur ces alliages. Les auteurs constatent que l'addition de Cr influence la formation de la phase ordonnée B2 obtenues par mécanosynthèse des poudres de Al, Fe et Cr. Pour le système Fe<sub>70</sub>Al<sub>28</sub>Cr<sub>2</sub> la formation de la phase B2 passe initialement par la formation de Fe(Al, Cr) et puis Al et Fe résiduels se dissolvent lors des broyage prolongés

Lorsque le chrome et/ou l'aluminium sont alliés au fer, ils entraînent une augmentation du paramètre de maille. Cette augmentation est plus grande pour le premier élément que pour le seconde. En effet, le rayon atomique de chrome (0.185 nm) est plus grand que le rayon atomique d'aluminium (0.182nm) et du fer (0.172 nm). L'augmentation du paramètre de maille dans les poudres de FeCr (cubique centré) broyées est due certainement à des défauts d'empilement et non pas aux distorsions de la maille de Fe en raison de la substitution des atomes de fer par le Cr dans la maille de Fe- $\alpha$ , qui normalement crée une diminution du paramètre de maille [24]. Les paramètres de maille de FeAl (structure B2) et de Fe Al Cr (structure B2) sont les même, de l'ordre de 0.2905nm [24].

### **I.3.6 conclusion**

Si jusque là les études portaient essentiellement, pour les aluminures, sur des alliages intermétalliques binaires, l'addition d'un troisième élément de transition commença d'être envisagée dans les années 90. L'idée émerge alors d'essayer d'améliorer les caractéristiques des alliages FeAl par l'ajout de chrome en les hybridant à celles de l'alliage CrAl. Le but est alors d'obtenir un matériau plus résistant à haute température, et en particulier avec des propriétés physico-chimiques et propriétés mécaniques plus stables en fonction de la température. En ce qui concerne les alliages FeAl, l'addition de chrome doit rester faible, quelques % atomiques, afin de ne pas augmenter notablement le coût des matières premières. Bien qu'initiée au milieu des années 90, cette volonté de construire un pont entre CrAl et FeAl a donné lieu à un nombre restreint de travaux.

## I.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bradley A.J. et Taylor A.H., *J. Iron and Steel Inst.*, 125: p. 339. (1932)
- [2] Sainfort G., Mouturat P., Pépin P., Petit J., Cabane G. et Salesse M., *Propriétés mécaniques à chaud des alliages fer-aluminium à forte teneur en aluminium*. Mém. Sci. Rev. Métall., LX (2): p. 125-134. (1963)
- [3] Moine P., Cottu J.-P., Caisso J. et Jacquesson R., *Limite élastique du FeAl 40%*. C. R. Acad. Sci. Paris, T. 261: p. 3121-3124. (1965)
- [4] Cottu J.-P., Moine P., Grosbras P., Caisso J. et Jacquesson R., *Quelques aspects de la fragilité à chaud de l'alliage Fer-Aluminium à 40% at d'aluminium*. Mém. Sci. Rev. Métall., LXIII (9): p. 793-799. (1966)
- [5] Leamy H.J., Gibson E.D. et Kayser F.X., *The elastic stiffness coefficients of iron-aluminum alloys—I experimental results and thermodynamic analysis*. Acta Met., 15: p. 1827-1838. (1967)
- [6] Kong C.H. et Munroe P.R., *The effect of cooling rate and heat treatment on hardness across the FeAl-NiAl pseudobinary*. Scripta Metall. Mater., 28 (10): p. 1241-1244. (1993)
- [7] Kong C.H. et Munroe P.R., *The effect of ternary additions on the vacancy hardening of FeAl*. Scripta Metall. Mater., 30 (8): p. 1079-1083. (1994)
- [8] Munroe P.R., *The effect of nickel on vacancy hardening in iron-rich FeAl*. Intermetallics, 4: p. 5-11. (1996)
- [9] Schneibel J.H., Munroe P.R. et Pike L.M. *Strength, thermal defects and solid solution hardening in nickel-containing B2 iron aluminides in "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VII"*, Boston. M.R.S. 460. p. 379-384. (1996)
- [10] GRAFOUTE. M, *Thèse de doctorat*, Université du Maine (2004), France, 144.
- [11] GUÉRAULT. H, *Thèse de doctorat*, Université du Maine (2000), France, 154.
- [12] MOUMANI. H, *Thèse de doctorat*, Université de Annaba (2005), Algérie, 144.
- [13] Stephens J.R. *The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I"*, Boston. M.R.S. Materials Research Society Symposium Proceedings, 39. p. 381-395. (1984)
- [14] Doychak J., *Oxidation behavior of high-temperature intermetallics*, in *Intermetallic Compounds*, Westbrook J.H. et Fleischer R.L., Editors - J. Wiley & Sons Ltd: New York. p. 977-1016. (1994)

- [15] Duquette D.J., *Corrosion of intermetallic compounds*, in *Intermetallic Compounds*, Westbrook J.H. et Fleischer R.L., Editors - J. Wiley & Sons Ltd: New York. p. 965-975. (1994)
- [16] COLAS. D, *l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne* (2004) France , 193.
- [17] J. R. Regina, J. N. DuPont, and A. R. Marder, *Lehigh University Energy Research centre 117 ATLSS Drive Bethlehem, PA 18015-4729, ORNL/Sub/95-SU604/05*.
- [18] Mendiratta M.G. et Law C.C., *Dislocations energies and mobilities in B2 ordered Fe-Al alloys* J. Mater Sci, 22 (May): p. 607-611. (1987)
- [19] Chang Y.A., Pike L.M., Liu C.T., Bilbrey A.R. et Stone D.S., *Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl*. Intermetallics, 1: p. 107-115. (1993)
- [20] Kogachi M. et Haraguchi T., *Quenched-in vacancies in B2-structured intermetallic compound FeAl*. Mat. Sci. Eng., A230: p. 124-131. (1997)
- [21] Leamy H.J., Gibson E.D. et Kayser F.X., *The elastic stiffness coefficients of iron-aluminum alloys—I experimental results and thermodynamic analysis*. Acta Met., 15: p. 1827-1838. (1967)
- [22] Pearson W.B., *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, in *International series of monographs on metal physics and physical metallurgy*, Raynor G.V., Editor - Pergamon Press. p.343-345. (1958)
- [23] M. Meyer, S. Gialanella, A. Maddalenna and G. Principi, *structural characterisation Of ball-milled Fe<sub>70</sub>Al<sub>28</sub>Cr<sub>2</sub> plus si powder mixtures*. Dipartimento Di ingegneria Meccanica, Università di Podora, Italy , 2003.
- [24] Benoit Voyzelle. *A thesis submitted to the Department of Materials and Metallurgical Engineering in conformity with the requirements for the degree of Doctor of Philosophy* Queen' s University Kingston, Ontario, Canad March, 1999 (226).