

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**THESE DE DOCTORAT**

En Génie Mécanique

Spécialité: Sciences Des Matériaux

**Thème**

CONTRIBUTION A L'ETUDE ET LA CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE  
DES ALLIAGES FER-ALUMINIUM

Par

Nadia METIDJI

Devant le jury composé de

D. Semmar	Professeur, U. de Blida1	Président
S. Abdi	Professeur, USTHB, Alger	Examineur
B. Zaid	Directeur de recherche, CRND, Alger	Examineur
S. Boutarfaia	Maitre de recherche, CRND, Alger	Examineur
N-E Bacha	Professeur, U. de Blida1	Rapporteur

Blida, 2021

## RESUME

Les alliages fer aluminium (B2), contiennent généralement entre 34 et 52% at d'aluminium. En plus des propriétés en commun avec d'autres intermétalliques (point de fusion élevé, bonne tenue mécanique jusqu'aux températures intermédiaires), les alliages fer aluminium possèdent des avantages particuliers: matière premières moins coûteuses, faible densité, excellente résistance à la corrosion même en milieu agressif. Cependant, son application industrielle est limitée en raison de sa grande fragilité à température ambiante et à sa faible résistance au fluage, ce qui complique également les processus de fabrication. Afin de surmonter ces limitations, des alliages FeAl de structure B2 contenant différents éléments d'addition (B, Ti, Zr), ou encore présentant des grains de taille très faible (de l'ordre du nano) ont été élaborés. Les alliages de fer et d'aluminium avec une composition nominale de FeAl<sub>40</sub> et des ajouts des éléments d'addition tel que le (B, Ti, Zr) ont été élaboré dans un four à arc. Ces alliages ont été testés pour leur résistance à la corrosion. En raison du problème des alliages ayant une grande taille de grain sur l'élaboration à four à arc, il a été décidé de les produire par des méthodes de non-équilibre afin de diminuer la taille du grain. Ainsi, les alliages ont ensuite été produits par un procédé de mécano synthèse. Les poudres à base de fer aluminium avec l'ajouts des éléments comme le Ti, B et Zr broyées pendant plusieurs heures dans un broyeur planétaire (Fritsch P4), après le broyage les poudre broyés sont suivi par une consolidation à haute pression. Les microstructures des alliages élaborés ont été examinées par microscope électronique à balayage (MEB). La diffraction aux rayons X a été effectuée pour identifier les différentes phases cristallines obtenues dans le matériau. L'évolution de ces propriétés est vérifiée par la technique non destructive telle que le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). La microdureté augmente selon la réduction de la taille des grains, comme prévu dans la relation Hall-Petch.

**Mots clé:** Alliage FeAl, Matériaux nanostructurés, Mécanosynthèse, propriété microstructurale et morphologique, comportement à la corrosion, mesure magnétiques.

## ABSTRACT

Iron aluminum alloys (B2) generally contain between 34 and 52% at Al. In addition to properties in common with other intermetallics (high melting point, good mechanical strength up to intermediate temperatures), iron aluminum alloys possess particular advantages: less expensive raw materials, low density, excellent resistance to corrosion even in aggressive environments. However, its industrial application is limited due to its high brittleness at room temperature and low creep resistance, which also complicates the manufacturing processes. In order to overcome these limitations, FeAl alloys of B2 structure containing different addition elements (B, Ti, Zr) or having very small size grains (of the order of nano) have been prepared. Due to the problem of the alloys having large grain size on arc melting, it was decided to produce them by non-equilibrium methods in order to decrease the grain size. Thus, the alloys were then produced by a process of mechanical alloying. The iron aluminum powders were ground with the addition of elements such as Ti, B and Zr for several hours in a planetary mill (Fritsch P4), after milling the ground powders underwent high pressure consolidation. They were used to obtain intermetallic alloys based on the FeAl<sub>40</sub> alloy with Addition of the addition elements such as (B, Ti, Zr). The microstructures of the developed alloys were examined by scanning electron microscope (SEM). X-ray diffraction was performed to identify the different crystalline phases obtained in the material. The evolution of these properties is verified by the non-destructive technique such as a vibrating sample magnetometer (VSM). The microhardness shows an increase with the reduction in grain size, as expected in the Hall-Petch relationship.

**Keywords:** Nanostructured materials, mechanical alloying, micro-structural and morphological properties, magnetic measurements.

## ملخص

تحتوي سبائك الحديد الألومنيوم (B2) عادة على ما بين 34 و 52 في المائة من الألومنيوم. بالإضافة إلى الخصائص المشتركة مع السبائك الأخرى (نقطة انصهار عالية، قوة ميكانيكية جيدة إلى متوسط الحرارة) تمتلك سبائك الحديد الألومنيوم مزايا خاصة: لها مواد خام أقل تكلفة، منخفضة الكثافة، مقاومة للتآكل، ممتازة حتى في وسط غير ملائم. ومع ذلك ، فإن تطبيقه الصناعي محدود بسبب هشاشته العالية في درجة حرارة الغرفة ، وانخفاض مقاومة مامايرقل تطبيقها على المستوى الصناعي. للتغلب على هذه السلبيات، تم تطوير سبائك B2 من FeAl التي تحتوي على عناصر إضافية مختلفة ( B ، Ti ، Zr ) ، أو تحتوي على حبيبات صغيرة جدًا (بترتيب النانو).

طحن مساحيق الحديد المصنوعة من الألومنيوم مع إضافة عناصر مثل Ti و B و Zr لعدة ساعات في مطحنة كوكبية (Fritsch P4) ، بعد طحن مساحيق خضعت لدمج الضغط العالي.

أعدت سبائك الحديد الألومنيوم مع التركيب الاسمي من FeAl<sub>40</sub> مع إضافات عناصر من (B ، Ti ، Zr) لصناعة السبائك في فرن على شكل القوس. تم اختبار هذه السبائك لمقاومتها للتآكل. بسبب مشكلة السبائك التي لها حبيبات كبيرة الحجم التي حضرت في فرن القوس، فقد تقرر إنتاجها بطرق غير متوازنة من أجل تصغير حجم الحبوب. تم فحص الهياكل الدقيقة للسبائك المنتجة عن طريق المجهر الإلكتروني للفحص الدقيق (SEM). و ديفراكتوميتر للأشعة السينية لتحديد المراحل البلورية المختلفة التي تم الحصول عليها في المادة. ثم قمنا بتتبع تطورات تلك الخصائص من خلال تقنية الغير المتلفة مثل جهاز الإهتزاز مغناطيسي (VSM). تزداد الصلابة مع تناقص حجم الحبوب ، كما هو متوقع في علاقة Hall-Petch.

**الكلمات المفتاح:** سبائك FeAl ، المواد ذات البنية النانومترية، الطحن الميكانيكي، الخصائص المورفولوجية البنيوية، سلوك التآكل، القياسات المغناطيسية.

## **DEDICACE**

Je dédie ce modeste travail à:

Mes parents pour leur encouragement durant mon cycle d'étude.

Mes frères : Marouane et Omar.

Mes sœurs : Hamida, Sihem, Malika et Sanaa.

## REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma reconnaissance à mon promoteur Monsieur Nacer Eddine BACHA, pour m'avoir offert l'opportunité de concrétiser ce mémoire et pour m'avoir prodigué les précieux conseils et judicieuses suggestions. Ses idées fécondes et brillantes ont été un élément essentiel à l'aboutissement de cette étude.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Mr Djaffar Semmar, Professeur à l'université de Blida, en étant le président de mon jury. Je remercie également Monsieur Saïd ABDI, professeur à l'USTHB, qui a aimablement accepté d'être l'examineur de ma thèse.

Je tiens à mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur Bachir ZAID Directeur de recherche au COMENA/ CRND. Alger qui a accepté de guider la partie de corrosion de cette recherche. Sa collaboration m'a été précieuse à bien des égards. Je le remercie pour sa grande disponibilité et pour sa participation au jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Slimane BOUTARFAIA, Maître de recherche au COMENA/CRND. Alger, et l'assurer de ma profonde gratitude pour l'assistance précieuse qu'il m'a apportée tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont enfin à tous mes amis du département de Génie Mécanique de l'université de Blida 1, et en particulier à A. Younes et N. Dilmi pour tout le soutien apporté durant les années de doctorat. Mes plus vifs remerciements à Melle Amina Challal de l'unité de développement des équipements solaires pour son aide dans la traduction en anglais.

## Table des matières

1.1 Introduction .....	4
1.2 Le broyage à haute énergie .....	4
1.2.1 Principe .....	5
1.2.2 Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse .....	7
1.2.4. Différent type de broyeurs .....	9
1.2.4.1 Le broyeur planétaire .....	9
1.2.4.2 Attriteur .....	9
1.2.4.3 Broyeurs à vibrations .....	10
1.3.Le système Fe-Al .....	11
1.3.1. Le système Fe-Al-B .....	15
1.3.2. Le système Fe-Al-Ti .....	19
1.3.3. Le système Fe-Al-Zr .....	23
2.1.Introduction .....	29
2.2.Étapes de la métallurgie des poudres .....	29
2.2.1. Conditionnement de l'opération de frittage .....	31
2.4.Pressage de la poudre de fer aluminium.....	32
2.4.1. Opération de pressage .....	32
3.1. Mesure magnétique .....	36
3.1.1. Classification des matériaux magnétiques .....	37
3.1.1.1 Matériaux diamagnétiques .....	37
3.1.1.2 Matériaux paramagnétiques.....	38
3.1.1.3 Matériaux ferromagnétiques .....	39
3.1.1.4. Matériaux antiferromagnétiques.....	41
3.1.1.5. Matériaux ferrimagnétiques.....	42
3.1.2. Domaines magnétiques .....	43
3.1.3. Cycles d'hystérésis .....	44
4.1 Introduction .....	47

4.2. Technique d'élaboration .....	47
4.2.1 Elaboration des échantillons par four à arc .....	47
4.2.1.1 Condition d'élaboration .....	47
4.2.2 Procédure de calcul de la quantité de la charge.....	48
4.2.3 Principe de fonctionnement .....	49
4.2.2 Elaboration des échantillons par mécano synthèse.....	49
4.2.2.1 Condition d'élaboration .....	49
4.2.4 Principe de fonctionnement .....	51
4.2.4 Principe de fonctionnement .....	51
4.2.5 Presse hydraulique.....	51
4.2.6 Frittage sous air.....	52
4.4 L'essai de corrosion .....	53
4.4.1 Les courbes de polarisation potentiodynamique.....	53
4.3.2 Les mesures d'impédance.....	54
5.1 L'alliage FeAl <sub>40</sub> .....	57
5.2.2 L'analyse microstructurale .....	58
5.2.2.1L'alliage binaire FeAl <sub>40</sub> avec les additions de Ti, B et Zr .....	58
5.2.1 Analyse par diffraction aux rayons X .....	61
5.2.3 Micro dureté.....	62
5.2.4 L'essai de corrosion.....	63
5.2.4.1 Mesures par polarisation potentiodynamique.....	63
5.2.4.2 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique .....	65
5.3 Caractérisation des poudres broyées.....	73
5.3.1 Le composé FeAl <sub>40</sub> .....	73
5.3.2 Le composé FeAl <sub>40</sub> Ti <sub>3</sub> :.....	77
5.4 Caractérisation de poudres compactées.....	82



5.4.1 Le composé $\text{FeAl}_{40}$ .....	82
5.4.2 Le composé $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ .....	84
5.4.3 Le composé $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$ .....	85
5.4.4 Le composé $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$ .....	87
5.5 Dureté du matériau consolidé .....	88
5.5. Caractérisation magnétiques par VSM.....	89
CONCLUSION .....	93

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 Schéma de principe du broyage à haute énergie : alternance de déformation plastique, fractures, collages. ....	6
Figure 1.2: Evolution, fonction de broyage, de la taille des domaines diffractants.....	6
Figure 1.3: Différents types de broyeurs mécaniques .....	10
Figure 1.4: Diagramme d'équilibre de phase FeAl .....	12
Figure 1.5: (a) montre l'influence de la température et de teneur en Al sur la limite d' élasticité.....	13
Figure 1.6: Influence de taille des grains et limite élastique sur la ductilité de l'alliage .....	15
Figure 1.7: Coupe isothermique du système Fe-Al-B à 800 °C.....	16
Figure 1.8: Effet du bore sur l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température .....	17
Figure 1.9: Paramètres structuraux moyens en fonction de la concentration en B obtenue à partir de la DRX.....	19
Figure 1.10: Sections isothermiques du système Fe-Al-Ti à 800 °C et à 1000 °C....	20
Figure 1.11 diagramme ternaire Fe-Al-Zr à 1000°C .....	24
Figure 1.12:(a) Taux de fluage de divers aluminures de fer testés à 650°C; (b) Effet de divers éléments d'alliage sur la température de transition fragile à ductile.....	26
Figure 1.13: Courbes de traction de l'alliage FeAl40 Grade 3 comparée a la courbe de traction d'un alliage Fe-Al40-Zr-B non renforcé. ....	27
Figure 1.14: Limites élastiques (Re) et à rupture (Rm) des alliages FeAl40 Grade 3 et Fe-Al-Zr-non renforcé en fonction de la température.....	27
Figure 2.1: Les différents processus de la métallurgie des poudres.....	29
Figure 2.2: Présentation simplifiée des étapes de pressage de la poudre métallique. ....	33
Figure 2.3: Etapes de pressage.....	34
Figure 3.1: domaine de Weiss et parois de Bloch. ....	36
Figure 3.2 Evolution de l'aimantation pour un matériau diamagnétique. ....	37
Figure 3.3 Evolution de l'aimantation pour un matériau paramagnétique.....	38
Figure 3.4: La loi de Curie un matériau paramagnétique.....	38

Figure 3.5: Evolution de l'aimantation pour un matériau ferromagnétique. Ms est l'aimantation spontanée.....	39
Figure 3.6: Courbe d'aimantation pour un matériau ferromagnétique.....	40
Figure 3.7: Origine des domaines.....	42
Figure 3.8: Orientation des domaines magnétique d'un monocristal ferromagnétique en l'absence de champ magnétique extérieur .....	43
Figure 3.9: Evolution en fonction du champ extérieur appliqué. ....	44
Figure 3.10: Influence de la taille des particules sur la coercitivité intrinsèque.....	45
Figure 4.1: Four à arc. ....	47
Figure 4.2: Broyeur planétaire PM 400.....	49
Figure 4.3: Broyeur planétaire (PM400) et de l'action des billes pendant le processus .....	50
Figure 4.4: Mise en forme des poudres broyée par compaction.....	51
Figure 4.5: Schéma du dispositif pour le tracé des courbes $i = f(E)$ en mode.....	53
Figure 4.6: Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous contrôle de potentiel.....	54
Figure 4. 7: Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du CRTI. ....	55
Figure 5.1: Micrographies MEB des alliages a) $FeAl_{40}$ , b) $FeAl_{40}Ti_3$ , c) $FeAl_{40}Ti_3B$ et d) $FeAl_{40}Ti_3BZr$ . ....	59
Figure 5.2: Diffraction des rayons X des alliages FeAl avec des ajouts (Ti, B et Zr). 61	
Figure 5.3: Les courbes potentiodynamiques des alliages dans une solution de $H_2SO_4$ 0,5 M en conditions de coulée de $FeAl_{40}$ , $FeAl_{40}Ti_3$ , $FeAl_{40}Ti_3B$ et $FeAl_{40}Ti_3BZr$ . ....	63
Figure 5.4: Les courbes potentiodynamiques des alliages dans une solution de $H_2SO_4$ 0,5 M pour les alliages: a) $FeAl_{40}$ , b) $FeAl_{40}Ti_3B$ , c) $FeAl_{40}Ti_3$ et d) $FeAl_{40}Ti_3BZr$ ....	66
Figure. 5.5 : Micrographie MEB de l'alliage $FeAl_{40}$ dans une solution de $H_2SO_4$ 0,5 M avec la cartographie aux rayons X Fe, Al, O et C.....	67
Figure. 5.6: Micrographie MEB de l'alliage $FeAl_{40}Ti_3$ dans une solution de $H_2SO_4$ 0,5 M avec la cartographie aux rayons X Fe, Al, Ti, O et C.....	69
Figure 5.7 Micrographie MEB de l'alliage $FeAl_{40}Ti_3B$ dans une solution de $H_2SO_4$ 0,5 M avec la cartographie aux rayons X Fe, Al, Ti et B.....	70
Figure 5.8 Micrographie MEB de l'alliage $FeAl_{40}Ti_3BZr$ dans une solution de $H_2SO_4$ 0,5 M d'immersion avec la cartographie aux rayons X Fe, Al, Ti, B et Zr. ....	71
Figure 5.9. Morphologie du mélange de poudres de $FeAl_{40}$ en fonction du temps de broyage. (a) 2h, (b) 20h et (c) 50h.....	72

Figure 5.10: Diffractogrammes de rayons X pour la poudre $\text{FeAl}_{40}$ broyés (30 h). ....	73
Figure 5.11: L'évolution du paramètre de maille pour l'alliage $\text{FeAl}_{40}$ en fonction du temps de broyage.....	75
Figure 5.12:Variation de la taille de grains et des contraintes en fonction du temps de broyage pour l'alliage $\text{FeAl}_{40}$ .....	76
Figure 5.13:Morphologie du mélange de poudres de $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ en fonction du temps de broyage. (a) 2h, (b) 20h et (c) 30h.....	77
Figure 5.14.Diffractogrammes de rayons X pour la poudre $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ broyés jusqu'à 30 h.....	78
Figure 5.15:L'évolution du paramètre de maille pour l'alliage $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ en fonction du temps de broyage.....	79
Figure 5.16:Variation de la taille de grains et des contraintes en fonction du temps de broyage pour l'alliage $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ . ....	81
Figure 5.17: Morphologie de la poudre $\text{FeAl}_{40}$ broyé à 30h et frittées à $1000^\circ\text{C}$ pendant 0.5h.....	82
Figure 5.18: Diffractogrammes aux rayons X pour de la poudre $\text{FeAl}_{40}$ broyé à 30h et frittées à $1000^\circ\text{C}$ pendant 0.5h. ....	82
Figure 5.19: Morphologie de la poudre $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ broyé à 30h et frittées à $1000^\circ\text{C}$ pendant 0.5h.....	83
Figure 5.20: Diffractogrammes aux rayons X pour de la poudre $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ broyé à 30h et frittées à $1000^\circ\text{C}$ pendant 0.5h.....	84
Figure 5.21: Diffractogrammes aux rayons X pour de la poudre $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$ broyé à 30h et frittées à $1000^\circ\text{C}$ pendant 0.5h.....	85
Figure 5.22: Morphologie de la poudre $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$ broyé à 30h et frittées à $1000^\circ\text{C}$ pendant 0.5h.....	85
Figure 5.23: Morphologie de la poudre $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$ broyé à 30h et frittées à $1000^\circ\text{C}$ pendant 0.5h.....	86
Figure 5.24: Diffractogrammes aux rayons X pour de la poudre $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$ broyé à 30h et frittées à $1000^\circ\text{C}$ pendant 0.5h.....	87
Figure 5.25:Représentation du cycle d'hystérésis pour différents temps de broyage:a: $\text{FeAl}_{40}$ et $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ .....	90
Figure 5.26:Variation de la coercivité et de la magnétisation à saturation des alliages en poudre $\text{FeAl}_{40}$ et $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ pendant différents temps de broyage.....	91

Figure 5.27: Variation de l'aimantation rémanente et de l'équerrage des poudres  $\text{FeAl}_{40}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  en fonction du temps de broyage. .... 91

Tableau1.1: Phases intermétalliques et leurs structures cristallines..... 12

Tableau1.2: Les structures cristallines des phases dans le diagramme Fe-Al-Zr  
.....23

Tableau4.1: Composition chimique des alliages élaborés .....48

Tableau4.2: La granulométrie moyenne et la pureté des poudres pures .....49

Tableau5.1: Les caractéristiques physico-chimiques du Fe, Al, B, Ti, Zr .....57

Tableau5.2: Microdureté des alliages massif.....62

Tableau5.3: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation des différents alliages.....64

Tableau5.4: Microdureté des alliages compactés.....88

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis une trentaine d'années, les matériaux nanostructurés (ou nanomatériaux) connaissent un intérêt grandissant, en raison de leurs propriétés intrinsèques élevées telles que l'élasticité, la dureté, les phases cristallines et les effets magnétiques souvent plus intéressantes que celles des matériaux massifs de même composition, due à leur taille nanométrique des cristallites, qui confèrent au matériau des propriétés physico-chimiques particulières et ouvrent des champs d'application nouvelles [1, 2]. 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 [3].

Les aluminures de fer basés dans les compositions stœchiométriques de FeAl (structure cubique centrée du type B2) présentent un grand potentiel dans une variété d'applications structurelles telles que l'automobile, la tuyauterie d'échangeur de chaleur, les pales de turbine dans les moteurs à réaction, l'industrie aéro-spaciale. Il ya aussi des applications de charbon à haute teneur en soufre en remplacement des superalliages, en raison de leur excellente résistance à l'oxydation et à la sulfuration ou à la carburation même à des températures supérieures à 1000 °C [4, 5]. Ils offrent une faible densité ( $<6 \text{ g.cm}^3$ ) et un coût de matériau potentiellement inférieur aux aciers inoxydables. Cependant, leur application dans le secteur industriel est limitée en raison de leur fragilité à température ambiante et la facilité de leurs utilisations à chaud est beaucoup plus problématique, ce qui rend les processus de fabrication plus compliqués. Généralement, ce comportement peut être attribué à une faible cohésion des grains à basse température et à son abaissement accrue par atmosphère d'hydrogène dans les alliages FeAl contrôlés B2 [6, 7]. Depuis 40 ans, de nombreuses recherches visent à améliorer les propriétés mécaniques grâce à l'ajout d'éléments d'alliage, le contrôle microstructural lié à la taille des grains, à la texture cristallographique et au caractère des joints de grains [6]. Cependant, il

faut souligner que l'élément d'alliage ajouté ne détériorerait pas certaines propriétés telles que la ductilité et la résistance aux températures élevées.

Le bore renforce en effet les joints de grains faisant passer le mode de rupture d'intergranulaire à intragranulaire, ce qui correspond à une croissance significative de la ténacité de la fracture [8, 9]. D'autres alliages contiennent des ajouts métalliques de transitions, tels que Ta, Ti, Zr, qui ont été ajoutés pour renforcer la solution solide [8, 9].

Des études récentes ont démontré la faisabilité de fabriquer des intermétalliques FeAl par métallurgie des poudres (P/M), y compris le pressage isostatique à chaud (HIP) [10], l'extrusion [11], le forgeage à chaud ou le pressage [12] moulage [13]. Les poudres FeAl utilisées pour les procédés P/M ont été préparées principalement par mécano synthèse (MA) [10, 13].

Néanmoins, les microstructures et propriétés du FeAl broyée mécaniquement sont très dépendantes du broyage et P/M conditions [10, 13]. Par conséquent, une recherche plus systématique est nécessaire pour corréliser les conditions de broyage avec la microstructure de l'alliage FeAl.

L'obtention de la granulométrie du FeAl nanocristalline est intéressante non seulement en raison de la dureté et de la résistance améliorées, mais aussi en raison des attentes d'une ductilité et d'une ténacité meilleure comparativement à leurs homologues à grain grossier. Les données relatives aux propriétés mécaniques du FeAl nanocristallin sont limitées, car il est difficile de produire des matériaux massifs d'une quantité suffisante pour la caractérisation et l'évaluation. Dans le cas du compactage de poudres broyées, il y a une difficulté de compactage dû à la faible capacité de pressage.

L'objectif de ce travail est l'étude des propriétés structurales telles que la morphologie et la taille des grains des alliages FeAl élaborés par voies distinctes à savoir «four à arc et mécanosynthèse». Nous étudierons aussi l'effet des éléments d'additions comme le Ti, B et Zr et leurs influences sur les propriétés électrochimiques mécanique et magnétiques.

Cette thèse s'articule en cinq chapitres:

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur le broyage à haut énergie.

Le second chapitre est consacré aux principaux processus de la métallurgie des poudres (MP) qui sont la compression et le frittage pour la production de pièces et de composants.

Le troisième chapitre présente des notions théoriques sur le magnétisme et sa relation avec les matériaux nanostructurés.

Le quatrième chapitre est consacré au principe de fonctionnement du four à arc et du broyeur PM 400 ainsi qu'aux conditions d'élaboration du mélange. Ces alliages élaborés par four à arc ont été testés pour leur résistance à la corrosion. L'évolution des propriétés magnétiques et électromagnétiques en fonction du temps de broyage a été étudiée à l'aide d'une magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

Le cinquième chapitre est consacré aux caractéristiques physico-chimiques de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  avec des ajouts d'éléments d'addition tel que le (B, Ti, Zr), et à l'étude microstructurale et morphologique des matériaux massif et des poudres nanostructurées non compacté et compacté. Les alliages massifs ont été testés pour leur résistance à la corrosion. L'effet du temps de broyage et l'effet des éléments d'addition tel que le (B, Ti, Zr) sur les propriétés structurales et microstructurales des alliages nanostructurés  $\text{FeAl}_{40}$  non compacté et compacté seront étudiés. Nous avons aussi considéré l'effet de l'affinement des grains et l'effet des éléments d'addition sur les propriétés magnétiques et électromagnétiques des alliages nanostructurés  $\text{FeAl}_{40}$  non compactés.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et les perspectives.



# CHAPITRE 1

## BROYAGE A HAUTE ENERGIE

### 1.1 Introduction

Ce chapitre présente, dans une première partie, le broyage à haute énergie. Cette nouvelle technique d'élaboration permet de stabiliser, au bout d'un certain temps de broyage, un état stationnaire comprenant des phases métastable dont la microstructure est caractérisée par une taille de grains nanométrique et la présence de nombreux défauts. L'opération de broyage est la conjonction de plusieurs phénomènes (déformation, fracturation et soudage à froid des particules) dont l'importance relative dépend des propriétés physiques et chimiques de la poudre broyée, du milieu dans lequel le broyage est effectué (vide, gaz, liquide) et des conditions de broyage. La deuxième partie présente un bilan bibliographique des études réalisées sur les systèmes binaires Fe-Al, ainsi que sur les systèmes ternaire Fe-Al-B, Fe-Al-Ti et Fe-Al-Zr élaborés par voie massif et broyés.

### 1.2 Le broyage à haute énergie

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée par J. Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [14]. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux: des alliages amorphes [15], des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre

thermodynamique[16], des composés quasi cristallins [17], des alliages métalliques désordonnés [18].

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie: on parle de mécano synthèse (MA, mechanical alloying en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente du produit final , et de "mechanical milling", dans le cas contraire [19].

### 1.2.1 Principe

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. Ces trois phénomènes sont à l'origine de l'obtention d'une structure nanocristalline (Figure 1.1). 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. Les dislocations se réorganisent en parois par annihilation et recombinaison afin de former des sous-joints, et donc des sous-grains [20]. On parle alors de polygonalisation des grains. Comme le montre la figure 1.2, la taille des sous-grains diminue au cours du temps de broyage. Or, la contrainte minimale  $\sigma_p$  nécessaire pour déformer plastiquement un matériau peut s'écrire [21]:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (\text{Loi de Hall-Petch})$$

où  $\sigma_0$  et  $K$  sont des constantes dépendant du matériau, et  $d$  la taille des (sous)-grains. Lors du broyage, la contrainte de déformation plastique  $\sigma_p$  augmente au fur et à mesure de la diminution de  $d$ . Lorsque  $\sigma_p$  devient supérieure

à la contrainte appliquée lors des chocs, cette dernière est alors insuffisante pour plastifier le matériau: la taille des sous-grains atteint alors une valeur limite, comprise usuellement entre 6 et 30 nm (Figure 1.2).

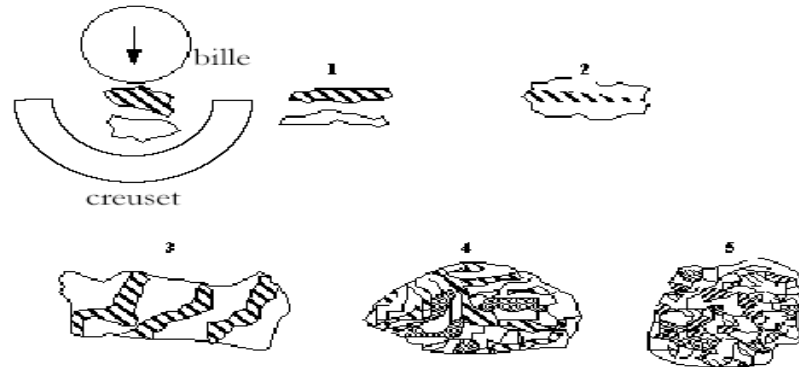


Figure 1.1 Schéma de principe du broyage à haute énergie: alternance de déformation plastique, fractures, collages [19].

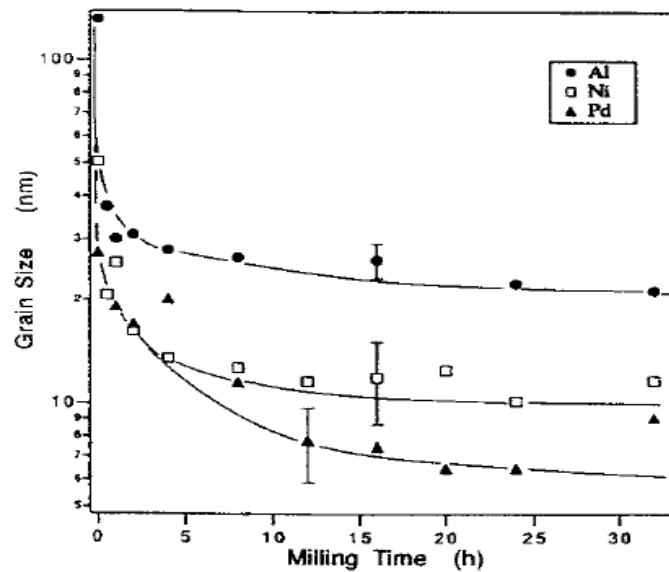


Figure 1.2: Evolution, fonction du broyage, de la taille des domaines diffractants, assimilée à la taille moyenne des grains de poudre d'aluminium, du nickel ou du palladium purs, broyés dans un agitateur SPEX [20].

### 1.2.2 Les paramètres impliqués dans la mécanosynthèse

- Énergie du broyeur

Elle dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [22]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important: la vitesse du broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [3, 23].

- La nature des billes et des jarres

Elles dépendent du type d'acier des billes, leur dimension et leur nombre qui ont des influences sur l'efficacité du broyage [3, 23].

- Le rapport masse bille/masse poudre

Le rapport masse bille/masse poudre influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1 jusqu'à 220/1, avec la croissance de ce rapport il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [3, 23].

- Degré de remplissage

Le degré de remplissage de la jarre avec les billes est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50 – 60 % du volume. Le produit final dépend du taux de remplissage de la jarre avec les billes [3, 23].

- Atmosphère

L'atmosphère dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub> pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais ils peuvent être «emprisonnés» aussi dans le composé final. En fonction de la nature de l'atmosphère du broyage la

mécano synthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte) [3, 23].

- Broyage continu équentiel

Le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses. L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale [3, 23].

- Température de broyage

La température de broyage a aussi une influence sur la formation et l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [3, 23]. La température varie pendant le processus de broyage; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [3, 23].

- Contamination

La contamination est le grand défi de la mécanosynthèse, parce qu'elle est toujours présente. Parmi les facteurs qui contribuent à la contamination des poudres citons:

- les billes et les jarres – contamination en fer, dépendante de l'énergie du broyeur, du temps de broyage et de la température qui est atteinte dans la jarre [3, 23];
- les poudres broyées – la nature de ces poudres, la dimension des particules, le type de poudre (fragile, ductile) [24];
- l'atmosphère de broyage – réaction avec la poudre broyée et obtention des produits indésirés;
- Les agents de contrôle du processus – généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1–5 % massique aux poudres

broyées qui forment des produits incorporés dans le composé final [3, 23];

- La température de broyage ;
- Le temps de broyage.

#### 1.2.4. Différent type de broyeurs

Un broyeur peut être décrit simplement comme une enceinte fermée contenant des éléments broyants (généralement des billes d'acier ou des galets) animés d'un mouvement de rotation ou de vibration (Figure 1.3). Le mouvement des éléments broyant et de la charge de poudre diffère d'un broyeur à un autre, en fonction de la cinématique des billes prises individuellement, des mouvements de masses et de l'importance relative de l'impact, du cisaillement: de l'attrition et de la compression appliquées sur les particules de poudres.

##### 1.2.4.1 Le broyeur planétaire

Le broyeur planétaire, dans lequel une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte, solidaire d'un disque sur lequel sont fixées les jarres; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée (Figure 1.3a). La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des 102 g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un attriteur; le broyeur planétaire est un broyeur de haute énergie.

##### 1.2.4.2 Attriteur

L'attriteur dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical, sur lequel sont fixées perpendiculairement des barres à 90° les unes par rapport aux autres, entraîne en mouvement des billes (Figure 1.3b). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150°C [25]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures.

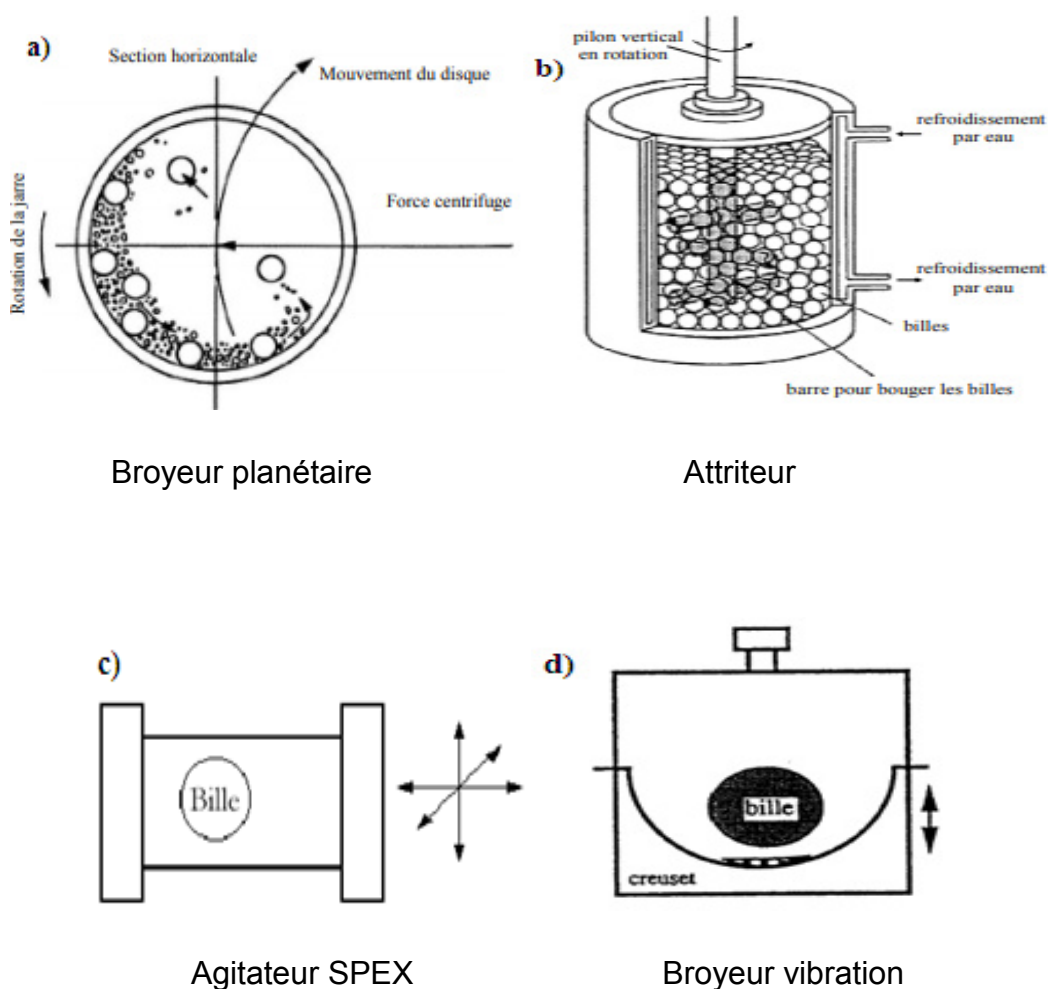


Figure 1. 3: Différents types de broyeurs mécaniques [25].

#### 1.2.4.3 Broyeurs à vibrations

Broyeurs à vibrations dans lesquels le broyage agit uniquement par choc des billes sur la poudre :

- L'agitateur SPEX, dans lequel six billes de 1 cm de diamètre sont agitées avec la poudre dans trois directions perpendiculaires les unes aux autres (Figure 1.3c). Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60°C [25].

L'élévation locale de température peut atteindre 200°C [26]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de 24 h.

- Le broyeur à vibrations verticales, dans lequel une unique bille de 2 à 7 cm de diamètre vient frapper la poudre verticalement, grâce à l'entretien des oscillations verticales du socle du broyeur par un électro aimant (Figure

1.3d). Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 30°C. L'élévation locale de température ne dépasse pas 10°C [26]. La durée moyenne des broyages est de l'ordre d'une semaine.

Les billes et les creusets utilisés sont le plus souvent en acier, plus rarement en carbure de tungstène (additionné d'un faible pourcentage de cobalt pour pouvoir le fritter). Pendant le broyage, il est inévitable que des petits morceaux de bille se détachent, provoquant une contamination, qui est plus ou moins importante selon le type de broyeur utilisé. Ainsi, A.Y. Yermakov et al [27], en broyant du cuivre et du cobalt dans un broyeur planétaire, avec un creuset et des billes en acier, ont détecté jusqu'à 11% at. de fer après seulement 16h de broyage, alors que Y. Chen, en broyant du nickel et du zirconium dans un broyeur à vibrations verticales, a détecté une contamination en fer inférieure à 1% après 200h [26]. Dans les articles cités par la suite, lorsque le matériau de broyage n'est pas précisé, il s'agit, par défaut, de l'acier.

L'enceinte des broyeurs est généralement sous atmosphère d'argon ou sous vide secondaire, entre autres pour empêcher des réactions, telles que l'oxydation, de se produire. De cette façon, le taux d'oxygène après broyage est très faible. Toutefois, certains broyages sont réalisés sous atmosphère gazeuse non neutre (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, etc...) afin de faire réagir le matériau avec celle-ci; on parle alors de "broyage réactif".

### 1.3.Le système Fe-Al

#### Propriétés structurales du matériau massif

Les alliages intermétalliques fer-aluminium font donc partie de la famille des aluminures. Le diagramme d'équilibre des phases de l'alliage Fe-Al est présenté sur la figure 1.4. On parlera d'alliages hyperstoechiométriques du côté riche en aluminium (Fe<sub>49</sub>Al<sub>51</sub> par exemple) et d'alliages hypo-stoechiométriques pour les alliages riches en fer (Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> par exemple). Pour le Fe-Al, la température de fusion augmente lorsque la teneur en fer augmente, de 1330°C pour le composé stoechiométrique elle passe à 1420°C pour l'alliage FeAl<sub>40</sub> [28]. Les détails sur ces structures cristallines sont répertoriés dans le tableau 1.1.



Tableau 1.1: Phases intermétalliques et leurs structures cristallines [29]

Phase	Structure cristalline	Prototype	paramètre de maille.nm
FeAl	Cubic	CsCl	a = 0.29080
Fe <sub>5</sub> Al <sub>8</sub>	Cubic	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	a = 0.89757 (at 1120 °C)
FeAl <sub>2</sub>	Triclinic	FeAl <sub>2</sub>	a = 0.48745 b = 0.64545 c = 0.87361 $\alpha = 87.930^\circ$ $\beta = 74.396^\circ$ $\gamma = 83.062^\circ$
Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Orthorhombic	FeAl <sub>2.5</sub>	a = 0.76559 b = 0.64154 c = 0.42184
Fe <sub>4</sub> Al <sub>13</sub>	Monoclinic	Fe <sub>4</sub> Al <sub>13</sub>	a = 1.5492 b = 0.8078 c = 1.2471 $\beta = 107.69^\circ$

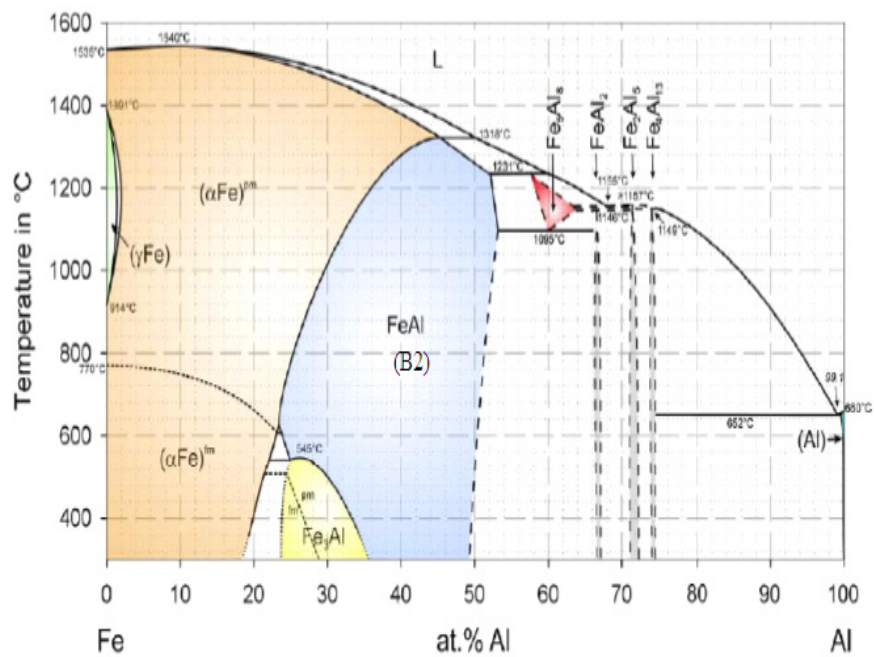


Figure 1.4: Diagramme d'équilibre des phases FeAl [29]

## Comportement mécanique des alliages Fe-Al (B2)

L'effet de la teneur en Al sur la limite élastique des alliages binaires à trois températures différentes est présenté à la figure 1.5a [29]. Sous des températures basses à modérées ( $T = 773$  K), une amélioration remarquable de la limite d'élasticité a été observée pour la superstructure  $D0_3$  à concentration stoechiométrique. Une autre propriété mécanique remarquable des aluminures de fer est leur augmentation anormale de la limite d'élasticité lorsque la température augmente jusqu'à 900 K (Figure 1.5b [30]), ce qui a été observé dans les monocristaux [31] et les polycristaux [31]. Il y a eu beaucoup de discussions sur l'origine de l'anomalie de contrainte observée dans la pression d'écoulement. Il semble être contrôlé par plusieurs mécanismes différents. Ces mécanismes comprennent un relâchement des limites de phase menant à une traînée de dislocation, un glissement transversal des dislocations vis, un changement du sens du glissement de  $\langle 111 \rangle$  à  $\langle 001 \rangle$ , un verrouillage de montée en super dislocation et un durcissement des lacunes [32].

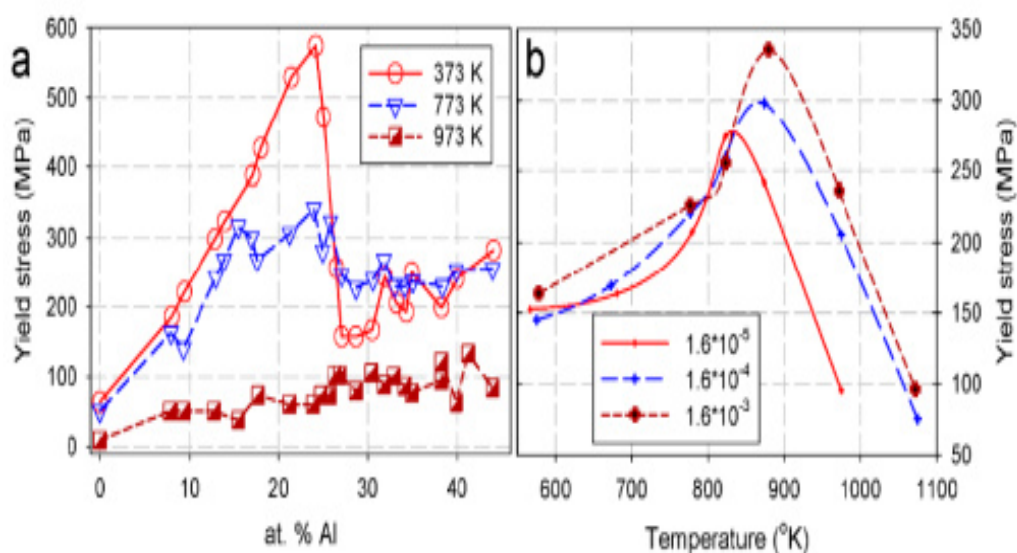


Figure 1.5: (a) montre l'influence de la température et de la teneur en Al sur la limite d'élasticité des intermétalliques binaires [29]; (b) Montre une anomalie de contrainte et une sensibilité à la vitesse de déformation du Fe-39,5 at. [31].

### Propriétés structurales du matériau broyé

Le comportement de matériau Fe-Al, obtenu par broyage à haute énergie d'un mélange de poudres élémentaires de fer et d'aluminium, a été étudié principalement par diffraction aux rayons X par nombreuses études [31-34]. Watanabe et al [31] ont observé par DRX une seule phase est visible à l'état stationnaire quand 10%-30% [Al] (phase Fe-Al de structure B2). Zhang et al [33] ont étudié le composé  $\text{FeAl}_{25}$  élaboré par le broyage mécanique, ils ont observé une seule phase (phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$  de structure  $\text{DO}_3$ ). La taille du nanograin diminue de façon assez importante jusqu'à 47h de broyage et se stabilise entre 7-14 nm. La saturation de la taille du nanocristallin durant le broyage est un phénomène courant dans les métaux et les alliages purs et cela dépend de la composition de l'alliage. Negri et al ont observé que pour le  $\text{FeAl}_{40}$  la transformation désordonnée ( $\text{B2 FeAl} \rightarrow \text{bcc Fe-Al}$ ) se passe en même temps que le raffinage des nanograin après 90 min de broyage [34]. Mais cela n'est pas le cas pour le  $\text{FeAl}_{45}$  car après 23h, le composé est déjà désordonné (solution solide bcc) (tableau 1.1) et sa taille nanograin continue de diminué durant le temps de broyage jusqu'à  $t=47\text{h}$ . La microdéformation de la maille était petite (0.008-0.007%) mais elle n'a pas changé au cours du broyage ni avec le changement de la taille des nanograins, comme il a été l'observé parfois avec les métaux purs et les intermétalliques.

N.C Abhik et al ont étudié le composé ( $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ ) élaboré par broyeur P5, avec un rapport de masse de billes sur masse de poudre de 1/10, et un temps de broyage de 10h. Après 8h, le pic du Fe n'est pas apparu dans le DRX, cela indique une formation complète du Fe-Al à l'état stationnaire [35].

Ainsi, Krasnowski et T.Kulik ont observé, par TEM et SADP (Selected Area Diffraction Patterns), dans le composé Fe-Al (Broyeur SPEX8000) une seule phase Fe-Al de taille de grain variant entre 10 nm à 35 nm [12].

### Propriétés mécaniques et physiques du matériau broyé

J. Chao et al ont rassemblé plusieurs travaux dans la figure 1.6, qui indique l'influence de la taille des grains et limite élastique sur la ductilité pour chaque échantillonnage de matériaux, pour les matériaux ayant des compositions proches du  $\text{FeAl}_{40}$  et préparés soit par coulé ou bien par les méthodes de métallurgie de

poudre [36]. Le rôle très important du raffinement de la taille des grains sur l'amélioration de la ductilité est éclairci dans cette étude.

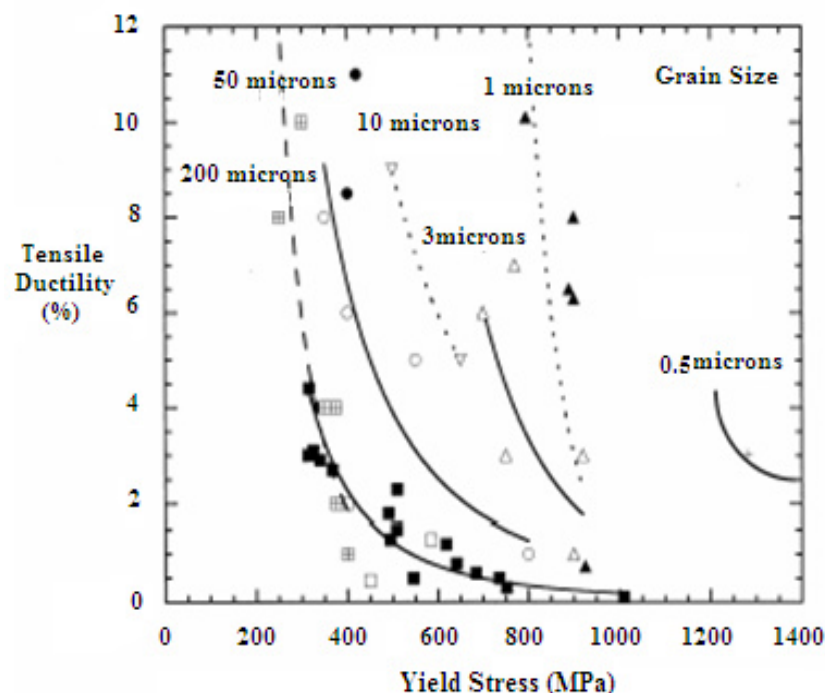


Figure1.6: Influence de la taille des grains et limite élastique sur la ductilité de l'alliage intermétallique FeAl<sub>40</sub> [36].

### 1.3.1. Le système Fe-Al-B

#### Propriétés structurales du matériau massif

Pour les alliages hypo-stœchiométriques, plusieurs études ont prouvé l'action bénéfique du bore sur la fragilité à température ambiante des alliages Fe-Al. Bien que de nombreuses études [37] mentionnent l'apparition de borures, il est difficile d'en extraire des conclusions quantitatives quant à la solubilité du bore dans le Fe-Al en raison de la grande diversité des alliages étudiés (composition chimique, pureté, mode d'élaboration...). Cependant, les travaux de Gay-Brun [38] sur des alliages Fe-Al coulés permettent d'apporter quelques précisions: de ses observations en microscopie électronique à transmission il découle que la solubilité du bore dans le FeAl<sub>40</sub> à 500°C est comprise dans l'intervalle 400-800 ppm. L'auteur montre par ailleurs que la structure cristallographique des borures correspond à celle du Fe<sub>2</sub>B.

Les informations disponibles sur le diagramme de phase ternaire Fe-Al-B sont rares. Seulement la section isotherme à 800 °C du système ternaire Fe-Al-B a été déterminée sur la figure 1.7 [39]. Ce système ternaire contient cinq phases intermétalliques contenant du bore:  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{AlB}_{12}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  et  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$  ( $\tau_1$ ) [40] et les phases binaires Fe-Al décrites ci-dessus. Les compositions des alliages ternaires Fe-Al-B nécessaires dans la présente étude sont marquées en rouge sur la figure 1.7. Selon la section isotherme, les alliages devraient être constitués des deux phases principales  $\text{FeAl}$  et  $\text{FeAl}_2$  avec une faible quantité de phase  $\text{FeB}$  à 800°C. En plus, une récente publication [41], a révélé l'existence d'une phase ternaire métastable avec une composition de  $\text{Fe}_{16}\text{Al}_{14}\text{B}_2$  signalé dans un alliage B2 FeAl contenant de petites quantités de B et C.

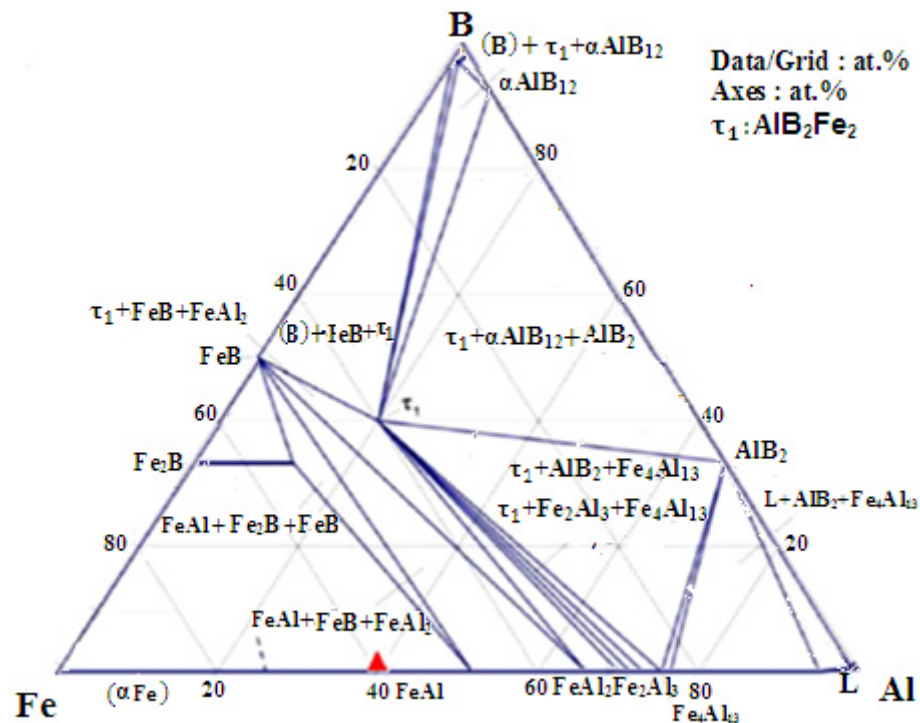


Figure 1.7: Coupe isothermique du système Fe-Al-B à 800°C [39].

### Propriétés mécaniques du matériau broyé

Il est actuellement bien établi que le bore améliore les propriétés mécaniques des alliages Fe-Al, et ce, pas nécessairement au profit d'une fragilité accrue. En effet, Crimp et Vedula [37], pour un alliage FeAl400B, montrent une augmentation

Significative de la limite de l'élasticité par rapport à l'alliage binaire. Ils concluent donc que le bore diminue nécessairement le taux d'écroutissage.

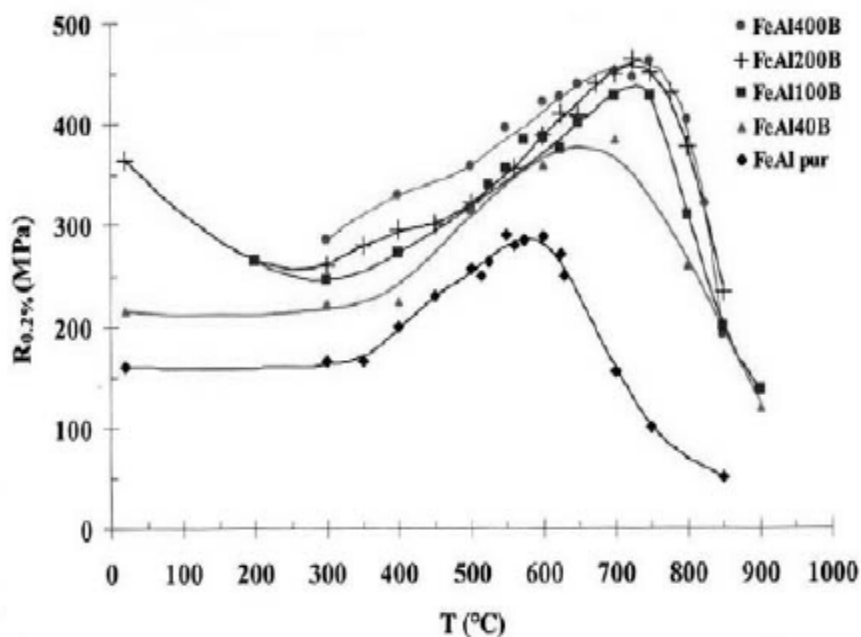


Figure 1.8: Effet du bore sur l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la température [42].

De manière générale, il semble que, quelle que soit la teneur en aluminium, le bore permet de renforcer les alliages Fe-Al: en deçà de 45 % Al, la limite d'élasticité ( $R_{0,2\%}$ ) augmente avec le dopage en bore. Les observations de Carleton et al. [42] sur le renforcement de la limite d'élasticité en compression et le décalage du pic d'anomalie de celle-ci ont été confirmées, (figure 1.8).

### Propriétés structurales du matériau broyé

Le système d'alliages du Fe-B est d'une utilisation pratique en raison de leur propriétés uniques, telles que la fusion, la dureté élevée, la résistance chimique dans divers milieux corrosifs et autres. Le bore est un élément renforçant le durcissement dans les aciers coulés et les aciers forgés [43].

Le bore a un effet bénéfique pour avoir un frittage idéal pour les systèmes ferreux amplificateur [44]. Dans les aciers frittés, le bore permet durant le

processus de frittage, de créer une phase liquide à la température de frittage à la suite de la réaction eutectique (ferrite avec du bore de fer  $\text{Fe}_2\text{B}$ ).

Ainsi, il augmente la densité des comprimés à vert frittés et, par conséquent, améliore leurs propriétés mécaniques [45]. Les borides et les alliages à base de bore sont utilisés dans le génie nucléaire en raison de leurs propriétés spéciales [46]. L'ajout de petites quantités de bore aux Fe-Al peut changer le mode de fracture de l'échec intergranulaire à la fracture transgranulaire. On croit que cette modification du mode de fracture résulte de la ségrégation du bore aux joints de grain et du grain. Il peut également entraîner la formation de précipités  $\text{Fe}_2\text{B}$  et une phase tétragonale qui est probablement cohérente avec la matrice [47].

Peu d'études sur le système MA Fe-Al-B ont été rapportées. En effet, Ibn Gharsallah et al. [48], ont préparé un alliage Fe-Al nanostructure de Fe-25% Al de dopée avec 0,2.% B. Les poudres alliées étaient dans l'échelle nanométrique (5 à 8 nm). Elles étaient des solutions solides Fe(Al) désordonnées avec une phase boride  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Ils ont signalé que le recuit à basses températures était responsable de la relaxation de la structure désordonnée. Tandis que le recuit à haute température permettait des solutions solides du Fe(Al) sursaturées de précipiter les fines particules  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ . Rico et al. [49], ont étudié les effets de la substitution de l'aluminium par le bore dans le système  $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$  lorsque la teneur en B variait de 0 à 20 à. %, et les temps de broyage étaient 24, 48 et 72 h. Ils ont signalé qu'une seconde phase (tétragonale) de  $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{B}$  a été obtenue (ses propriétés structurales sont présentées à la figure 1.9 (b)). Il a également été démontré qu'une augmentation de la teneur en bore et du temps de broyage a entraîné une diminution du paramètre du réseau de la structure bcc Fe-Al (figure 1.9 (a)). Cela a également permis au bore d'occuper des sites interstitiels dans le réseau, en augmentant la taille des grains et en donnant naissance au caractère ductile de l'alliage (figure 1.9 (a)). En outre, la structure à l'échelle nanométrique des échantillons a été retenue même après le frittage. La micro dureté des zones exemptes de pores des spécimens nanostructurés a diminué en augmentant la température de frittage. En outre, la température de frittage n'a eu aucun effet sur la contrainte à la compression.

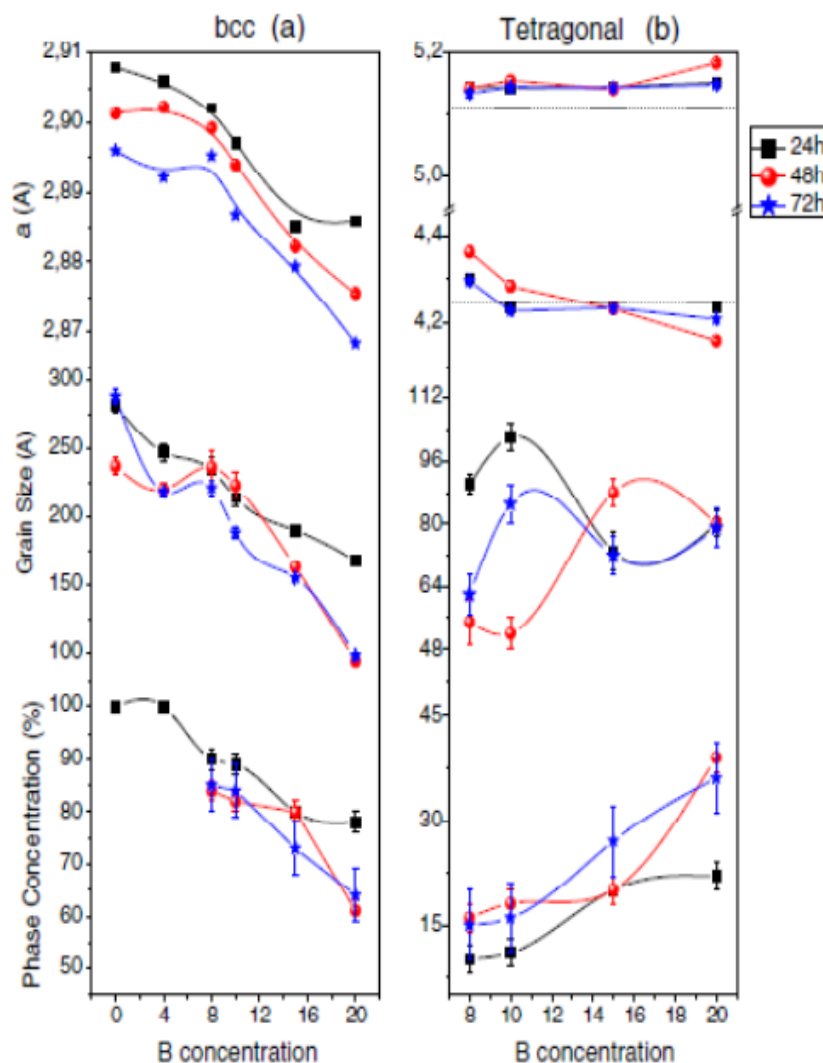


Figure 1.9: Paramètres structuraux moyens en fonction de la concentration en B obtenue à partir de la DRX [49].

### 1.3.2. Le système Fe-Al-Ti

#### Propriétés structurales du matériau massif

Les alliages à base de Fe-Al-Ti sont intéressants en raison de leurs applications potentielles à haute température en tant que matériaux structuraux. Par conséquent, les équilibres de phase du système Fe-Al-Ti au-dessus de 800 °C ont été bien étudiés et réévalués à plusieurs reprises [50],[51](fig. 1.10a). L'existence de deux phases ternaires Fe-Al-Ti,  $\text{Al}_2\text{FeTi}$  et  $\text{Al}_8\text{FeTi}_3$  ( $\tau_3$ ), a été confirmée au moins à plus de 800 °C. Deux polytypes de phase  $\text{Al}_2\text{FeTi}$  se distinguent par leur structure cristalline sous la forme  $\tau_2$ (symbole de Pearson cF116) et  $\tau_2^*$  (tP\*).



Les plages d'homogénéité des phases binaires et ternaires ont été bien déterminées. La phase  $\text{Al}_2\text{FeTi}$  est stable dans une large plage de composition à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , mais son homogénéité se rétrécit apparemment car la plage de composition de la phase  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  s'étend bien loin dans le système ternaire à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  (fig. 1.10 b). Selon sa partition, l'alliage ternaire est constitué de Fe-Al et  $\text{FeAl}_2$  et contient probablement aussi la phase ternaire  $\text{Al}_2\text{FeTi}$  ( $\tau_2^*$ ). Puisque cet alliage est très proche du champ à deux phases  $\text{FeAl} + \text{FeAl}_2$ , la quantité de phase ternaire  $\text{Al}_2\text{FeTi}$  ( $\tau_2^*$ ) devrait être très faible.

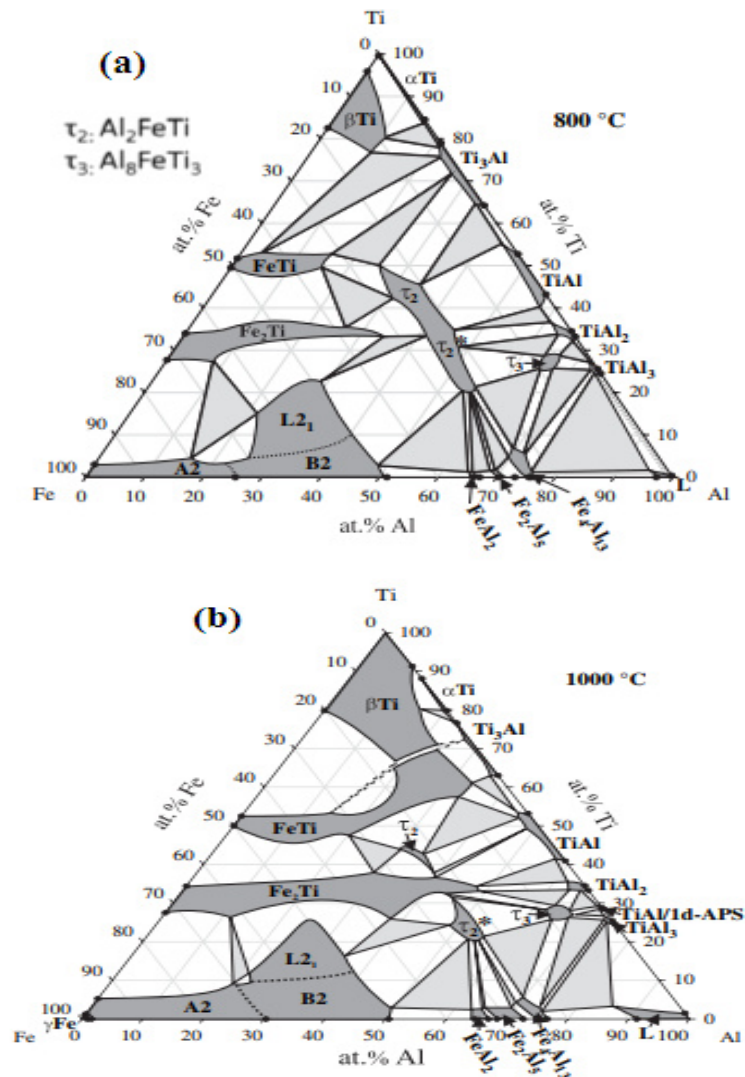


Figure 1.10: Sections isothermiques du système Fe-Al-Ti à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  et à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [51]

### Propriétés mécaniques du matériau massif

Les alliages Fe-Al-Ti ont été considérés comme potentiellement importants pour les applications à haute température en raison de leur faible densité élevée, et de leur force spécifique élevée [51]. L'addition de titane au système binaire Fe-Al a été étudiée. On a constaté que l'addition d'atomes de Ti provoque une augmentation des températures de transition de l'ordre et détend la zone de phase (A2 + D03) [52]. L'influence bénéfique du Ti sur la résistance, la résistance au fluage et le comportement à l'oxydation à des températures élevées a été démontrée [53]. Maupin et al. [54] a indiqué que l'addition du Ti à Fe<sub>3</sub>Al peut améliorer ses propriétés tribologiques. Cela suggère que les aluminides de fer peuvent trouver leurs applications dans certaines circonstances tribologiques, en particulier lorsque l'oxydation ou la sulfuration est également une préoccupation majeure. Zhu et al. [55] ont étudié l'effet du Ti sur la microstructure et les propriétés mécaniques du Fe<sub>3</sub>Al préparé par méthode de fusion par arc et a rapporté que l'addition du Ti est efficace dans le raffinage des microstructures à grain grossier du Fe<sub>3</sub>Al et améliore significativement la résistance élevée à des températures plus élevées.

Ils ont également étudiés l'influence de l'addition du Ti sur le comportement de l'oxydation des alliages intermétallique Fe-Al en air à des températures de 1000°C et 1100°C. Le taux des constantes paraboliques indique que l'échelle d'oxyde formée sur la surface de l'alliage Fe<sub>36.5</sub>Al<sub>2</sub>Ti (at%) a un effet protecteur meilleur que ceux de l'alliage Fe<sub>36.5</sub>Al. Dans l'alliage Fe<sub>36.5</sub>Al les grains Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont meilleur que celle de l'alliage Fe<sub>36.5</sub>Al<sub>2</sub>Ti ce qui cause un développement rapide du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les auteurs croient que l'addition du Ti à un effet bénéfique sur l'amélioration de la résistance d'oxydation de l'alliage Fe-Al. Les influences positives du Ti sont: l'addition du Ti qui peut améliorer la densité de l'oxyde sur la surface. Le coefficient de la dilatation thermique du TiO (10×10<sup>-6</sup>/K) est entre α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6×10<sup>-6</sup>/K) et Fe-Al (21×10<sup>-6</sup>/K). Le TiO peut réduire la différence de la dilatation thermique entre le film d'oxyde et l'alliage de basse, ce qui réduit les pressions thermique.

### Propriétés structurales et mécaniques du matériau broyé

La recherche de meilleures propriétés mécaniques, notamment une plus grande résistance à haute température, a conduit à l'introduction du Ti comme élément d'alliage dans le Fe-Al. Toutes les études présentées dans ce paragraphe ont été réalisées sur des échantillons obtenus par broyage à haute énergie des poudres élémentaires (Fer, Aluminium, Titane).

En utilisant le broyage à billes à haute énergie, le système Fe-Al-Ti a été étudié par certains auteurs. Zhu et Iwasaki [55] ont étudié les effets de la substitution du Ti pour Fe dans le système  $Fe_3Al$  dans le processus du MA. Ils ont signalé que l'alliage mécanique des poudres élémentaires  $Fe_xAl_{25}Ti_{75-x}$  ( $x = 75, 70, 65, 60$ ) a conduit à la formation d'une solution solide nanocristalline (11 nm) Fe (Al, Ti) avec une structure bcc. Cette phase a été transformée en composé intermétallique  $(Fe,Ti)_3Al$  après chauffage à une température comprise entre 350 et 500 °C. Ils ont également signalé que la substitution du Fe par le Ti dans  $Fe_3Al$  réduisait la taille finale des particules de poudre, raccourcissait le temps de mouture pour la formation d'une solution solide.

Ils ont conclut que l'ajout du composé Ti à  $Fe_3Al$  augmentait significativement la température de transition  $D0_3$ -B2 et a conduit au renforcement de la précipitation à des températures élevées.

L'alliage ternaire  $Al_{50}Fe_{25}Ti_{25}$  a été étudié par Krasnowski et al. [56]. Deux expériences ont été effectuées: une avec l'addition de l'éthanol et l'autre sans agent supplémentaire. Le processus de broyage effectué sans l'addition d'éthanol a conduit à la formation d'une phase amorphe. Le chauffage de cette phase dans un calorimètre provoque la cristallisation de la phase  $\tau_2$  ternaire ( $Al_2FeTi$ ) et une solution solide du Fe (Al, Ti) avec une taille moyenne de cristallite de 10 nm. La même composition de  $Al_{50}Fe_{25}Ti_{25}$  a également été étudiée par Rafiei et al.[57]. Ils ont signalé la formation d'une solution solide à base de Fe qui a été transformée en composés intermétalliques correspondants après des temps de broyage plus longs. Les résultats indiquent que l'addition du Ti dans le système Fe-Al a affecté la transition de phase lors de l'alliage mécanique, la taille finale des cristallites qui a été estimée à 12 nm, la taille moyenne des particules de poudre, la valeur de dureté et la détermination de la structure  $D0_3$  après recuit.

### 1.3.3. Le système Fe-Al-Zr

#### Propriétés structurales du matériau massif

Le point crucial de la procédure technologique est le traitement thermique qui produit la microstructure. Le facteur déterminant pour l'application du matériau est la stabilité de la microstructure à haute température. Le tableau 1.2 montre structures cristallines des phases dans le diagramme Fe-Al-Zr.

Tableau1.2: Les structures cristallines des phases dans le diagramme Fe-Al-Zr [57].

<b>Phase</b>	<b>Composition [at.%]</b>	<b>Type de maille</b>
Zr(Fe,Al) <sub>2</sub> (λ <sub>1</sub> )	20-51.7 Al 23.2-35.2 Zr	Hexagonal
Zr(Fe,Al) <sub>12</sub> (τ <sub>1</sub> )	37.4-61.6 Al 7.9-8.5 Zr	Tetragonal

Le zirconium s'est révélé être un élément d'alliage utile pour la matrice Fe<sub>3</sub>Al. Si l'alliage contient du carbone ou du bore, des carbures ou des borures de zirconium peuvent être formés [58]. La structure et la stabilité des phases de Laves sont décrites dans [59]. On sait que la solubilité du Zr dans toutes les phases des alliages Fe-Al est indépendante de la température [59] proche de zéro. Même petite des quantités de Zr conduisent à la formation de Zr (Fe, Al) en phase Laves et / ou de Zr (Fe, Al)<sub>12</sub> en phase τ<sub>1</sub>. La relation de phase et l'équilibre sont évidents à partir de la partie de la section isothermique du diagramme Fe-Al-Zr à 1000 °C (fig1.11) [59]. La distribution en excès ou inhomogène du Zr peut provoquer la formation d'équilibres Fe<sub>3</sub>(Al,Zr) et l'impureté stabilisée (Fe, Al, X)<sub>23</sub>Zr<sub>6</sub> décrite par Stein et al. [59] Ces phases ne sont pas incluses dans les diagrammes ternaires.

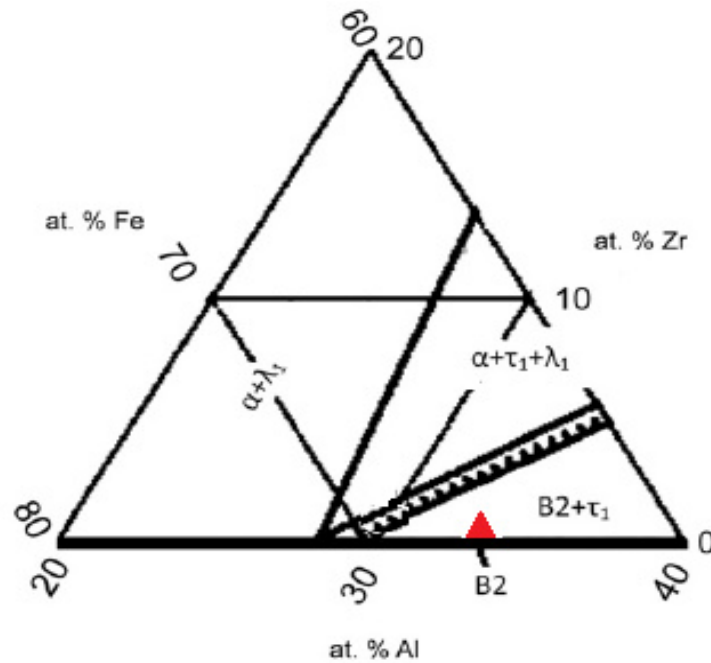


Figure 1.11: Une partie du diagramme ternaire Fe-Al-Zr à 1000 °C [57].

### Propriétés mécaniques du matériau massif

L'effet bénéfique sur la ductilité et la résistance à la traction à haute température a été observé dans les aluminides de fer Zr-alliés  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . L'effet positif du Zr s'explique par un durcissement à la solution solide et par la formation de très petites particules de Zr-C. En augmentant la concentration de carbone ou de métaux de transition, la résistance au fluage d'un alliage  $\text{Fe}_{40}\text{Al}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.2}\text{C}_{0.02}\text{B}$  (at.%) a été significativement améliorée [60]. La perte de résistance supérieure à 500-600°C est liée à la redissolution ou au grossissement des particules et à la diffusivité intrinsèquement élevée de la structure bcc. Sous des températures élevées, la résistance diminue même dans les matériaux avec des structures stables d'oxydes dispersées [61].

L'effet bénéfique sur la ductilité et propriétés de traction et de fluage ont été observé dans les aluminures Fe-Al allié au Zr [62]. Cet effet positif du Zr peut être expliqué par un durcissement en solution solide.

Parmi les éléments se substituant uniquement à l'aluminium nous pouvons citer Si, Ge, Ti, Zr, Hf, et Nb. Le durcissement en solution solide (DSS) consécutifs

à ces additions ternaires varie sensiblement suivant l'écart à la stœchiométrie, le réseau d'occupation et le facteur de taille. Zr et Hf produisent un durcissement plus efficace. Il est cependant à noter que ce renforcement est plus conséquent à haute température.

Les di borures Ti, Hf et Zr conduisent à un renforcement considérablement amélioré à des températures élevées ainsi qu'à des résistances au fluage plus élevées (Figure 1.12a [63]) par rapport aux alliages binaires correspondants. Il est intéressant de noter que l'existence de particules de  $ZrB_2$  améliore la résistance au fluage à 600 °C ainsi que la ductilité à la température ambiante. Le raffinement de la structure des grains peut-être à l'origine de la ductilité plus élevée des alliages.

En outre, certains éléments d'alliage pourraient provoquer une transition de phase induite par le stress ou la formation d'hydrure à basse température et dans des environnements humides, pouvant conduire à une rupture semblable à un clivage. Les alliages les plus sensibles à la transition de phase dans les environnements hydrogène sont le Ti, le Zr, le Hf dans la colonne IVb du tableau périodique et les V, Nb et Ta dans la colonne Vb du tableau périodique. La figure 1.12b montre l'effet de divers éléments d'alliage sur la température de transition fragile à ductile (BDTT).

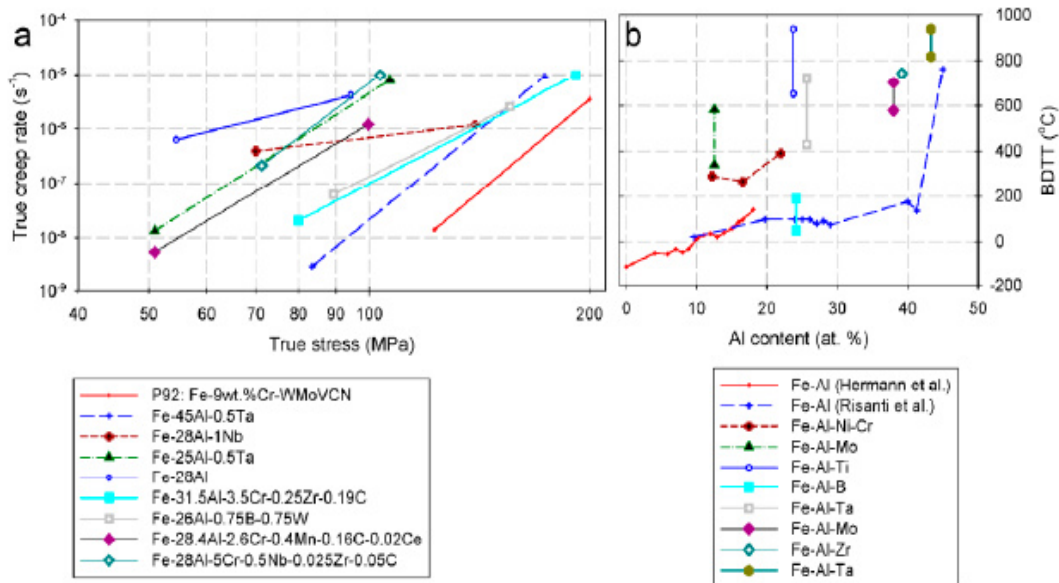


Figure 1.12: Taux de fluage d'aluminures

- Aluminures de fer testés à 650 °C [63];
- Effet de divers éléments d'alliage sur la température de transition fragile à ductile (BDTT) [64].

### Propriétés structurales du matériau broyé

Plusieurs études ont porté sur le système Fe-Al-Zr broyé par mécano synthèse. Tous les échantillons ont été élaborés à température ambiante à partir des poudres élémentaires. Dans la plupart de ces études, les expériences de diffraction aux rayons X réalisées sur les échantillons ne montrent à priori qu'une seule phase dans l'état stationnaire. Toutefois, des caractérisations complémentaires permettent de sonder la matière à une plus petite échelle.

Les mélanges de poudres élémentaires Fe, Al, Ni, Zr et B avec une composition nominale  $Fe_{50}Al_{30}(Ni_{70}Zr_{30})_{10}B_{10}$  ont été broyés dans un broyeur planétaires à boulets. Les changements structuraux et morphologiques lors du broyage à haute énergie ont été étudiés par diffraction aux rayons X et microscopie électronique à balayage. Le produit final du processus de broyage est la formation de la solution solide bcc-Fe (Al, Ni, Zr, B) avec une taille moyenne de cristallite dans la gamme de quelques nanomètres.

Ainsi, A. Sekri et al ont étudié le composé  $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{30}(\text{Ni}_{70}\text{Zr}_{30})_{10}\text{B}_{10}$  (broyeur planétaire, température ambiante rapport masse de billes sur masse de poudre de 5:1, vitesse de rotation 700rpm) par diffraction aux rayons X [65]. Les résultats ont montré l'obtention d'une seule phase bcc-Fe (Al, Ni, Zr, B) en solution solide avec une taille moyenne de cristallite dans la gamme de quelques nanomètres. Ils ont aussi effectué le broyage à la température de 1050 °C. Les résultats obtenus montrent une seule phase (structure ordonné) avec des grains grossiers par rapport à ceux obtenues la température ambiante.

### Propriétés mécaniques et physiques du matériau broyé

Plusieurs travaux ont prouvé l'action bénéfique du Zr pour l'amélioration de la ductilité et la résistance au fluage pour l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  préparé par mécano synthèse [36, 66]. Cependant, les travaux de F. Moret et al [68] sur l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  Grade 3 broyé permettent de déterminer les propriétés mécaniques dans les conditions expérimentales les moins favorables à la ductilité: sur éprouvettes usinées non polies, sous air non déshydraté et à une vitesse de traction faible. Les courbes de traction sont présentées dans la figure 1.13 et comparées à celle d'un alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{ZrB}$  non renforcé par des dispersoïdes et possédant la même composition que la matrice des alliages  $\text{FeAl}_{40}$  Grade 3. Les avantages en termes de résistance mécanique et de ductilité des alliages  $\text{FeAl}_{40}$  Grade 3 à grains fins et renforcés sont très nets. Ils ont fait aussi une comparaison des limites élastiques et à rupture en fonction de la température (fig. 1.14) qui montre que l'effet du renforcement par dispersoïdes ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) est sensible jusqu'à 700°C. Au-delà, la faible taille de grains de l'alliage renforcé réduit la résistance mécanique par glissement intergranulaire.



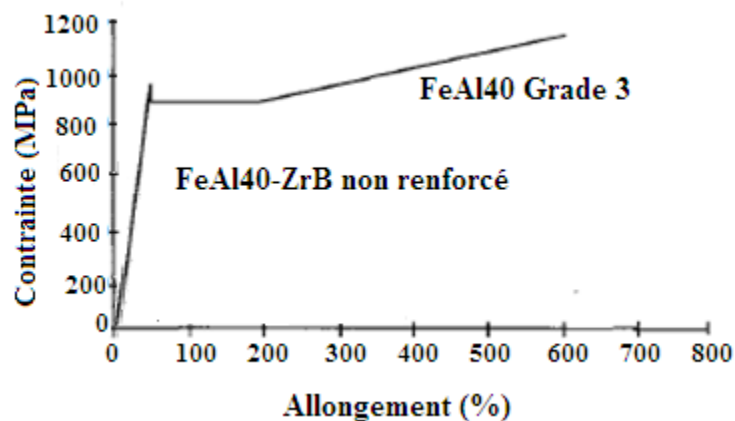


Figure 1.13: Courbes de traction de l'alliage FeAl40 Grade 3 comparée à la courbe de traction d'un alliage Fe-Al40-Zr-B non renforcé.

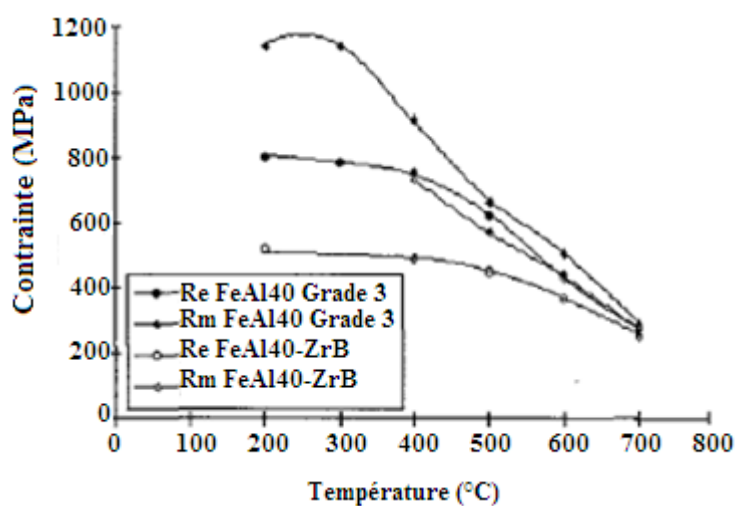


Figure 1.14: Limites élastiques (Re) et à rupture (Rm) des alliages FeAl40 Grade 3 et FeAl40-ZrB non renforcé en fonction de la température.

## **CHAPITRE 2**

### **COMPACTAGE DES MATERIAUX GRANULAIRES**

#### 2.1.Introduction

La métallurgie des poudres (MP) se réfère à un ensemble de procédés de fabrication et de mise en forme qui sont utilisés pour produire différentes formes de pièces mécaniques à partir de mélanges de poudres de métaux purs ou d'alliages. Cette filière permet la réalisation de pièces de précision difficile à obtenir par d'autres procédés communs et ce sans encourir de perte de matériaux. Les principaux processus de la MP pour la production de pièces et de composants sont la compression et le frittage. La compression a pour objectif de déformer la poudre à l'aide d'une pression externe et d'imprimer à la poudre la forme de la pièce. Le frittage consiste à chauffer le comprimé obtenu pour un objectif final de tenue mécanique.

#### 2.2.Étapes de la métallurgie des poudres

Par métallurgie des poudres, on peut fabriquer des pièces en passant par trois étapes principales (voir figure 2.1).

La première étape consiste à mélanger les poudres métalliques de base aux liants et aux lubrifiants servant principalement à réduire de façon considérable l'usure des outils de pressage. La deuxième étape consiste à comprimer la poudre dans un outillage formé d'un ensemble matrice-poinçons. On utilise pour le compactage des presses mécaniques ou hydrauliques dont la capacité varie habituellement de 100 à 5000 KN. La cadence des presses varie de 20 cycles/min pour des presses de moins de 30 tonnes à 4 cycles/min pour des presses de plus de 500 tonnes. La cadence de production des presses hydrauliques est plus faible que celle des presses mécaniques (elle varie environ du quart à la moitié) [67]. Le produit résultant du compactage s'appelle « un comprimé à vert ». En général, on

cherche, lors du compactage, à consolider la poudre en lui donnant la forme désirée, à augmenter la masse volumique et à déformer plastiquement les particules afin d'obtenir une recristallisation lors de la troisième étape, nommée frittage.

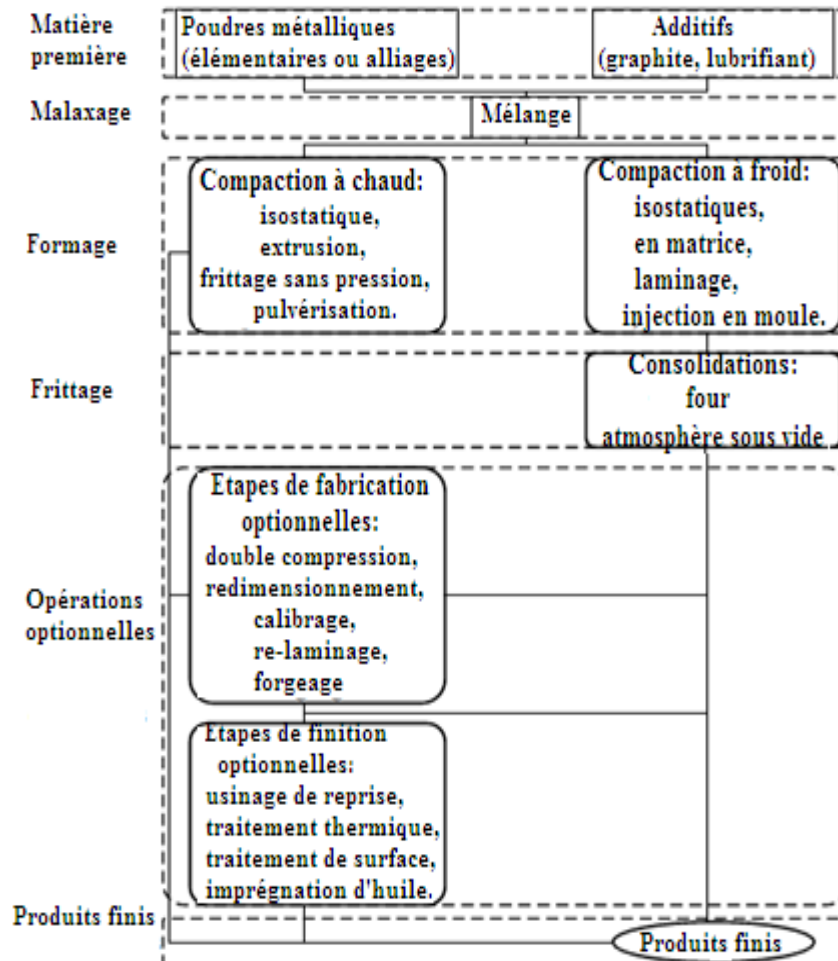


Figure 2.1 – Les différents processus de la métallurgie des poudres [67]

L'opération de frittage consiste à chauffer dans un four les pièces à une température légèrement inférieure à la température de fusion du matériau principal afin de créer des liens métallurgiques entre les particules sans pour autant faire fondre le métal ni déformer la pièce. Ainsi, la structure métallurgique change et on obtient les propriétés recherchées. L'atmosphère dans le four est formée soit par des mélanges de gaz, principalement l'hydrogène et l'azote à différentes proportions [67], soit sous vide, pour éviter l'oxydation. Certains alliages

particuliers sont frittés à très haute température pour former une phase liquide: c'est "le frittage en phase liquide". Il est également possible d'utiliser un faisceau à haute énergie (laser) pour fritter localement une petite quantité des poudres, par exemple en prototypage rapide [68].

Les pièces frittées peuvent ensuite être soumises à un certain nombre d'opérations optionnelles visant à accroître la densité, mais en augmentant le coût de production. On peut citer, par exemple, le calibrage/pressage, un nouveau frittage, le forgeage superficiel et l'infiltration métallique. D'autres opérations visent à finir la pièce et à améliorer ses propriétés, comme l'usinage, le traitement thermique ou de diffusion, le traitement à la vapeur, l'imprégnation à l'huile pour les filtres où pour les paliers autolubrifiants, le revêtement, le polissage et le grenailage de précontrainte [69].

### 2.2.1. Conditionnement de l'opération de frittage

Le frittage est une opération décisive. C'est à ce stade que la pièce compactée parvient à la structure métallurgique et aux propriétés recherchées. Lors de cette opération, il y a en général du retrait. Pour cela, le four utilisé en métallurgie des poudres d'aluminium doit donc créer les conditions propices à la diffusion atomique (températures des zones, homogénéité de température et d'atmosphère dans chaque zone, durée...) et aux réactions chimiques nécessaires. Ces conditions changent pour les mélanges de poudres élémentaires afin d'obtenir les phases d'alliages désirées.

Les fours de frittage les plus couramment utilisés et les plus économiques sont des fours continus. Ce sont principalement des fours à tapis, sauf pour les températures au-delà de 1150 °C où l'on utilise d'autres types de fours (poussant, à rouleaux). Ils comportent trois zones (élimination du lubrifiant, frittage, refroidissement).

L'atmosphère de frittage (mélange de gaz endo- ou exothermique, ou vide) change selon les particularités métallurgiques recherchées. Certaines atmosphères aident à prévenir, premièrement, l'oxydation du métal en cours de frittage. Deuxièmement, elles peuvent permettre de réduire les oxydes présents au sein des poudres et de maintenir le niveau de carbone désiré dans les aciers.

Enfin, elles peuvent permettre de contrôler la porosité. C'est pour cela que des partenariats sont parfois établis entre les manufacturiers de pièces et les fournisseurs de gaz (hydrogène, azote, ammoniac craqué) pour optimiser les conditions de frittage.

Le frittage des pièces faites de poudres d'aluminium peut être accompli avec un excellent contrôle dimensionnel pour une durée relativement courte de 10 à 30 minutes et une température voisinant les 550 à 600 °C, soit environ 200 à 600 °C plus bas que la température utilisée pour le bronze. Ceci nous permet de réduire d'au moins 30 % l'énergie électrique consommée. En comparant avec l'acier inoxydable, le différentiel de température est beaucoup plus grand (environ de 600 °C). Des pièces de faible densité peuvent être frittées dans une atmosphère contrôlée à de bas points de rosée. Les roulements et les filtres qui présentent beaucoup de porosités sont frittés dans une atmosphère formée d'un mélange d'azote, d'hydrogène et de gaz inertes. Les comprimés à vert à forte densité sont frittés avec succès, mais le plus important c'est le frittage dans l'air. Le frittage des pièces en acier inoxydable dans une atmosphère protectrice augmente le coût de l'opération. On peut presser des pièces poreuses comme des filtres ou des paliers auto lubrifiants [69] et on peut fabriquer des produits de haute densité.

Les conditions de fonctionnement du four et la disposition des pièces sont déterminantes pour l'obtention d'une bonne qualité des pièces frittées. Pour ces raisons, les industriels de la métallurgie des poudres ont longtemps conçu par eux-mêmes cet équipement clé.

## 2.4.Pressage de la poudre de fer aluminium

### 2.4.1. Opération de pressage

Le pressage d'une pièce peut être considéré comme un cycle de densification. Il comporte trois étapes principales: le remplissage, le réarrangement et la déformation (figure 2.2).

Le premier stade est le remplissage de la matrice. Au début du pressage, la densité de la poudre est environ égale à la densité apparente [70]. En considérant la vibration induite par la presse, la masse volumique maximale atteinte à ce stade est la masse volumique tassée. On remarque qu'il existe de grands vides entre les

particules. Lors de l'application de la pression, les particules tendent à se déplacer vers les vides, elles se réarrangent. Ce réarrangement représente le deuxième stade du cycle de compression. Il en résulte une augmentation de la masse volumique du comprimé. C'est lors de cette étape que la friction entre les particules influence la masse volumique admissible. Ensuite, au dernier stade, avec la pression qui augmente encore plus, les particules sont déformées: c'est la densification. Les pores les plus gros disparaissent en premier. Aussi, plus la pression augmente, plus le volume de particules subissant une grande déformation plastique. En premier, à faible pression, l'écoulement plastique est surtout localisé à la surface des particules. Par contre, à forte pression, l'écoulement plastique homogène se propage de la surface vers les particules entières. Ceci provoque un écroutissage des particules au complet. Ainsi, les particules se déforment et prennent l'allure de polygones pour augmenter leur nombre de proches voisins et augmenter la masse volumique du comprimé. La forme finale observée pour des poudres sphériques est un polygone de type tétra décagone. Il est à noter que ces phénomènes de déformation concernent les particules ductiles. Dans le cas des particules fragiles, la densification se produit par fragmentation.

Après la compression, la pièce est éjectée de la matrice. Habituellement, le poinçon du bas remonte et applique une force au comprimé (force d'éjection) jusqu'à ce que la pièce sorte. La pression exercée par le comprimé sur les parois de la matrice est considérable puisqu'il a emmagasiné de l'énergie élastique lors de la compression. La friction entre les parois de la matrice et la pièce est alors très importante. Le phénomène engendre parfois même la formation de fissures de passage appelées green cracks. Aussi, plus la force de pressage est élevée, plus la force d'éjection nécessaire à la sortie du comprimé sera grande. La figure 2.3 illustre les étapes de pressage [71]

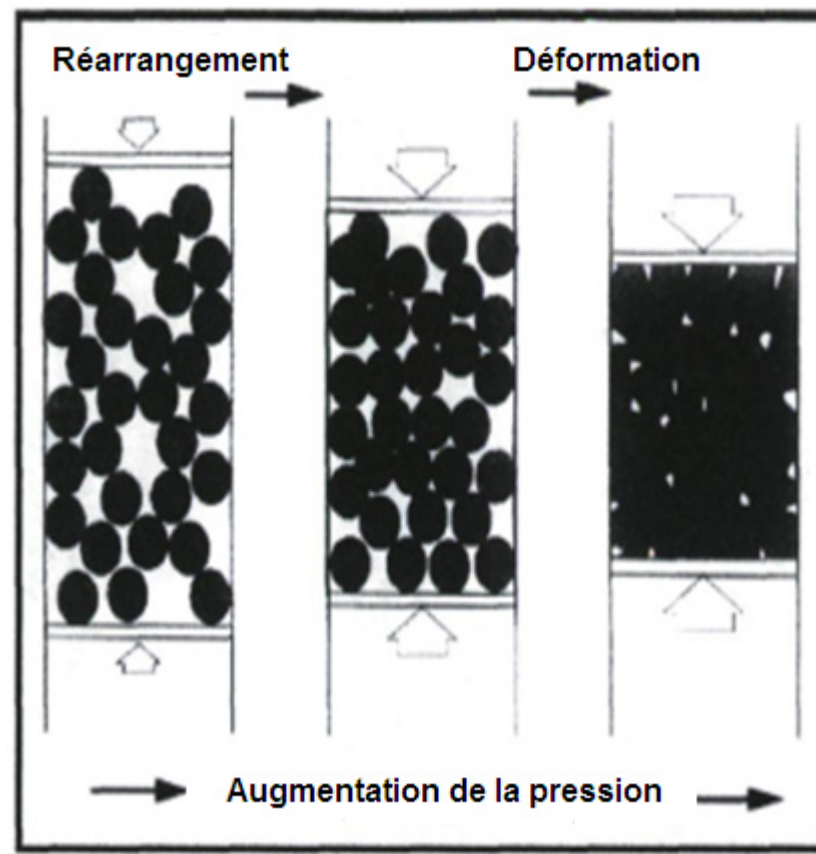


Figure 2.2: Présentation simplifiée des étapes de pressage de la poudre métallique [71].

Afin de minimiser l'usure engendrée par le frottement entre le comprimé et la matrice, les parois de la matrice sont lubrifiées ou encore, des particules de lubrifiants sont mélangées à la poudre. La lubrification des parois de la matrice est préférable en théorie. Par contre, elle est difficilement réalisable lors du pressage automatique en continu. Ainsi, l'addition de lubrifiant au mélange de poudre est utilisée en industrie. Notons que la force d'éjection est inversement proportionnelle à la quantité de lubrifiant ajouté. Aussi, en présence de lubrifiant, la quantité de défauts de pressage diminue considérablement.

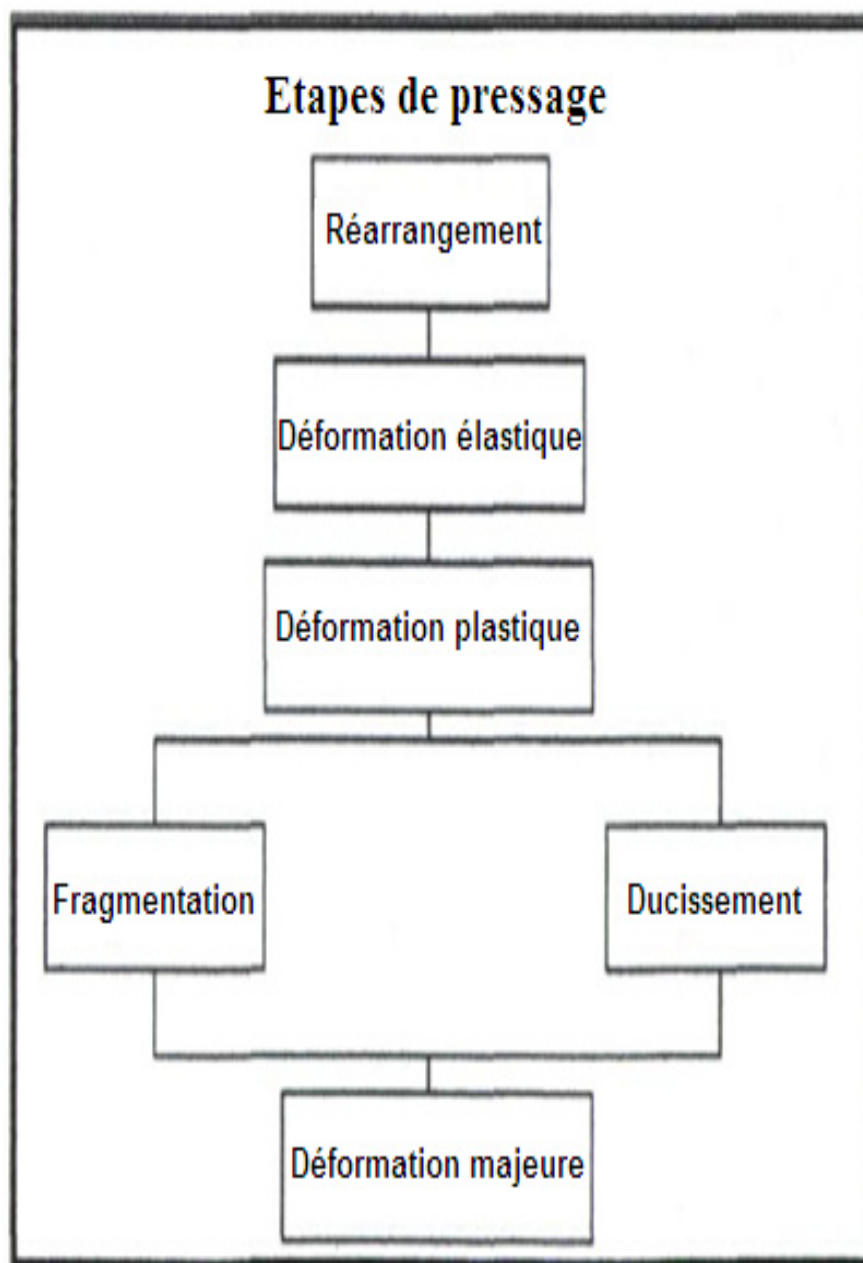


Figure 2.3: Étapes de pressage [71]



## CHAPITRE 3

### EFFET NANO-STRUCTURALE SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

#### 3.1. Mesure magnétique

Du point de vue électromagnétique, la source du magnétisme est le dipôle magnétique de l'atome. Ce dipôle élémentaire est généré par le mouvement des électrons dans les couches électroniques, mouvement qui peut être assimilé à une spire de courant et qui génère donc un champ magnétique. Au niveau atomique, chaque électron contribue à la génération d'un moment magnétique par son spin et par son moment orbital autour du noyau atomique.

Weiss en 1907 introduisait le concept des domaines magnétiques [72]. Il supposa en effet que le cristal ferromagnétique réel est composé d'un grand nombre de petites régions aimantées spontanément à saturation appelée «domaines magnétiques de Weiss (figure 3.1.a). Les interfaces entre les domaines sont appelées «parois de Bloch» (1932) à travers lesquelles l'orientation des moments magnétiques passe progressivement d'un domaine à un autre (figure 3.1) [72].

Les moments magnétiques des matériaux peuvent être changés par l'application d'un champ magnétique. Pour caractériser la réponse de la matière aux champs magnétiques appliqués, la susceptibilité magnétique  $x$  est utilisée. La susceptibilité magnétique est définie comme le rapport entre l'aimantation ( $M$ ) et le champ magnétique appliqué ( $H$ ) :

$$x = \frac{M}{H} \quad (3.1)$$

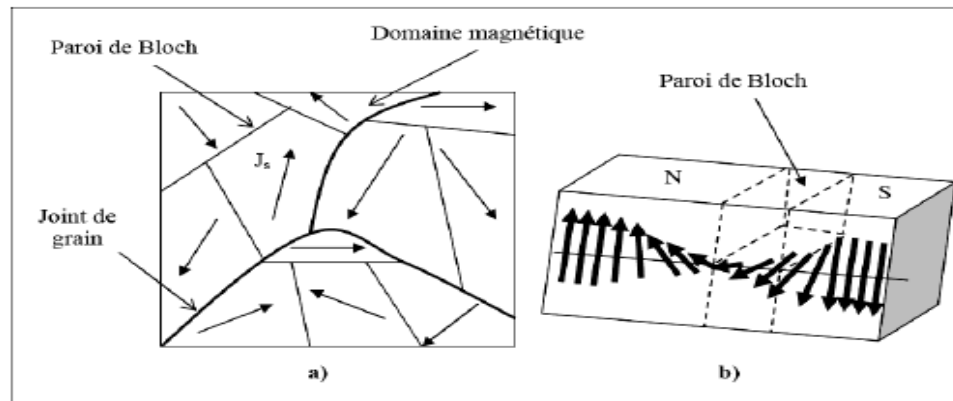


Figure 3. 1: Domaine de Weiss et parois de Bloch [72] .

(a) Structure idéale du domaine de Weiss,

(b) Structure des domaines magnétiques à la surface d'une nanocristalline.

### 3.1.1. Classification des matériaux magnétiques

Les matériaux peuvent être classifiés suivant leur susceptibilité et leurs variations en fonction de différents facteurs physiques. Lorsqu'on place une substance (quelle que soit sa nature et sa structure) dans un champ magnétique, on constate une petite variation de ce champ en tout point de l'espace. Selon leurs comportements, ces matériaux peuvent être classés en différentes catégories qui sont énumérés dans les sections subséquentes.

#### 3.1.1.1 Matériaux diamagnétiques

En présence d'un champ magnétique les matériaux diamagnétiques voient les moments magnétiques de leurs atomes légèrement modifiés. Ils s'aimantent très faiblement et définie  $x$  en sens inverse du champ magnétique. Leur susceptibilité magnétique relative par:

$$x = \frac{(B - H)}{H} \quad (3.2)$$

Lorsque  $x < 0$ , les substances sont diamagnétiques. Ces substances ont un moment magnétique nul par atome. Il est associé au comportement des électrons des couches externes qui essaient d'écranter les couches internes de l'atome de l'action du champ magnétique externe appliqué. C'est une caractéristique de tous les matériaux. La réponse de l'aimantation en fonction du champ appliqué est linéaire et se caractérise par l'apparition d'une aimantation induite qui est de signe opposé au champ appliqué. La variation de l'aimantation avec le champ appliqué est montrée dans la figure 3.2.

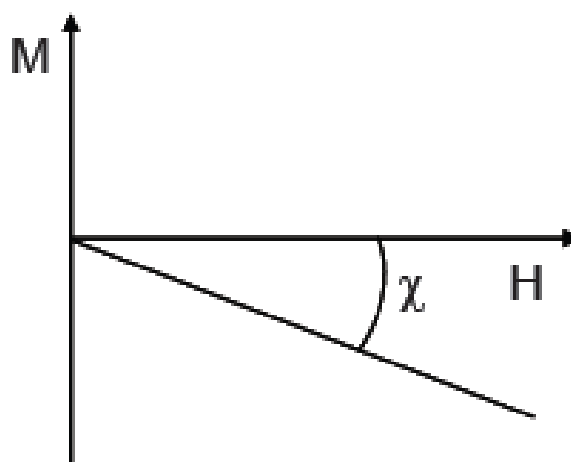


Fig.3.2 Evolution de l'aimantation pour un matériau diamagnétique.

### 3.1.1.2 Matériaux paramagnétiques

Les matériaux paramagnétiques placés dans un champ magnétique, s'aimantent faiblement dans le sens du champ magnétique. Leur susceptibilité relative est positive ( $x > 0$ ) indépendante du champ magnétiques. Les moments magnétiques n'interagissent pas entre eux. En l'absence de champ magnétique, le moment total de ces matériaux est nul. L'aimantation induite par le champ appliqué est proportionnelle au champ appliqué. L'évolution de la susceptibilité en fonction de la température est décrite par une droite, la droite de Curie.

$$x = \frac{C}{T}$$

où  $C$  est la constante de Curie et  $T$  est la température. L'évolution de l'aimantation et la représentation de la droite de Curie pour les matériaux paramagnétiques sont montrées dans les figures 3.3 et 3.4.

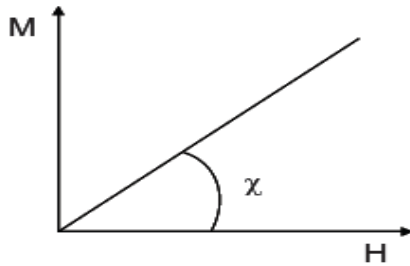


Figure 3.3: Evolution de l'aimantation pour un matériau paramagnétique

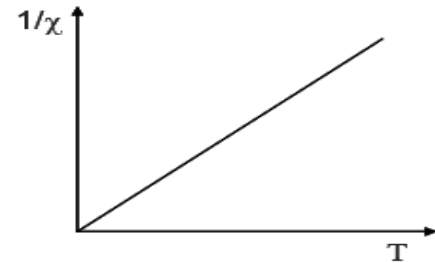


Figure 3.4: La loi de Curie un matériau paramagnétique

### 3.1.1.3 Matériaux ferromagnétiques

Les moments magnétiques interagissent entre eux. La substance possède un moment magnétique même en l'absence d'un champ magnétique externe [72]. En présence d'un champ magnétique externe, l'aimantation varie très rapidement avec le champ appliqué, la réponse n'est pas linéaire; elle augmente rapidement en champs faibles (figure 3.5). Pour caractériser la vitesse de variation de l'aimantation avec le champ appliqué, la perméabilité magnétique ( $\mu$ ) est utilisée. Dans les substances ferromagnétiques, la direction des moments magnétique des atomes est alignée parallèlement.

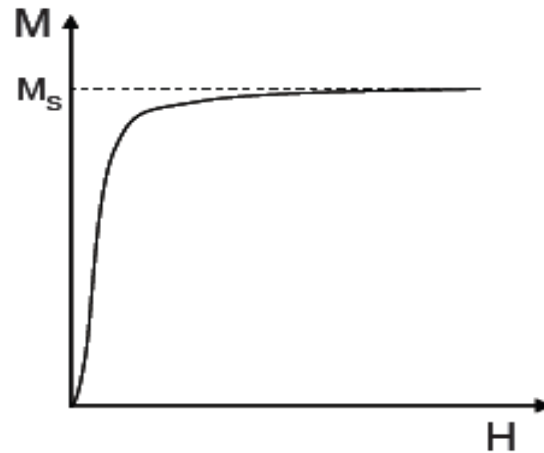


Figure:3.5 Evolution de l'aimantation pour un matériau ferromagnétique.  
( $M_s$  est l'aimantation à saturation) [72].

On distingue différentes catégories de matériaux ferromagnétiques: les matériaux doux et les matériaux durs.

- Matériaux doux (figure 3.6a) ceux dans lesquels le champ coercitif est faible (en général inférieur à 1000 A/m). Les matériaux magnétiques doux se caractérisent par un cycle d'hystérésis étroit et ont une perméabilité très grande (ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement). En general, ils ne sont pas aimantés après l'élimination du champ magnétique extérieur appliqué (champ coercitif faible,  $H_C \leq 103$  A/m).

- Matériaux magnétiques durs (figure 3.6b) caractérisés par un champ coercitif élevé (généralement supérieur à 10 KA/m), une induction rémanente élevée, une faible perméabilité (sont difficiles à aimanter et désaimanter) et un large cycle d'hystérésis.

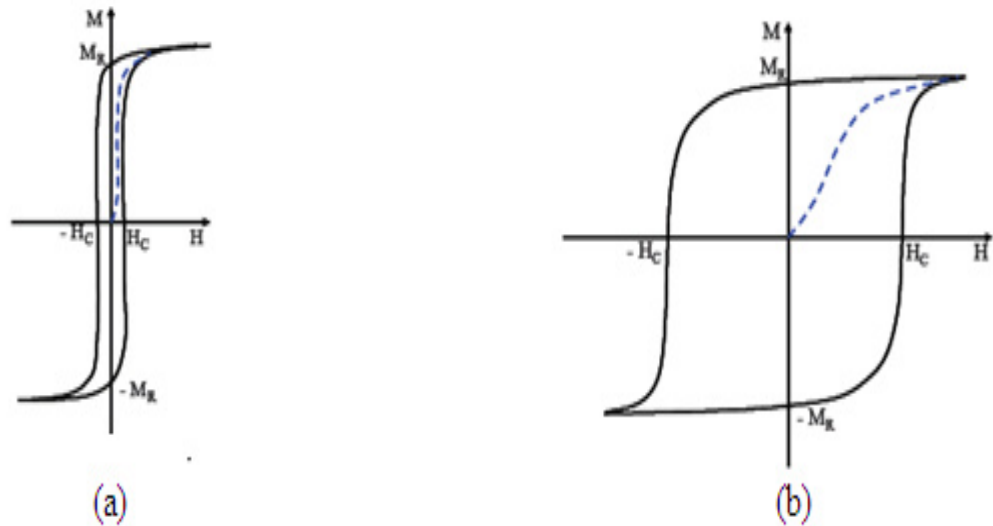


Figure 3.6: Courbe d'aimantation pour un matériau ferromagnétique [73]

(a) matériau ferromagnétique doux,

(b) matériau ferromagnétique dur.

#### 3.1.1.4. Matériaux antiferromagnétiques

Dans un matériau antiferromagnétique les spins sont ordonnés en arrangement antiparallèle de moment résultant nul aux températures inférieures à la température de Néel, température au-dessus de laquelle les matériaux antiferromagnétiques deviennent paramagnétiques. Les moments magnétiques s'orientent antiparallèlement entre eux, mais ces substances sont constituées en général de deux réseaux d'atomes dont la direction des moments magnétiques est couplée antiparallèlement. Les aimantations des deux réseaux se compensent et les matériaux antiferromagnétiques ne présentent pas d'aimantation macroscopique.

### 3.1.1.5. Matériaux ferrimagnétiques

Les moments magnétiques interagissent entre eux, et sont constitués de deux sous réseaux magnétiques (antiparallèle dans le cas le plus simple), mais les moments de ces deux réseaux sont différents, et ne se compensent pas.

Seuls les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques présentent une aimantation spontanée. Les matériaux ferromagnétiques, par définition, sont magnétiques, mais ne présentent pas nécessairement une aimantation macroscopique. L'explication est donnée par effet de minimisation de l'énergie dipolaire, qui fait que ces matériaux se divisent naturellement en domaines (domaines de Weiss) où le moment de chaque atome est orienté parallèlement. La valeur de l'aimantation de chaque domaine de Weiss est la valeur d'équilibre thermodynamique à la température  $T$  donnée et elle est nommée l'aimantation spontanée si aucun champ n'est appliqué [74]. La valeur maximale de l'aimantation qui peut être atteinte pour un échantillon dans un champ magnétique appliqué est l'aimantation à saturation ( $M_s$ ); elle est atteinte quand tous les domaines magnétiques sont alignés par le champ appliqué dans la direction du champ.

L'alignement des moments magnétiques est présent dans les matériaux ferromagnétiques, dans chaque domaine de Weiss, parce que l'interaction entre ces moments est plus forte que l'agitation thermique due à la température. Quand la température dépasse une valeur critique, l'agitation thermique devient plus forte que la force qui maintient les moments couplés entre eux et arrive à les découpler. La température à laquelle un matériau ferromagnétique perd ses propriétés magnétiques est nommée la température de Curie. En dessus de cette valeur, le matériau ferromagnétique se comporte comme un matériau paramagnétique, et son aimantation a une variation linéaire avec le champ appliqué.

### 3.1.2. Domaines magnétiques

La décomposition des matériaux magnétiques en domaines aimantés se fait dans le but de diminuer l'énergie interne, et c'est pour cette raison que l'arrangement des domaines aimantés est tel que l'énergie magnétostatique, d'ordre de grandeur plus grand que les autres formes d'énergie qui peuvent intervenir, soit minimisée. En considérant les structures sur la figure 3.7, qui représente la coupe des différents monocristaux ferromagnétiques, et qui sont classées selon leur énergie magnétostrictive qui se présente comme suit [74]:

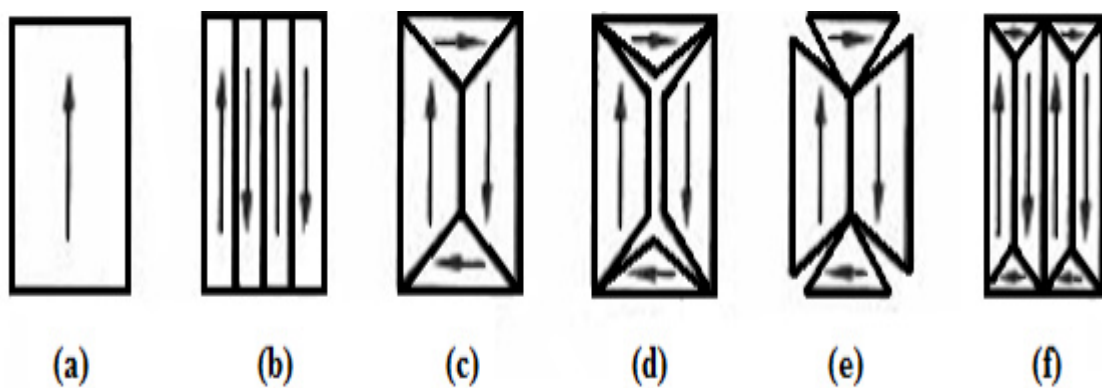


Figure 3. 7: Origine des domaines d'énergie magnétostrictive [74].

- En (a) nous avons un seul domaine (mono domaine) qui a une haute énergie magnétique.
- En (b) l'énergie magnétique peut être réduite de moitié (domains aimantés en sens opposés).
- En (c) avec N domaines magnétiques, les faibles étendues du champ dans l'espace réduisent l'énergie magnétique à  $1/N$  de sa valeur en (a).
- En (d) et (e) l'énergie magnétique est nulle,
- En (f), l'énergie est plus faible que dans le cas (c).
-



### 3.1.3. Cycles d'hystérésis

Pour caractériser du point de vue magnétique un matériau, il est donc nécessaire de déterminer l'évolution de son aimantation en fonction du champ appliqué.

Considérons un monocristal ferromagnétique dont l'orientation moyenne des domaines est globalement nulle en l'absence de champ magnétique extérieur  $H$ . (figure 3.8).

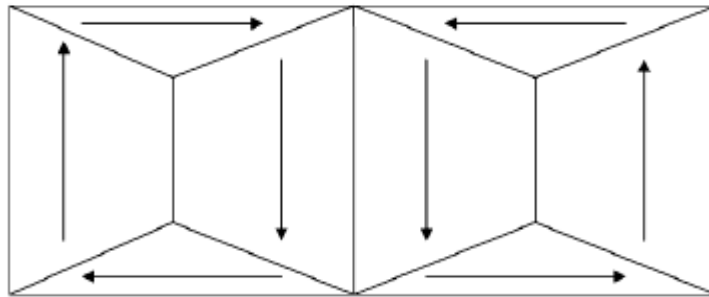


Figure 3.8: Orientations des domaines magnétiques d'un monocristal ferromagnétique en l'absence de champ magnétique extérieur [71].

Lorsqu'on place ce matériau ferromagnétique dans un champ  $H$  extérieur. Les parois vont se déplacer de manière à renfoncer le champ  $H$  extérieur. Si  $H$  augmente beaucoup, le domaine favorablement orienté occupera tout le volume du matériau qui est alors aimanté à saturation. La courbe qui relie l'aimantation  $M$  au champ  $H$  extérieur s'appelle le cycle d'hystérésis du matériau (figure 3.9). Lorsque  $H$  augmente à partir de zéro, les parois de Bloch se déplacent, entraînant une aimantation de l'échantillon. Quand  $H$  est suffisamment intense ( $H_s$ ), un seul domaine occupe tout l'échantillon. L'aimantation correspondante est l'aimantation à saturation ( $M_s$ ). Si on diminue  $H$ , on oblige les parois à se déplacer de nouveau. Le mouvement de retour n'est pas le même que celui suivi lorsque  $H$  augmentait parce qu'une partie du mouvement des parois est irréversible (en raison des défauts cristallins). L'aimantation qui reste lorsque  $H$  est nul s'appelle aimantation rémanente à saturation ( $M_r$ ). Le champ nécessaire pour ramener à zéro l'aimantation s'appelle le champ coercitif ( $H_c$ ). Le champ permettant d'annuler l'aimantation rémanente s'appelle le champ coercitif rémanent ( $H_c$ ). La courbe d'aimantation ainsi obtenue est une boucle d'hystérésis ou cycle d'hystérésis

(ABCDEF), dont les paramètres caractéristiques sont les grandeurs  $M_s$  ( $H_s$ ) et  $H_c$ . L'aire du cycle d'hystérésis représente l'énergie dépensée, par unité de volume du matériau, pour réorienter les moments magnétiques des domaines et déplacer les parois de Bloch, au cours d'un cycle complet de variation de champ magnétique extérieur [71].

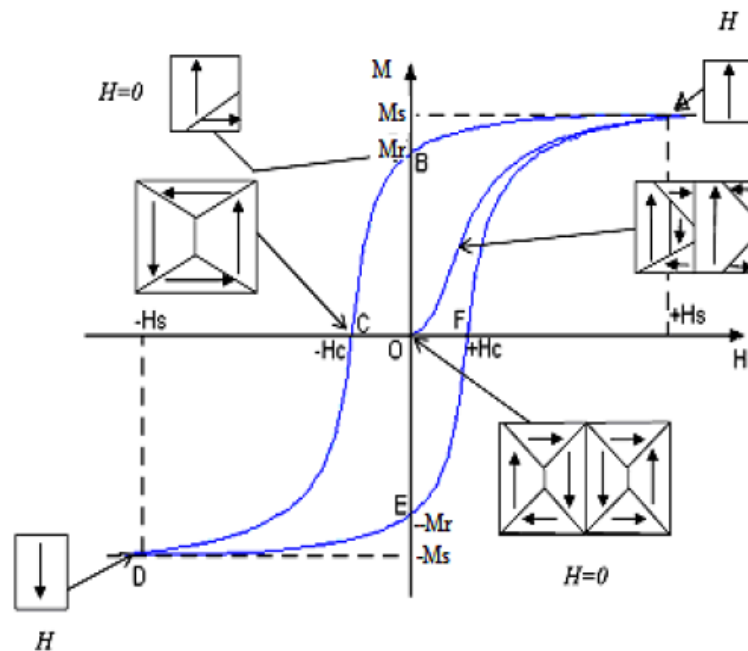


Figure 3.9: Évolution d'aimantation en fonction du champ extérieur appliqué [71].

### 3.1.4. Influence de la taille de grain sur les paramètres magnétiques

Si on diminue la taille d'une particule ferromagnétique sphérique (figure 3.10), on passe obligatoirement par un diamètre critique  $d_c$  au-dessous duquel l'énergie de la paroi de Bloch devient supérieure à l'énergie dipolaire [75], et la paroi ne peut plus se former donc la particule devient monodomaine. Le diamètre critique  $d_c$  vaut environ 4 nm, 30 nm et 280 nm respectivement pour une particule isolée de fer, cobalt et nickel [71]. Dans un matériau formé d'un assemblage de grains monodomaines, on réduit ainsi fortement la possibilité de nucléation et de translation des parois, le matériau ne peut plus être aimanté ou désaimanté que par rotation des moments magnétiques. Tous les mécanismes qui peuvent

stabiliser la direction des moments magnétiques des grains monodomaines deviennent ainsi source de coercitivité [75]. Pour les particules polydomaines, correspond une coercitivité assez faible très faible dans le cas des matériaux magnétiques doux; une grande part de la perte de l'aimantation et de son inversion se faisant par déplacement de paroi. Enfin, si on diminue la taille des particules au-dessous de 10 nm environ, les forces d'échanges ne sont plus suffisantes face aux fluctuations thermiques et le retournement de l'aimantation s'effectue spontanément et ces particules qui ne présentent plus de coercitivité sont dites des super paramagnétiques.

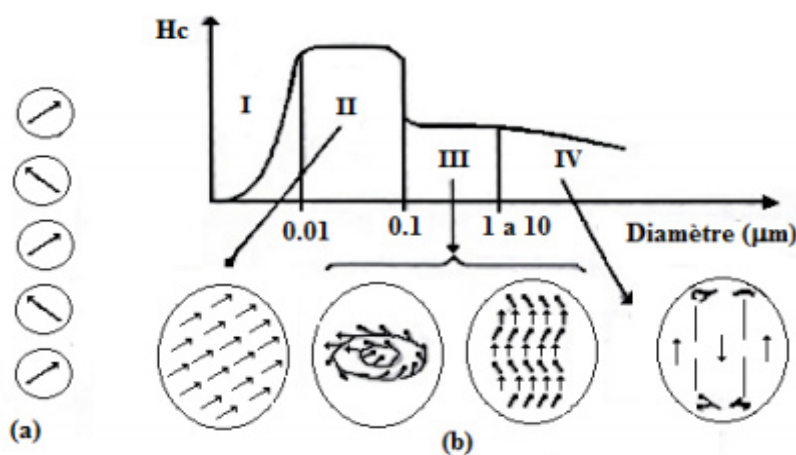


Figure 3.10: Influence de la taille des particules sur la coercitivité intrinsèque [75].

## CHAPITRE 4

### ETUDE EXPERIMENTALE

#### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les conditions d'élaboration (four à arc et technique de mécanosynthèse suivi d'une consolidation à haute pression) des alliages intermétallique à base de l'alliage  $FeAl_{40}$  avec un ajout des éléments d'addition tel que le (B,Ti,Zr) ainsi que les méthodes utilisées pour leur caractérisation. L'évolution de la morphologie, l'étude microstructurale après l'élaboration par four à arc et durant le processus de broyage et les différents mécanismes observés au cours de la formation des solutions solides ainsi qu'après consolidation à haute pression, ont été observées par microscopie électronique à balayage. La cinétique de formation de l'alliage considérée et l'évolution des paramètres de maille au cours du broyage ont été étudiées à l'aide de la diffraction aux rayons X. Les alliages élaborés par four à arc ont été testés pour leur résistance à la corrosion. Des essais de microdureté sont effectués sur les échantillons compactés et massifs élaborés dans le four à arc. L'évolution des propriétés magnétiques et électromagnétiques en fonction du temps de broyage a été étudiée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

#### 4.2. Technique d'élaboration

##### 4.2.1 Elaboration des échantillons par four à arc

###### 4.2.1.1 Condition d'élaboration

Les matériaux utilisés pour cette étude ont été élaborés au laboratoire de métallurgie du Centre de Recherche Nucléaires de DRARIA dans un four à arc de marque Centon.

Le four est constitué de quatre (04) parties:

-chambre de four

- générateur
- système de contrôle et de distribution d'eau et de gaz.
- pompe à vide

Le four est constitué d'une chambre en quartz dans la quelle se trouve un creuset en cuivre refroidit à l'eau, une électrode non consommable (Tungstène) est articulée manuellement par levier. La fusion des éléments est faite dans le creuset en cuivre sous une atmosphère neutre d'argon. Cette technique consiste à faire le vide dans une petite chambre refroidie à l'eau à l'aide d'une pompe à vide. La petite chambre est équipée d'une lunette à travers laquelle il est possible de visualiser les opérations de fusion et de coulée. La petite chambre est reliée par un générateur pour l'alimentation en courant électrique, (figure 4.1).

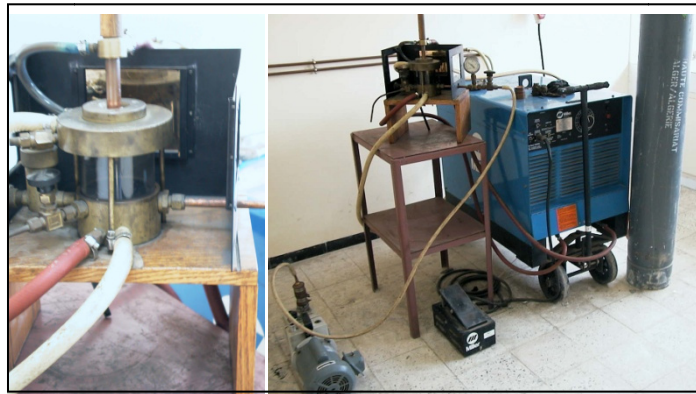


Figure 4.1: Four à arc

#### 4.2.2 Procédure de calcul de la quantité de la charge

Avant chaque élaboration, il est primordial de calculer d'une manière précise la quantité des éléments constituant la charge métallique pour atteindre une composition estimative finale. Nous avons établi un bilan massique à l'aide d'un logiciel PATP.

Le bilan matière des métaux utilisés est représenté ci-dessous dans le tableau 4.1

Tableau 4. 1: Composition chimique des alliages élaborés.

Echantillons										
Composition des alliages										
	(at.%)					(Wt.%)				
	Fe	Al	Ti	B	Zr	Fe	Al	Ti	B	Zr
FeAl <sub>40</sub>	60	40	/	/	/	75.63	24.36	/	/	/
FeAl <sub>40</sub> Ti <sub>3</sub>	57	40	3	/	/	72.24	24.49	3.26	/	/
FeAl <sub>40</sub> Ti <sub>3</sub> B	56.96	40	3	0.04	/	72.22	24.50	3.26	0.01	/
FeAl <sub>40</sub> Ti <sub>3</sub> BZr	56.86	40	3	0.04	0.1	72.04	24.48	3.26	0.01	0.21

#### 4.2.3 Principe de fonctionnement

Les alliages modèles sont réalisés au laboratoire dans un four à arc sous atmosphère neutre selon la procédure décrite ci-après.

Le fer électrolytique de pureté 99.99%, l'aluminium de pureté 99.99%, titane, zirconium et bore de pureté 99.99% sont utilisés comme matières premières. Le procédé d'élaboration comporte trois fusions, afin d'obtenir une bonne homogénéisation de l'alliage. La fusion fait sous un balayage d'argon dans un creuset à l'aide d'un arc à électrode non consommable (Tungstène).

#### 4.2.2 Elaboration des échantillons par mécano synthèse

##### 4.2.2.1 Condition d'élaboration

L'élaboration des poudres nanostructurées a été réalisée dans un broyeur planétaire PM 400 (figure 4.2) au niveau du laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux de l'université de Blida 1, équipé de deux jarres en carbure de tungstène. L'élaboration a été effectuée par cycle de 15 min de broyage à 250 tr/min, suivi de 15 min de repos afin d'éviter une élévation trop importante de la température à l'intérieur des jarres.

Quatre échantillons FeAl<sub>40</sub>, FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>, FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B<sub>0.04</sub> et FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B<sub>0.04</sub>Zr<sub>0.1</sub> (% atomique) ont été synthétisés à partir d'un mélange de poudres d'éléments purs Fe, Al, Ti, B et Zr. Pour chaque échantillon, 30 g d'un mélange de poudres élémentaires qui contient du Fe, Al, Ti, B et Zr sont placées dans les jarres ainsi

que 28 billes en carbure de tungstène d'un diamètre de 5 mm. La granulométrie moyenne et la pureté des poudres pures utilisées dans cette étude sont dans le tableau 4.2. Nous avons utilisé un rapport masse / bille (R.B.P) de 1:10 sachant que :

$$\text{RBP} = (\text{Masse des Billes}) / (\text{Masse des Matériaux})$$

Dans notre cas RBP= 1:10. Afin d'empêcher un collage ou un soudage des produits trop important entre elles, 03 %.wt d'acide stéarique a été ajouté comme agent de control au mélange avant de placer l'échantillon à l'intérieur des jarres. Les jarres sont ensuite fermées. Une fois toutes ces opérations terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur.

Tableau 4.2: La granulométrie moyenne et la pureté des poudres pures

poudre pures	degré de pureté (%)	Taille moyenne (µm)
Fe	99,98	80
Al	98	80
Ti	98	80
B	99,98	20
Zr	99,98	100



Figure 4.2: Broyeur planétaire PM 400

#### 4.2.4 Principe de fonctionnement

#### 4.2.4 Principe de fonctionnement

Le broyeur planétaire PM 400 est composé d'un disque sur lequel sont fixées les jarres; le disque tourne dans une direction et les jarres dans la direction opposée. Un schéma de ce type de broyeur est montré dans la figure 4.3,

Comme la jarre et le disque tourne dans des directions opposées, la force centrifuge générée par le disque et la jarre une fois s'ajoute et une autre fois se retranche, (forces opposées en direction). Ceci fait les billes restent sur la paroi (effet de friction sur la poudre) et après elles se déplacent vers l'autre coté de la jarre frappant la poudre (effet d'impact).

La capacité typique des broyeurs planétaires est de l'ordre des  $10^2$  g de poudre par jarre. L'énergie fournie est beaucoup plus grande que dans le cas d'un attriteur; le broyeur planétaire est un broyeur de haute énergie.

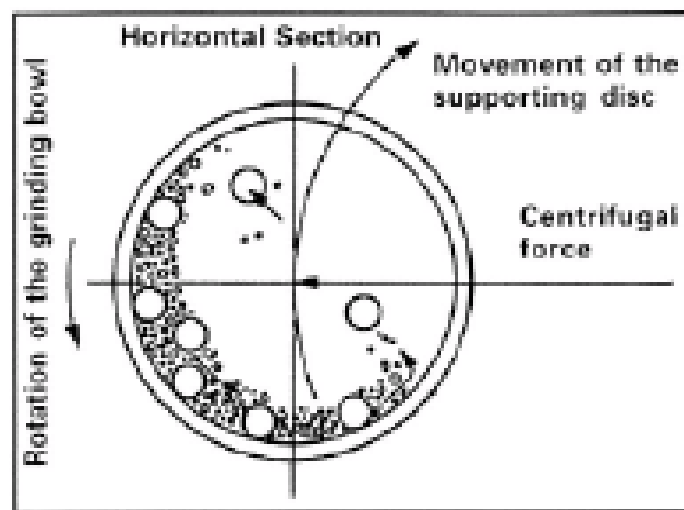


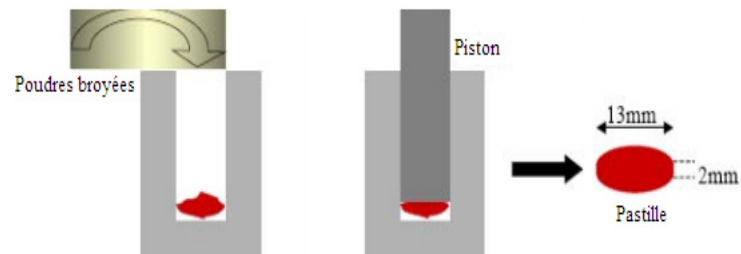
Figure 4.3: Broyeur planétaire (PM400) et de l'action des billes pendant le processus de broyage [76]

#### 4.2.5 Presse hydraulique

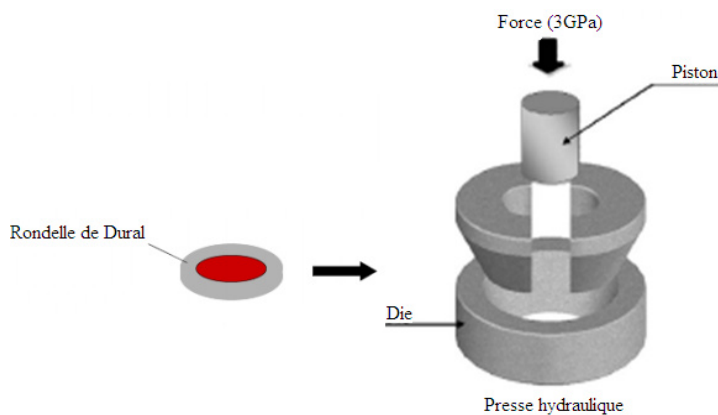
Après avoir broyé nos échantillons pour différent temps de broyage, nous avons utilisé une presse hydraulique. Pour faire compacter la poudre élaborée



sous forme de pastilles de 13mm de diamètre. Un pompage primaire permet un bon réarrangement des grains pendant le compactage. La pression de compaction utilisée est de 3GPa et la durée de compaction est de 60 secondes (Figure 4.4).



1er étape: Élaboration de pastilles à l'aide d'une pastilleuse



2ème étape: Pressage de la pastille sertie dans une rondelle de Dural.

Figure 4.4: Mise en forme des poudres broyées par compaction [71].

#### 4.2.6 Frittage sous air

Le frittage est la consolidation et la densification par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un de ces constituants. Les alliages compactés ont été soumis à une consolidation à 1000°C pendant 30 minutes dans un four de traitement thermique.

#### 4.4 L'essai de corrosion

Les techniques électrochimiques d'étude des processus de corrosion, sont particulièrement bien adaptées à l'étude des phénomènes évolutifs au cours du temps. Ces techniques ne sont pas seulement une méthode de mesure, mais aussi un moyen d'accélérer les phénomènes de dégradation, par rapport à l'évolution naturelle, permettant d'avoir ainsi une information plus rapide. Les grandeurs directement (ou non) mesurables sont le potentiel d'électrode, l'intensité du courant résultant des réactions d'électrodes (anode et cathode) et l'impédance électrochimique.

##### 4.4.1 Les courbes de polarisation potentiodynamique

Tout dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation; comprend aujourd'hui les éléments suivants, figure 4.5:

- Une cellule de mesure à trois électrodes: travail (ou échantillon), référence et contre électrode (ou électrode auxiliaire);
- Un dispositif de régulation (potentiostat), permettant d'appliquer et de faire varier le potentiel entre l'électrode de travail et la référence.
- Un dispositif de commande: il pilote le système de régulation et permet l'acquisition des données, qui ont transcrites sous formes de tableaux de valeurs ou de graphes, et peuvent ensuite être imprimées.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel de - 0.25 à 0.4 Volt à une vitesse de 0.5mv/s entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire).

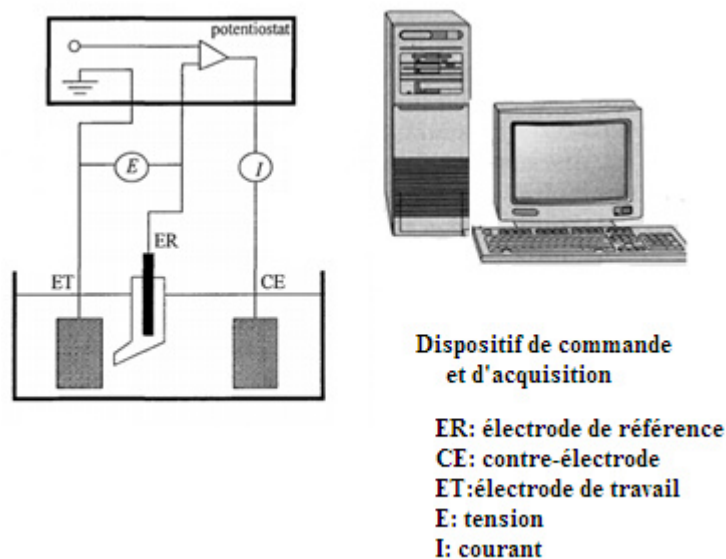


Figure 4.5: Schéma du dispositif pour le tracé des courbes  $E = f(i)$  en mode

#### 4.3.2 Les mesures d'impédance

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente.

La technique d'impédance permet d'avancer des circuits électroniques équivalents représentatifs des processus électrochimiques complets aux électrodes. On l'applique, entre autres à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation de couches superficielles et à la mesure de la vitesse de corrosion uniforme.

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique, on utilise un potentiostat et on superpose au potentiel stationnaire une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable en fréquence, incorporé à l'analyseur de fonction de transfert, figure (4.6). Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer simultanément le potentiel et le courant. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités, puis, par division, calcule l'impédance  $Z$  du système électrochimique. Les données sont transférées dans la

mémoire d'un ordinateur qui permet ensuite de tracer les diagrammes d'impédance.

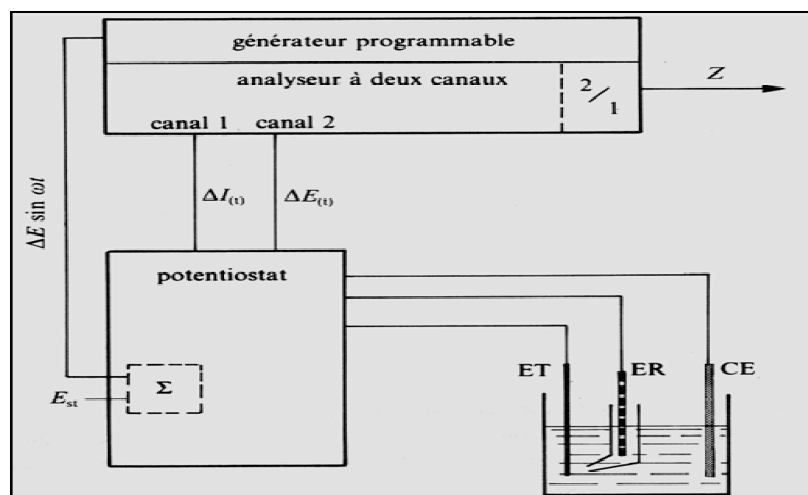


Figure 4.6: Mesure de l'impédance à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert, sous contrôle de potentiel [77].

### 3.4.1 Mesures par magnétomètre à échantillon vibrant

Le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est basé sur la mesure de la variation d'induction magnétique d'un solénoïde due à la présence de l'échantillon. Cela implique la mesure de la tension induite dans une bobine de détection par le changement du flux.

Magnétique, lorsque l'on fait varier le champ magnétique extérieur ou la position de l'échantillon. Dans L'installation de mesure, un échantillon magnétique se déplace dans la proximité de deux bobines détectrices comme est indiqué dans la figure 4.7.



Figure 4. 7: Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) du CRTI.

L'oscillateur fournit un signal sinusoïdal qui est traduit par l'assemblage du transducteur dans une vibration verticale. L'échantillon qui est fixé à la tige vibrant avec une fréquence donnée et une amplitude de 60 à 80 Hz et 1 mm, respectivement. Il est centré entre les deux éléments polaires d'un électro-aimant qui génère un champ magnétique  $H_0$  de haute homogénéité.

Les intensités de champ de l'ordre de  $10^6$  A/m sont fréquemment possible. Les bobines de détection stationnaires sont montées sur les pôles des électroaimants. Leur centre de symétrie coïncide avec le centre magnétique de l'échantillon statique.

## CHAPITRE 5

### RESULTAT ET INTERPRETATION

#### 5.1 L'alliage FeAl<sub>40</sub>

L'alliage intermétallique FeAl<sub>40</sub>, faisant partie de la famille des aluminures, est considéré pour plusieurs applications parce qu'il offre une combinaison attractive de la résistance mécanique, faible densité, et la bonne résistance à la corrosion [1]. Cet alliage d'après son diagramme d'équilibre de phase FeAl, existe dans un large domaine de composition et de température.

Quoique ces matériaux aient été étudiés depuis de nombreuses années, leur utilisation a été jusqu'à présent retardée par deux inconvénients majeurs: leur fragilité à température ambiante, et leur faible résistance au fluage (commune aux structures cubiques centrées).

C'est à ces inconvénients que nous voudrions essayer de remédier en partie, en fixant notre objectif sur l'intérêt apporté par l'addition d'éléments (Ti, B, Zr) à ces matériaux.

Dans ce travail nous avons utilisé deux techniques d'élaborations: la première technique d'élaboration est au niveau du laboratoire de métallurgie du Centre de Recherche Nucléaire DRARIA dans un four à arc et la deuxième technique d'élaboration dans un broyeur planétaire au niveau de laboratoire de traitement de surface et matériaux (LTSM). Cette dernière élaboré dans un broyeur planétaire (Fritsch P4) suivi d'une consolidation à haute pression a été utilisé pour obtenir des alliages intermétallique à base de l'alliage FeAl<sub>40</sub> avec un ajout des éléments d'addition tel que le (B,Ti,Zr). Les caractéristiques physico-chimiques des éléments utilisés comme matière première dans cette élaboration sont présentés dans le tableau 5.1.

Dans ce chapitre nous allons présenter et discuter les résultats de caractérisations métallographiques et la propriété mécanique de nos échantillons.

Tableau 5.1: Les caractéristiques physico-chimiques du Fe, Al, B, Ti, Zr.

Elément	nombre atomique	masse atomique (g)	densité (g/cm <sup>3</sup> )	point de fusion (K)	conductivité électrique (S/m)	Conductivité thermique (W/(m·K))
Fe	26	55,85	7,86	1808	$9,93 \times 10^6$	80,2
Al	13	26,98	2,701	933,47	$37,7 \times 10^6$	237
B	5	10,811	2,34	2349	$1,0 \times 10^{-4}$	27,4
Ti	22	47,86	4,51	1668	$2,34 \times 10^6$	21,9
Zr	40	91,22	6,52	1855	$6,32 \times 10^6$	22,7

## 5.2 Caractérisation des matériaux élaborés par four à arc

### 5.2.2 L'analyse microstructurale

La connaissance du grain et du joint de grain est fondamentale et nécessaire pour interpréter le comportement des matériaux métalliques invoqués, pour expliquer les mécanismes dans des domaines très différents, comme la corrosion ou les propriétés mécaniques.

Nous allons décrire la morphologie des alliages élaborés, par une observation directe, en détection d'électron secondaire à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB), qui est un puissant outil d'investigation de l'état de particules, surtout de l'état de surface (topographie). Puis nous procéderons à la diffraction aux rayons X (RX).

#### 5.2.2.1 L'alliage binaire FeAl<sub>40</sub> avec les additions de Ti, B et Zr

##### Alliage FeAl<sub>40</sub>

La figure 5.1a présente la micrographie obtenue par microscope électronique à balayage donnant la microstructure de l'alliage intermétallique FeAl<sub>40</sub>. Cette micrographie montre une structure à grains colonnaires. A fort grossissement, il

apparaît une structure globale diphasée A et B séparée par une interface C assimilée à un joint de grain composé vraisemblablement de phase eutectique.

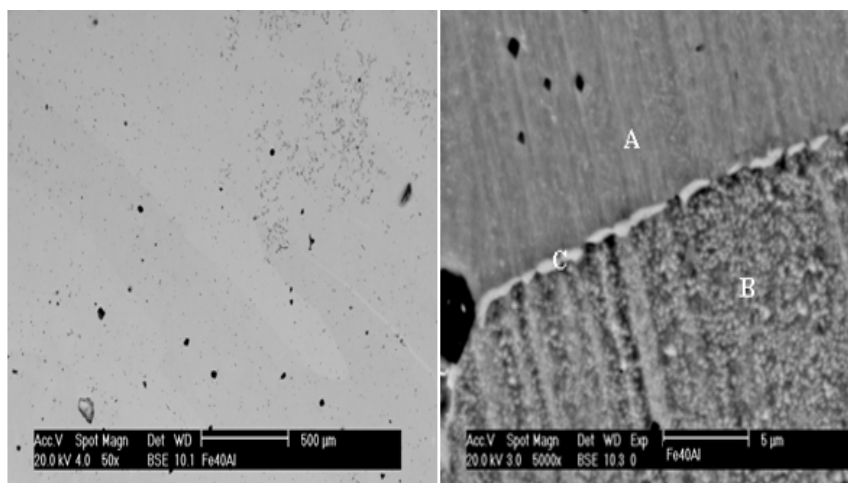
#### Après ajout de Ti

L'ajout de Titane (Ti) a permis une certaine texturisation apparente faisant ressortir la structure de type diphasée de l'alliage  $\text{Fe}_{40}\text{AlTi}_3$ . En effet, la morphologie met en relief l'apparition de grains A et B de formes variables avec des formes en polyèdres. (Figure. 5.1b) aux contrastes gris et gris foncés. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ . Ce résultat est en accord avec ceux rapportés par d'autres auteurs [78, 79].

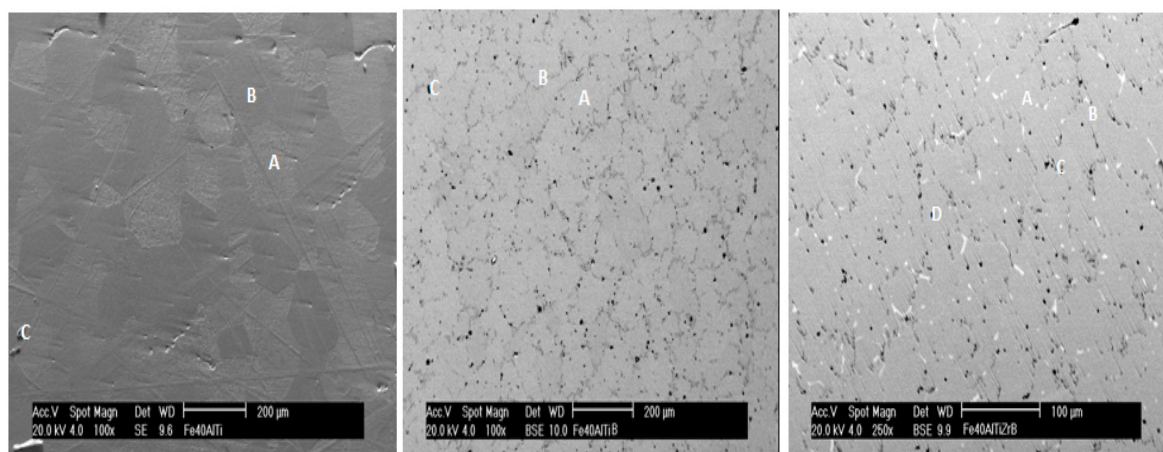
#### Après ajout de Ti et B

L'ajout du bore (B) dans l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  (Figure. 5.1c), montre un affinement prononcé de la taille des grains. En outre, il apparaît que la révélation de la structure est le résultat de la ségrégation du bore ou une phase contenant du bore comme c'est déjà signalé par d'autres auteurs [12]. De plus, les aspects liés à la solubilité des éléments d'alliages et particulièrement pour le bore rend plus visible l'apparition de petites poches identifiées comme des pores qui sont le résultat de dégagement de gaz lors de la solidification de l'alliage.





a)



b)

c)

d)

Figure 5.1: Micrographies MEB des alliages a)  $\text{FeAl}_{40}$ , b)  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ , c)  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  et d)  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$ .

### Après ajout de Ti, B et Zr

La morphologie de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  avec les ajouts Ti, B et Zr, se distingue par la solution solide  $\text{FeAl}$ , mais aussi par la présence de fragments de dendrites en forme de petits bâtonnets courbés de contraste blanc (Figure. 5.1d). D'après la littérature [80, 81], la formation de ces bâtonnets ainsi que la densité et leurs formes est tributaire de la solution solide eutectique  $(\text{Fe,Al})\text{Zr}_x$ . Cet eutectique est composé de la phase de Laves  $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$  pour des concentrations de zirconium importante et de la phase  $(\text{Fe,Al,Zr})_\alpha$  solution solide pour de faible concentration atomique de zirconium. De manière générale avec l'ajout de zirconium, les

structures sont diphasées. Les zones grises représentent la phase primaire de solidification (solution solide ferritique présentant une faible limite de solubilité en zirconium), les zones blanches représentées par les agrégats eutectiques à base de zirconium sont précipitées sous forme de bâtonnets incurvés. En plus de ces deux phases on observe des inclusions grossières qui sont selon nos interprétations des poches, issues de l'évacuation de gaz et par conséquent identifiées comme étant des pores répartis dans toute la structure. Ce phénomène est observé seulement lors des ajouts de bore et de zirconium. Par ailleurs, la taille de ces pores diminue avec l'ajout du zirconium.

### 5.2.1 Analyse par diffraction aux rayons X

Les diffractogrammes des alliages élaborés  $\text{FeAl}_{40}$  sans et avec ajouts de teneurs en titane, bore et en zirconium fixées respectivement à 3, 0.04, et 0.1 at.% sont présentés sur la figure 5.2

La diffraction aux rayons X confirme la nature monophasée de l'alliage (solution solide basée sur la stœchiométrie  $\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$ ) (Figure 5.2) en accord avec les analyses MEB. Trois séries d'alliages ont été élaborées pour étudier l'influence de l'addition du titane, bore et du zirconium sur les microstructures des alliages. Les quatre familles d'alliages élaborés sont enfin présentées dans le tableau 5.1. Le nombre d'alliages élaborés permet de décrire de manière satisfaisante le comportement du  $\text{FeAl}_{40}$  avec les ajouts de Ti, B et Zr.

Les phases identifiées dans cette famille d'alliages sont la solution solide ferritique basée sur la stœchiométrie  $\text{Al}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}$  et la phase orthorhombique ( $\text{TiB}_{12}$ ). De plus, lorsqu'on ajoute du zirconium, la phase  $\text{ZrC}$  est présente sous forme de précipités. Ce résultat est en accord avec l'analyse MEB.

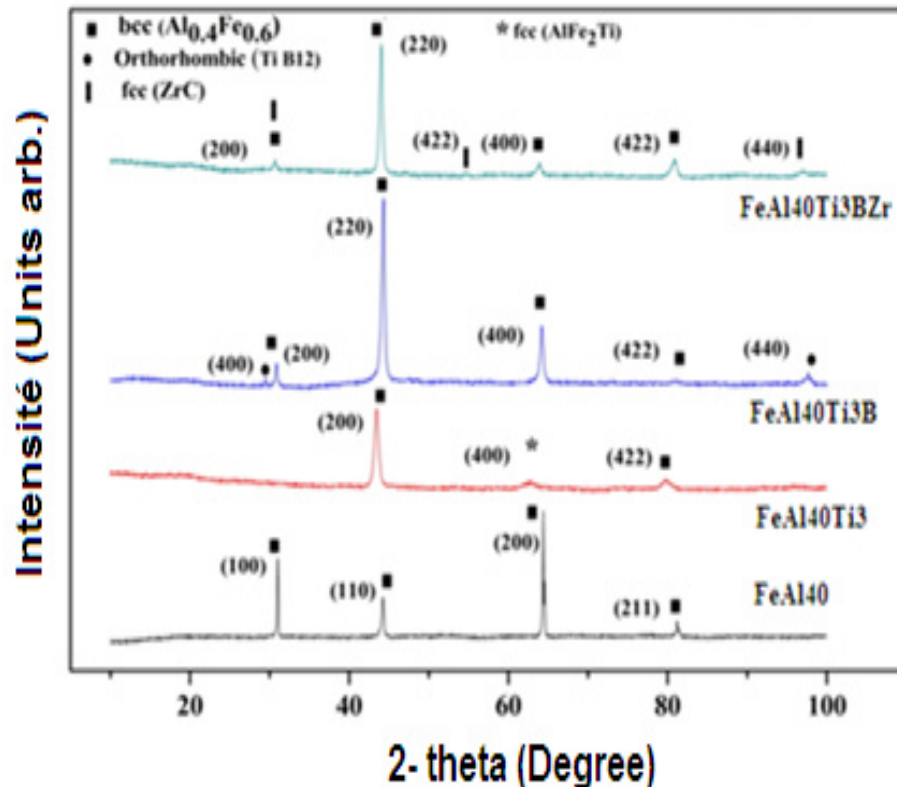


Figure 5.2: Spectres de diffraction aux rayons X des alliages FeAl avec des ajouts (Ti, B et Zr).

### 5.2.3 Micro dureté

Les résultats de la microdureté Vickers prises sous une charge de 50 gf sont présentés dans le tableau 5.2. On remarque que l'alliage le plus dur est l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  qui présente une dureté de l'ordre de 463.5 HV. A titre comparatif, la dureté de l'alliage binaire  $\text{FeAl}_{40}$  est de l'ordre de 377,33 HV. Cette valeur de dureté élevée peut s'expliquer par l'addition du Zr qui prévenant e la présence de fines particules aux niveaux des joints de grains et qui sont identifiées par des précipités de ZrC. Ces derniers agiront comme des obstacles au mouvement de dislocation durant la déformation [1, 2].

On remarque que la dureté (447,04 HV) de l'alliage intermétallique FeAl allié au Ti est nettement supérieure à la microdureté de l'alliage binaire  $\text{FeAl}_{40}$ , ceci peut expliquer le durcissement par solution solide de Ti.

La chute de la dureté (367,4 HV) en dopant l'alliage par le bore est dû à l'effet de la diminution de la solubilité de l'élément de transition ternaire Ti,

permettant sa précipitation, concluant alors que le renforcement par solution solide est plus efficace que par précipitation.

Tableau 5.2: Microdureté des alliages massifs

Alliages	Microdureté (HV <sub>50</sub> )
FeAl <sub>40</sub>	377,33
FeAl <sub>40</sub> Ti <sub>3</sub>	447,04
FeAl <sub>40</sub> Ti <sub>3</sub> B	367,4
FeAl <sub>40</sub> Ti <sub>3</sub> BZr	463.5

#### 5.2.4 L'essai de corrosion

##### 5.2.4.1 Mesures par polarisation potentiodynamique

Les paramètres électrochimiques ont été obtenus à partir d'un ajustement non linéaire à l'aide du modèle d'activation-diffusion à contrôle mixte. Ils sont répertoriés dans le tableau 5.3, où  $E_{\text{corr}}$  correspond au potentiel de corrosion,  $b_a$  et  $b_c$  aux pentes anodique et cathodique de Tafel, respectivement.  $i_{\text{corr}}$  est la densité de courant de corrosion.

Les balayages potentiodynamiques de l'alliage FeAl<sub>40</sub> montrent que le matériau répond à toutes les exigences de la modification cathodique et cela avec l'addition d'éléments comme (Ti,Zr) et contrairement au l'alliage FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B ce matériau ne montre pas de grands changement. La lecture de ce tableau montre que ces densités sont nettement inférieures à celles de l'alliage base FeAl<sub>40</sub> ce qui confère à notre matériau une plus grande résistance de polarisation (figure 5. 3).

Cela était principalement dû à deux facteurs; pour tous les alliages, la densité de corrosion a diminué et le potentiel de corrosion est passé à des valeurs plus positives, sauf pour l'alliage FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B. La présence des éléments d'addition d'élément a modifié le comportement électrochimique du en le rendant plus noble. De plus le taux de corrosion dans les alliages contenant l'élément Zr était inférieur à celui observé dans les alliages FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub> et FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B.

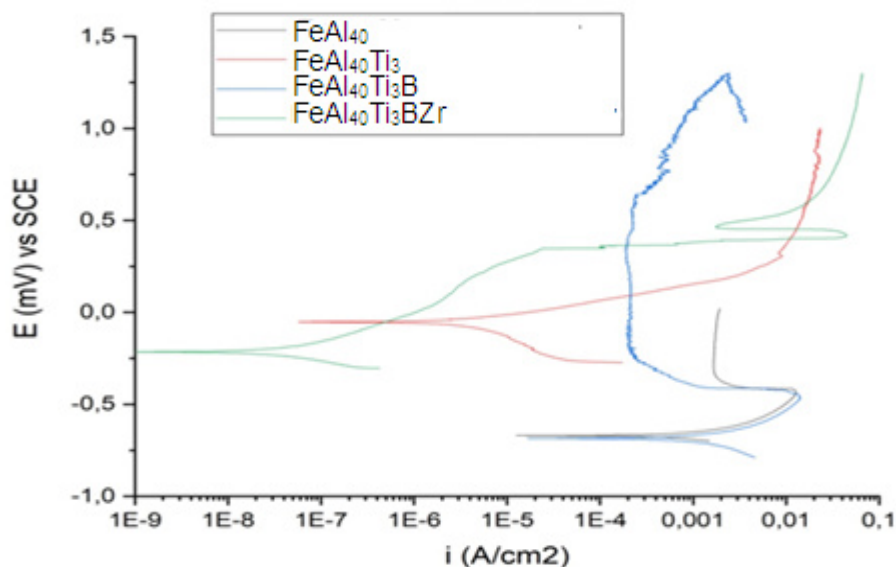


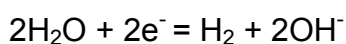
Figure 5.3. Les courbes potentiodynamiques des alliages dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en conditions de coulée de  $\text{FeAl}_{40}$ ,  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ ,  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$ .

HOTAR [82] a montré que le zirconium en tant qu'additif peut réduire l'influence du carbone (par la formation du  $\text{ZrC}$ ) sur la résistance à la corrosion des aluminures de fer. Les films passifs sont souvent susceptibles d'être dégradés par la pénétration du carbone à travers les pores et les fissures de la couche d'oxyde [83].

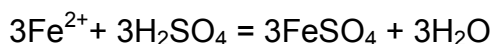
Lors de la dissolution active, en milieu acide, les alliages intermétalliques à base de  $\text{FeAl}$  ont présenté les réactions suivantes:



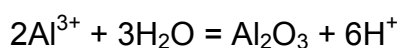
Ces réactions sont contrebalancées par la réaction ci-dessous, qui consomme des électrons:



La présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entraîne la formation d'un sulfate ferreux:



Puisque la mobilité de  $\text{Al}^{3+}$  est faible comparée aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans le film protecteur [84], après la zone de dissolution active, l'aluminium se transforme en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poreux à la surface du film protecteur, par la réaction suivante:



Du fait que l'Al tend à former un film d'oxyde poreux (phase d'oxyde séparée) dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et à provoquer une attaque préférentielle accélérée, le Ti, considéré comme un élément formant un film d'oxyde fort, peut théoriquement conférer au FeAl une résistance supplémentaire au passage du courant à travers le film poreux de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et peut améliorer encore le comportement de passivation dans les solutions aqueuses [84].

Tableau 5.3: Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation des différents alliages  $\text{FeAl}_{40}$ ,  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ ,  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  dans 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à température ambiante

Echantillon	<i>Ecor</i> (v)	<i>icor</i> ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	<i>bc</i> (mV)	<i>ba</i> (mV)
$\text{FeAl}_{40}$	-0.648	757.32	394.83	213.14
$\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$	-0.022	1.22	179.16	139.01
$\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$	-0.686	680	721.92	369.73
$\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$	-0.214	0.097	115.51	154.48

#### 5.2.4.2 Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique de spectroscopie d'impédance complémentaire appliquée a également été utilisée pour étudier les propriétés interfaciales du milieu de corrosion des électrodes, Les spectres obtenus sont présentés sous la forme de Nyquist (Fig 5.4), qui met en évidence deux types de diagrammes. Le premier, relatif aux alliages  $\text{FeAl}_{40}$  (Fig 5.4a) et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  (Fig 5.4b), consiste en une seule boucle capacitive. Ce type de diagramme est généralement attribué à un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène [85]. Le faible diamètre des arcs et par conséquent leurs résistances de polarisation, d'environ  $16\Omega$  pour l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  et  $75\Omega$  pour l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$ , confirme que ces alliages ont une faible résistance à la polarisation.

Le deuxième diagramme relatif au  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  (Fig 5.4C) et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  (Fig.5.4d) décrivaient un seul demi-cercle déprimé de type capacitif à toutes les valeurs de fréquence, avec ses centres sur l'axe réel et son diamètre croissant avec le temps. Ce comportement indique que le processus de corrosion est sous contrôle de transfert de charge et qu'une couche compacte de produits de corrosion se forme [86], comme en témoignent les grands diamètres des arcs, Cette augmentation progressive de la résistance de polarisation qui dépasse  $1000\Omega$  pour l'alliage de  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ , et  $50000\Omega$  pour l'alliage de  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  due à l'ajout du Ti et Zr dans l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  confirme leur rôle bénéfique. Ces alliages présentent à basses fréquences un mécanisme de diffusion expliquant clairement l'accélération de la cinétique de la corrosion observée. Nous notons que l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  présente une plus grande résistance au transfert de charge, reflétant ainsi les performances de ce matériau par rapport aux autres alliages. Ce résultat est en accord avec les travaux de Russell et al. [83], sur l'effet du Zr sur l'augmentation de la résistance au transfert de charge et l'élévation de la résistance à la corrosion dû à la couche protectrice formée à la surface qui empêche la dissolution de l'alliage. Comme il a été observé dans les résultats électrochimiques de résistance de polarisation, l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  était celui qui présentait le taux de corrosion le plus grand par rapport aux alliages  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ ,  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$ .

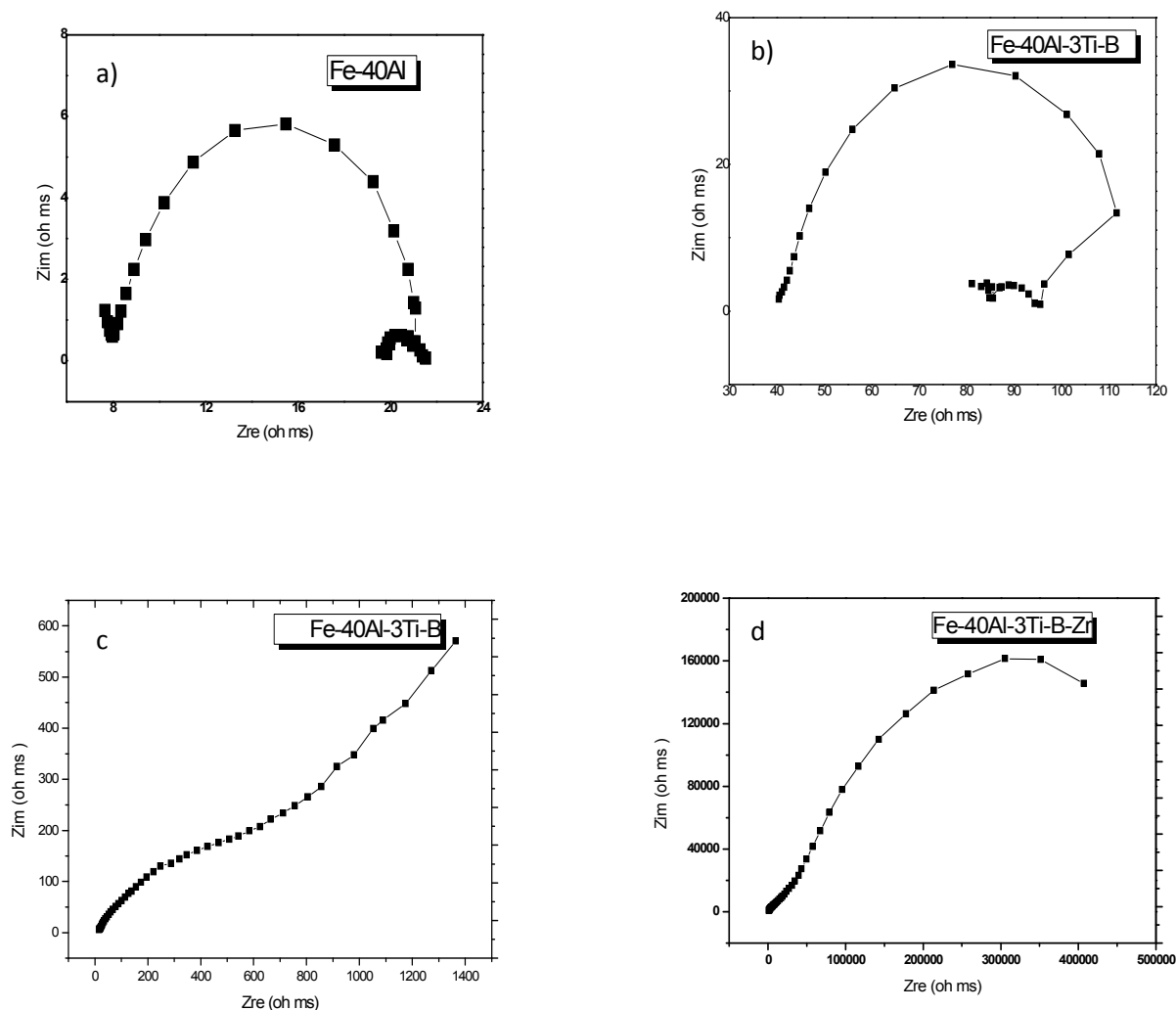


Figure 5.4: Les données EIS en format Nyquist pour une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M pour les alliages: a)  $\text{FeAl}_{40}$ , b)  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$ , c)  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  et d)  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$

Les micrographies obtenues par MEB et les résultats d'EDS sont montrés aux figures 5.5, 5.6, 5.7 et 5.8, respectivement. La figure. 5.5 (a, b) montrées la micrographie de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  corrodé, après cartographie par EDS des éléments Fe, Al, O et C illustrés à la figure 5.5 (c–f), respectivement. L'accumulation du Fe dans une couche externe et l'intérieur des produits de corrosion peut être observée à la figure 5.5 (c). La concentration en Al peut être observée sur la figure 5.5 (d). Sur la figure 5.5 (e), la distribution de O peut être observée dans la même zone que celle où se trouve Al. Enfin, sur la figure 5.5 (f), une accumulation de C



peut être observée dans la zone où l'agglomération du Fe et présente dans la couche du produit de corrosion. D'après ces résultats, il est probable qu'il y a deux couches dans les produits de corrosion. Une couche formée par Al et O, sous la forme d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et une couche formée par Fe et C, sous la forme de  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

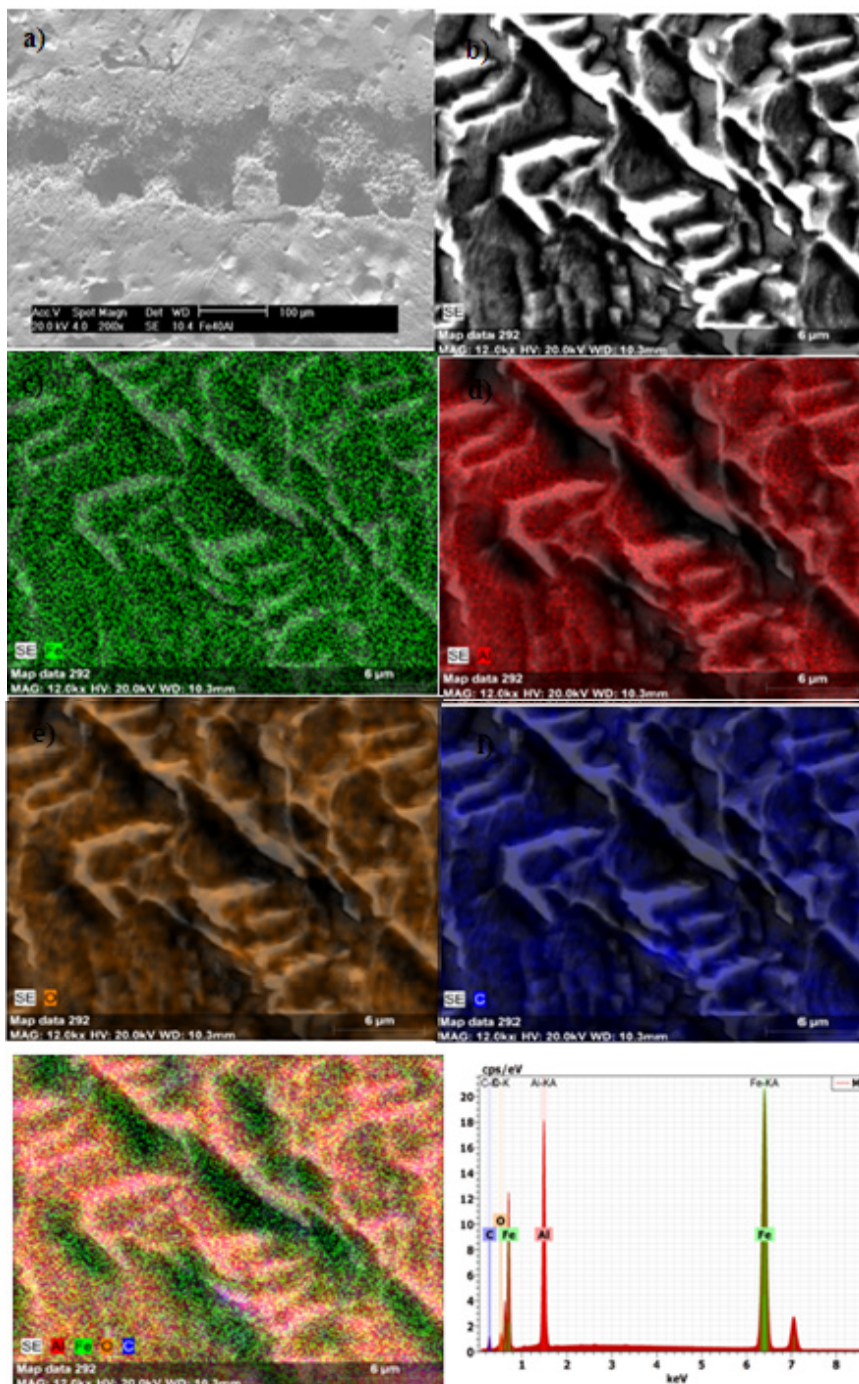


Figure. 5.5 Micrographie de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec la cartographie aux rayons X Fe, Al, O et C.

La micrographie de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  est présentée à la figure 5.6 (a, b). Sur cette micrographie, on voit que la couche du produit de corrosion est située au niveau des joints de grains (corrosion intergranulaire). Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants. Sur la Figure. 5.6 (c–g), l'échelle d'épaisseur et les cartographies d'élément chimique par l'analyse EDX montrent la présence du Fe, Al, Ti, O, et C formant une couche homogène de produits de corrosion composés principalement d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Au niveau de des joints de grains, on constate l'absence d'Al.

Les examens de la microstructure, après des tests de corrosion, ont montré l'existence d'une corrosion par piqûre dans le composé intermétallique  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  (Figure 5.7 (a, b)). La corrosion par piqûre dans la phase d'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  peut être liée à des précipitations, telles que des composés insolubles ou des éléments uniques, qui créeraient des cellules galvaniques localisées entre elles et le métal en masse. Les résultats de mappage via EDS pour chaque élément sont illustrés à la figure. 5.7 (c – f). Sur la figure 5. 7 (c-e), il ya une faible présence du Fe, d'Al et du Ti dans la couche du produit de corrosion. La figure 4.7 (f) indique une accumulation du B dans la couche du produit de corrosion.

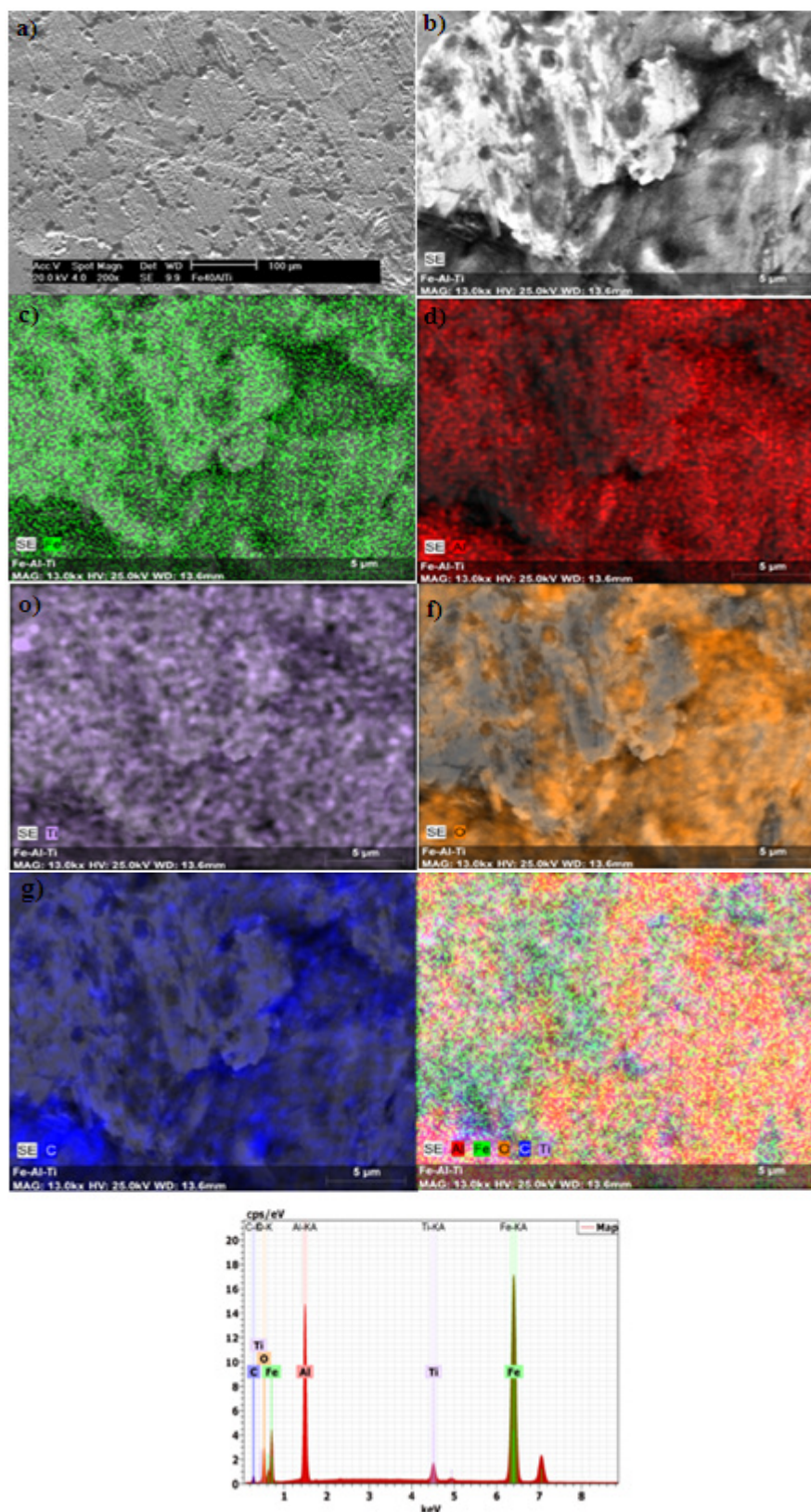


Figure 5.6: Micrographie de l'alliage FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub> dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avec la cartographie aux rayons X Fe, Al, Ti, O et C.



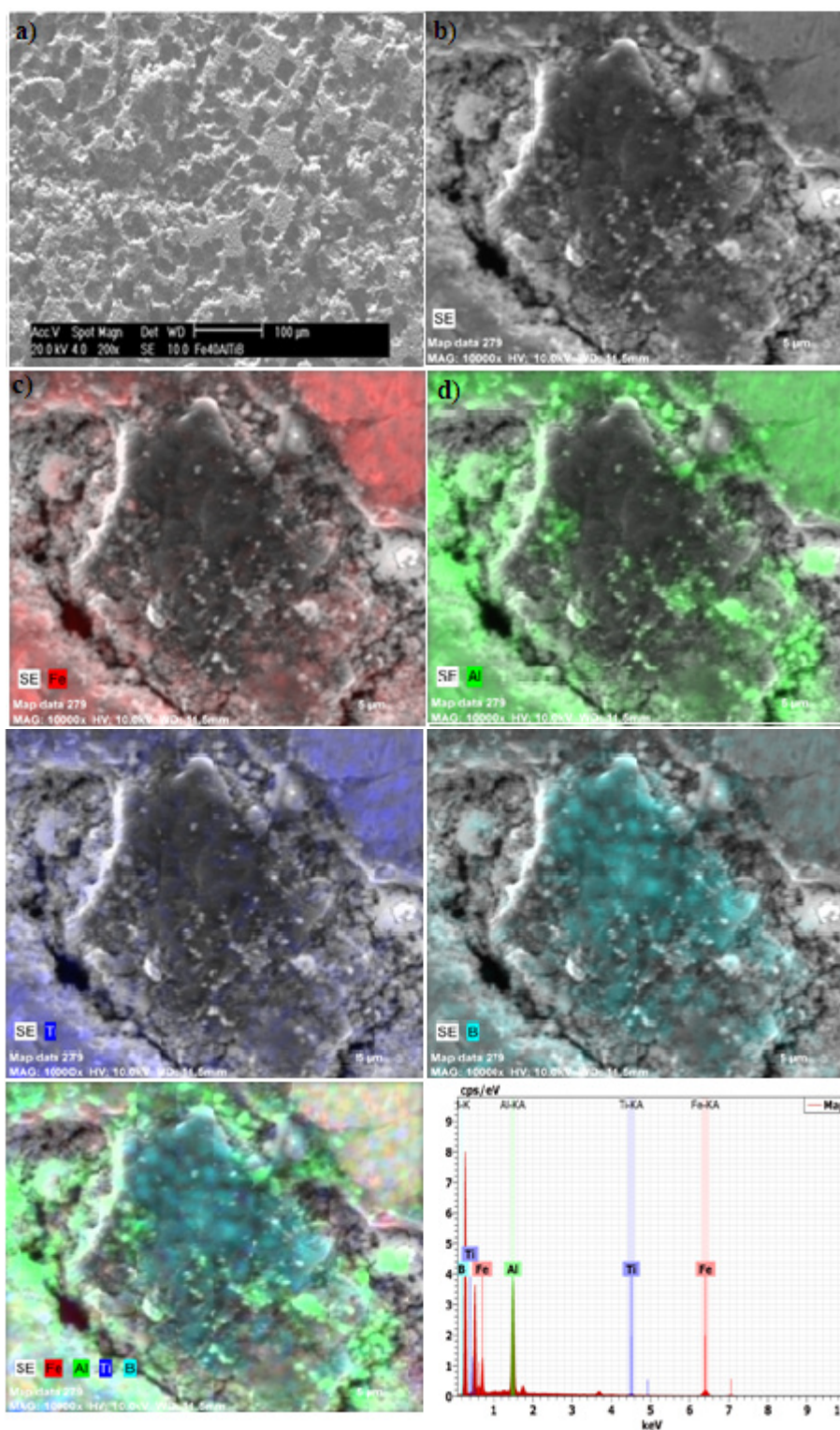


Figure 5.7: Micrographie de l'alliage FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avec la cartographie aux rayons X.

Figure 5.8 (a–g), les cartographies d'élément chimique par analyse EDX de l'alliage corrodé  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  montrent la présence du Fe, Al, Ti, Zr et B, formant une couche homogène de produits de corrosion.

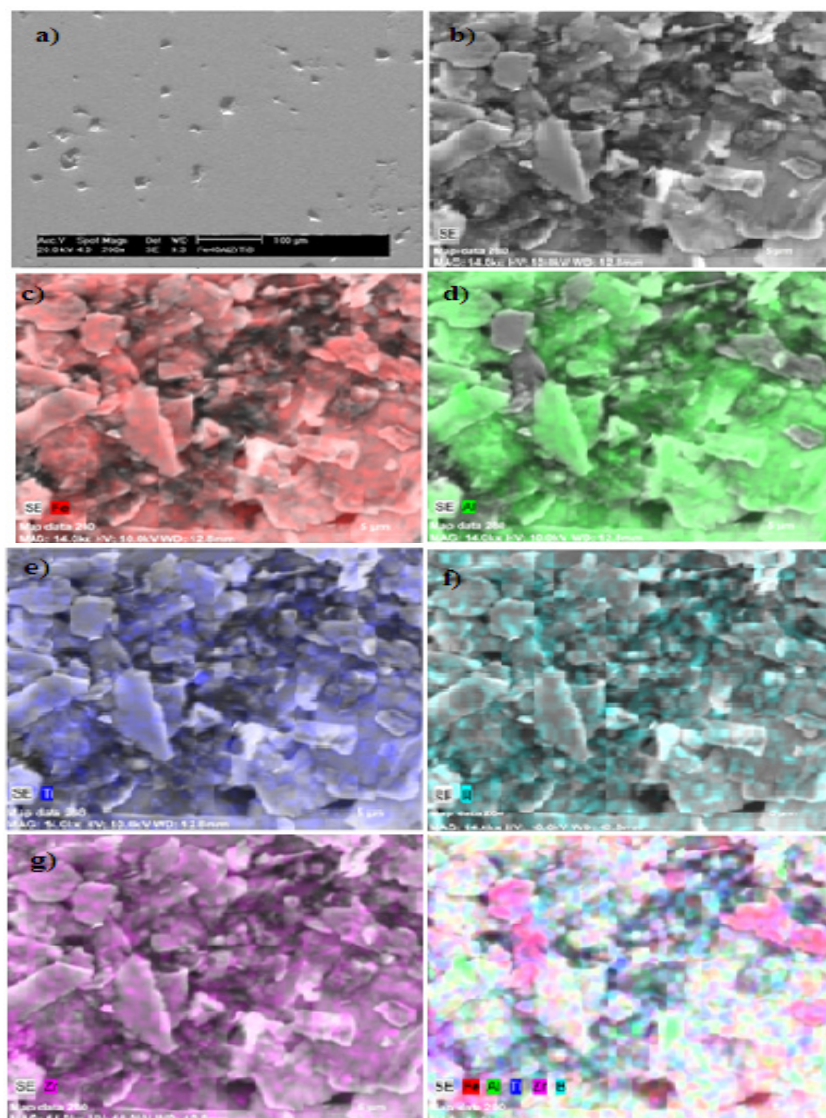


Figure 5.8: Micrographie de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{Zr}$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M d'immersion avec la diffraction aux rayons X

### 5.3 Caractérisation des poudres broyées

#### 5.3.1 Le composé FeAl<sub>40</sub>

La figure 5.9 illustre la morphologie du mélange de poudres obtenu pendant 2, 20 et 30 h de broyage mécanique. Les particules produites en 2h de broyage avaient une forme irrégulière et une taille moyenne de  $43 \pm 13 \mu\text{m}$  (Fig 5.9a). Avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 20 h, la taille moyenne des particules de la poudre a diminué à environ  $30 \pm 8 \mu\text{m}$  (Fig 5.9b). La morphologie de ces particules est due à une déformation plastique sévère et à un soudage par rupture. Lors du broyage, la forme des particules est devenue sphérique avec une granulométrie de  $20 \pm 5 \mu\text{m}$ . Une telle diminution insignifiante de la taille peut être attribuée à la tendance à la fracturation de grosses particules (Figure. 5.9c).

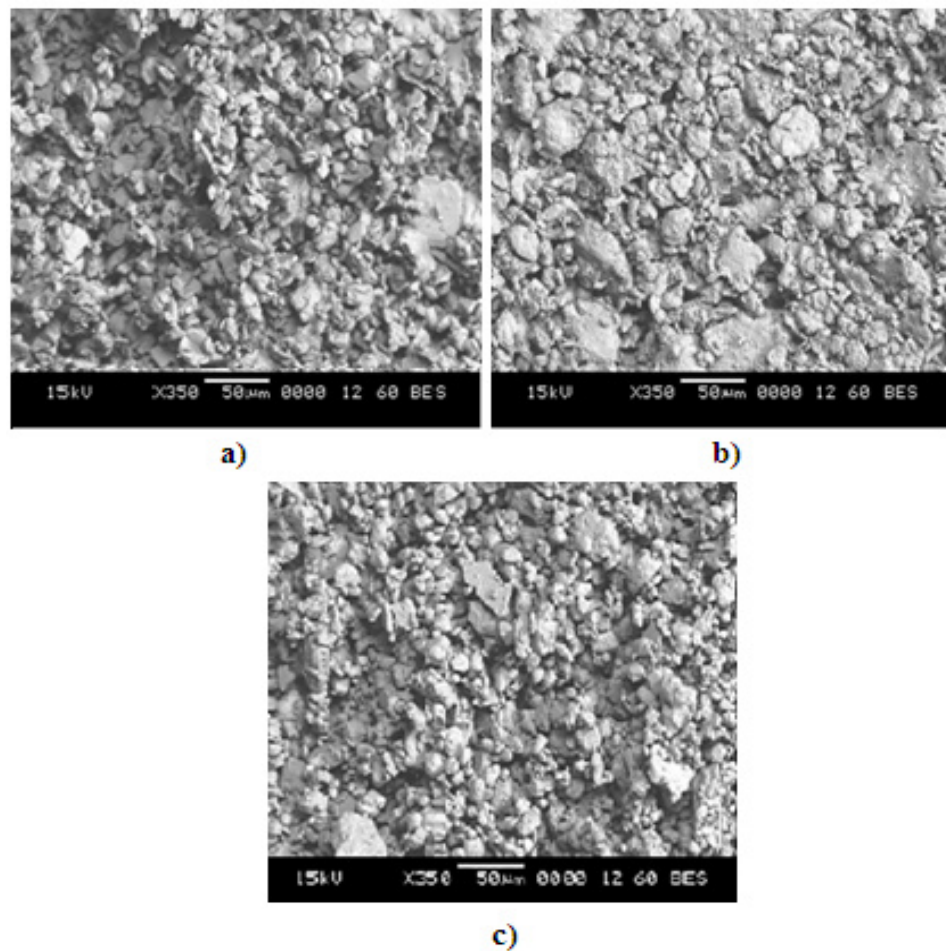


Figure 5.9. Morphologie du mélange de poudres de FeAl<sub>40</sub> en fonction du temps de broyage. (a) 2h, (b) 20h et (c) 30h.



Les diagrammes de diffraction aux rayons X pour les poudres  $\text{FeAl}_{40}$  avant et après le traitement de broyage pour différentes périodes (2, 20, 30 et 50h) sont présentés sur la figure 5.10. Les poudres d'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  non broyées ( $t = 0$  h) forment un complexe de Fe cubique (bcc) centrée sur le corps et de Al cubique (fcc) centrée sur la face, dans laquelle (222), (220) et (200) les pics d'Al se chevauchent avec (110), (200) et (211) pics Fe. Les pics de diffraction (111) et (311) Al restent inchangés. Pendant le processus de broyage, ils disparaissent et ne sont pas observés dans les modèles XRD obtenus après 2 h de temps de broyage. La raison en est, entre autres, que l'aluminium reste élémentaire avec une petite taille de particules et diffuse complètement dans le réseau cubique centré de  $\alpha$ -Fe pour former une solution ordonnée ou désordonnée.

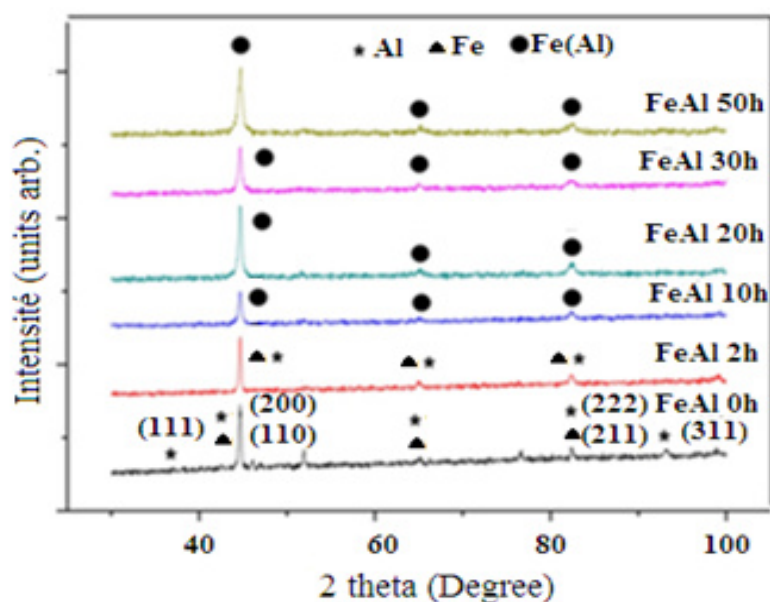


Figure 5.10: Diffractogrammes aux rayons X pour la poudre  $\text{FeAl}_{40}$  broyés jusqu'à 50 heures.

Même si le paramètre de réseau pourrait augmenter de façon évidente, les poudres broyées pendant 2 h affichent toujours la présence de  $\alpha$ -Fe pur. La disparition des pics de diffraction d'Al après 2 h de broyage indique que les particules d'aluminium se situent aux joints des grains de fer. Un phénomène identique est observé dans d'autres systèmes alliés mécaniquement Zr-Al [87] lorsque l'augmentation du temps de broyage se traduit par l'absence de pics de

diffraction d'Al à la taille des particules mineures d'Al. Une observation similaire a également été mentionnée dans [88].

Les 10 premières heures de broyage ont entraîné la disparition des pics Fe et Al. Ils ont provoqué la formation d'une solution solide de Fe (Al) monophasique avec une structure cristalline bcc, où le pic correspondant à Fe (Al) est devenu le plus intense (Fig. 5.10). Avec l'augmentation du temps de broyage, les pics de diffraction des solutions solides sont devenus plus larges et moins intenses en raison de la taille des cristallites transformées et de la déformation accrue au niveau atomique sous la forme d'une séquence de déformation plastique sévère. La même tendance est notée par Mhadhbi [89], qui a étudié l'effet du temps de broyage (de 2 à 20 h) sur la taille des cristallites, la déformation du réseau, la densité de dislocation et les paramètres du réseau du mélange de poudre Fe–40 at.% Al. La phase unique de solution désordonnée de Fe (Al) formée après 14 h de broyage et la poudre finale présentaient une structure nanométrique avec une taille moyenne de cristallite d'environ 8 nm et une densité de dislocation de  $2,9 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$ . Les résultats obtenus démontrent que l'élargissement de la déformation lors du broyage à haute énergie peut être attribué à une déformation plastique sévère (SPD).

Pendant 10 à 20 h de broyage, le pic Fe (Al) s'est déplacé vers un angle de Bragg plus faible. M.M. Rajath Hegde et al. et R. Bernal-Correa et al [89, 90] ont rapporté que la solution solide du Fe (Al) est formée en continu en dissolvant Al dans le réseau du Fe, ce qui est mis en évidence par le dépôt lent des pics de diffraction du Fe à des angles inférieurs avec une durée de broyage plus longue. Ce décalage indique que la solution solide Fe (Al) est complètement formée. Une évolution de phase similaire a été observée pour l'alliage de poudre  $\text{Fe}_{52}\text{Al}_{48}$  [94]. Au bout de 30 h de broyage, les pics de diffraction ont augmenté en largeur (Fig. 5.10), ce qui indique la transformation de phase en solution solide du Fe bcc (Al). L'élargissement des pics de diffraction implique le raffinement de la taille des cristallites et l'augmentation de la déformation du réseau dans l'alliage. Des observations similaires ont été notées par Jiraskova et al. [91] après 20 h de temps de broyage la solution solide du Fe (Al) désordonnée transforme en intermétallique de FeAl ordonné.



La figure 5.11 présente la variation des paramètres de maille pour les alliages FeAl<sub>40</sub> pendant le broyage. On peut voir qu'après 2 h de broyage, le paramètre de maille de l'alliage FeAl<sub>40</sub> augmente à 0,28646 nm et reste constant avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 50 h. Des résultats similaires pour les poudres Fe-Al ont été établis par Hamlati et al. [92] et peut être attribuée à la structure ordonnée de l'alliage. Une diffusion accrue des atomes d'Al pendant le broyage peut induire à la diminution du paramètre du réseau et, par conséquent, affaiblir la teneur en Al dans la phase bcc Fe-Al [92].

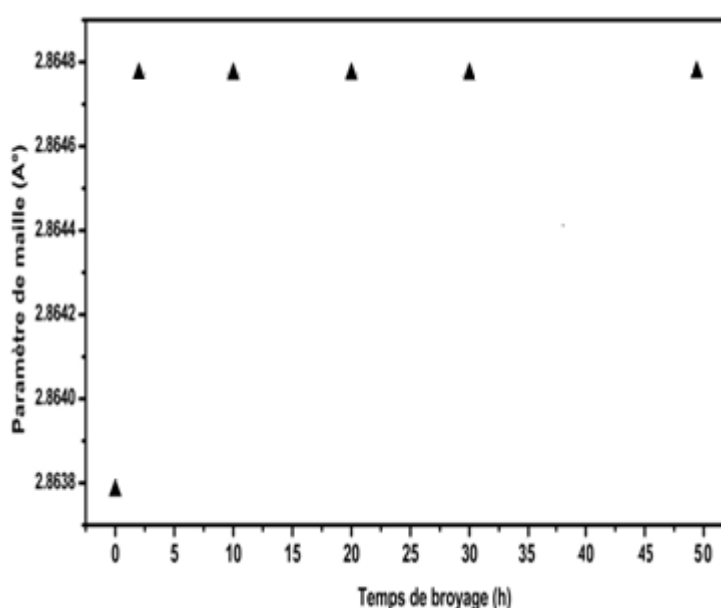


Figure 5. 11: L'évolution du paramètre de maille pour l'alliage FeAl<sub>40</sub> en fonction du temps de broyage.

La méthode de Scherrer et Williamson-Hall est appliquée [93, 94] pour le calcul de la taille des grains. L'évolution des micro-déformations et la taille moyenne des cristallites des poudres FeAl<sub>40</sub> en fonction du temps de broyages ont illustrées sur la figure. 5.12. Il est visible que la taille des grains de FeAl<sub>40</sub> diminue avec le broyage. La taille de grain calculée de l'échantillon broyé à 50 h est de  $17,2 \pm 5$  nm, ce qui est légèrement supérieur aux valeurs présentées dans les références [12, 95]. Cela peut être attribué au fait que les particules de poudre sont soumises à une déformation plastique sévère et à un fonctionnement à froid extrême pendant le broyage.

Les valeurs de microdéformation des poudres sont représentées sur la figure. 5.12 Premièrement, la microdéformation du  $\text{FeAl}_{40}$  s'est fortement agrandie pendant un broyage plus long et a atteint une valeur d'environ 0,3% au bout de 50 h de temps de broyage (figure. 5.12).

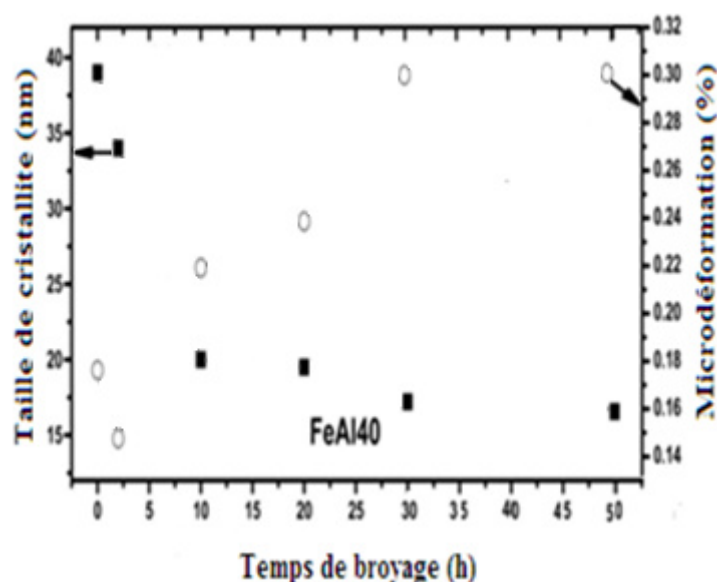


Figure 5.12: Variation de la taille des grains et des contraintes en fonction du temps de broyage pour l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$ .

### 5.3.2 Le composé $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$

Les micrographies MEB des poudres broyées  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  sont montrées sur la figure. 5.13. L'addition de 3 at.% Ti à l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  diminue la taille des grains jusqu'à  $39 \pm 6 \mu\text{m}$  après 2 h de traitement de broyage (Fig.5.13a). Un broyage prolongé de 20 h a conduit à une réduction supplémentaire de la taille des particules à  $20 \pm 3 \mu\text{m}$  (Fig. 5.13b). Après 30 h de temps de broyage et sous des processus intensifs de fracturation et de soudage induits par MA, la plupart des cristallites présentent une forme aplatie ou arrondie, et leur taille a diminué à environ  $9 \pm 1 \mu\text{m}$  (Fig. 5.13c). Ces résultats indiquent que la cinétique de broyage  $\text{FeAl}$  est sensible aux conditions de broyage et à tout changement de celle-ci (c'est-à-dire, type de dispositif de broyage, rapport en poids billes / poudre,

température, temps ou intensité de broyage, etc.). En outre, l'ajout d'éléments supplémentaires peut entraîner des différences significatives dans la structure finale. Zhu et Iwasaki [55] ont étudié l'effet de la substitution du Fe par Ti dans le système  $\text{Fe}_3\text{Al}$  pendant le processus MA et ont rapporté que le broyage de poudres élémentaires mélangées  $\text{Fe}_x\text{Al}_{25}\text{Ti}_{75-x}$  ( $x = 75, 70, 65, 60$ ) a abouti à la formation d'une solution solide nanocristalline du Fe (Al, Ti) avec une structure cubique centrée à base (bcc) et une taille de particule réduite de la poudre finale.

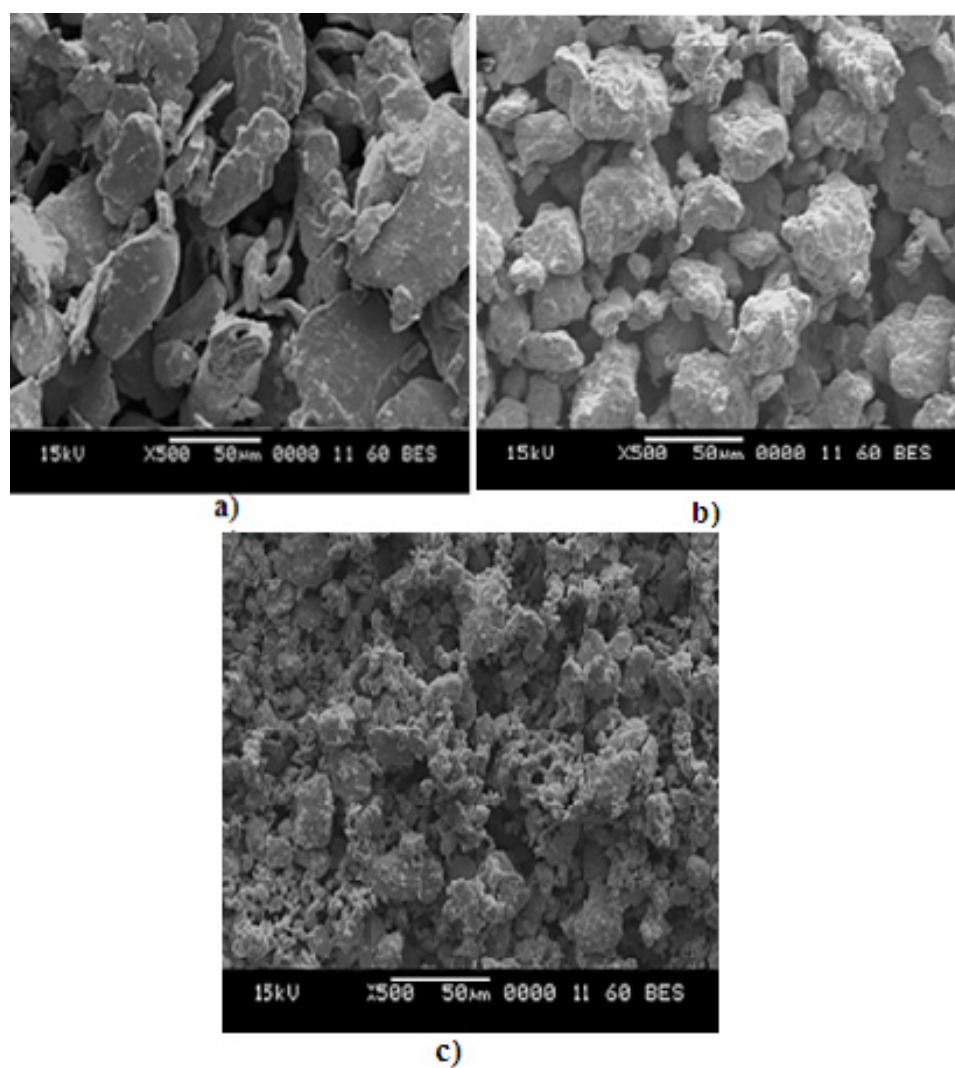


Figure 5.13: Morphologie du mélange de poudres du  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  en fonction du temps de broyage. (a) 2h, (b) 20h et (c) 30h

Les diagrammes de diffraction aux rayons X du mélange de poudre de  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  pendant différents temps de broyage sont représentés sur la figure. 5.14.

L'évolution des diffractogrammes en fonction du temps de broyage montre comment la structure des poudres élémentaires (fer, aluminium et titane) a changé par rapport à celle des alliages nanostructurés. Selon les mesures effectuées, les pics de diffraction de l'aluminium et du titane ont tendance à disparaître progressivement avec un temps de broyage prolongé. Le pic d'aluminium n'est pas visible après 10 heures de broyage car, il a formé un alliage ou une solution solide avec du fer, tandis que les pics de diffraction du titane disparaissent après 10 h de broyage. Les mêmes observations sont rapportées par H.M. Enayatim et al. et S. Haixia et al. [96, 97].

La disparition progressive des pics d'Al et de Ti montre évidemment que ces éléments ont formé une solution solide avec du fer suivie de longs temps de broyage jusqu'à la constitution complète de l'alliage. Avec un temps de broyage continu, le mélange de poudres devient plus homogène et se produit au niveau atomique.

Après 50 h de broyage, seuls les pics de diffraction de l'alliage sont observés dans les diffractogrammes, ce qui montre que l'intervalle de broyage mentionné est suffisant pour former l'alliage dans les limites de cette méthode [90]. Lorsque les pics de titane disparaissent, les pics de diffraction du fer deviennent plus grands, ce qui peut être attribué à la solution solide (bcc) du Fe (Al, Ti).

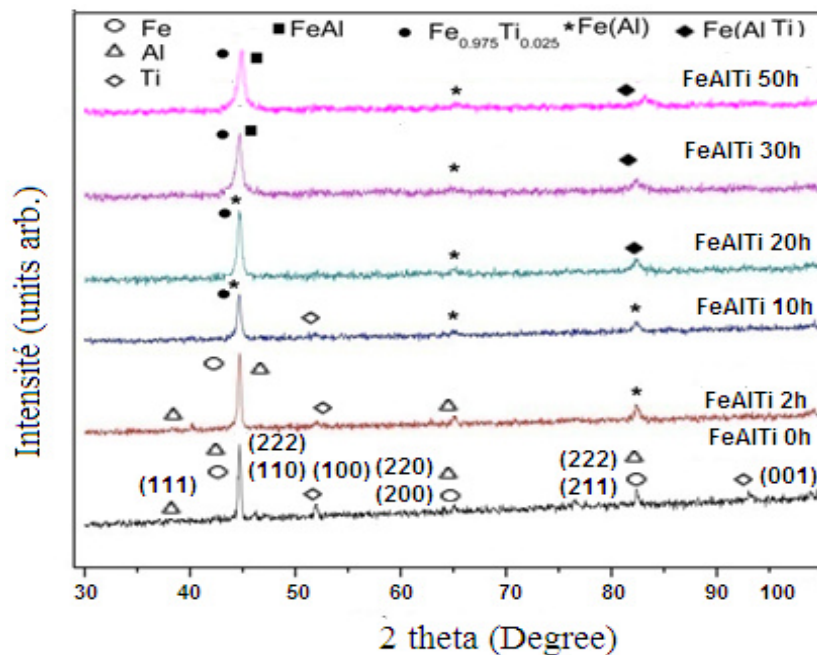


Figure 5.14: Diffractogrammes aux rayons X pour la poudre  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  broyés jusqu'à 50 heures.

La figure. 5.15 montre la variation des paramètres de réseau pour l'alliage de poudre  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ . Ainsi, la valeur maximale de 0,2881 nm est atteinte après 2 h de temps de broyage. L'augmentation du paramètre de réseau s'explique par le fait que le stade précoce du broyage donne un début à la formation et à la croissance du composé. Une fois le composé formé après plus de 10h de broyage, le paramètre de réseau augmente légèrement avec la poursuite du broyage en raison de contraintes et de défauts qui se produisent dans le réseau pendant le broyage. Par rapport à la poudre de mélange FeAl, la présence de titane, même en petite quantité, modifie considérablement le comportement mécanique de l'alliage [90].

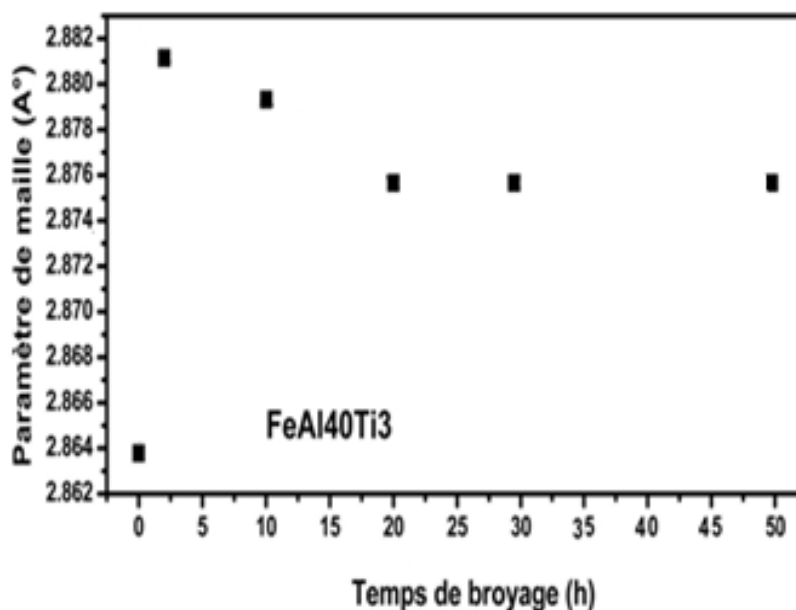


Figure 5.15: L'évolution du paramètre de maille pour l'alliage FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub> en fonction du temps de broyage.

En appliquant l'analyse XRD et les méthodes de Williamson & Hall et Scherrer [93, 94], la taille de grain du composite FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub> broyé à 50 h a été déterminée à environ 11,2 nm (figure. 5.16). Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues par d'autres recherches [90, 98]. Il a été rapporté que la taille finale des cristallites dans les métaux bcc est déterminée par l'évolution de la structure cellulaire de dislocation [90]. La taille moyenne des cristallites du FeAl<sub>40</sub> est 70% plus grande que celle de l'alliage FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>. Les raies de diffraction attribuées au FeTi et aux solutions solides du Fe (Al) sursaturées sont trop faibles et, par conséquent, peuvent difficilement être utilisées pour estimer la taille moyenne des cristallites et la microdéformation moyenne du réseau.

L'évolution de la microdéformation de la solution solide du FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub> en fonction des temps de broyage est représentée sur la figure. 5.16. Il démontre que la microdéformation augmentait progressivement de 2 à 10 heures de broyage suivie d'une légère augmentation pendant 10-20 h et augmentait rapidement après 50h de broyage aboutissant à une valeur de 0,219%.

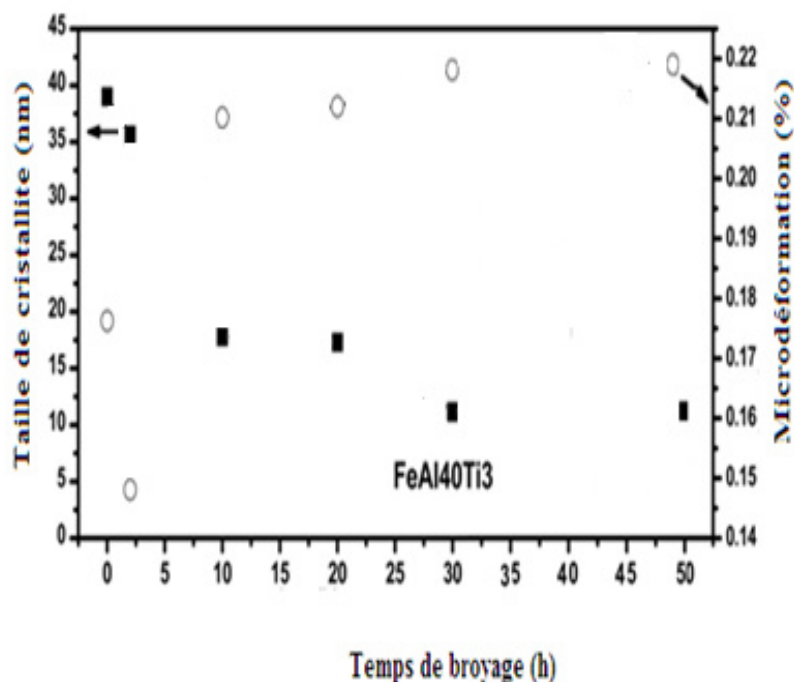


Figure 5.16: Variation de la taille de grains et des contraintes en fonction du temps de broyage pour l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ .

## 5.4 Caractérisation de poudres compactées

### 5.4.1 Le composé $\text{FeAl}_{40}$

Dans le présent travail, le produit MA après 30 h de temps de broyage a été soumis à une consolidation à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sous une contrainte de 3 GPa. La micrographie SEM typique de l'échantillon consolidé est donnée par la figure 5.17. Les limites de particules antérieures sont encore visibles et certains pores sont observés dans les jonctions triples des limites de particules antérieures. Ceci illustre que le collage des particules de poudre n'est pas très bon. La taille moyenne des grains des échantillons massifs est de  $\sim 70\mu\text{m}$ . L'échantillon étudié a été caractérisé par XRD, la solution solide désordonnée du Fe (Al) obtenue après le broyage est transformée en FeAl intermétallique ordonné après le compactage sous une contrainte de 3 GPa et frittées à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 0.5h (figure 5.18).

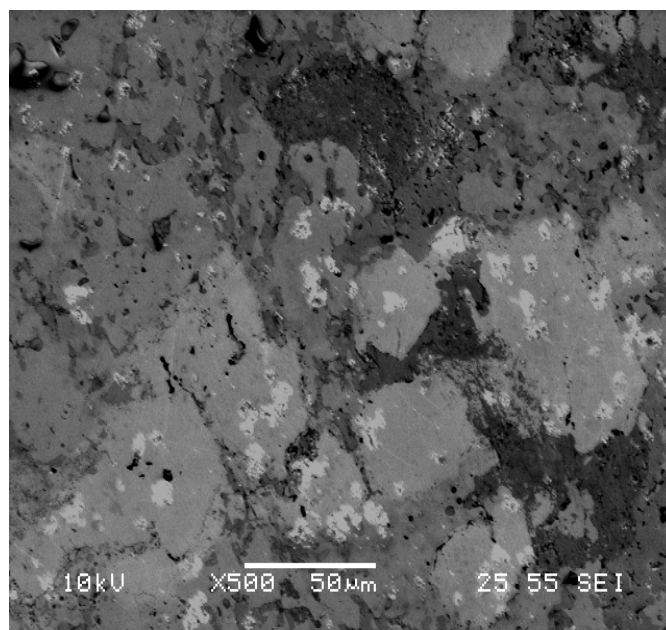


Figure 5.17: Morphologie de la poudre FeAl<sub>40</sub> broyée à 30h et frittée à 1000°C pendant 0.5h.

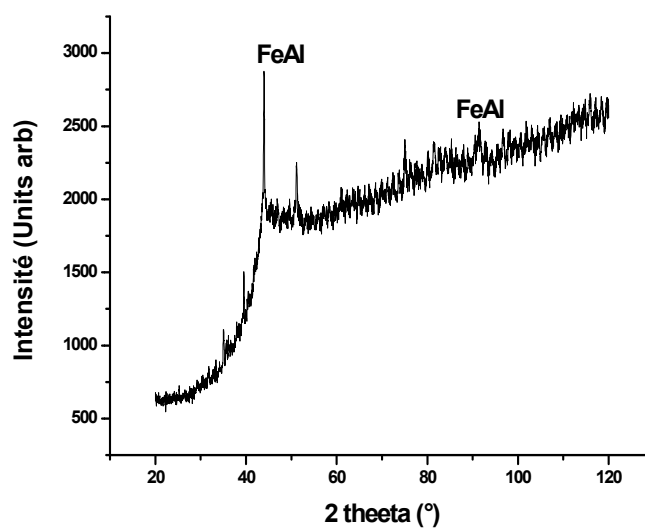


Figure 5.18: Diffractogrammes aux rayons X pour la poudre FeAl<sub>40</sub> broyée à 30h et frittée à 1000°C pendant 0.5h.



#### 5.4.2 Le composé $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$

La poudre nanostructure (30h broyage)  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  à été densifiée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes sous une pression de 3 GPa. La poudre présentée sur la figure 5.19 correspond à la poudre  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  broyée (30h broyage) consolidée sous des contraintes de 3GPa. La taille moyenne des grains des échantillons massifs est de ( $\sim 40\mu\text{m}$ ). L'échantillon étudié a été encore caractérisés par XRD, (Figure 5.20) montre le motif XRD de la poudre de Fe (Al,Ti) consolidée sous une contrainte de 3GPa. En comparant le diffractogramme de l'échantillon du Fe (Al,Ti) en masse avec l'un de la poudre avant la consolidation, on peut voir qu'il n'y a pas de changement dans la phase constitutive de la poudre après la consolidation et tous les pics sont devenus un peu plus aigus que ceux des modèles de la poudre broyée avant la consolidation. Cette petite réduction de la largeur des pics indique l'apparition de la croissance du grain et / ou de la libération de contrainte interne.

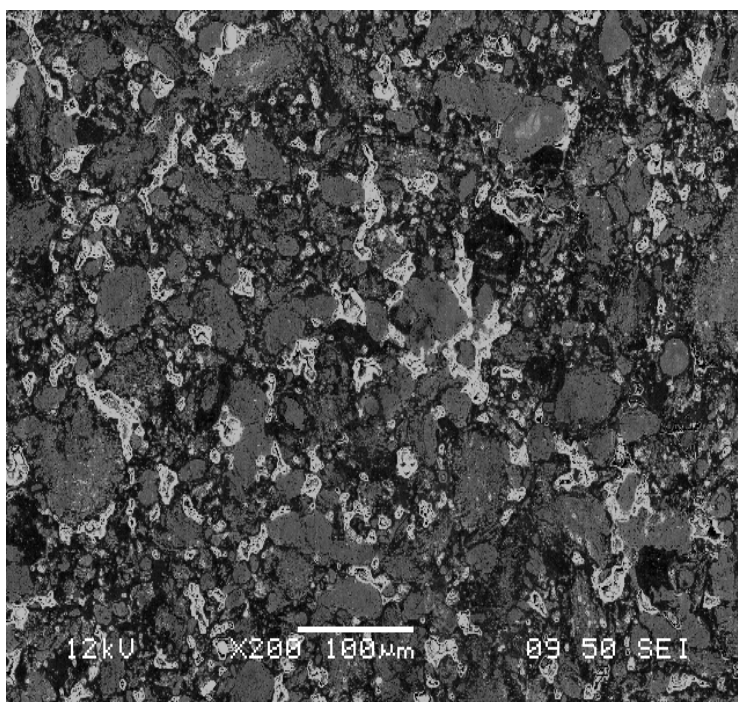


Figure 5.19: Morphologie de la poudre  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  broyée à 30h et frittée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 0.5h.

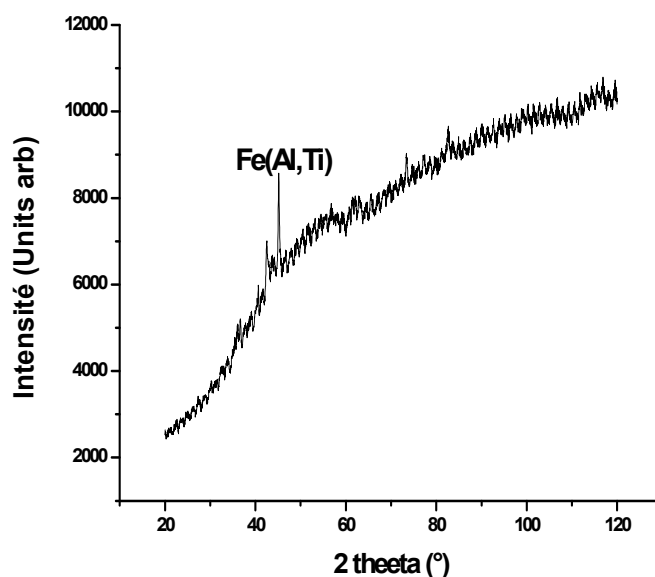


Figure 5.20: Diffractogrammes aux rayons X pour la poudre  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  broyée à 30h et frittée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 0.5h.

#### 5.4.3 Le composé $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$

La poudre broyée 30 heures a été choisie pour presser être à froid en raison de la taille de ses particules plus fines. Le diagramme XRD de la figure 5.21 montre une structure dominante  $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ti},\text{B})$  dans le  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$ . En comparaison, les grains du  $\text{Fe}(\text{Al},\text{Ti},\text{B})$  dans  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  sont plus fins et moins directionnels (fig. 5.22). Cela peut être attribué à l'addition de bore qui inhibe la croissance du grain  $\text{FeAl}$ . En outre, lorsque le pourcentage de concentration de bore dépasse la limite de la solubilité dans le Fe (environ 10% (pourcentage de masse) [48]), le bore est présent sous la forme de  $\text{Fe}_2\text{B}$ , dont la ségrégation produit une croissance du grain  $\text{FeAl}$  [48].

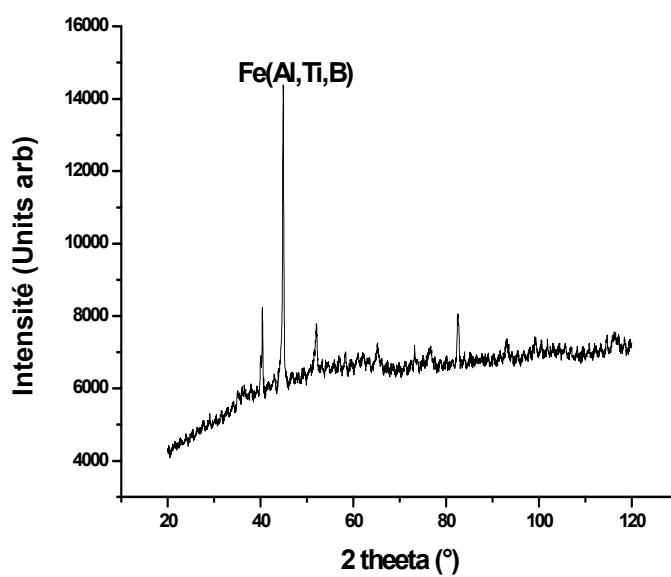


Figure 5.21: Diffractogrammes aux rayons X de la poudre FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B broyée à 30h et frittée à 1000°C pendant 0.5h.

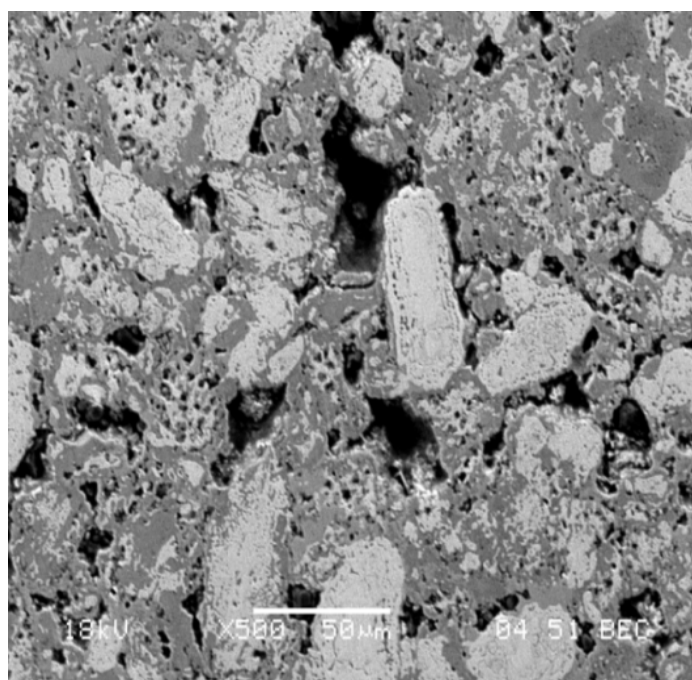


Figure 5.22: La morphologie de la poudre FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B broyée à 30h et frittée à 1000°C pendant 0.5h.

#### 5.4.4 Le composé FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>BZr

La figure 5.23 montre la nanostructure de la poudre FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>BZr compactée. La taille moyenne de grain est entre 2µm à 30µm. Bien que la croissance du grain dans le FeAl nanocristallin soit contrôlée par diffusion atomique à la limite des grains, ce processus peut être contrôlé par l'influence de d'autres facteurs. Dans ce travail, les facteurs suivants pourraient jouer un rôle important dans la stabilité de la taille des grains Al, Ti et B atomes alliage, conduisant à la distorsion du réseau et la recristallisation dynamique [86]. Les nano-grains dans les alliages à base de MA sont très stables pour les facteurs intrinsèques, tels que l'orientation aléatoire des grains voisins ou la réorientation d'atomes aléatoires dans les limites des grains désordonnées [99].

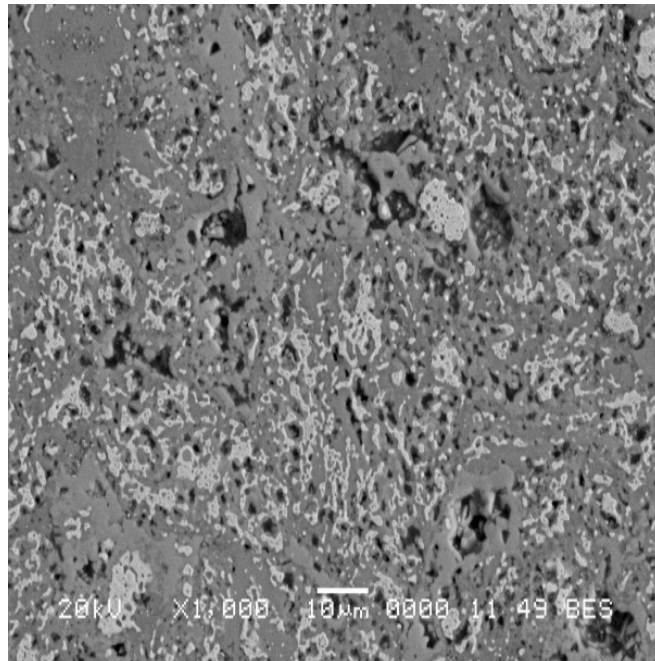


Figure 5.23: Morphologie de la poudre FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>BZr broyée à 30h et frittée à 1000°C pendant 0.5h.

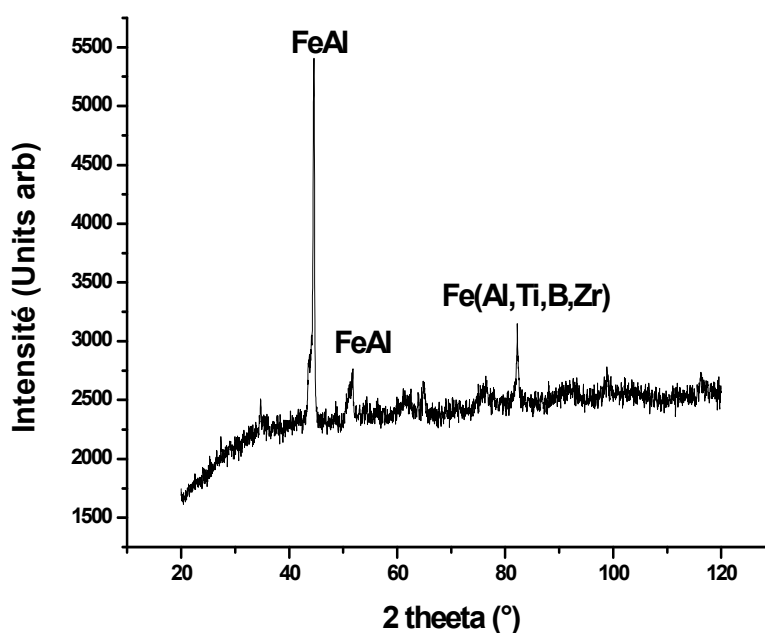


Figure 5.24: Diffractogramme aux rayons X pour la poudre  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  broyée à 30h et frittée à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 0.5h.

L'examen par microscope à balayage (Figure 5.23) et DRX (Figure 5.24) de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  permet d'observer deux phases FeAl et Fe(Al,Ti,B,Zr) et un seul précipité de couleur blanche à la limite du grain. Le précipité blanc est la phase ZrC selon la littérature [100]. Dans tous les alliages, on observe peu de particules cubiques de ZrC, elles se sont formées en raison de l'affinité élevée du carbone Zr [80]. Cette précipitation ralentit la croissance des grains.

### 5.5 Dureté du matériau consolidé

Les échantillons consolidés ont également été caractérisés par des mesures de microdureté. L'examen de la microdureté peut vérifier l'homogénéité des échantillons en termes de dureté car il donne des informations sur la résistance du matériau à la déformation plastique par indentation à une échelle plus locale que les mesures de dureté.

Les résultats de la microdureté de Vickers pris sous une charge de 50 gf sont indiqués dans le tableau 5.4. Il est à noter que l'alliage le plus dur est l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  qui est de l'ordre de 473,66  $\text{HV}_{50}$ . A des fins de comparaison, la dureté de l'alliage binaire  $\text{FeAl}_{40}$  est de l'ordre de 398,33  $\text{HV}_{50}$ . Cette valeur de dureté élevée s'explique par l'effet de précipitation de la phase ZrC dans la matrice et les joints des grains, ce qui conduit à un durcissement élevé à basse température.

En outre, l'augmentation sensible de la dureté (455,04  $\text{HV}_{50}$ ) de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  est causée par l'effet du titane lors du durcissement en solution solide.

L'addition combinée du titane et du bore a réduit la dureté (380,6  $\text{HV}_{50}$ ) de l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$  par rapport à l'alliage binaire  $\text{FeAl}_{40}$ . Ceci est dû à la taille du grain (diminution des obstacles au mouvement de dislocation).

Tableau 5.4: Microdureté des alliages compactés.

Alliages	Microdureté ( $\text{HV}_{50}$ )
$\text{FeAl}_{40}$	398,33
$\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$	455,04
$\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$	380,6
$\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$	473,66

### 5.5. Caractérisation magnétiques par VSM

Les échantillons de poudres de 0,09 g ont été placés dans une capsule de 35  $\text{mm}^3$  pour effectuer la mesure magnétique dans le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM). La variation de la magnétisation des échantillons broyés en fonction du champ magnétique appliqué est représentée en fonction du temps de broyage sur la figure 5.33. On voit que l'aimantation du  $\text{FeAl}_{40}$  augmente avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 20 h et diminue à nouveau après 30 h de broyage. La diminution peut être liée à l'enrichissement du réseau

d'aluminium avec des atomes de fer et à un moment magnétique plus faible du Fe en raison de faibles interactions ferromagnétiques et de l'interaction de super-échange anti-ferromagnétique entre les sites Fe par des atomes d'Al, comme il a suggéré par Plascak et al. [101]. La figure 5.25 montre aussi la valeur des propriétés magnétiques de la poudre  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  produite par broyage à 2, 20 et 30 h, respectivement. Avec l'ajout de l'élément Ti dans l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$ , on remarque que l'aimantation du  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  diminue avec l'augmentation du temps de broyage jusqu'à 20 h et augmente après 30 h de broyage. Cette augmentation peut être principalement attribuée à la formation de solutions solides sursaturées Fe (Al, Ti) [102]. Les boucles d'hystérésis de magnétisation des alliages  $\text{FeAl}_{40}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  ont été obtenues à température ambiante en utilisant le VSM.

La figure 5.26 représente l'aimantation de saturation ( $M_s$ ) et le champ coercitif ( $H_c$ ) obtenus à partir de boucles d'hystérésis précédemment illustrées, la figure 5.26 illustre  $M_s$  et  $H_c$  en fonctions du temps de broyage pour les poudres  $\text{FeAl}_{40}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ , respectivement. L'ajout du Ti dans l'alliage de poudre de FeAl modifie le comportement magnétique en intensifiant les propriétés magnétiques du composé  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  par rapport au  $\text{FeAl}_{40}$ . L'augmentation rapide de la coercivité ( $H_c$ ) des poudres des alliages  $\text{FeAl}_{40}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ . L'équerrage ( $M_r / M_s$ ) et la magnétisation rémanente ( $M_r$ ) de l'alliage de poudre FeAl après 20 h de broyage peuvent être principalement attribuées à la formation de solutions solides sursaturées Fe (Al) et Fe (Al, Ti), comme l'interaction entre les atomes de Fe, la solution solide de Fe (Al) devient moins intense à cela (Fig 5.27). Les propriétés magnétiques dépendent de la structure, de la composition, des défauts, de la taille des cristallites et de la déformation interne [108].

Le champ coercitif ( $H_c$ ) s'affaiblit en raison de l'augmentation des contraintes dans le réseau cristallin, de la concentration des impuretés et de la diminution de la saturation de la magnétisation ( $M_s$ ) [102].

Selon la théorie du domaine simple de Stoner-Wohlfarth [103] et de Herzer [104],  $H_c$  diminue avec la réduction de la taille des cristallites lorsqu'il a une structure de domaine simple. Les matériaux magnétiques doux subissent un durcissement magnétique selon le modèle d'anisotropie aléatoire [105], ce qui implique que la longueur d'échange ferromagnétique ( $L_0$ ) doit être supérieure à la taille moyenne des cristallites ( $D$ ). La valeur  $L_0$  pour les alliages à base de Fe

correspond approximativement à la valeur D de l'alliage Fe (Al) et Fe (Al, Ti) à 20 h de traitement MA pour les alliages en poudre  $\text{FeAl}_{40}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$ , respectivement.

Cependant,  $M_s$  a légèrement diminué pour la poudre  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  pendant le broyage à moins de 20 h et a augmenté à la fin du temps de broyage à 30 h. La raison principale en est la dilution du réseau magnétique Fe causée par Al, comme indiqué dans l'analyse XRD. Il a été rapporté que l'aluminium diminue le moment magnétique des sites Fe individuels en raison de l'interaction ferromagnétique directe plus faible entre les sites Fe – Fe et de l'interaction de super-échange antiferromagnétique entre les sites Fe par des atomes d'Al [102].

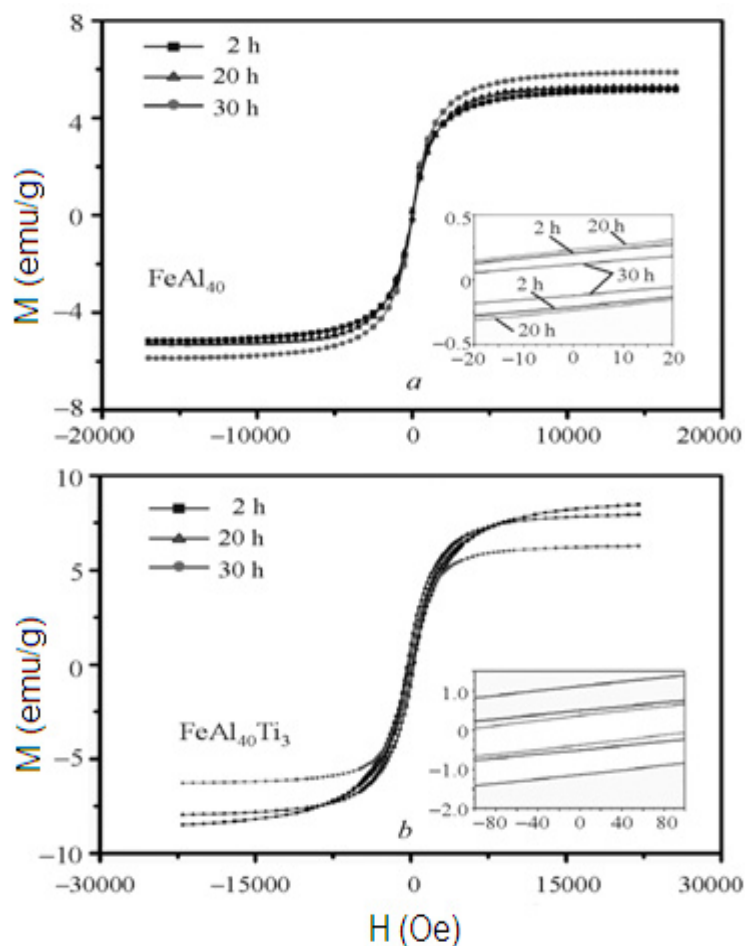


Figure 5.25: Représentation du cycle d'hystérésis à différents temps de broyage:

a:  $\text{FeAl}_{40}$ , b:  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$



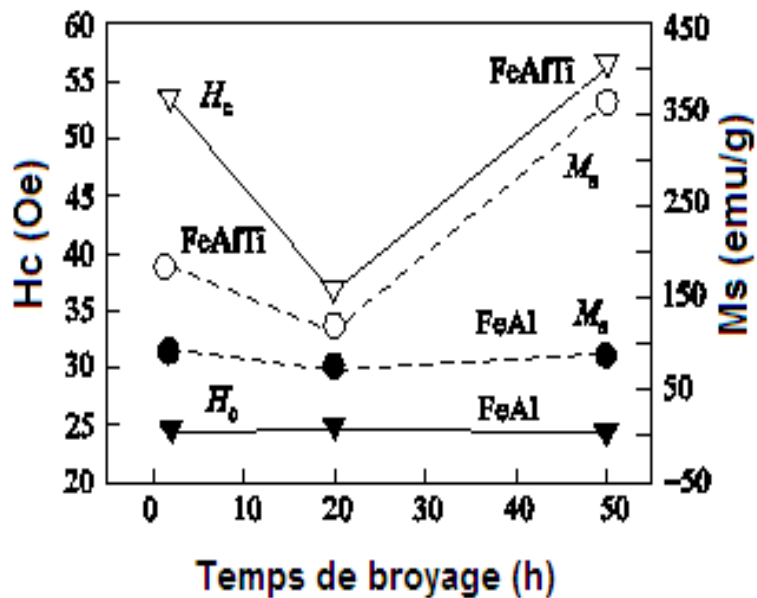


Figure 5.26: Variation de la coercivité et de la magnétisation à saturation des poudres  $\text{FeAl}_{40}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  à différents temps de broyage.

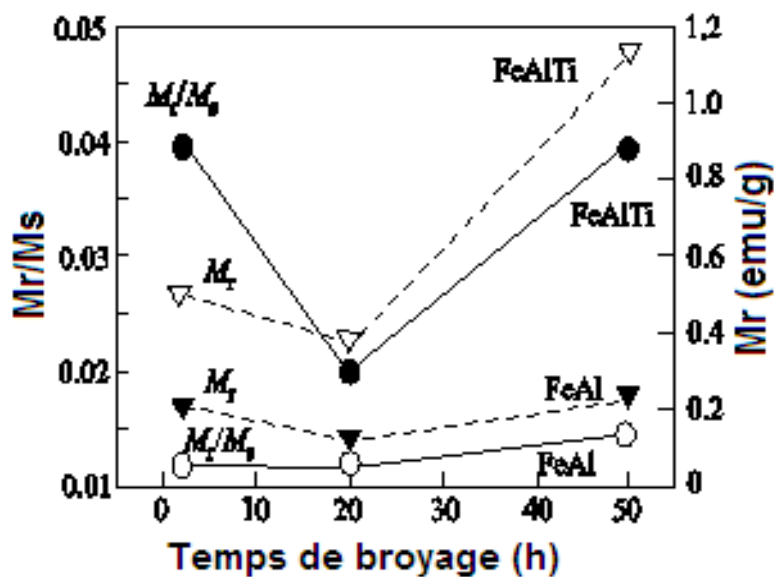


Figure 5.27: Variation de l'aimantation rémanente et de l'équerrage des poudres  $\text{FeAl}_{40}$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  en fonction du temps de broyage.

## CONCLUSION

Ce travail concerne l'élaboration par four à arc des matériaux massifs à base de  $\text{FeAl}_{40}$  avec ajout des éléments d'additions (Ti, B, Zr) et broyage mécanique des poudres nanostructurées à base de  $\text{FeAl}_{40}$  avec ajout des éléments d'additions (Ti, B, Zr). Les résultats obtenus par l'élaboration par four à arc concernant le matériau massif la texturation des alliages  $\text{FeAl}_{40}$  avec les ajouts Ti, B et Zr est de moins en moins prononcée après le deuxième, troisième et quatrième ajout (Ti, B, Zr). Concernant les résultats de corrosion, l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$  se corrode de manière générale. Le zirconium augmente la résistance à la corrosion générale et à celle localisée. Par contre, le titane permet de retarder la corrosion générale en déplaçant le potentiel  $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs plus positives.

Le processus d'élaboration par broyage mécanique des poudres a nécessité de nombreuses précautions (vitesse de broyage, le rapport masse bille et la contamination). L'effet de l'affinement de la taille des cristallites améliore les propriétés structurales et magnétiques des matériaux. La caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction aux rayons X (DRX) des poudres, nous a permis de suivre le développement de leurs morphologies et leurs état structural (taille des cristallites, microdéformation, paramètres de mailles, ...etc). Il est à noter que l'alliage le plus dur pour le matériau massif et compacté est l'alliage  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{BZr}$  par rapport l'alliage  $\text{FeAl}_{40}$ ,  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3$  et  $\text{FeAl}_{40}\text{Ti}_3\text{B}$ . Cette dureté élevée à basse température s'explique par l'effet de précipitation du carbure  $\text{ZrC}$  dans la matrice et les joints des grains. Le contrôle non destructif, par VSM nous a permis de déterminer les propriétés magnétiques. Ces propriétés, fournissent des informations sur l'état structural des échantillons contrôlés et confirmés par les méthodes classiques (MEB et DRX). L'analyse de  $H_c$ ,  $M_r$ , et  $M_s$  obtenus à partir des cycles d'hystérésis, nous a renseignés sur l'aspect magnétique des structures obtenues après broyage. Les propriétés magnétiques sont fortement influencées par l'ajout de l'élément Ti dans l'alliage

FeAl<sub>40</sub>. Il est à préciser que les propriétés magnétiques du composé FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub> sont supérieures à celles du FeAl<sub>40</sub>.

Le changement de comportement magnétique se produit principalement en raison de la formation d'une solution solide de Fe (Al, Ti) sursaturée en tant que séquence de l'interaction entre les atomes de Fe, qui sont ferromagnétiques avec des atomes de Ti et d'Al.

En perspectives, il est recommandé de préparer des échantillons FeAlTiZr ou avec un très faible pourcentage de bore pour confirmer si les éléments Ti et Zr ont une action bénéfique sur la résistance à la corrosion. Nous espérons aussi approfondir l'étude de l'alliage FeAl<sub>40</sub> alliés en utilisant d'autres techniques telles que la Microscopie Électronique à Transmission (MET), Spectrométrie photo électronique X (XPS) afin de mieux comprendre son mécanisme de formation. D'autre part, nous allons utilisé le VSM pour les alliages FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>B et FeAl<sub>40</sub>Ti<sub>3</sub>BZr et la spectrométrie Mössbauer pour mettre en évidence, quantifier et caractériser structurellement à l'échelle atomique. Une étude par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettra de suivre les transformations des phases en fonction de la température pouvant avoir lieu durant l'élaboration de l'alliage FeAl<sub>40</sub> avec ajout des éléments d'additions.

## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$\sigma_p$ :	Contrainte minimale.
$d$ :	Taille des (sous)-grains.
$\rho_b$ :	Densité de la bille.
$\sigma_n$ :	Contrainte normale.
$v_l$ :	Vitesse longitudinale du son dans la bille.
$v_b$ :	Vitesse de la bille.
$\Delta t$ :	Temps d'application de l'énergie.
$D_b$ :	Diamètre de la bille.
$K_0$ :	Conductivité thermique.
$\rho_p$ :	Densité.
$c_p$ :	Chaleur spécifique de la poudre.
$b_a$ :	Pente anodique de Tafel.
$b_c$ :	Pente Cathodique de Tafel.
ZrC :	Carbure zirconium.
Z :	Impédance.
$E_{\text{corr}}$ :	Potentiel de corrosion.
$i_{\text{corr}}$ :	Densité de courant de corrosion.
I :	Intensités de broyage.
F :	Energie dissipée dans le plan de glissement.
C :	Constante de Curie.
T :	Température.
$\mu$ :	Perméabilité magnétique.
B2 :	Structure cubique centrée.
P/M :	Métallurgie des poudres.
HIP :	Pressage isostatique à chaud.
FeAl :	Fer Aluminium.
VSM :	Magnétométrie à échantillon vibrant.

M.A:	Mécanosynthèse (Mechanicalalloying).
N2 :	Gaz Azote.
Fer :	Fer.
Al :	Aluminium.
Ti :	Titane.
Zr:	Zirconium.
B :	Bore.
Ni :	Nickel.
Cu :	Cuivre.
Fe <sub>2</sub> B:	Borures.
M :	Rapport entre l'aimantation.
H :	Champ magnétique appliqué.
HC :	Champ coercitif.
H :	Champ d'excitation magnétique.
Ms:	Aimantation à saturation.
Mr :	Aimantation rémanente à saturation.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	Alumine.
D.R.X:	Diffraction aux rayons-X.
M.E.B:	Microscope électronique à balayage.
EDS :	Analyse dispersive en énergie.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Acide sulfurique.

## APPENDICE B

### SYSTÈME Fe-Al

Le module de Young augmente avec l'amélioration du contenu en Al dans chaque super réseau. Il montre l'effet de l'aluminium sur le renforcement des liaisons interatomiques. Le Young's le module des aluminures à forte teneur en Al diminue de manière significative avec l'augmentation de la température (environ 40%), alors que cette diminution est moindre pour les aluminures à moindre teneur en Al (environ 25%) (figure 1).

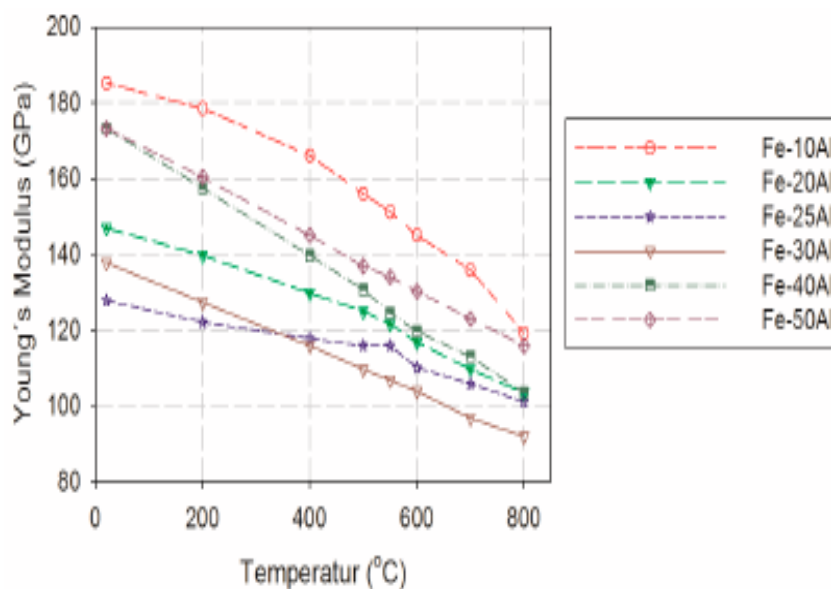


Figure1: Effet de la teneur en Al sur le module de Young à différentes températures [29, 30].

## **APPENDICE C**

### **DEFINITION DES PRINCIPAUX LUBRIFIANTS UTILISES LORS DU PRESSAGE DES POUDRES**

Un lubrifiant est une substance ajoutée à la poudre à comprimer afin de diminuer le frottement des particules entre elles et contre les parois de l'outillage. Il existe principalement trois types de lubrifiants: les stéarates métalliques, les cires et les intermédiaires (tableau 1).

Ils sont généralement en quantité de 0,75 à 1 % du poids du mélange. Plusieurs propriétés ainsi que le comportement au pressage varieront selon la teneur de lubrifiant. Les stéarates ont généralement une forme sphérique et une taille variant de 10 à 30 microns. Il y en a de zinc, de lithium, de magnésium ou de calcium [105].

Mallender et al. [106] ont montré que les particules de lubrifiants de plus grande taille réduisent mieux la friction. Elles produisent un film plus étendu et plus cohérent à l'interface poudres métalliques et matrice. Le lubrifiant le plus utilisé dans la poudre d'aluminium est l'Acrawax. En effet, ce lubrifiant a un faible point de fusion et ne laisse aucun résidu dans les pièces.

Tableau 1 : Caractéristiques des différents lubrifiants et leurs utilisations [105].

Lubrifiant	Caractéristiques	Utilisations et effets
Stéarate de zinc	Point de fusion : 122 °C Température de brûlage : partie organique = 425 °C partie métallique (Zn) = 907 °C	Utiliser dans 75 % des cas pour les alliages ferreux. Laisse des résidus dans la pièce (à base de zinc). Laisse des résidus dans l'atmosphère de frittage menant à la déposition à l'intérieur du four de contaminants à base de zinc. Son utilisation dans certains états américains est maintenant interdite (pollution). Bon marché : 1,3 \$/lb
Stéarate de lithium	Point de fusion : 210 °C Température de brûlage : 500 °C	Utiliser surtout pour le cuivre, le laiton, le bronze et l'acier inoxydable. Moins de résidus que le stéarate de zinc. Très dispendieux : 3,88\$/lb
Les cires (Acrawax)	Point de fusion : 140 °C Température de brûlage : 500 °C	Utiliser avec la plupart des matériaux. Aucun résidu dans les pièces. Moyennement dispendieux : 2,48\$/lb
Les intermédiaires (Glycolub, Ferrolub, Kenolube,...)	Mélange de cires et de stéarates (compromis)	Certains résidus dus aux stéarates utilisés. Très dispendieux : 3,88\$/lb (Ferrolub).



## REFERENCES

- [1] C. Suryanarayana and C. C. Koch, "Nanocrystalline materials – Current research and future directions," *Hyperfine Interactions*, vol. 130, p. 5, 2000.
- [2] S. C. Tjong and H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 45, pp. 1-88, 2004.
- [3] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [4] D. G. Morris and M. A. Muñoz-Morris, "Recent Developments Toward the Application of Iron Aluminides in Fossil Fuel Technologies," *Advanced Engineering Materials*, vol. 13, pp. 43-47, 2011.
- [5] K. Nowak, M. Kupka, J. Maszybrocka, and A. Barylski, "Effect of thermal oxidation process on wear resistance of B2 iron aluminide," *Vacuum*, vol. 114, pp. 221-225, 2015.
- [6] D. Li, L. Zhou, Y. Xi, L. Liu, Z. Liu, J. Si, and K. Zhu, "Phase transformation behavior of alumina grown on FeAl alloys with reactive element dopants at 1273 K," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 692, pp. 427-433, 2017.
- [7] M. Zamanzade and A. Barnoush, "An Overview of the Hydrogen Embrittlement of Iron Aluminides," *Procedia Materials Science*, vol. 3, pp. 2016-2023, 2014.
- [8] M. Jabłońska, A. Jasik, and A. Hanc, "Structure and some mechanical properties of Fe<sub>3</sub>Al-based cast alloys," *Archives of metallurgy and materials*, vol. 54, pp. 731-739, 2009.
- [9] Z. Belamri, "Etude des transformations ordre-désordre dans les alliages à base de fer par différentes techniques expérimentales," 2013.
- [10] S.-M. Zhu, M. Tamura, K. Sakamoto, and K. Iwasaki, "Characterization of Fe<sub>3</sub>Al-based intermetallic alloys fabricated by mechanical alloying and HIP consolidation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 292, pp. 83-89, 2000.
- [11] M. A. Morris-Muñoz, A. Dodge, and D. G. Morris, "Structure, strength and toughness of nanocrystalline FeAl," *Nanostructured Materials*, vol. 11, pp. 873-885, 1999.
- [12] M. Krasnowski and T. Kulik, "Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by mechanical alloying followed by hot-pressing consolidation," *Intermetallics*, vol. 15, pp. 201-205, 2007.
- [13] K. Kato and T. Masui, "Influence of Boron Addition on the Tensile Properties of Sintered FeAl Compacts by Powder Injection Molding," *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. 49, pp. 787-792, 2002.
- [14] J. S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying," *Metallurgical transactions*, vol. 1, pp. 2943-2951, 1970.
- [15] C. Koch, O. Cavin, C. McKamey, and J. Scarbrough, "Preparation of "amorphous" Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> by mechanical alloying," *Applied Physics Letters*, vol. 43, pp. 1017-1019, 1983.
- [16] R. Schwarz, R. Petrich, and C. Saw, "The synthesis of amorphous Ni Ti alloy powders by mechanical alloying," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 76, pp. 281-302, 1985.

- [17] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, "Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry," *Physical review letters*, vol. 53, p. 1951, 1984.
- [18] H. Bakker and L. Di, "Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high-energy ball milling," in *Materials Science Forum*, 1992, pp. 27-34.
- [19] E. Gaffet, F. Bernard, J.-C. Niepce, F. Charlot, C. Gras, G. Le Caër, J.-L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin, and O. Tillement, "Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis," *Journal of materials chemistry*, vol. 9, pp. 305-314, 1999.
- [20] G. Valdre, G. Botton, and L. Brown, "High spatial resolution peels characterization of FeAl nanograins prepared by mechanical alloying," *Acta materialia*, vol. 47, pp. 2303-2311, 1999.
- [21] E. Hellste, "n, HJ Fecht Z. Fu and WL Johnson," *J. Appl. Phys*, vol. 65, 1989.
- [22] C. C. Koch and J. Whittenberger, "Mechanical milling/alloying of intermetallics," *Intermetallics*, vol. 4, pp. 339-355, 1996.
- [23] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling Marcel Dekker," *EE. UU*, pp. 59-78, 2004.
- [24] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, and F. Abe, "Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength," *Materials transactions*, vol. 46, pp. 681-686, 2005.
- [25] D. Colas, "Renforcement d'alliages fer-aluminium ordonnés B2. Influence d'additions (Ni et B) et de la microstructure," Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2004.
- [26] F. Stein and M. Palm, "Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis," *International journal of materials research*, vol. 98, pp. 580-588, 2007.
- [27] M. Palm, "Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe–Al-based alloys," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 1286-1295, 2005.
- [28] K. Yoshimi, S. Hanada, and M. Yoo, "Yielding and plastic flow behavior of B2-type Fe-39.5 mol.% Al single crystals in compression," *Acta metallurgica et materialia*, vol. 43, pp. 4141-4151, 1995.
- [29] M. Yoo, M. Koeppe, C. Hartig, H. Mecking, W. Hermann, and H.-G. Sockel, "Effect of temperature on elastic constants and dislocation properties of Fe30% Al single crystals," *Acta materialia*, vol. 45, pp. 4323-4332, 1997.
- [30] M. Zamanzade, A. Barnoush, and C. Motz, "A review on the properties of iron aluminide intermetallics," *Crystals*, vol. 6, p. 10, 2016.
- [31] R. Watanabe, H. Hashimoto, and G. G. Lee, "Computer simulation of milling ball motion in mechanical alloying (overview)," *Materials Transactions, JIM*, vol. 36, pp. 102-109, 1995.
- [32] W. SCHRÖER, C. HARTIG, and H. MECKING, "Plasticity of D03-ordered Fe-Al and Fe-Al-Si single-crystals," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 84, pp. 294-300, 1993.
- [33] D. Zhang, "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling," *Progress in Materials Science*, vol. 49, pp. 537-560, 2004.

- [34] E. Arzt, E. Göhring, and P. Grahle, "Dispersion strengthened intermetallics by mechanical alloying: creep results and dislocation mechanisms," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 288, 1992.
- [35] N. Abhik, R. Vivek, V. Udhayabanu, and B. Murty, "Influence of heat of formation of B2/L12 intermetallic compounds on the milling energy for their formation during mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 465, pp. 106-112, 2008.
- [36] D. G. Morris and S. Gunther, "Strength and ductility of Fe 40Al alloy prepared by mechanical alloying," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 208, pp. 7-19, 1996.
- [37] M. A. Crimp and K. Vedula, "Effect of boron on the tensile properties of B2 FeAl," *Materials Science and Engineering*, vol. 78, pp. 193-200, 1986.
- [38] A.-S. Gay-Brun, "Etude de l'effet du bore sur les alliages Fe Al ordonnes de structure B2," 1998.
- [39] H. STADELMAIER, R. BURGESS, and H. DAVIS, "THE Fe-Al-B TERNARY SYSTEM," *METALL*, vol. 20, pp. 225-226, 1966.
- [40] S. Kota, M. Sokol, and M. W. Barsoum, "A progress report on the MAB phases: atomically laminated, ternary transition metal borides," *International Materials Reviews*, vol. 65, pp. 226-255, 2020.
- [41] M. Chisholm, G. Duscher, L. Pang, and K. Kumar, "Fe<sub>16</sub>Al<sub>14</sub>B<sub>2</sub> phase in Fe-Al alloys," *Philosophical Magazine A*, vol. 80, pp. 2737-2745, 2000.
- [42] R. Carleton, E. George, and R. Zee, "Effects of deviations from stoichiometry on the strength anomaly and fracture behavior of B-doped FeAl," *Intermetallics*, vol. 3, pp. 433-441, 1995.
- [43] M. Selecká, A. Šalák, and H. Danninger, "The effect of boron liquid phase sintering on properties of Ni-, Mo-and Cr-alloyed structural steels," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 143, pp. 910-915, 2003.
- [44] A. Szewczyk-Nykiel and M. Nykiel, "The effect of B and C addition on structure and properties of sintered Mn-Cr-Mo steels," *Archives of Foundry Engineering*, vol. 10, 2010.
- [45] K. Widanka, "Effect of Boron on the structure and mechanical properties of PM Fe-Si compacts after through vacuum carburising," *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 11, pp. 469-477, 2011.
- [46] N. Y. Filonenko, O. Y. Beryoza, and O. Bezrukava, "The effect of carbon on phase composition and phase transformations in Fe-B system alloys," *Promblems of atomic science and technology*, pp. 168-172, 2013.
- [47] K. Kumar and L. Pang, "Effect of temperature and strain rate on the mechanical properties of Fe-40Al-0.6 C," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 258, pp. 153-160, 1998.
- [48] H. I. Gharsallah, A. Sekri, M. Azabou, L. Escoda, J. J. Suñol, and M. Khitouni, "Structural and thermal study of nanocrystalline Fe-Al-B alloy prepared by mechanical alloying," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, pp. 3696-3704, 2015.
- [49] M. Rico, G. P. Alcázar, and J.-M. Greneche, "Effect of boron in Fe 70 Al 30 nanostructured alloys produced by mechanical alloying," in *LACAME 2012*, ed: Springer, 2013, pp. 307-315.
- [50] M. Palm, G. Inden, and N. Thomas, "The fe-a1-ti system," *Journal of phase equilibria*, vol. 16, pp. 209-222, 1995.
- [51] M. Palm and J. Lacaze, "Assessment of the Al-Fe-Ti system," *Intermetallics*, vol. 14, pp. 1291-1303, 2006.

- [52] U. Prakash and G. Sauthoff, "Structure and properties of Fe–Al–Ti intermetallic alloys," *Intermetallics*, vol. 9, pp. 107-112, 2001.
- [53] M. Palm and G. Sauthoff, "Deformation behaviour and oxidation resistance of single-phase and two-phase L21-ordered Fe–Al–Ti alloys," *Intermetallics*, vol. 12, pp. 1345-1359, 2004.
- [54] H. Maupin, R. Wilson, and J. Hawk, "Wear deformation of ordered Fe-Al intermetallic alloys," *Wear*, vol. 162, pp. 432-440, 1993.
- [55] S.-M. Zhu and K. Iwasaki, "Characterization of mechanically alloyed ternary Fe–Ti–Al powders," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 270, pp. 170-177, 1999.
- [56] M. Krasnowski and H. Matyja, "Structural investigations of the Al<sub>50</sub>Fe<sub>25</sub>Ti<sub>25</sub> powder mixture mechanically alloyed under various conditions," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 319, pp. 296-302, 2001.
- [57] M. Rafiei, M. Enayati, and F. Karimzadeh, "Characterization and formation mechanism of nanocrystalline (Fe, Ti) 3Al intermetallic compound prepared by mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, pp. 392-396, 2009.
- [58] M. Cieslar and M. Karlík, "Carbide formation in Zr-containing Fe 3Al-based alloys," *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing - MATER SCI ENG A-STRUCT MATER*, vol. 462, pp. 289-293, 2007.
- [59] F. Stein, G. Sauthoff, and M. Palm, "Phases and phase equilibria in the Fe-Al-Zr system," *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, vol. 95, pp. 469-485, 2004.
- [60] W. J. Zhang, R. S. Sundar, and S. C. Deevi, "Improvement of the creep resistance of FeAl-based alloys," *Intermetallics*, vol. 12, pp. 893-897, 2004.
- [61] C. Garcia Oca, M. A. Muñoz-Morris, and D. G. Morris, "High temperature structural coarsening of an ODS FeAl intermetallic," *Intermetallics*, vol. 11, pp. 425-434, 2003.
- [62] P. J. Maziasz, D. J. Alexander, and J. L. Wright, "High strength, ductility, and impact toughness at room temperature in hot-extruded FeAl alloys," *Intermetallics*, vol. 5, pp. 547-562, 1997.
- [63] R. Krein, A. Schneider, G. Sauthoff, and G. Frommeyer, "Microstructure and mechanical properties of Fe<sub>3</sub>Al-based alloys with strengthening boride precipitates," *Intermetallics*, vol. 15, pp. 1172-1182, 2007.
- [64] J. Herrmann, G. Inden, and G. Sauthoff, "Deformation behaviour of iron-rich iron-aluminum alloys at low temperatures," *Acta materialia*, vol. 51, pp. 2847-2857, 2003.
- [65] A. Sekri, M. Khitouni, L. Escoda, J. J. Suñol, M. Dammak, and J. M. Greneche, "Microstructure evolution and thermal stability of nanostructured Fe<sub>50</sub>Al<sub>30</sub>(Ni<sub>70</sub>Zr<sub>30</sub>)<sub>10</sub>B<sub>10</sub> powders produced by mechanical alloying," *Superlattices and Microstructures*, vol. 74, pp. 156-166, 2014.
- [66] F. Moret, R. Baccino, P. Martel, and L. Guetaz, "Propriétés et applications des alliages intermétalliques B<sub>2</sub>-FeAl," *Le Journal de Physique IV*, vol. 6, pp. C2-281-C2-289, 1996.
- [67] H. Chtourou, "Modelisation par elements finis du procede de compression des poudres metalliques de l'acier inoxydable 316-L," 1997.
- [68] D. Apelian and D. Saha, "Aluminum P/M processed components-challenges and opportunities," in *Metal Powder Industries Federation*,

- Proceedings of the Second Powder Metallurgy Aluminum & Light Alloys for Automotive Applications Conference(USA)*, 2000, pp. 1-10.
- [69] S. Storchheim, "Aluminum Powder Metallurgy Finally Made Commercially Practical," *Progress in Powder Metallurgy*, vol. 18, pp. 124-130, 1962.
- [70] A. Koichi, *Mass transfer: from fundamentals to modern industrial applications*: Wiley Online Library, 2006.
- [71] A. MIOUAT, "Identification-optimisation paramétrique et quantification des pertes dans les matériaux ferromagnétiques doux," Université de Batna 2-Mustafa Ben Boulaid, 2006.
- [72] C. Gourdon, V. Jeudy, A. Cēbers, A. Dourlat, K. Khazen, and A. Lemaître, "Unusual domain-wall motion in ferromagnetic semiconductor films with tetragonal anisotropy," *Physical Review B*, vol. 80, p. 161202, 2009.
- [73] C. Kittel, "Physique de l'état solide—Introduction to Solid State Physics," ed: Bordas, Paris, 1983.
- [74] R. Becker, "La dynamique de la paroi de bloch et la perméabilité en haute fréquence," *Journal de Physique et le Radium*, vol. 12, pp. 332-338, 1951.
- [75] J. Degauque, B. Astie, J. Porteseil, and R. Vergne, "Influence of the grain size on the magnetic and magnetomechanical properties of high-purity iron," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 26, pp. 261-263, 1982.
- [76] A. YOUNES, "DETERMINATION DES PARAMETRES NANOSTRUCTURAUX A BASE DE FeX CoY NiZ ET ALLIAGES PAR DES METHODES DE CONTROLES NON DESTRUCTIF (CND)," Université Saad Dahlab-Blida 1, 2009.
- [77] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux* vol. 12: PPUR presses polytechniques, 2003.
- [78] R. Krein, M. Friak, J. Neugebauer, M. Palm, and M. Heilmaier, "L21-ordered Fe–Al–Ti alloys," *Intermetallics*, vol. 18, pp. 1360-1364, 2010.
- [79] R. Krein and M. Palm, "The influence of Cr and B additions on the mechanical properties and oxidation behaviour of L21-ordered Fe–Al–Ti-based alloys at high temperatures," *Acta materialia*, vol. 56, pp. 2400-2405, 2008.
- [80] A. Wassilkowska, M. Bartsch, F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, and U. Messerschmidt, "Plastic deformation of Fe-Al polycrystals strengthened with Zr-containing Laves phases: Part II. Mechanical properties," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 381, pp. 1-15, 2004.
- [81] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, "Mechanical properties and oxidation behaviour of two-phase iron aluminium alloys with Zr (Fe, Al) 2 Laves phase or Zr (Fe, Al) 12  $\tau_1$  phase," *Intermetallics*, vol. 13, pp. 1275-1285, 2005.
- [82] A. Hotař, M. Palm, P. Kratochvíl, V. Vodičková, and S. Daniš, "High-temperature oxidation behaviour of Zr alloyed Fe<sub>3</sub>Al-type iron aluminide," *Corrosion science*, vol. 63, pp. 71-81, 2012.
- [83] A. M. Russell, "Ductility in intermetallic compounds," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 629-639, 2003.
- [84] E. Huape-Padilla, M. Sánchez-Carrillo, J. Flores-De los Ríos, M. Espinosa-Medina, R. Bautista-Margulis, M. Ferrer-Sánchez, G. Carbajal-de la Torre, L. Bejar-Gómez, J. Chacón-Nava, and A. Martínez-Villafañe, "Corrosion study of Fe-Al intermetallic alloys in simulated acid rain," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 10, pp. 2141-2154, 2015.

- [85] I. Bednarczyk and M. Jabłońska, "Structural characterization of FeAl<sub>28</sub>Cr<sub>5</sub> alloy deformed in the hot torsion process," in *Solid State Phenomena*, 2016, pp. 43-46.
- [86] J. Y. Choi, H. C. No, and Y. S. Kim, "Stability of nickel catalyst supported by mesoporous alumina for hydrogen iodide decomposition and hybrid decomposer development in sulfur-iodine hydrogen production cycle," *International journal of hydrogen energy*, vol. 39, pp. 3606-3616, 2014.
- [87] H. Fecht, G. Han, Z. Fu, and W. Johnson, "Metastable phase formation in the Zr-Al binary system induced by mechanical alloying," *Journal of applied physics*, vol. 67, pp. 1744-1748, 1990.
- [88] R.-H. Fan, J.-t. Sun, H.-Y. Gong, K.-n. Sun, and W.-m. Wang, "Structural evolution of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-28Al powders," *Powder technology*, vol. 149, pp. 121-126, 2005.
- [89] M. Mhadhbi, M. Khitouni, M. Azabou, and A. Kolsi, "Characterization of Al and Fe nanosized powders synthesized by high energy mechanical milling," *Materials characterization*, vol. 59, pp. 944-950, 2008.
- [90] R. Bernal-Correa, A. Rosales-Rivera, P. Pineda-Gómez, and N. Salazar, "Structural and magnetic properties of Fe<sub>60</sub>Al<sub>40</sub> alloys prepared by means of a magnetic mill," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 495, pp. 491-494, 2010.
- [91] Y. Jirásková, J. Bursík, O. Zivotsky, and J. Cuda, "Influence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on alloying and magnetic properties of Fe-Al," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 186, pp. 73-78, 2014.
- [92] Z. Hamlati, A. Guittoum, S. Bergheul, N. Souami, K. Taibi, and M. Azzaz, "X-ray diffraction, microstructure, and Mössbauer studies of Fe 72 Al 28 alloy elaborated by mechanical milling," *Journal of materials engineering and performance*, vol. 21, pp. 1943-1948, 2012.
- [93] P. Scherrer, "Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, ed: Springer, 1912, pp. 387-409.
- [94] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 6, p. 6, 2012.
- [95] C. Suryanarayana, E. Ivanov, and V. Boldyrev, "The science and technology of mechanical alloying," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 304, pp. 151-158, 2001.
- [96] M. Enayati and M. Salehi, "Formation mechanism of Fe<sub>3</sub>Al and FeAl intermetallic compounds during mechanical alloying," *Journal of materials science*, vol. 40, pp. 3933-3938, 2005.
- [97] H. Song, Y. Wu, S. Yuan, Q. Gong, and J. Liang, "Microstructure and mechanical properties of FeAl intermetallics prepared by mechanical alloying and hot-pressing," *Tsinghua science and technology*, vol. 14, pp. 300-306, 2009.
- [98] S. Enzo, R. Frattini, R. Gupta, P. Macri, G. Principi, L. Schiffini, and G. Scipione, "X-ray powder diffraction and Mössbauer study of nanocrystalline FeAl prepared by mechanical alloying," *Acta materialia*, vol. 44, pp. 3105-3113, 1996.

- [99] E. Yelsukov, A. Ulyanov, and G. Dorofeev, "Comparative analysis of mechanisms and kinetics of mechanical alloying in Fe–Al and Fe–Si systems," *Acta materialia*, vol. 52, pp. 4251-4257, 2004.
- [100] A. Wasilkowska, M. Bartsch, F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, and U. Messerschmidt, "Plastic deformation of Fe-Al polycrystals strengthened with Zr-containing Laves phases: Part II. Mechanical properties," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 381, pp. 1-15, 2004.
- [101] J. Plascak, L. E. Zamora, and G. P. Alcazar, "Ising model for disordered ferromagnetic Fe– Al alloys," *Physical Review B*, vol. 61, p. 3188, 2000.
- [102] K. H. J. Buschow and F. R. Boer, *Physics of magnetism and magnetic materials* vol. 7: Springer, 2003.
- [103] E. Stoner and E. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys," *IEEE Transactions on magnetics*, vol. 27, pp. 3475-3518, 1991.
- [104] G. Herzer, "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets," *IEEE Transactions on magnetics*, vol. 26, pp. 1397-1402, 1990.
- [105] R. Mallender, C. Dangerfield, and D. Coleman, "Friction Coefficients between Iron Powder Compacts and Die Wall during Ejection Using Various Admixed Zinc Stearate lubricants," *Powder Metallurgy*, vol. 15, pp. 130-152, 1972.
- [106] D. Boies, "Amélioration du procédé de pressage de poudre métallique par l'optimisation de l'étape de remplissage," 2005.