LA RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Frères Mentouri - Constantine 1 Faculté des Sciences Exactes Département de Physique

N° d'ordre : 05/D3C/2024 Série : 01/Phy/2024

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat LMD en Physique **Spécialité :** Physique des Matériaux et Applications

Particularité de la transition ordre-désordre suivant l'alliage étudié

MESSAI Imad

Soutenue le : 10/03/2024

Devant le jury

Président	N. Attaf	Prof.	Université Frères Mentouri - Constantine 1
Rapporteur	D. HAMANA	D. HAMANA Prof. Université Frères Mentouri - G	
Examinateurs	M.Bouchear Prof. Université Frères Mento		Université Frères Mentouri - Constantine 1
	A. Hayoune	Prof.	ENP Constantine
	L. Chetibi	Prof.	ENP Constantine
	A. Boutefnouchet	Prof	Université Badji Mokhtar - Annaba

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Transformations de Phases de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université des Frères Mentouri, Constantine-1.

Mes remerciements vont tout premièrement à **Dieu** le Tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour réaliser ce travail de thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur le Professeur **Djamel Hamana**, professeur de l'université Frères Mentouri - Constantine 1, d'avoir encadré cette thèse de doctorat, de m'avoir fait pleinement confiance et de s'être fortement investi dans la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi **M. N. Attaf** professeur de l'université Frères Mentouri - Constantine 1*pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.*

Mes remerciements vont également à messieurs **M. Bouchear** professeur de l'université Frères Mentouri - Constantine 1, **A. Hayoune** professeur de l'ENP Constantine, **A. Boutefnouchet** professeur de l'université Badji Mokhtar – Annaba et MIIe **L. Chetibi** professeur de l'ENP Constantine pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Par ailleurs, je tiens à remercier particulièrement Mme **Z. Belamri**, et Mlle **L. Chetibi**, chercheurs au sein de l'équipe du prof **D. Hamana** qui m'ont aidé énormément et n'ont cessé de prodiguer encouragements et soutien moral pendant toute la durée de la préparation de cette thèse.

Enfin, j'exprime ma profonde reconnaissance à **M.V. Chernenko** professeur a l'université de Bilbao en Espagne pour m'avoir accueilli et permis de réaliser les caractérisations magnétiques de mes échantillons au laboratoire des matériaux magnétiques.

Je suis également reconnaissant à mes nombreux amis et collègues de laboratoire de transformations de phases pour l'aide morale qu'ils m'ont apportée.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur les transformations de phases

I-1. Introduction	4
I-2. Transformations diffusives et non-diffusives	5
I-3. Transformations substitutives et reconstructives	6
I-4. Transformations discontinues et continues	6
I-5. Transformations homogènes et hétérogènes	7
I-6. Transitions de phase de premier ordre et d'ordre supérieur	8
I-7. Classification de Landau	9
I-8. L'ordre atomique dans les alliages	9
I-9. Interactions de premier et deuxième plus proches voisins	18

Chapitre II : Transformation ordre-désordre dans les alliages Fe-Al et Fe-Ge

II.1. Introduction	24
II-2. Caractéristiques de l'alliage intermétallique Fe-Al	25
II-2.1. Diagramme de phase Fe-Al	25
II-2.2. Défauts ponctuels dans les superstructures	27
II-2.3. Dislocations dans Fe-Al	31
II-2.4. Propriétés mécaniques à haute température	32
II-2.5 Éléments d'alliage	34
II-2.5.1. Influence des atomes du soluté sur les propriétés mécaniques	37
II-2.5.2. Effet du Cr sur les propriétés mécaniques des intermétalliques Fe-Al	38
II-3. Dégradation de l'environnement	40
II-3.1. Oxydation et corrosion des ferro-aluminures	40

II-3.1.1. Résistance à l'oxydation	41
II-3.1.2. Propriétés électrochimiques des intermétalliques Fe-Al	43
II-4 .Propriétés magnétiques	46
II-4.1 Alliages ordonnés	46
II-4.2 Alliages désordonnés	55
II.5. Diagramme de phase du système Fe-Ge	57

Chapitre III : Matériaux et techniques

expérimentales utilisées

III.1. Préparation des échantillons	61
III.2. Techniques expérimentales utilisées	62
III.2.1. La dilatométrie	62
III.2.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	63
III.2.3. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	64
III.2.4. Magnétomètre VSM (Vibrating sample magnetometer)	66
III.2.5. Mesure de résistivité par quatre points	67
III.2.6. Microscopie électronique à balayage	69

Chapitre IV : Résultats et discussion

Partie 1 : Alliages du système Fe-Al

IV	.1.1	Résultats et discussion	73
	а.	Images MEB et composition des alliages	73
	b.	Analyse DSC	75
	с.	Caractérisation structurelle par DRX	76
	d.	Résultats de la résistivité	78
	е.	Résultats de la magnétisation	79

Partie 2 : Alliages du système Fe-Ge

IV.2.1.Résultats et discussion		82
а.	Analyse dilatométrique	82
<i>b</i> .	Mesures électrochimiques	84
С.	Caractérisation magnétique	88
Conclusion générale		92
Références		94

<u>Liste des figures</u>

Figure	Page
I.1. Structures atomiques désordonnées et structures atomiques ordonnées.	10
I.2. Courbe du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition de second ordre de Bragg-Williams	14
I.3. Graphe de la capacité calorifique en fonction de la température pour une transition de second ordre de Bragg-Williams	15
I.4. Courbe de variation de C _P en fonction de la température pour CuZn	15
I.5. La courbe du paramètre LRO de Bragg-Williams en fonction de la température pour la transition fcc vers $L1_2$	18
I.6. Le diagramme de phase de Bragg-Williams pour les phases $A1(fcc)$ et $L1_2$	19
I.7 (a) Interaction de l'ordre et de la séparation de phase dans un système d'ordre A2/B2 montrant la séparation de phase de la phase B2 partiellement ordonnée et le locus spinodal associé. (b) Courbes d'énergie libre-composition montrant l'ordre et la séparation de phase à basse température	20
I.8 (a) Les frontières de phase et les lieux d'instabilité et (b) les courbes d'énergie libre en fonction de la composition à trois températures pour U/ $ V \approx 0,4$ pour l'ordre L12	22
II.1. Diagramme de phase Fe-Al	26
II.2 : (a) Arrangement atomique dans une superstructure B2 ou $D0_3$, (b) Probabilités d'occupation des sites du réseau par Al dans un système Fe-Al	28
II.3 : (a) Enthalpie de formation de lacune pour les alliages Fe-Al en fonction de la concentration d'Al et selon l'état d'ordre des matériaux ; (b) Concentration de lacune des alliages Fe-Al basée sur les approches expérimentales	30
II.4 . Schéma de l'initiation d'une dislocation partielle et la formation de parois d'antiphases dans une superstructure $D0_3$	32
II.5 : (a) montre l'influence de la température et de la teneur en Al sur la limite d'élasticité des intermétalliques binaires; (b) montre l'anomalie de contrainte et la sensibilité à la vitesse de déformation des intermétalliques Fe-39,5% at. Al pour un système orienté d'un seul glissement	33
II.6. L'effet de la teneur en Al sur le module d'Young à différentes températures	34
II.7 . L'effet de divers éléments d'alliage ternaires sur la limite d'élasticité à (a) 600°C, (b) 700 °C et (c) 800 °C	35
II.8 . (a) vitesse 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 (BDTT)	36
II.9 . (a) La dépendance de la dureté à la profondeur d'indentation et à la teneur en Cr; (b) Courbes de contrainte-déformation liées aux micro-piliers Fe-26Al et Fe-26Al-5Cr	39

II.10. Topographie AFM et images de gradient des empilements de matériaux pour Fe-26Al (a) et (c) et Fe-26Al-5Cr (b) et (d). (e) et (f) représentent les traces de glissement après ~10% de déformation des micro-piliers en Fe-26Al et Fe-26Al-5Cr	40
II.11 . Valeurs normalisées des gains de masse des intermétalliques à base de Fe-Al dans l'air	43
II.12. Diagramme de Pourbaix pour l'aluminium à 25 °C	44
II.13. (a) Les courbes de polarisation montrent l'effet du Cr sur l'augmentation de la plage de passivation dans une solution contenant -(b) L'image MEB montre la formation de micro-puits dans les aluminures de fer	45
II.14 . Courbes de magnétisation, M(H), de l'alliage Fe ₇₀ Al ₃₀ obtenues à différentes températures	47
II.15. Courbes ZFC et FC de l'alliage Fe ₇₀ Al ₃₀	48
II.16.1. Spectres Mössbauer de l'alliage Fe70Al30 mesurés à 77 K, 150 K et 250 K	51
II.16.2. Spectres Mössbauer de l'alliage Fe70Al30 mesurés à 295 K, 375 K et 425 K	52
II.17 . Evolution avec la température de la zone de résonance correspondant à la contribution ferromagnétique	53
II.18 . Pente des courbes M(H) aux champs élevés (entre 4 et 7 T) en fonction de la température	54
II.19 . Intensité intégrée XMCD normalisée (symboles ouverts) et magnétisation à saturation normalisée (symboles pleins) en fonction du paramètre de réseau (a_0) pour un alliage Fe ₆₀ Al ₄₀ broyé par billes	57
II.20 : Diagramme de phase de système Fe-Ge	58
III.1. Deux types d'équipements DSC : (a) DSC à compensation de puissance et (b) DSC à flux thermique	64
III.2.Représentation des conditions de Bragg dans un cristal	65
III.3.Dispositif expérimental de diffraction des rayons X	66
III.4. (a) schéma de composant du VSM, (b) type de porte échantillons utiliser. (c) graphe de magnétisation obtenue par VSM	67
III.5. Schéma représentant une piste conductrice de longueur L , de largeur W et d'épaisseur e	68
III.6. Représentation schématique du dispositif expérimental de la mesure de résistance par la méthode des 4 pointes	68
III.7 . Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron- matière	70
III.8 . Schéma de principe d'une microscopie électronique à balayage	71
IV.1. Image MEB spectre EDS du ruban Fe70Al30	74

IV.2. Image MEB et spectre EDS du ruban Fe70Al20Cr10	75
IV.3 . Courbes DSC de chauffage de rubans de Fe70Al30 (a) et de Fe70Al20Cr10 (b) homogénéisés à 1100°C pendant 2 heures, suivis d'une trempe dans l'eau	76
IV.4 . Spectre DRX du ruban Fe70Al30 après un recuit de 1 h à différentes températures suivi d'une trempe	77
IV.5 . Spectre DRX de Fe70Al20Cr10 après un recuit de 1 h à différentes températures suivi d'une trempe	77
IV.6 . Résistivité à température ambiante de deux rubans en fonction de la température de recuit	79
IV.7 . Courbes M-H de rubans de Fe70Al30 (a) et de Fe70Al20Cr10 (b) homogénéisés à 1100°C pendant 2h suivis d'une trempe	81
IV.8. Courbes M-H pour Fe70Al30(a) et pour Fe70Al20Cr10(b) homogénéisés à 1100°C pendant 2h suivis d'une trempe et recuits à 300°C pendant 1h	81
IV.9 : courbe de chauffe de l'alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé 2 h à 1000 °C puis trempé à l'eau	83
IV.10 : courbe de chauffage de l'alliage Fe-8% at. Ge- 4% at. Al homogénéisé pendant 2 h à 1000 °C puis trempé à l'eau	84
IV.11 : Courbes de polarisation d'un alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau et refroidi à l'air	86
IV.12 : Courbes de polarisation d'un alliage Fe-8% at. Ge- 4% at. Al homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau et refroidi à l'air	87
IV.13 : Courbes de polarisation de deux alliages étudiés, Fe-8% at. Ge et Fe-8% at.Ge- 4% at. Al, homogénéisé pendant 2 h à 1000°C et trempé a l'eau	87
IV.14 : Courbes de polarisation de deux alliages étudiés, Fe-8% at. Ge et Fe-8% at.Ge- 4% at. Al homogénéisé pendant 2 h à 1000°C et refroidis a l'air	88
IV.15 : courbe M-H de l'alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau et homogénéisé puis refroidi à l'air	90
IV.16: courbe M-H de l'alliage Fe-8%at. Ge-4% at.Al homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau et homogénéisé puis refroidi à l'air	91
IV.17 : courbe M-H de deux alliages étudiés : Fe-8% at. Ge et Fe-8% at. Ge-4% at. Al homogénéisés pendant 2 h à 1000°C puis refroidis à l'air	91

Liste des tableaux

Tableau	Page
II.1. Différentes phases de Fe-Al	25
II.2 . Les énergies de formation effectives de tous les différents défauts locaux, y compris les lacunes et les atomes anti-site en eV	29
II.3 . L'énergie des APB des alliages intermétalliques D0 ₃ a température ambiante	32
II.4. Effet du troisième élément d'alliage sur les propriétés des intermétalliques Fe3Al	35
IV.1 . Teneur réelle en éléments dans les rubans dont les compositions nominales sont Fe70Al30 et Fe70Al20Cr10	73
IV.2. Les valeurs de la magnétisation à 2 T et du champ coercitif pour Fe70Al30 et Fe70Al20Cr10	80
IV.3: Paramètres électrochimiques des alliages étudiés dans 0,05 mol/l H2SO4 à 25°C	86
IV.4 : Paramètres magnétiques des deux alliages étudiés après différents traitements thermiques	90

Introduction générale

Les composés intermétalliques ordonnés ont suscité un grand intérêt pour des raisons scientifiques et leurs éventuelles applications technologiques. Ces matériaux sont largement utilisés comme matériaux structuraux à haute température, matériaux fonctionnels pour des applications scientifiques, comme barrières de diffusion, et comme contacts et interconnexions en microélectronique.

Le développement d'une microstructure dans les matériaux et alliages est généralement lié à une transformation de phases qui revêt une grande importance dans le traitement des matériaux ; la compréhension des divers aspects des transformations de phases est donc nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux.

Les aluminures de fer sont des intermétalliques qui possèdent une bonne résistance à l'oxydation, offrent une excellente résistance à la sulfuration et un coût potentiellement inférieur à celui de nombreux autres matériaux de haute température. En outre, leur densité est inférieure d'environ 30 % à celle des matériaux structurels commerciaux de haute température, tels que l'acier inoxydable et les superalliages à base de nickel. Il a également été constaté que les alliages Fe-Al présentant différentes propriétés magnétiques et physiques peuvent être obtenus en faisant varier la composition et les traitements thermiques. Cependant, la ductilité limitée à température ambiante et la diminution de la résistance audessus de 600 °C restent des inconvénients qui limitent leur exploitation pour des applications structurelles. Pour cet effet l'addition du troisième élément d'alliage peut changer la structure, la température de curie (Tc), la température de transition ordre-désordre, et peut aussi augmenter la dureté Hv. Plusieurs recherches ont montré que le chrome est l'élément d'addition qui améliore le plus efficacement la ductilité des alliages de système Fe-Al.

Dans le présent travail on a étudié quelques propriétés physiques des alliages intermétalliques Fe-Al, Fe-Ge, ainsi que l'effet de l'addition du troisième élément sur les différentes propriétés physiques de ces alliages.

En plus d'une introduction générale, cette thèse regroupe quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur les transformations de phase. *Le deuxième chapitre* est une description de la transformation ordre-désordre dans les alliages Fe-Al et Fe-Ge ainsi que leurs caractéristiques et propriétés physiques. *Le troisième chapitre* expose les données de base concernant les techniques expérimentales utilisées dans ce présent travail.

Le quatrième chapitre contient les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisation et leurs interprétations. Enfin ces chapitres sont suivis d'une conclusion générale et d'une liste des références.

Chapitre I

Généralités sur les transformations de

phases

I.1.Introduction

Une phase est une partie homogène physiquement distincte d'un système thermodynamique délimitée dans l'espace par une surface de délimitation, appelée interphase, et se distinguant par son état d'agrégation (solide, liquide ou gaz), sa structure cristalline, sa composition et/ou son degré d'ordre. Chaque phase d'un système matériel présente généralement un ensemble caractéristique de propriétés physiques, mécaniques et chimiques [1].

Une transformation de phase dans un système matériel se produit lorsqu'une ou plusieurs phases d'un système changent l'état d'agrégation, de structure cristalline, de degré d'ordre ou de composition à la suite d'une reconfiguration des particules constitutives (atomes, molécules, ions, électrons, etc.) de la phase. Cette reconfiguration est un changement de l'état thermodynamique conduisant à une condition plus stable décrite par des potentielles thermodynamiques appropriées tels qu'une diminution de l'énergie libre de Gibbs (G) à température (T) et pression (P) constantes ; qu'il s'agisse de décrire l'état de solidification d'un métal ou l'apparition du ferromagnétisme dans le fer (Fe) [2].

Un changement de phase se produit lorsque de petites modifications des variables thermodynamiques pertinentes produisent des changements marqués et parfois des changements qualitatifs spectaculaires dans la nature du système. Ces changements peuvent se produire de manière abrupte (discontinue) ou progressive (continue) à des valeurs critiques de certaines variables thermodynamiques. La diminution de l'énergie libre accompagnant la reconfiguration est souvent désignée comme la "force motrice" thermodynamique du changement de phase [2].

Dans ses célèbres ouvrages [1-3], Gibbs a formulé les conditions fondamentales de l'équilibre des phases dans un système thermodynamique, en se basant sur un principe mathématique simple. Si un système possède un total de x variables qui sont liées par **r** équations, le nombre de variables indépendantes qui peuvent être modifiées sans changer l'état d'équilibre est x-r. Nous appelons le paramètre F= x-r la variance ou les degrés de liberté du système. Si l'état d'une phase individuelle est complètement déterminé par sa température, sa pression et sa composition, alors le nombre total de variables associées à un système composé de P phases est : P(C +1) où (C - 1) variables de composition doivent être spécifiées pour décrire la composition d'une phase. Si la température et la pression sont uniformes dans tout le système et que les potentiels chimiques des espèces chimiques individuelles sont égaux

dans les phases coexistantes, le nombre d'équations reliant les variables est (P - 1)(C + 2); ainsi, la variance du système est :F = P(C +1) - (P -1)(C + 2) = C+ 2-P. C'est la fameuse règle des phases de Gibbs qui s'écrit habituellement P + F = C + 2.

Il faut faire attention à bien spécifier le nombre de composants C, il ne s'agit pas toujours simplement du nombre d'éléments présents dans le système. La variance ou les degrés de liberté peuvent être compris comme le nombre de variables thermodynamiques qui peuvent être modifiées arbitrairement (dans certaines limites) par un expérimentateur sans provoquer la disparition des phases ou l'apparition de nouvelles phases en sondant le système.

Il convient de mentionner que si les espèces chimiques sont réactives et qu'il existe R équilibres de réaction indépendants parmi les N espèces, la variance est alors donnée par F= C-R + 2-P. Enfin, il doit être clair que la règle de phase P+F = C+2 sera modifiée si d'autres variables thermodynamiques sont présentes. Les variables sont essentielles dans la description d'une phase telle que les champs électriques et magnétiques ainsi que les contraintes [1-3].

I.2. Transformations diffusives et non-diffusives

Les transformations de phase à l'état solide peuvent être divisées en deux grandes catégories [1]:

- a- celles qui nécessitent le déplacement d'atomes sur des distances de l'ordre de l'espace atomique ou plus, effectuées par des sauts stochastiques activés thermiquement, souvent accompagnés d'une redistribution significative du soluté et de changements de composition.
- b- celles dont les atomes à la limite de la nouvelle phase en croissance sont déplacées de manière synchrone et coordonnée, sur des fractions d'espacement atomique.

Les premières sont appelées transformations diffusionnelles, les secondes sont souvent appelées transformations displacives (ou parfois martensitiques). À la suite de Frank, le professeur Christian a qualifié le premier type de transformations de civiles (elles se produisent avec peu ou pas de coordination atomique) et le second de militaire, puisque les mouvements atomiques se produisent en coopération et en phase les uns avec les autres [1].

I.3. Transformations substitutives et reconstructives

Les transformations par diffusion peuvent être classées comme étant soit remplaçantes, soit reconstructives [1.2]. Dans le premier cas, les sauts atomiques ne font que réarranger les positions des espèces sur le réseau adjacent, tandis que dans le second, la nouvelle phase qui apparaît a généralement une structure cristalline très différente.

Les transformations diffusionnelles substitutionnelles sont de deux types : celles dans lesquelles les atomes de soluté se regroupent pour former une phase enrichie en soluté et celles dans lesquelles les atomes de soluté et de solvant forment un arrangement atomiquement ordonné qui est cristallographiquement lié à la phase mère (Bien sûr, l'ordre de la phase peut se produire après l'étape d'agrégation ou vice versa) [1].

D'autre part, les transformations diffusionnelles reconstructives impliquent un désassemblage atome par atome de la phase mère et un assemblage atome par atome de la nouvelle phase. La nouvelle phase se forme généralement avec une interface qui est incohérente avec celle de la matrice. Une interface incohérente est une interface dans laquelle il n'y a pas de correspondance systématique des plans atomiques à la limite de l'interface. Les transformations par diffusion peuvent différer les unes des autres en ce qui concerne leur caractère thermodynamique, les microstructures résultantes et la cinétique [2].

Les transformations substitutionnelles peuvent se produire avec une cohérence complète entre la nouvelle phase et sa phase mère [1.2].

I.4. Transformation discontinue et continue :

Gibbs [3] a distingué deux types fondamentales de transformations de phase, à savoir celles qui sont initiées par des fluctuations importantes en degré mais petites en étendue spatiale et celles qui sont initiées par des fluctuations faibles en degré et relativement grandes en étendue spatiale. Une phase peut être capable d'une existence continue en vertu de propriétés qui empêchent le commencement de changements discontinus. Mais une phase qui est instable en ce qui concerne les changements continus est évidemment incapable d'exister de façon permanente sur une grande échelle, sauf en raison de résistances passives au changement. Ici, Gibbs [3] oppose les changements de ce que nous appelons aujourd'hui un paramètre d'ordre, comme la différence de composition, l'ordre atomique ou la magnétisation

au sein d'une phase, aux changements qui entraînent la formation d'une phase entièrement nouvelle. Une phase unique peut ne pas être capable de changer continuellement par le biais de fluctuations infinitésimales du paramètre d'ordre, mais pourrait changer si une fluctuation suffisamment importante du paramètre d'ordre apparaissait. Ce type de transformation est appelé par Gibbs un changement (transformation) discontinu. Ce type de transformation s'oppose aux changements ou transformations continus. Les transformations continues ne nécessitent que des changements infinitésimaux du paramètre d'ordre pour se produire et se produisent initialement dans la phase existante. Les transformations discontinues sont celles qui nécessitent de grandes fluctuations du paramètre d'ordre et forment donc une nouvelle phase qui se distingue clairement de celle qui existait initialement. Jusqu'en 1956, presque toutes les recherches sur l'initiation des transformations de phase ont été faites en termes de transformations discontinues, les transformations dites de nucléation et de croissance. En 1956, Mats Hillert, a inauguré l'ère spinodale en discutant de la décomposition par une transformation continue qui a ensuite été appelée par Cahn décomposition spinodale [4]. La distinction entre transformations continues et discontinues comprend des aspects de thermodynamique, de cinétique et de microstructure. La thermodynamique est incluse dans l'utilisation de termes tels que stable et instable pour les phases considérées. De plus, les changements dans les fonctions thermodynamiques peuvent être continus ou discontinus avec l'avancement de la transformation. La cinétique des deux types de transformation est différente dans le sens où, dans une transformation continue, il n'y a pas de changement net de la cinétique en fonction du temps, alors que pour les transformations discontinues (celles qui sont diffusives), la réaction commence souvent lentement et s'accélère avec le temps. Les différences microstructurales sont incluses dans l'idée de l'étendue de la gamme spatiale des fluctuations. Pour les changements continus, l'initiation du changement se produit au sein d'une seule phase, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'interface nette entre deux phases naissantes. Elle se produit également dans toutes les régions de l'échantillon, et pas seulement dans des régions localisées comme dans les événements de nucléation.

1.5. Transformations homogènes et hétérogènes :

Une autre classification des transformations de phase a été donnée par Christian [5]. Les transformations hétérogènes impliquent la partition spatiale du système en régions qui se sont transformées et en régions qui ne se sont pas transformées. Ces régions sont séparées par un joint d'interphase. Les transformations homogènes se produisent uniformément dans tout le système et les changements se produisent de manière continue dans le temps ainsi que de

manière uniforme dans l'espace. Par conséquent, toutes les transformations homogènes sont continues selon ce point de vue. Cette classification est similaire à celle de Gibbs discutée précédemment. Tous les processus de nucléation et de croissance sont des transformations hétérogènes, considérés comme des transformations discontinues. Il faut noter que la nucléation homogène est une transformation hétérogène. Les transformations homogènes sont continues [5].

1.6. Transitions de phase de premier ordre et d'ordre supérieur :

Au début des années 1930, Ehrenfest [6] a suggéré un schéma très utile pour distinguer les différents types de transformations/transitions de phase, basé sur le comportement de certaines variables thermodynamiques au voisinage du changement de phase. L'ordre d'une transition de phase dans cette classification thermodynamique est défini selon la plus petite différentielle/dérivée de la potentielle thermodynamique pertinente telle que l'énergie libre de Gibbs qui est discontinue. Les dérivées premières discontinues de l'énergie libre de Gibbs qui définissent une transition de premier ordre sont les suivantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = -S \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T} = V \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right)_{P} = H \qquad (I.1)$$

Pour lesquels il ressort que l'entropie S est discontinue à la température de transition T_t et que le changement de phase se produit de manière isotherme avec une discontinuité de H et une chaleur dite latente de transformation ΔH_t . Il découle de la définition de base d'une capacité thermique que la capacité thermique ou chaleur spécifique C_P présentera une discontinuité infinie à la température de transition [6]. Les dérivées secondes suivantes de l'énergie libre sont discontinues au début d'une transition d'ordre secondaire :

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\beta V \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \qquad (I.2)$$

Ou : $-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \beta$ est la compressibilité.

Ces transitions n'ont pas de chaleur latente ni de coexistence de phases à la température de transition. La chaleur spécifique/capacité thermique à la température de transition présente une discontinuité finie selon la classification thermodynamique d'Ehrenfest [6]. Les transitions de deuxième ordre sont rares dans la nature : cependant, la transition de l'état normal à l'état supraconducteur sans aucun champ magnétique appliqué,c'est l'exemple type

d'une telle transition. La majorité des changements de phase dans les matériaux sont de premier ordre, mais il existe une pléthore de transitions qui ne sont clairement pas de premier ordre ou de second ordre, c'est-à-dire qu'elles sont de troisième ordre ou plus. Cependant, dans la pratique, il est extrêmement difficile d'analyser le comportement explicitement associé à ces dérivés d'ordre supérieur ; ainsi, nous trouvons utile de parler de transitions de premier ordre, deuxième ordre et d'ordre supérieur (parfois appelées transitions λ). Toutes les transitions d'ordre supérieur se produisent sans chaleur latente, de manière similaire au comportement de second ordre, mais présentent des comportements nettement différents en ce qui concerne leurs discontinuités de signature dans C_P. La nature de ces singularités n'a pas encore été entièrement résolue sur le plan théorique [6].

1.7. Classification de Landau

Dans la méthode de Landau, l'énergie libre est écrite comme une expansion en série de Taylor par rapport à un ou plusieurs paramètres d'ordre qui caractérisent le système et, à partir de cette analyse, deux types distincts de comportement de transformation deviennent évidents : ceux pour lesquels la courbure de l'énergie libre de la phase à haute température devient nulle à la température de transition T_C et négative immédiatement en dessous et ceux pour lesquels la courbure est positive à la température de transition mais peut devenir négative à des températures bien inférieures à la température de transition d'équilibre. Les premières sont identiques aux transitions du second ordre (continues) d'Ehrenfest [6], tandis que les secondes sont identiques aux transitions du premier ordre (discontinues) évoquées précédemment. Bien en dessous de la température de transition d'équilibre T_C , la transition de premier ordre peut présenter un comportement thermodynamique (et cinétique) associé à une transformation continue dans ces conditions de non-équilibre, car à une température $T_i < T_C$, la courbure de la fonction d'énergie libre de la phase désordonnée devient négative, rendant l'état désordonné instable. La température T_i est une température d'instabilité et il faut noter que pour les transitions de second ordre $T_C^- = T_i$. [6]

1.8. L'ordre atomique dans les alliages :

La formation de solution solide superstructurée est un phénomène fondamental de la métallurgie physique moderne et des sciences des matériaux. L'introduction de différentes espèces atomiques sur les sites d'un solide cristallin pour former un alliage donne lieu à une modification structurelle qui peut influencer de façon marquée les propriétés du matériau métallique [7]. Le mélange des espèces atomiques sur les sites d'une solution solide peut ne

pas être aléatoire même dans des conditions d'équilibre, c'est-à-dire que la probabilité qu'une paire de sites soit occupée par des atomes spécifiques n'est pas simplement égale à la probabilité obtenue en multipliant leurs fractions atomiques respectives [7]. Ces distributions non aléatoires des espèces atomiques découlent des différentes interactions interatomiques, par exemple, entre les paires d'atomes A-A, B-B et A-B dans une solution binaire. En effet, le caractère aléatoire est l'exception plutôt que la règle dans les systèmes d'alliage réels. Lorsque les atomes A et B d'un alliage binaire ont une préférence pour les atomes semblables, c'est-àdire les paires A-A et B-B, le comportement est appelé regroupement. Si l'énergie de la solution favorise les paires A-B différentes, l'écart par rapport au hasard est appelé ordre. Si la préférence pour les paires A-B ne persiste que sur quelques distances interatomiques, on dit que la solution solide présente un ordre à courte distance (SRO), alors que si ces corrélations persistent sur de grandes distances par rapport aux dimensions de la cellule unitaire, l'ordre est appelé ordre à longue distance (LRO) et la structure cristalline et les arrangements atomiques peuvent être décrits en termes de sous-réseaux interpénétrés occupés préférentiellement par des atomes A et B créant une solution solide ordonnée ou un super-réseau [7]. Dans la figure I.1, les atomes gris représentent l'occupation moyenne par les atomes blancs et noirs : c'est la phase binaire désordonnée.



Figure I.1. Structures atomiques désordonnées et structures atomiques ordonnées. (a) A1 (fcc, Cu), (b) L12 (Cu₃Au), (c) L10 (CuAu), (d) A2 (bcc, W), (e) B2 (CsCl) [7].

Ces superstructures ont tendance à se former au voisinage des rapports stœchiométriques, par exemple A₃B, AB, et sont souvent appelées composés intermétalliques, en particulier lorsque la phase ordonnée fond de manière congruente ou lorsque la solution solide intermédiaire existe sur une gamme étroite de composition. Nous allons surtout nous intéresser aux solutions solides ordonnées (LRO) qui devient désordonnées à des températures élevées, c'està-dire que le LRO se décompose au-dessus d'une température critique mais qu'un certain SRO peut persister. Dans l'état ordonné, le degré de LRO n'est pas nécessairement parfait, mais est perturbé par l'énergie thermique (température) et les déviations de la stœchiométrie. Par la suite, nous quantifierons la description du degré d'ordre dans une solution solide. Tammann [7] a suggéré que le LRO pourrait se développer dans une solution solide métallique substitutionnelle. Les travaux antérieurs de Kurnakow et al. [8] ont indiqué un comportement intrigant dans les alliages Cu-Au de propriétés telles que la résistivité électrique au voisinage des compositions Cu₃Au et CuAu, en fonction du traitement thermique de ces alliages. Bain et al [9] ont été les premiers à signaler des lignes de diffraction de super-réseau dans les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. En effet, comme de nouvelles périodicités apparaissent dans la structure de la solution ordonnée par rapport à la phase mère (désordonnée), de nouvelles réflexions apparaissent dans le diagramme de diffraction. Par exemple, dans le super-réseau A₃B considéré comme un dérivé cristallographique d'une solution solide FCC désordonnée parente dans laquelle les sites atomiques sont statistiquement occupés par des atomes moyens, la distance entre les plans identiques est doublée le long des directions (100) en raison de l'ordre atomique ou chimique. De nouvelles lignes de super-réseau apparaissent en raison des nouveaux espace-d plus grands. La solution solide désordonnée FCC est correctement considérée comme un cristal basé sur un réseau de Bravais FCC, la base étant un atome statistique ou moyen occupant les points du réseau de Bravais. Le super-réseau A₃B (L1₂) est une structure cristalline basée sur le réseau de Bravais cubique simple avec un arrangement A₃B décorant les points du réseau (figures 1-a, 1-b). Il est important de noter que cette modification du réseau de Bravais constitue un changement de phase thermodynamique ou une transformation de phase. Ces nouvelles idées et résultats passionnants ont percolé dans les années 1920 et stimulé une grande attention théorique. Dans les années 1930, Bragg et al[10] ont publié un article véritablement classique basé sur une approche thermodynamique statistique assez simple définissant l'énergétique adjacente de la solution solide en termes d'énergie d'ordre liée au travail effectué (W), lors de l'échange des atomes A et B dans une structure ordonnée, des vrais sites aux faux sites parmi les sites du sous-réseau caractérisant le super-réseau. Ils ont introduit un paramètre LRO basé sur

l'occupation des sous-réseaux appropriés et ont formulé l'énergie de la solution en termes d'énergie d'ordre due à des forces à longue distance non spécifiées agissant sur les atomes individuels, dont la force est proportionnelle au degré d'ordre atomique; l'entropie (de configuration) de la solution ordonnée a été formulée en supposant un mélange aléatoire des différentes espèces atomiques sur les sous-réseaux susmentionnés de la structure ordonnée émergente. Il est important de noter que la théorie originale de Bragg-Williams n'utilise pas explicitement les forces de courte distance ou les énergies d'interaction par paire, comme cela a été fait plus tard dans les approches dites quasi-chimiques. L'hypothèse d'un mélange aléatoire sur les sous-réseaux ne tient pas compte des corrélations locales ou de l'OSR. Le degré d'ordre est défini uniquement en termes d'occupation des sous-réseaux ou du paramètre LRO défini explicitement ci-dessous. Cependant, l'approche de Bragg-Williams a capturé les caractéristiques saillantes de la transformation de l'ordre dans les compositions AB (CuZn) et A₃B (Cu₃Au) dans les solutions solides cubiques et est désignée comme l'approximation zéro dans le schéma des descriptions quasi-chimiques, qui écrivent généralement l'énergétique de la solution en termes d'énergies de liaison AA, BB et AB (énergies d'interaction par paire) [11.12]. En effet, la formulation originale du problème de Bragg-Williams s'avère être fondamentalement équivalente à une approche quasi-chimique incorporant les énergies de liaison AA, BB et AB dans sa physique adjacente lorsque l'hypothèse d'un mélange aléatoire sur les sous-réseaux (solution régulière) est invoquée et est essentiellement homologue à la théorie du champ moléculaire du ferromagnétisme de Weiss [13]. Dans le langage moderne des méthodes de variation de grappes (CVM), la théorie de Bragg-Williams est une approximation de grappes ponctuelles [14]. L'approche quasi-chimique de Bethe, qui met l'accent sur les paires d'atomes, est une théorie du champ moyen dans laquelle les paires sont immergées dans un champ moyen, contrairement à la formulation de Bragg-Williams, dans laquelle les espèces atomiques uniques sont effectivement immergées dans l'arrière-plan du champ moyen dérivé d'un environnement moyen. La théorie de Bragg-Williams introduit un paramètre LRO basé sur l'occupation des sous-réseaux appropriés, les atomes A sur les sites du sous-réseau a, les atomes B sur les sites du sous-réseau b (sites corrects) et les atomes B sur les sites a, les atomes A sur les sites b (sites incorrects), et ainsi de suite. Nous allons d'abord examiner l'alliage AB équiatomique subissant la transition d'ordre A2(bcc) / B2(sc),(figures I.1-d et I.1-e). Le degré de LRO est formulé quantitativement de la manière la plus générale comme suit :

$$\eta = \frac{r_{\alpha} - X_A}{Y_{\beta}} = \frac{r_{\beta} - X_B}{Y_{\alpha}}$$
(I.3)

Où r_{α} est la fraction de sites α occupés par des atomes A et r_{β} est la fraction de sites β occupés par des atomes B, Y_{α} est la fraction de sites α et Y_{β} est la fraction de sites β dans la superstructure ordonnée, respectivement $et X_A et X_B$ sont les fractions atomiques de A et B dans l'alliage. Cette expression pour η est applicable aux compositions stœchiométriques et non stechiométriques et a une valeur maximale de l'unité dans l'alliage stechiométrique parfaitement ordonné. Il est clair que pour les compositions non stœchiométriques, la valeur maximale possible est inférieure à un. En utilisant cette description, le paramètre d'ordre varie de $\eta = 0$ dans l'état désordonné (solution solide aléatoire) à $\eta = 1$ dans l'état parfaitement ordonné et, plus important encore, les intensités des réflexions de super-réseau dans les diagrammes de diffraction varient généralement comme η^2 pour les alliages de composition stœchiométriques et non stœchiométriques ; l'énergie d'ordre de Bragg-Williams ou l'énergie d'échange est supposée être liée au travail effectué (W), pour échanger les atomes A et B dans la structure ordonnée des vrais sites aux faux sites parmi les sites du sous-réseau caractérisant le super-réseau ou la superstructure. Dans cette théorie, l'énergie d'échange est supposée être linéairement liée au degré d'ordre dans le super-réseau émergent comme $W = \eta W_0$ où W₀ est l'énergie d'échange lorsque l'alliage présente un état d'ordre parfait ($\eta = 1$). Une expression pour le degré d'ordre à l'équilibre η en fonction de la température a été développée en termes d'une équation cinétique simple décrivant le transfert atomique entre les sites du sous-réseau (transfert atomique des vrais sites vers les faux sites et inversement); les taux de réaction en avant et en arrière ont été fixés égaux à l'équilibre. Le rapport des constantes de vitesse (constante d'équilibre) est égal à un terme de type Boltzmann $exp(-W/k_{\beta}T)$, où $W=\eta W_0$ et k_{β} est la constante de Boltzmann familière en accord avec la thermodynamique chimique de base. Lorsque l'énergie de la solution est écrite en termes d'énergies de liaison des plus proches voisins AA, BB et AB (EAA, EBB et EAB), le terme d'énergie d'échange Wo est facilement démontré comme étant égal à $W_0 = -z(2E_{AB}-E_{AA}-E_{BB})$ où z est la coordination des plus proches voisins. Lorsque 2EAB< EAA + EBB, les paires dissemblables sont favorisées, c'est-à-dire que le système tend à présenter un ordre. Cette formulation de Bragg-Williams donne la variation de η en fonction de la température comme suit

$$\ln\left(\frac{1-\eta}{1+\eta}\right) = -\frac{W_0\eta}{2k_\beta T} \tag{I.4}$$

Où $\eta = \tanh\left(\frac{W_0\eta}{4k_\beta T}\right)$

qui peut être résolu numériquement (figure I.2).

Les résultats pour la transition a l'ordre du désordre A2 \rightarrow B2 montrent un changement continu du degré d'ordre de η =1 à basse température à η =0 à la température critique T_C, dont on peut montrer qu'elle est donnée par T_C=W₀ /4k_B. Il n'y a pas de chaleur latente associée à la transition de phase et l'analyse thermodynamique révèle une discontinuité finie dans la chaleur spécifique ou la capacité thermique (C_V ou C_P) à la température critique T_C, comme le montre la figure I.3. Ce comportement présente toutes les caractéristiques d'une transition d'Ehrenfest du second ordre [6]. La théorie de Bragg-Williams décrit, au moins qualitativement, le comportement général de systèmes tels que CuZn (β-laiton), cependant, les résultats expérimentaux en termes de comportement de la chaleur spécifique au voisinage de la température critique sont plus complexes. La négligence des corrélations locales (SRO) est clairement un défaut majeur de cette approximation zéro où l'on constate que la SRO persiste même au-dessus de la T_C (figure I.4) [15].



Figure I.2. Courbe du paramètre d'ordre en fonction de la température pour une transition de second ordre de Bragg-Williams. Notez la pente infinie lorsque T se rapproche de T_C. [16]

Si la thermodynamique de la solution est formulée en termes d'énergies d'interaction par paire pour l'alliage binaire A-B en supposant un mélange aléatoire sur les sous-réseaux, l'énergie libre de mélange de l'alliage de commande peut être écrite comme suit :

$$\mathbf{F}_{\mathrm{M}} = \mathbf{E}_{\mathrm{M}} - \mathbf{T}\mathbf{S}_{\mathrm{M}} = \mathrm{NzV}\left\{c\left(1-c\right) + \frac{\eta^{2}}{4}\right\} - k_{\beta}T\ln\omega$$



Figure I.3. Graphe de la capacité calorifique en fonction de la température pour une transition de second ordre de Bragg-Williams. Notez la discontinuité finie à la température critique

[15,16].



Figure I.4. Courbe de variation de C_P en fonction de la température pour CuZn. Remarquez que la forme ressemble à la lettre grecque lamda. Cette courbe est différente de celle prédite par le traitement de Bragg-Williams [16].

Où N est le nombre total d'atomes dans l'alliage, z = z1 = 8 est le nombre de coordination de la première coquille du plus proche voisin pour la structure B2 et c est la fraction atomique des atomes B,

$$V = \frac{1}{2} \left(2E_{AB}^1 - E_{AA}^1 - E_{BB}^1 \right)$$
(I.5)

où les exposants se réfèrent spécifiquement aux interactions de premier ou plus proche voisin $(\eta-\eta)$ (plus tard nous généraliserons le modèle de Bragg-Williams pour inclure les interactions de second $(\eta-\eta)$, et $(k_B ln \omega)$ est le terme d'entropie de configuration (la contribution de l'entropie vibrationnelle est négligée). Le terme μ est le nombre d'arrangements ou de micro-états possibles correspondant à des macro-états thermodynamiquement équivalents ou à des distributions d'atomes A et B sur les sites des sous-réseaux (probabilité thermodynamique). L'entropie de configuration dérivée en supposant un mélange aléatoire sur les sous-réseaux peut s'écrire comme suit :

$$S_{\rm M} = k_{\beta} \ln \omega = k_{\beta} \ln \frac{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}{\left(N_A^{\alpha}\right)! \left(N_B^{\alpha}\right)! \left(N_A^{\beta}\right)! \left(N_B^{\beta}\right)!}$$
(I.6)

Où N_A^{α} et N_B^{α} sont le nombre d'atomes A et B sur les sites α et N_A^{β} et N_B^{β} sont le nombre d'atomes A et B sur les sites β , respectivement. En utilisant l'approximation habituelle de Stirling, et en comptant le nombre de liaisons AA, BB et AB en fonction de la concentration C et des occupations des sous-réseaux, l'énergie libre de mélange peut être écrite comme une fonction de C et η comme suit :

$$F_{M}(c,\eta) = Nz_{1}V\left\{c(1-c) + \frac{\eta^{2}}{4}\right\} + \frac{Nk_{\beta}T}{2}\left\{\left(1-c + \frac{\eta}{2}\right)\ln\left(1-c + \frac{\eta}{2}\right) + \left(c - \frac{\eta}{2}\right)\ln\left(c - \frac{\eta}{2}\right) + \left(1-c - \frac{\eta}{2}\right)\ln\left(1-c - \frac{\eta}{2}\right) + \left(c + \frac{\eta}{2}\right)\ln\left(c + \frac{\eta}{2}\right)\right\}$$
(I.7)

Le premier terme étant la chaleur de mélange $H_m = Nz_1V c$ (1- c) associée à la formation d'une solution solide désordonnée d'atomes A et B occupant statistiquement les sites d'une solution solide bcc et V < 0 pour le système d'ordre. En prenant $(\partial FM/\partial \eta) = 0$ et $(\partial^2 FM/\partial^2 \eta) = 0$, on obtient $\eta = \tanh(-4V\eta/(k_\beta T))$ et $T_c = -4V/k_\beta$, conformément aux résultats classiques de Bragg-Williams exposés précédemment. L'approche de Bragg-Williams ou approximation zéro des modèles quasi-chimiques peut facilement être étendue au cas de la commande A1(fcc) \rightarrow A₃B (L1₂, sc) où

$$F_{\rm M} = N z_1 V \left\{ c (1 - c) + \frac{\eta^2}{16} \right\} - k_{\beta} T \ln \omega \quad (I.8)$$

avec $S_M = k_\beta \ln ((3N/4) !(N/4)!)/((N_A^{\alpha}) !(N_A^{\beta}) !)$, et avec les sous-réseaux α et β pour la superstructure A₃B montrée dans la figure. I.5. Le terme d'entropie étendu devient

$$S_{M} = -\frac{Nk_{\beta}T}{4} \left\{ 3\left(c - \frac{\eta}{4}\right) \ln\left(c - \frac{\eta}{4}\right) + 3\left(1 - c + \frac{\eta}{4}\right) \ln\left(1 - c + \frac{\eta}{4}\right) + \left(c + \frac{3\eta}{4}\right) \ln\left(c + \frac{3\eta}{4}\right) + \left(1 - c + \frac{3\eta}{4}\right) \ln\left(1 - c - \frac{3\eta}{4}\right) \right\}$$
(I.9)

En prenant $\partial F_M / \partial \eta = 0$, on obtient la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre η pour la composition A₃B en fonction de la température donnée par l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{(1+3n)(3+n)}{3(1-n)^2}\right) = -\frac{2z_1 V n}{3k_\beta T}$$
(I.10)

Pour $F_M = F_M(\eta,T)$ il existe une température critique T_C telle que : $F_M(\eta^*,T_C) = F_M(0,T_C)$, avec $(\partial F_M(n^*,T_C)/\partial \eta) = (\partial F_M(0,T_C)/\partial \eta) = 0$. A la température critique T_C , on trouve par approximation successive, $\eta^* = 0,463$ et la température critique donnée par $T_C = -(0,137z_1V)/k_\beta$. La variation de η en fonction de la température est représentée sur la figure 5 et montre clairement un comportement nettement différent de celui de la transition $A2 \rightarrow B2$. À la température critique T_C , le paramètre d'ordre η subit un changement discontinu de $\eta = \eta^*$ à $\eta = 0$ et représente un équilibre entre une phase ordonnée ($\eta = \eta^*$) et une phase désordonnée ($\eta = 0$) avec une chaleur latente associée ΔH_t donnée approximativement par 0,78 T_C cal⁻¹ mol⁻¹ [16].

Ces caractéristiques thermodynamiques indiquent une transition de premier ordre selon la classification d'Ehrenfest [16]. L'approximation de Bragg-Williams prédit effectivement une transition de premier ordre pour l'ordre A1 \rightarrow A3B(L12) en accord avec l'expérience, mais les limites quantitatives sont remarquablement évidentes lorsqu'on compare la valeur de $\eta^* = 0,463$ avec les valeurs généralement observées de 0,7-0,8. Les approximations théoriques de plus haut niveau, par exemple les méthodes en grappes, prédisent des valeurs plus proches de 0,9. De plus, les traitements théoriques les plus rigoureux prédisent des températures critiques plus basses de 50% [5]. Comme démontré précédemment, le modèle de Bragg-Williams capture les caractéristiques essentielles de l'ordre AB et A₃B (les superstructures B2 et L1₂ étant des dérivés cristallographiques des phases mères bcc et fcc, respectivement) montrant l'apparition d'un équilibre biphasé entre une phase désordonnée



Figure I.5. La courbe du paramètre LRO de Bragg-Williams en fonction de la température pour la transition fcc vers L1₂. La discontinuité à la température critique indique qu'il s'agit d'une transition de premier ordre (Ehrenfest) [16].

 $(\eta = 0)$ et une phase imparfaitement ordonnée $(0 < \eta < 0)$ à T = T_C pour l'ordre L1₂, mais aucun équilibre biphasé de ce type ne se produit pour l'ordre B2 qui montre une transition continue de $\eta = 1$ à $\eta = 0$ à T_C. Les transitions de phase sont identifiées comme étant de premier ordre et de second ordre selon les critères bien connus d'Ehrenfest. Les énergies libres des phases formulées précédemment comprennent une dépendance de la composition, bien que dans l'analyse thermodynamique nous ayons mis l'accent sur les compositions stœchiométriques. L'analyse thermodynamique par calcul utilisant les expressions générales des énergies libres F_m (c, η ,T) permet de générer un diagramme de phase de température (T) en fonction de la composition (C) et les transitions d'ordre sont représentées dans un diagramme de phase binaire conventionnel dans la figure I.6. À la fin des années 1930, Nix et Shockley [16] ont compilé un examen approfondi du sujet, notamment des premières approches théoriques.

1.9. Interactions de premier et deuxième plus proches voisins

L'énergie des solutions solides métalliques binaires de substitution basée sur les énergies d'interaction par paires ou les liaisons A-A, B-B et A-B dans une approche quasi-chimique d'approximation zéro peut être facilement étendue pour inclure les interactions de premier voisin le plus proche (1^{er}nn) et de second voisin le plus proche (2^{ème}nn) en distinguant deux énergies dites d'échange :

$$V = \frac{1}{2} \left(2E_{AB}^{i} - E_{AA}^{i} - E_{BB}^{i} \right)$$
$$U = \frac{1}{2} \left(2E_{AB}^{2} - E_{AA}^{2} - E_{BB}^{2} \right)$$

 OuE_{AA}^{i} ; E_{BB}^{i} and E_{AB}^{i} se réfèrent aux ièmes énergies d'interaction entre les plus proches voisins et sont toutes considérées comme négatives, reflétant la force des liaisons A-A, B-B et A-B, respectivement.



Figure I.6. Le diagramme de phase de Bragg-Williams pour les phases A1(fcc) et L1₂. Notez la région biphasée (A1 + L12) entre la phase L12 ordonnée et la phase fcc désordonnée, puisque cette transition est du premier ordre [16].

Dans les approches habituelles en n'incorporant que des interactions de lère nn, V < 0 favorise les liaisons A-B différentes et le système est classé comme ayant une tendance à l'ordre. Pour V > 0, les paires A-A et B-B semblables sont favorisées au sein de la solution solide et le système a tendance à se regrouper et à se séparer en phases. l'enthalpie de mélange peut être écrite comme $\Delta H_m = NzC(1-c)V$ pour un assemblage bcc ou fcc de N atomes où (1-c) et c sont les fractions atomiques des espèces A et B, respectivement, z est la lère coordination nn de la structure. Il est clair que $\Delta H_m < 0$ indique une tendance à l'ordre et que $\Delta H_m > 0$ témoigne d'un système de regroupement. Il est important de noter que dans la première approximation nn, les effets d'ordre et de regroupement sont essentiellement mutuellement exclusifs - le système tend soit à s'ordonner (SRO ou LRO), soit à se regrouper et à se séparer en phase. Cependant, si l'on étend ce modèle d'interaction par paire pour

inclure des interactions de 2^{eme}nn, le modèle devient plus riche en termes de comportements possibles puisque les interactions de 1^{re}nn et de 2^{eme}nn (et plus) peuvent être de signe opposé. L'ordre et la séparation de phase ne sont plus des comportements mutuellement exclusifs et l'association d'une lacune de miscibilité au sein d'un système d'ordre émerge. Cette interaction entre les tendances d'ordre et de regroupement peut influencer de façon marquée la stabilité thermodynamique d'une solution en ce qui concerne l'ordre et la séparation de phase. La décomposition spinodale peut en fait être impliquée dans la formation de précipités ordonnés pendant la décomposition de solutions solides sursaturées [17.18]. En suivant l'approche directe d'Ino (1978) [19] dans le cas de l'ordre A2 / B2, l'énergie libre de mélange est écrite comme une fonction de la composition c et du paramètre d'ordre η comme suit :

$$F_{M}(c,\eta) = Nc(1-c)[z_{1}V + z_{2}U] + \frac{N\eta^{2}}{4}[z_{1}V - z_{2}U] + termsd'entropie \quad (I.11)$$

où nous avons inclus les énergies d'interréaction de la 2^{eme}nn avec z_1 = 8 et z_2 = 6 se référant à la coordination des coquilles de la 1^{re}nn et de la 2^{eme}nn pour l'ordre A2 \rightarrow B2 ; η est l'énergie de Bragg-Williams (LRO) habituelle.



Figure I.7 (a) Interaction de l'ordre et de la séparation de phase dans un système d'ordre A2/B2 montrant la séparation de phase de la phase B2 partiellement ordonnée et le locus spinodal associé. (b) Courbes d'énergie libre-composition montrant l'ordre et la séparation de phase à basse température [18].

Le paramètre d'ordre qui, dans le cas de la transition A2 \rightarrow B2 dans un alliage A-B stœchiométrique, peut être écrit simplement comme suit :

$$\eta = \frac{R - w}{R + w} \tag{I.12}$$

Avec R étant le nombre total d'atomes "corrects" et W le nombre total d'atomes "incorrects" occupant les sous-réseaux α et β conventionnels du super-réseau B2 décrit précédemment.

Cette fonctionnelle d'énergie libre peut conduire à une configuration du diagramme de phase représentée schématiquement sur la Figure I.7 pour le cas $U\approx |V|/3$ avec V < 0 et U > 0. Dans cette situation, un gap de miscibilité apparaît dans le système sous la ligne d'ordre/désordre des points critiques ainsi qu'un locus spinodal chimique associé $((\partial^2 F_M)/(\partial c^2) = 0)$. Un alliage de composition c \approx 0,25 refroidi à partir du champ monophasé α (A1 ; bcc désordonné) s'ordonnera lors du franchissement de la température critique A2 \rightarrow B2 donnant lieu à un super-réseau B2 imparfaitement ordonné et lorsque la température est encore diminuée, l'alliage se séparera en phase en deux phases B2 imparfaitement ordonnées-B2' + B2" -de compositions différentes. A des températures encore plus basses, une phase deviendra désordonnée et l'autre augmentera en composition et en degré d'ordre, résultant en un mélange biphasé en équilibre de α appauvri en soluté (A1 : bcc désordonné) + B2 enrichi en soluté (ordonné : sc). Un diagramme associé d'énergie libre-composition est représenté sur la Figure I.7.b montrant l'énergétique de la solution et les instabilités dérivant du modèle étendu qui inclut les interactions d'ordre supérieur. Le modèle généralisé de Bragg-Williams incluant les interactions de 1^{er} et 2^{ème}nn peut être étendu aux systèmes d'ordre A1(fcc) \rightarrow L1₂(A₃B ; sc) discutés précédemment. (L'ordre A2 \rightarrow B2 est généralement une transition de second ordre/ordre supérieur alors que A1 \rightarrow L1₂ est du premier ordre selon la classification d'Ehrenfest). L'énergie libre de mélange de la solution solide à base de fcc par rapport aux composants purs A et B peut s'écrire comme suit :

$$F_M(c,\eta) = Nc(1-c)[12V+6U] + \frac{N\eta^2}{16}[12V-18U] + terms \, d'entropie \qquad (I.13)$$

et là encore les termes entropiques supposant un mélange aléatoire sur les sous-réseaux conventionnels α_1 , α_2 , α_3 (les trois sous-réseaux α désignés sont cristallographiquement équivalents) et β sont identiques à ceux formulés précédemment. Pour U/|V| $\approx 0,4$ avec V < 0 et U > 0 on trouve une configuration du diagramme de phase et des lieux de stabilité représentés sur la figure 8a. Cette description des frontières de phase et des limites de stabilité comprend un locus T_i^- qui représente l'instabilité par rapport à l'ordre et un locus spinodal chimique (T_S) instabilité par rapport à la séparation de phase contingente à l'ordre préalable (instabilité spinodale conditionnelle). Les figures I.8.a et b présentent un résumé de ces résultats sous forme graphique, y compris un diagramme énergie libre-composition. Ce qui est clair, c'est que dans les deux cas (les systèmes d'ordre A2 \rightarrow B2 et A1 \rightarrow L1₂), l'inclusion d'interactions de 1^{er} et 2^{eme}nn conduit à une énergie libre nettement plus élevée.



Figure I.8 (a) Les frontières de phase et les lieux d'instabilité et (b) les courbes d'énergie libre en fonction de la composition à trois températures pour U/ $|V| \approx 0.4$ pour l'ordre L12. [20]

Un comportement complexe de la solution qui peut permettre des voies de diffusion variées impliquant un ordre et un regroupement dans la transformation du système lorsqu'il s'approche de l'équilibre [20].

Chapitre II : Transformation ordre-désordre dans les alliages Fe-Al et Fe-Ge

II.1. Introduction

Les composés intermétalliques atomiquement ordonnés à base de Fe-Al ont reçu beaucoup d'attention, tant pour des raisons scientifiques que pour leurs applications technologiques possibles. L'influence significative du degré d'ordre atomique sur les propriétés physiques de ces matériaux représente un aspect fondamental de leur étude, alors que technologiquement, ils offrent une bonne résistance à l'oxydation, une excellente résistance à la corrosion sulfurique et un coût réduit par rapport à d'autres alliages à haute température [21-26]. Les comportements structurels, de transport d'électrons et magnétiques du composé prototype Fe75Al25 (%at.) et de ses analogues sont très sensibles aux changements de composition, au traitement thermique et/ou à l'ajout de troisièmes éléments, les facteurs qui peuvent également améliorer leurs propriétés fonctionnelles, telles que la ductilité à température ambiante et la résistance à haute température [25.27]. En particulier, les mesures dilatométriques et calorimétriques démontrent les différentes transitions ou réactions de phase existant dans une forme massive des alliages Fe-Al-Cr. Elles révèlent également que l'ajout de Cr rend la phase ordonnée D03 plus lente, ce qui est confirmé par les valeurs obtenues de l'énergie d'activation du processus d'ordre dans les alliages étudiés. De plus, le chrome affecte la relaxation anélastique dans ces alliages [28]. Les premières recherches sur la structure électronique et magnétique des alliages Fe-Al ont été menées pour fournir une compréhension microscopique de la liaison chimique, de la formation des inhomogénéités, de la stabilité de surface et de phase [21]. L'une des caractéristiques essentielles des alliages Fe-Al riches en Fe est que tout changement structurel se reflète directement dans leur comportement magnétique [21.29.30]. Ces alliages subissent des transitions ordre-désordre, et leurs diagrammes de phases présentent trois phases principales : D03, B2 ordonnées et A2 désordonnés [24.31]. En plus des propriétés mentionnées ci-dessus, ces alliages sont magnétostrictifs, c'est-à-dire que les échantillons changent de dimensions en réponse à un champ appliqué [31.32]. Cette propriété rend les alliages Fe-Al des candidats pour une utilisation potentielle dans les dispositifs de détection à faible coût [33]. Les mesures de magnétostriction des alliages contenant 15 % atomique d'Al révèlent un coefficient de magnétostriction d'environ 140 ppm [31.33]. Les alliages Fe-Al peuvent présenter différentes propriétés magnétiques : ferromagnétique, paramagnétique, verre de spin (spin glass) et verre de spin rentrant [34]. Ils peuvent donc servir d'objets modèles pour étudier le rôle des particularités structurelles dans les propriétés magnétiques.

II.2. Caractéristiques de l'alliage intermétallique Fe-Al

II.2.1. Diagramme de phaseFe-Al

Les diagrammes de phase des aluminures de fer binaires ont été étudiés à l'aide de différentes techniques, par ex, mesure dilatométrique [35], mesure de la résistivité électrique et de la chaleur spécifique [36], mesure du module d'élasticité et des propriétés magnétiques [37.38], méthodes de diffraction des rayons X [39], et plus récemment, le diagramme de phase a été étudié de manière intensive à l'aide du MET [40]. Le premier diagramme de phase Fe-Al binaire bien accepté a été rapporté en 1982 [41].

Les limites de phase et les températures de transition peuvent différer légèrement d'une référence à l'autre. La raison de cette incertitude est l'anomalie des propriétés physiques telles que le module d'Young, la dilatation thermique et la résistance électrique, d'autres états ordonnés à longue portée, l'ordre à courte distance, la structure biphasée, les impuretés des matériaux telles que la précipitation de carbure et les lacunes sont proposées come des explications possible [40-44]. Les différentes phases et leur structure de réseau et paramètres de réseau sont énumérés dans le tableau II.1 [45-51].

Phase	Label	Space Group	Prototype	LatticeParameters	Constantesélastiques $(eV/Å3)$
		Group			(0 (712))
cfc (γFe)	γFe	Fm3 m	Си	a0 = b0 = c0 = 0.36599	-
bcc (αFe)	A2 (pm) A2 (fm)	Im3m	W	a0 = b0 = c0 = 0.28665	C11 = 1.4357, C12 = 0.8426 C44 = 0.73
Fe3Al	D03	Fm3m	BiF3	a0 = b0 = c0 = 0.2895, 0.5904 /2, 0.5792/2	$\begin{array}{rcrcr} C11 &=& 0.945,\\ C12 &=& 0.892,\\ C44 &=& 0.788 \end{array}$
FeAl	B2(pm)	Pm3m	CsCl	a0 = b0 = c0 = 0.291, 0.283, 0.3031	C11 = 1.2 C12 = 0.75 C44 = 0.73
Fe5Al8	ε (D82)	I43m	Cu5Zn8	n.a	_
FeAl2	FeAl2	Р1	FeAl2	a0 = 0.4872, b0 = 0.6459, c0 = 0.8794, $\alpha = 91.76$ $\beta = 73.35,$ $\gamma = 96.89$	_
Fe2Al5	Fe2Al5	Стст	_	a0 = 0.7652, b0 = 0.6463,	_

Tableau II.1. Différentes phases de Fe-Al.

				c0 = 0.4229	
Fe4Al13	Fe4Al13	C2/m		n. a	—

La Figure II.1 [52] montre l'extension de la solution solide d'Al dans le Fer de 0 à 45 %. Al à des températures élevées, a basse température, cette région est subdivisée trois parties. La première partie consiste des en en désordonnés 18,75 % at. Al alliages jusqu'à à température ambiante, et a environ 25 at. % Al à des températures inférieures à 545 °C ou la phase intermétallique Fe₃Al formée. La phase suivante des est à venir à teneurs en Al plus élevées est FeAl. Les phases Fe₃Al (D0₃) et FeAl (B2) sont des formes ordonnées sur le réseau cubique centré (bcc) et sont séparées de la phase désordonnée A2 par des transitions de premier ou second ordre.



Figure II.1. Diagramme de phase Fe-Al. [52].

La méthode de diffraction des rayons X a été utilisée pour étudier la distribution des atomes de fer et d'aluminium dans le réseau cristallin de FeAl (B2) et Fe₃Al (D0₃) [38.53.54]. Les sites du réseau dans une cellule unitaire sont classés en trois types : α , β et γ (Figure.II.2.a). La probabilité pour chacun de ces sites de réseau d'être occupé par un atome d'Al à l'état ambiant a été tracée en fonction de la composition de l'Al (Figure. II.2.b) [53.54]. Dans le réseau cristallin de FeAl (B2), dans la composition stœchiométrique, les atomes d'Al occupent les sous-réseaux du centre du corps (β et γ) et les atomes de Fe occupent les sites d'angle (sous-réseau α). Dans les structures Fe₃Al (D03), cependant, les atomes de Fe occupent les sous-réseaux α et β , tandis que les atomes d'Al occupent le sous-réseau γ . Dans une structure D03, chaque atome de Fe sur le sous-réseau α est entouré par quatre atomes de Fe et quatre atomes d'Al comme plus proches voisins (NN), mais les atomes de Fe sur le sous-réseau β et les atomes d'Al sur le sous-réseau γ ont huit atomes de Fe comme NN. Cette différence influence significativement sur les énergies de formation des défauts [55].

II.2.2. Défauts ponctuels dans les superstructures

La structure B2 a une stœchiométrie idéale de 50 % at. Fe et 50 % at. Al et la super structure D0₃ présente une stœchiométrie idéale de 25 % at. Fe et75 % at. Al. Cependant, la formation de défauts de réseau, par ex, des lacunes et/ou des anti-sites, permet d'obtenir une large gamme d'écarts par rapport à la composition stœchiométrique. Le type et la concentration des défauts ponctuels sont des questions importantes dans les intermétalliques Fe-Al car les lacunes constitutionnelles ou les anti-sites influencent les propriétés thermomécaniques, magnétiques et électriques des intermétalliques. En outre, les défauts ponctuels contrôlent les processus assistés par diffusion, tels que le fluage. L'effet des lacunes thermiques trempées sur le renforcement de la solution solide, la limite d'élasticité et la dureté des alliages a été étudié en détail dans la littérature [56-60]. Il a été démontré que les lacunes pouvaient agir comme des obstacles au mouvement des dislocations. En outre, de fortes interactions entre le défaut structurel et l'hydrogène pourraient influencer de manière significative la dureté de l'alliage et les taux de pénétration dans les aluminures de fer et cause une dégradation mécanique sévère et provoque une grave dégradation mécanique. En outre, la connaissance de l'énergétique des défauts ponctuels est essentielle pour une estimation correcte de l'énergie (excédentaire) de formation de défauts étendus unidimensionnels (1D) ou bidimensionnels (2D), tels que les dislocations ou les joints de grains, avec une stœchiométrie locale.


Figure II.2 : (a) Arrangement atomique dans une superstructure B2 ou D0₃, (b) Probabilités d'occupation des sites du réseau par Al dans un système Fe-Al [53.54]

La structure des défauts ponctuels dans les intermétalliques a été étudiée de manière approfondie à l'aide de diverses méthodes théoriques telles que les interactions par paires entre les plus proches voisins [61], les potentiels d'atomes intégrés [62] et les modèles fonctionnels de densité locale (LDF) [63]. Les énergies de formation estimées de différents défauts dans les superstructures B2 et D03 sont présentées dans le tableau.2. Dans une superstructure B2, les faibles énergies de formation des anti-sites sur les sites Fe et Al $[Fe_{Al}]$ et $[Al_{Fe}]$ ainsi que de la mono-occupation Fe $[V_{Fe}]$ Provoquent de fortes concentrations de ces formes de défauts. En fait, $[V_{Fe}]$ et $[Al_{Fe}]$ sont des types de défauts dominants pour le Fe-Al riche en Al, par contre, pour le Fe-Al riche en Fe, les sites constitutionnels $[Fe_{Al}]$ sont le principal type de défaut. Cependant, la présence de $[V_{Al}]$ n'est pas favorisée thermodynamiquement en raison de sa très haute énergie de formation. Le tableau. II.2 montre six formes différentes de défauts ponctuels peuvent exister sur les sous-réseaux D0₃ ; les atomes de Fe sur le sous-réseau γ (atomes de Fe anti-site), des atomes d'Al sur les sousréseaux α ou β (atomes d'Al anti-site) et des lacunes sur les sous-réseaux α , β ouy. Contrairement aux structures B2, les énergies de formation effectives de tous les différents défauts locaux, y compris les lacunes et les atomes anti-sites, ne varient que légèrement avec la composition dans la structure D0₃. Toutefois, en raison des énergies de formation de lacune plus faibles dans le $[V_{Fe-\alpha}]$ par rapport à $[V_{Fe-\beta}]$ la probabilité des $[V_{Fe-\alpha}]$ est plus élevée. De plus, l'énergie de formation calculée des $[V_{Al}]$ n'est pas très élevée, par conséquent, la formation de $[V_{Al}]$ en même temps que de $[V_{Fe-\alpha}]$ est possible. En plus de l'étude des types de

défauts thermodynamiquement stables, la cinétique de la formation ou de l'annihilation des défauts est également essentielle. La structure cristalline A2 a une enthalpie de formation de lacune beaucoup plus importante, ce qui entraîne une concentration de lacune beaucoup plus faible par rapport aux structures ordonnées (Figure II.3.a) [44]. L'enthalpie la plus basse et, par conséquent, la concentration la plus élevée de lacunes thermiques se trouve dans la structure cristalline B2 [44]. La structure D0₃ aura une concentration de lacunes thermique plus faible (par rapport à la structure B2) ; c'est ce à quoi nous nous attendions sur la base des calculs DFE. La plupart des calculs n'ont pas pris en compte l'interaction des défauts. En réalité, les concentrations de lacunes des super-structures B2 et D0₃ sont bien supérieures aux valeurs prédites sur la base des calculs théoriques. Ceci est dû à l'interaction de différentes lacunes et sous-réseaux qui forment des amas de défauts. Le volume de formation effectif plus élevé des défauts dans les phases B2 (1,4 Ω), par rapport à un seul volume atomique Ω [64]. Dans la phase B2 ordonnée, les principaux types de défauts se change en passant de défauts triples à basse température à des lacunes doubles à une température et une teneur en Al plus élevées [64]. Dans les aluminures avec moins de 35% at. d'Al, le type de défauts à basse température est typiquement a un seul défaut à basse température sont généralement des mono-lacunes. La Figure II.3.b. [65-68] montre les changements de la concentration de lacunes à l'équilibre (C_v) d'échantillons avec différentes teneurs en Al à différentes températures sur la base des approches expérimentales. De toute évidence, l'augmentation de la température ou de la teneur en Al entraîne une augmentation de la C_v.

Defects	D03	B2
$[V_{Fe-\alpha}]$	1 . 25 [70], 1 . 583 [49]	0 . 97 [63], 1 . 06 , [69], 0 . 80 [71], 0 . 653 [72]
$[V_{Fe-\beta}]$	2 . 27 [70], 1 . 388 [49]	0 . 97 [63], 1 . 06 , [69], 0 . 80 [71], 0 . 653 [72]
$[V_{Al}]$	1 . 4 [70], 2 . 221 [49]	4 . 00 [63], 3 . 46 , [69] 2 . 80 [71], 1 . 493 [72]
$[Fe_{Al}]$	0 .430[49]	1.03[63],0.78[71],0.95[72]
$[Al_{Fe-\alpha}]$	0 .047[49]	0.95[63],0.76[71],1.03[72]
$[Al_{Fe-\beta}]$	0 . 218 [49]	0.95[63],0.76[71],1.03[72]

Tableau II.2. Les énergies de formation effectives de tous les différents défauts locaux, y compris les lacunes et les atomes anti-site en eV



Figure II.3 : (a) Enthalpie de formation de lacune pour les alliages Fe-Al en fonction de la concentration d'Al et selon l'état d'ordre des matériaux [44] ; (b) Concentration de lacune des alliages Fe-Al basée sur les approches expérimentales (i) [65] , (ii) [66], (iii) [67], (iv) [67] et (v) [68].

Le C_v des matériaux peut être évalué comme suit :

$$C_{v} = exp\left[-\frac{\left(E_{v}^{f} + pV_{v}^{f} - TS_{v}^{f}\right)}{K_{B}T}\right]$$
(II.1)

Où p est la pression, E_v^f, V_v^f et S_v^f sont l'énergie, le volume et l'entropie de formation d'une lacune respectivement. L'enthalpie de migration des défauts augmente avec l'augmentation de la teneur en Al à température constante, la migration des lacunes semble être très lente, particulièrement pour les matériaux à haute teneur en Al. Ceci est dû au fait que dans les alliages ordonnés, contrairement aux métaux purs dans lesquels l'auto-diffusion se produit par le mouvement aléatoire des lacunes, l'auto-diffusion n'est pas possible car elle perturberait l'ordre. Les mécanismes de diffusion possibles dans les structures B2 sont le seul transport de lacune, le mécanisme de triple défaut et le cycle à six sauts laisse la diffusion se produire exclusivement par les sauts de lacunes les plus proches voisins, Cependant, la forte enthalpie de migration et la faible énergie de formation des lacunes imposent l'existence de grandes concentrations de lacunes thermiques à haute température et l'extinction de ces lacunes thermiques est facile.

II.2.3. Dislocations dans le Fe-Al

Deux directions de glissement ont été observées à basse température dans une superstructure B2 alors que le plan de glissement reste {110}. La direction de glissement pour NiAl et CoAl est <100> tandis que la direction de glissement pour FeAl et Fe₃Al est <111>. La différence entre les directions de glissement actives affecte la ductilité des intermétalliques de manière significative. NiAl et CoAl n'ont que trois systèmes de glissement indépendants, ce qui est inférieur au nombre minimum de systèmes de glissement requis pour la ductilité plastique dans les matériaux polycristallins selon le critère de Von Mises. Par conséquent, aucune ductilité à température ambiante n'est attendue pour ces alliages. Étant donné que le nombre de systèmes de glissement dans les intermétalliques Fe-Al est supérieur aux cinq systèmes de glissement indépendants requis, les aluminures de fer sont intrinsèquement ductiles. Le vecteur de Burgers des aluminures de fer B2 est deux fois plus long que celui d'une dislocation normale dans la structure bcc. La dislocation de la superstructure se divise en deux super-particules, chacune avec un vecteur de burgers $a/2 \langle 111 \rangle$ (b), séparées par une paroi antiphase (APB) [73]. Dans Fe₃Al avec une structure D0₃, une dislocation de superstructure avec un vecteur de burgers de (111) est connue pour être dissociée en quatre dislocations super partielles avec b = a/4 (111), liées par deux types de paroi d'antiphases [73] : l'APB du voisin le plus proche (NNAPB) et l'APB du suivant voisin le plus proche (NNAPB) [54]. Comme la montre la Figure. II.4, les super-participants non couplés et appariés glissent à la suite de la NNAPB et de la NNNAPB respectivement. Après l'initiation du quatrième superpartiel, aucun APB ne sera laissé derrière. La tension superficielle de la NNAPB après l'initiation d'un $\frac{a}{4}$ (111)peut faire reculer les superpartiels pendant la phase de déchargement et provoquer ainsi une pseudo-élasticité. Yasudo et al. [75] ont trouvé un effet de mémoire de forme important dans les alliages D03 avec 23% at. Al pour une large gamme de températures a cette concentration d'Al, les super-particules glissent indépendamment. Le taux de récupération dépend de la concentration en Al et la température. À24,7% at. Al, les superparticules se déplacent individuellement, entraînant la NNAPB à température ambiante, tandis qu'à 473 K, des super-dislocations quadruplées et dissociées ont été observées [73.75]. Avec une concentration en Al supérieure à 25 %, les énergies APB augmentent tant qu'une structure homogène D0₃ est présente dans le diagramme de phase Fe-Al [76]. À Fe-28,0% at. Al, un glissement a/2(111) super-partiel apparié et un NNNAPB est laissé derrière [74.77]. Le tableau II.3 [78-80] résume l'énergie des NNAPB (γ_{NNAPB}) et NNNAPB (γ_{NNNAPB}) d'alliages avec différentes teneurs en Al. Le plan de glissement préféré pour B2 et D03 est {110}. Les

fréquents processus de double glissement croisé à courte distance sur les plans {112} et de retour sur les plans {110} ont également été observés [81.82]. Il se produit des larges bandes de glissement dans les zones localisées à des températures inférieures à 350 K, tandis que les zones adjacentes restent exemptes de dislocations mobiles. Le caractère visqueux proéminent des dislocations a été observé, ainsi qu'un grand nombre de dipôles dans les zones déformées, qui résultent de fréquents événements de glissement croisé.



Figure II.4. Schéma de l'initiation d'une dislocation partielle et la formation de parois d'antiphases dans une superstructure D0₃. Les atomes d'Al et de Fe sont représentés respectivement par des sphères rouges (plus grandes) et bleues sphères, respectivement [74].

Tableau II.3. L'énergie des APB des alliages intermétalliques D0₃ a température ambiante [78-80]

Alliage (at.%)	γΝΝ ΑΡΒ	γNNN APB
Fe-26.3Al	77 ± 12	85 ± 16
Fe – 26. 9Al	$68~\pm~12$	$72~\pm~13$
Fe – 27.8Al	$76\ \pm 11$	53 ± 11
Fe-28Al	73 ± 7	$80~\pm~7$
Fe-28.3Al	$79~\pm~10$	$64~\pm~10$

II.2.4. Propriétés mécaniques à haute température

L'effet de la teneur en Al sur la limite d'élasticité des alliages binaires à trois températures différentes est présenté dans la Figure. II.5.a [42], à des températures faibles à modérées (T = 773 K), une amélioration remarquable de la limite d'élasticité a été observée pour la super structure D03 avec une concentration stœchiométrique. Une autre propriété mécanique remarquable des aluminures de fer est leur augmentation anormale de la limite d'élasticité avec l'augmentation de la température jusqu'à \approx 900 K (Figure. II.5.b [83]), qui a été

observée dans les structures à des monocristaux [84] et des polycristaux [85]. L'origine de l'anomalie de contrainte observée dans la contrainte d'écoulement a fait l'objet de nombreux mécanismes. Ces mécanismes comprennent la relaxation de la limite de l'antiphase conduisant à la traînée des dislocations, le glissement croisé des vis, le changement des directions de glissement de <111> à <001>, le verrouillage par escalade des super-dislocations et le durcissement par lacunes [43.44.82-86]. De plus, le module d'Young des alliages binaires a été étudié en détail dans une large gamme de températures (Figure. II.6) [86.87]. Il a été démontré que le module d'Young des intermétalliques Fe-Al avec la super structure D0₃ est minimal à température ambiante et augmente avec l'augmentation de la teneur en Al dans chaque super réseau. Cela montre l'effet de l'aluminium sur le renforcement des liaisons interatomiques. Il est intéressant de noter que le module de Young des aluminures à haute teneur en Al diminue significativement avec l'augmentation de la teneur en Al (environ 40%), alors que cette diminution est minimale dans les aluminures à faible teneur en Al (environ 25%).



Figure II.5 : (a) montre l'influence de la température et de la teneur en Al sur la limite d'élasticité des intermétalliques binaires [42]. ; (b) montre l'anomalie de contrainte et la sensibilité à la vitesse de déformation des intermétalliques Fe-39,5% at. Al pour un système orienté d'un seul glissement [83].



Figure II.6. L'effet de la teneur en Al sur le module d'Young à différentes températures [85.87].

II.2.5 Éléments d'alliage

Pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques ou électrochimiques des intermétalliques binaires Fe-Al, on peut ajouter différents éléments d'alliage sélectionnés aux alliages binaires, comme Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu et Zn ont une grande solubilité à l'état solide [42.88.89] et d'autres comme Zr, Nb et Ta ont une solubilité solide limitée dans les intermétalliques Fe-Al [90]. Il a été démontré que les sites de sous-réseau β sont préférés par Ti, W, V, Cr, Mo et Zr alors que les atomes de Si préfèrent le sous-réseau γ dans la super-structure Fe₃Al [91]. L'effet de différents éléments d'alliage ternaires sur les énergies de formation (E_f), les changements relatifs des paramètres du réseau et le module de Young ont été déterminés en utilisant des approches expérimentales ainsi que des simulations par ordinateur.(tableau. II.4) [92-94].

La transformation de phase $DO_3 \rightarrow B2$ qui se produit à des températures d'environ 550 °C peut avoir des effets néfastes sur les propriétés mécaniques [40]. Pour augmenter la température de transition, on peut ajouter différents alliages ternaires tels que Nb, Ti, Mo et V. Le Cr a un très faible effet sur la température de transition, tandis que V, Mo, Ti et Nb augmentent la température de transition pour 34, 36, 57 et 62K/at.% respectivement. De plus, Stein et al. [40] ont évalué l'effet de deux éléments d'alliage sur la température de transition, Ils ont trouvé que les deux éléments peuvent avoir une influence additive au moins dans la gamme des compositions étudiées. Les effets de différents éléments d'alliage, à savoir Cr, Mo, Ti et V, sur le renforcement de la solution solide à différentes températures sont résumés dans la Figure. II.7 [42]. L'augmentation de la limite d'élasticité est liée à la température, au type et à la quantité d'atomes de soluté. Alors que le Cr n'influence pas significativement sur la limite d'élasticité à haute température, V, Mo et Ti augmentent la contrainte d'écoulement d'environ 500%-600% par rapport à l'alliage binaire à 800 °C.

Tableau II.4. Effet du troisième élément d'alliage sur les propriétés des intermétalliquesFe3Al [49.69].

	Formation Energy		nergy	Relative Changes of the	Relative Changes of the Young's		
	atDifferentSublattic		blattic	Lattice Parameter with	Modulus		
	es			Respect to the Solute			
	(meV/atom)			Content			
	β	α	γ		Theory	Exp.T	Exp.T
						= 77 <i>K</i>	= 300 K
Ti	-242	-191	-194	0.05	0.02	0.16	0.17
W	-198	-124	-147	0.03	0.05	0.13	0.15
V	-229	-182	-188	-0.03	0.04	0.07	0.08
Cr	-185	-175	-156	-0.05	0.02	0.02	0.02
Si	-227	-194	-231	_	0.03	0.09	0.08



Figure II.7. L'effet de divers éléments d'alliage ternaires sur la limite d'élasticité à (a) 600°C, (b) 700 °C et (c) 800 °C [42].

En outre, l'ajout d'éléments d'alliage à faible solubilité (par exemple, Nb) peut produire des précipités. (Fe₂Nb). Le niobium est l'un des éléments d'alliage les plus efficaces pour augmenter la résistance à la traction aux températures élevées. Les précipités, qui sont disponibles à l'équilibre dans de nombreux systèmes Fe-Al-X, ont un fort effet de renforcement à haute température tout en empêchant le grossissement des grains, mais conduisent fréquemment à une fragilisation considérable à des températures basses ou même ambiantes [42]. Les effets des atomes métalliques de substitution, et des interstitiels, tels que le bore [95] et le carbone [96] sur les propriétés mécaniques et de corrosion des alliages Fe-Al ont également été étudiés à différentes températures. Le carbone produit des précipités de κ -

carbure en forme de plaque (Fe₃AlC_x) qui sont principalement situés le long des dislocations et des joints de grains [40]. Dans les alliages contenant du Ti, quelques précipités isolés de TiC ont également été détectés [40]. Le bore peut également former des dispersoïdes avec des atomes solutés. Les borures peuvent être dispersés dans une matrice Fe3Al après des méthodes de coulée conventionnelles [97]. Les diborures de Ti, Hf et Zr conduisent à un renforcement significativement amélioré à des températures élevées ainsi qu'à des résistances au fluage plus élevées (Figure. II.8.a [95]) par rapport aux alliages binaires correspondants. Il est intéressant de noter que l'existence de particules de ZrB2 a été montrée pour améliorer la résistance à 600 °C et aussi la ductilité à température ambiante [98], Peut-être que le raffinement de la structure de grain est la raison de la ductilité plus élevée des alliages.

De plus, certains éléments d'alliage peuvent provoquer une transition de phase sous contrainte ou former des hydrures à basse température et dans des environnements humides ce qui peut conduire à une fracture de type clivage. Les alliages les plus sensibles à la transition de phase dans les environnements d'hydrogène sont les Ti, Zr, Hf dans la colonne (IVb) du tableau périodique et les V, Nb et Ta dans la colonne (Vb) du tableau périodique. La Figure.8.b montre l'effet de divers éléments d'alliage sur la température de transition fragile à ductile (Brittle to Ductile Transition Temperature BDTT). Il est évident que de nombreux éléments d'alliage ont une influence destructive sur la ductilité à basse température et augmentent la température BDTT.



Figure II.8. (a) vitesse de fluage de divers aluminures de fer testés à 650 °C [95], (b) Effet de divers éléments d'alliage sur la température de transition fragile à ductile (BDTT) [99.100].

II.2.5.1. Influence des atomes du soluté sur les propriétés mécaniques

Anthony et Fultz [101] ont proposé que la différence de rayon atomique du soluté par rapport aux atomes de Fe contrôle leur efficacité sur l'augmentation de la température de transition. Cependant, la contribution des éléments d'alliage sur la concentration en électrons de valence peut également jouer un rôle important dans la température de transition [94] De manière similaire, selon les théories classiques du renforcement de la solution solide, la différence de taille atomique entre les atomes du solvant et du soluté (facteur de taille atomique) produit des champs de contrainte locaux. Il interagit avec ceux des dislocations, entravant leur mouvement et provoquant une augmentation de la valeur de la contrainte d'écoulement. De plus, le module misfit est dû aux changements de l'énergie de liaison des atomes après l'ajout d'atomes de soluté. Selon le modèle proposé par Fleischer [102.103], l'ampleur du renforcement de la solution solide peut être exprimée en termes de paramètres d'inadaptation ("misfit") sur la base de la formule suivante [104] :

$$\sigma = \eta M \mu \varepsilon^{1.5} C^{0.5} \qquad (\text{II.2})$$

Où η est une constante, *M* est le facteur de Taylor et est constant, $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$ est le module de cisaillement et C est la concentration de l'élément supplémentaire. Les paramètres de misfit (ε) peuvent être évalués comme suit [104] ;

$$\varepsilon = \left|\varepsilon_{\mu}^{'} - \beta\varepsilon_{a}\right| = \left|\frac{\varepsilon_{\mu}}{1+0.5|\varepsilon_{\mu}|} - \beta\varepsilon_{a}\right|$$
 (II.3)

Où $\varepsilon_{\mu} = \frac{1}{\mu} \times \Delta \mu / \Delta C$ and $\varepsilon_a = 1/a \times \Delta a / \Delta C$ sont le paramètre d'inadaptation du module et le facteur de taille atomique respectivement. Cependant, il est démontré que le renforcement de la solution solide dans les intermétalliques est plus compliqué par rapport aux solutions binaires [120]. Par exemple, le sous-réseau sur lequel les atomes de soluté préfèrent s'asseoir contrôle l'intensité du champ de contrainte local. Les autres complications sont la contribution des éléments d'alliage sur la stabilité de la phase, la taille du grain, les énergies des limites d'antiphase et l'enthalpie de formation/migration des lacunes dans les structures B2 ou D0₃. Par conséquent, la caractérisation précise de la stabilité thermique et/ou du renforcement de la solution solide dans les intermétalliques nécessite la considération de tous les facteurs susmentionnés.

II.2.5.2. Effet du Cr sur les propriétés mécaniques des intermétalliques Fe-Al

Le Cr est l'un des éléments d'alliage les plus importants et son influence sur diverses propriétés thermomécaniques et électrochimiques a déjà été largement étudiée [105-108]. Palm a déterminé une section isotherme pour le système Fe-Al-Cr à 1000 °C [88]. Il n'a pas trouvé de phases intermétalliques ternaires car les phases binaires peuvent dissoudre des quantités considérables du troisième composant et la substitution n'apporte aucun changement à la structure cristallographique. Le tableau II.4 résume l'effet du Cr sur les constantes de réseau et le module d'Young. Il est montré que les modules d'Young et de cisaillement mesurés augmentent systématiquement avec l'augmentation de la teneur en Cr dans les alliages. Les résultats ont été interprétés dans le cadre des caractéristiques universelles de la liaison métallique, à savoir un changement du potentiel interatomique, comme proposé par Rose et al [109.110]. L'influence du Cr sur la cinétique d'ordre et les configurations de dislocation n'est pas très significative [111]. En outre, l'effet de Cr sur les APBs est également toujours un sujet de débat. Alors que Kral et al. [94] ont trouvé une augmentation de l'énergie APB avec l'ajout de Cr, Mc.Kamey et al. [112] ont trouvé que l'ajout de Cr réduit l'énergie APB. Morris et al. [81] n'ont pas observé de différences dans les énergies APB avec l'ajout de Cr. Par conséquent, d'autres expériences et simulations sont nécessaires pour tirer une conclusion précise sur l'effet du Cr sur les énergies APB. L'effet de la teneur en Cr sur la plasticité naissante et le comportement après déformation des alliages Fe-26Al_xCr a été étudié à l'aide de différentes techniques locales telles que la nano-indentation ainsi que l'essai de poinçonnement et de flexion de micro-piliers[113-115]. Le renforcement des liaisons interatomiques augmente l'énergie de la ligne de dislocation, et par conséquent, augmente l'énergie nécessaire à la nucléation des dislocations. De plus, il a été observé que l'ajout de 5% at. de Cr augmente la nano-dureté à de très faibles profondeurs d'indentation et provoque également une augmentation de l'énergie de dislocation et provoque également une contrainte d'écoulement (limite d'élasticité) plus élevée aux faibles déformations par rapport aux alliages binaires. Ceci est dû au très faible nombre de sources de dislocation disponibles (par exemple, les sources de Frank-Read) dans les matériaux recuits [116], en plus de l'énergie plus élevée nécessaire à la nucléation des dislocations pour les alliages riches en Cr[115]. En revanche, à des déformations ou des profondeurs d'indentation plus importantes, l'alliage binaire présente une dureté et une contrainte d'écoulement plus élevées (Figure II.9). Cela montre que le degré d'écrouissage dans l'alliage ternaire est nettement inférieur à celui de l'alliage binaire. Elle

présente le caractère sessile des dislocations dans les alliages binaires et la plus faible aptitude des dislocations au glissement croisé. L'analyse post-mortem des nano-indentations et des piliers poinçonnés prouve également l'effet du Cr sur l'augmentation de la mobilité des dislocations, tandis que la hauteur des amoncellements de matériaux est réduite autour des indentations. La hauteur des empilements de matériaux est réduite autour des indentations et les lignes de glissement s'étendent largement dans les cristaux riches en Cr [105].



Figure II.9. (a) La dépendance de la dureté à la profondeur d'indentation et à la teneur en Cr [113.114]; (b) Courbes de contrainte-déformation liées aux micro-piliers Fe-26Al et Fe-26Al-5Cr [114].

La réduction des valeurs moyennes des empilements de matériaux après l'ajout de Cr (Figure II.10) pourrait être due à l'augmentation de la capacité du matériau à inclure la déformation plastique, c'est-à-dire la mesure dans laquelle les dislocations sont capables de transférer la plasticité dans le matériau. Ceci peut être expliqué en considérant la facilité de glissement croisé des dislocations dans les échantillons riches en Cr. De plus, de très fines étapes de glissement dans l'alliage binaire (Figure II.10.e) liés à l'activation de plusieurs plans de glissement préférés, les étapes de glissement de l'alliage contenant du Cr sont bien résolues sur quelques plans cristallographiques (Figure II.10.f).



Figure II.10. Topographie AFM et images de gradient des empilements de matériaux pour Fe-26Al (a) et (c) et Fe-26Al-5Cr (b) et (d)[113]. (e) et (f) représentent les traces de glissement après ~10% de déformation des micro-piliers en Fe-26Al et Fe-26Al-5Cr [114].

II.3. Dégradation de l'environnement

II.3.1. Oxydation et corrosion des Ferro-aluminures

Dans un alliage binaire, un constituant peut ségréger à la surface alors que l'énergie de surface est généralement inférieure à celle de la surface de l'alliage à terminaison massive[117]. Des études expérimentales sur des surfaces propres et à faible indice de $Fe_{1-x}Al_x$ montrent la ségrégation d'atomes d'Al à la surface. Plus la teneur en Al est élevée, plus Al existe à la surface. Des températures plus élevées augmentent encore plus la ségrégation de l'Al [118.119]. Pour un stœchiométrique Fe3Al avec une orientation normale [130], par exemple, la ségrégation de l'Al à température ambiante a été vue comme étant d'environ 41 at. %, alors qu'à 427°C (sous la transition de phase D0₃-B2), la teneur en Al est d'environ 94% at. dans la première couche [120]. Il a été montré que les trois couches supérieures d'atomes peuvent être fortement influencées par des phénomènes de ségrégation de surface et peuvent avoir une structure compliquée [121]. La déviation de la concentration atomique à la surface par rapport au matériau massif, ainsi que les énergies de surface, provoquent des phénomènes électroniques, chimiques et physiques différentes à la surface supérieure des échantillons.

II.3.1.1. Résistance à l'oxydation

Les intermétalliques Fe-Al sont destinés à être utilisés dans des environnements hostiles, ainsi l'étude des aspects environnementaux sur les propriétés chimiques et mécaniques des alliages est essentielle. En général, le mécanisme de croissance de l'oxyde consiste en deux étapes : (i) l'adsorption de l'oxygène sur la surface du métal et (ii) la formation d'une couche d'oxyde, si le recouvrement de la surface métallique par la couche d'oxyde est énergétiquement favorisé et qu'il n'existe pas de barrières cinétiques. Une fois qu'une première couche d'oxyde s'est formée, son épaisseur continue de croître. Dans cette deuxième étape, un transfert de charge à travers la couche d'oxyde est crucial pour préserver la neutralité de la charge et donc la poursuite de la croissance. Dans les études du comportement d'oxydation des aluminures B2, un taux de croissance parabolique de l'oxyde a été observé à haute température [122]. Elle se produit principalement par diffusion d'oxygène vers l'intérieur à travers l'oxyde, la formation d'oxyde ayant lieu à l'interface métal/oxyde. La composition chimique de la couche d'oxyde dépend fortement (i) de la vitesse d'oxydation ; (ii) de la quantité d'éléments d'alliage à l'interface métal/oxyde, (iii) de la température ; (iv) de l'environnement ou du milieu oxydant et (v) de la présence d'éléments d'alliage. La formation d'oxyde d'aluminium est thermodynamiquement plus favorable que celle de l'oxyde de fer, car l'oxygène a une plus grande affinité avec l'Al qu'avec le Fe (l'énergie standard de Gibbs pour la formation de α-Al2O3 est presque 6fois plus élevée que pour FeO) [123]. Cependant, les résultats expérimentaux réalisés sur des polycristaux binaires oxydés (avec 15 et 40% at. Al), à des températures autour de 727 °C dans de l'air synthétique, montrent l'existence d'une fine couche externe contenant du Fe2O3 suivie d'une couche interne en Al₂O₃ presque pur. De plus, une formation d'oxyde complexe (par exemple, $AlFeO_3$ ou $FeAl_2O_4 = FeO + Al_2O_3$) peut se produire à des taux de ségrégation faibles de l'Al par rapport à la masse ou à des taux

d'oxydation élevés. Cependant, le recuit des aluminures à environ 1000 °C après l'oxydation rompt les liaisons entre Fe et O et conduit à la formation d'oxyde d'Al pur. En général, au tout début du processus d'oxydation des atomes de Fe peuvent se produire, après la formation d'oxydes mixtes homogènes de Fe et d'Al, l'apport d'oxygène à l'interface métal-oxyde permet l'oxydation sélective de l'Al et donc la formation d'oxyde d'aluminium pur. L'oxydation sélective de l'Al et donc le développement d'une couche homogène d'Al₂O₃ ralentit encore la croissance de l'oxyde car l'effet tunnel des électrons reste la seule possibilité d'égalisation des charges. Cela peut bloquer la formation de l'oxyde de Fe. Par conséquent, l'existence d'une grande quantité d'Al dans la région de la surface, en plus des faibles pressions d'O₂ dans l'atmosphère oxydante, provoque la formation d'une couche d'oxyde de fer. La couche d'oxyde d'alumine peut être soit du γ -, θ -Al₂O₃ métastable, soit de l' α -Al₂O₃ à croissance la plus lente, thermodynamiquement stable, connu sous le nom de corindon. Les phases métastables peuvent se former à basse température (environ 700 °C) et se transformer en α-Al₂O₃ à des températures élevées ou après un certain temps. En résumé, la teneur en Fe₂O₃ diminue avec le temps, température et la concentration en Al de l'alliage massif [123]. L'a-Al₂O₃ conserve sa résistance à l'oxydation souhaitable sur une large gamme de températures et dans des environnements humide[124.125]. L'augmentation de la concentration en Al améliore la protection de la couche d'oxyde à haute température. Un échantillon global avec environ 14 et 19% at. d'Al peut maintenir sa protectivité à des températures supérieures à 800 et 900 °C, respectivement [126]. La résistance à l'oxydation des aluminures peut être améliorée par l'ajout de métaux de terres rares et de métaux de transition tels que Cr, Ti, Nb [57], Y et Ce [45]. Cependant, l'ajout de fortes concentrations de Mo ou de Zr peut augmenter le taux de corrosion des aluminures de fer (Figure II.11)[42]. De plus, à des températures supérieures à 1000 °C, Cr₂O₃ est instable et son évaporation augmentera le taux d'oxydation des alliages. L'ajout de petites quantités d'éléments réactifs, par exemple Y, Ce, Hf à l'oxyde de chrome et à l'alumine, améliore l'adhésion de l'oxyde au substrat. La présence d'éléments d'alliage peut limiter la diffusion vers l'extérieur des ions aluminium dans la couche d'oxyde et, par conséquent, l'oxyde croît par la diffusion d'oxygène vers l'intérieur [127]. D'autre part, les éléments d'alliage dans la couche d'oxyde peuvent limiter la diffusion vers l'extérieur des ions d'aluminium dans la couche d'oxyde. Les interfaces précipité-matrice catalysent la formation d'Al2O3 et agissent comme des points de départ pour l'oxydation interne. Ce sont des voies rapides pour la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur et de l'aluminium vers l'extérieur [128].



Figure II.11. Valeurs normalisées des gains de masse des intermétalliques à base de Fe-Al dans l'air (la ligne zéro représente le gain de masse du Fe-26Al)[42].

II.3.1.2. Propriétés électrochimiques des intermétalliques Fe-Al

La résistance à la corrosion aqueuse à basse température (ambiante) est essentielle pour l'applicabilité des aluminures de fer sans compromettre leur intégrité structurelle, l'enrichissement remarquable de l'Al dans le film passif [129] joue un rôle bénéfique pour la passivation des intermétalliques Fe-Al. Un diagramme de Pourbaix de l'aluminium [130] fournit des informations sur la stabilité thermodynamique des différentes espèces en fonction du potentiel et du PH (Figure II.12). A la température ambiante et dans des solutions presque neutres et l'aluminium forme un film protecteur insoluble d'oxyde/hydroxyde [130.131]. Cependant, la plage de passivité varie en fonction de la température, de la présence de phases secondaires et/ou de précipités (dans le matériau en bulk et/ou la couche d'oxyde) et l'existence de substances dans la solution qui peuvent former des complexes solubles ou insolubles avec l'aluminium [132.133].



Figure II.12. Diagramme de Pourbaix pour l'aluminium à 25 °C[130].

Les contributions des éléments d'alliage sur les propriétés électrochimiques des aluminures de fer en milieu aqueux ont rarement été étudiées. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les méthodes de Mott-Schottky (MS) ont été réalisées pour caractériser le film passif d'alliages binaires et ternaires avec différentes teneurs en Cr dans des solutions quasi-neutres et sans Cl⁻[113]. L'existence de forte teneur en Cr dans les couches passives [113], entraîne un comportement semi-conducteur. Dans l'échantillon avec une concentration plus élevée de chrome, une partie de l'oxyde de fer dans la couche passive a été remplacée par des ions Cr³⁺. La contribution des ions Cr (Cr^{3+} et Cr^{6+}) à l'augmentation de la capacité effective et de la densité de donneurs des couches passives a été observée sur la base des données de l'échantillon. Des couches passives ont été observées sur la base des mesures électrochimiques. L'effet du Cr sur la résistance à la polarisation était plus évident à des potentiels anodiques élevés où le fort enrichissement de la couche passive en Cr^{3+} et Cr^{6+} a été observé. La couche passive avec Cr^{3+} et Cr^{6+} pourrait faire une couche passive de type-p plus protectrice, au lieu de la couche passive de type n (riche en Al^{3+}), par exemple à des potentiels plus faibles ou dans des alliages sans Cr [113]. De plus, il a été démontré que la réduction du potentiel de bande plate après l'addition de 5% at. de Cr peut réduire la sensibilité des alliages à la fragilisation par l'hydrogène induite par l'humidité [113]. Comme d'autres alliages commerciaux riches en Al, les intermétalliques fer-aluminium ont une faible résistance à la corrosion localisée (piqures et crevasses) dans des solutions contenant du Cl⁻ (Figure II.13 [113]). L'incorporation de Cr en tant qu'élément d'alliage ternaire dans le film passif augmente

la plage de passivité et, par conséquent, la résistance des alliages à la corrosion par piqûres diminue la densité moyenne des piqûres. Cependant, l'ajout de 5% at. de Cr à l'intermétallique binaire Fe₃Al n'empêche pas complètement la corrosion par piqûre et par crevasse des alliages. De plus, l'effet bénéfique de Si et Ge sur les caractéristiques de passivation des intermétalliques Fe₃Al a été observé [135]. Zamanzade et al.[113] ont essayé de caractériser la forme et la densité des piqûres (méta) stables pour différentes orientations cristallines. Il a été montré que les facettes des puits ont l'orientation {110}. Les grains avec l'orientation {110} ont une densité de noyaux légèrement plus élevée par rapport aux autres orientations, mais la différence n'est pas significative [113].



Figure II.13. (a) Les courbes de polarisation montrent l'effet du Cr sur l'augmentation de la plage de passivation dans une solution contenant -(b) L'image MEB montre la formation de micro-puits dans les aluminures de fer [113].

D'après le diagramme de Pourbaix, la vitesse de corrosion augmente à mesure que le PH s'éloigne de l'état quasi neutre. Dans de nombreuses solutions acides, l'aluminium se dissout sous forme d'ions Al³⁺. Dans les milieux alcalins, l'aluminium se dissout sous forme d'ions. De plus, comme pour l'aluminium pur, la dissolution peut se produire en raison d'une alcalinisation locale induite par la réaction d'évolution de l'hydrogène à des densités de courant cathodique élevées.

La réaction de dissolution de l'Al (oxyde) sous dégagement d'hydrogène est décrite comme suit [136] :

$$Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow 2Al(OH)_4^-$$
$$Al + 4OH^- \rightarrow Al(OH)_4^- + 3e^-$$

II.4. Propriétés magnétique

II.4.1 Alliages ordonnés

Les alliages FeAl constituent un système bien adapté à l'étude des propriétés des matériaux magnétiques et en particulier pour l'étude du rôle de la structure sur le caractère magnétique de ces matériaux [137-140]. En raison de l'existence d'un seul atome magnétique et de la simplicité structurelle d'un système binaire, les résultats théoriques peuvent être facilement reliés aux propriétés magnétiques [141.142]. Le moment magnétique à température ambiante des aluminures de fer ordonnés ($Fe_{1-x}Al_x$) diminue lentement avec l'augmentation de la teneur en Al jusqu'à x=0,2, ce qui est cohérent avec les modèles de dilution. Avec une dilution plus poussée, le moment magnétique diminue plus rapidement, devenant nul pour un alliage avec x ≥0.325 d'Al [143]. Martin Rodriguez et al. [144] et Schmool et al. [145] ont montré par des spectres Mössbauer comment le réseau ferromagnétique se décompose en clusters magnétiques avec l'addition de Al au-dessus de x=0.275 et le champ hyperfine magnétique devient nul à température ambiante pour x \geq 0,325. Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent des traces de domaines structurés D0₃ pour x<0,325. En revanche, pour 0.325≤x≤0.5 les alliages ordonnés ne présentent que la structure B2, montrant des évidences que les deux transitions : magnétique et structurelle, se produisent autour de x=0.325 à la température ambiante, ce qui suggère une forte corrélation entre l'ordre intermétallique et le comportement magnétique dans ce système d'alliage [144]. D'après le modèle de champ moléculaire, l'aimantation à saturation est censée diminuer avec l'augmentation de la température. Par contre, dans les alliages Fe-Al, la tendance opposée a été observée dans les échantillons dont la concentration en Al est comprise entre 0,275<x<0,325. Dans cette section, nous nous concentrerons sur la discussion de l'augmentation inhabituelle du signal magnétique qui se produit pour les échantillons avec une teneur en Fe d'environ 68-72 at.%. La figure II.14 montre quelques courbes M(H) sélectionnées, obtenues à plusieurs températures, pour les échantillons ordonné Fe70A130. Bien que le taux d'augmentation de la magnétisation dépende fortement du champ appliqué, la figure II.14 indique que l'augmentation maximale de la courbe de magnétisation est située quelque part entre 150 K et 200 K. Arrott et Sato [146.147], ont observé cet effet pour la première fois en 1959. La caractérisation structurelle publiée deux ans auparavant [148], a montré que la structure de l'échantillon ordonné Fe₇₀Al₃₀ était de type Fe₃Al (structure D0₃). En se basant sur cette structure cristallographique et sur l'évolution en fonction de la température des courbes d'hystérésis, les auteurs ont proposé un modèle dans lequel les échanges ferromagnétiques FeFe entraient en compétition avec le super-échange antiferromagnétique indirect Fe-Al-Fe. Cependant, des résultats ultérieurs de diffraction de neutrons [149] ont prouvé qu'en dessous de la température de Curie, l'alliage présentait toujours un caractère ferromagnétique, et le modèle a été abandonné. Depuis ces résultats, plusieurs articles ont été publiés, suggérant l'existence de l'alliage Fe-Al-Fe.



Figure II.14. Courbes de magnétisation, M(H), de l'alliage Fe₇₀Al₃₀ obtenues à différentes températures [144].

Avant de mesurer chaque courbe M(H), l'échantillon a été démagnétisé. L'encart montre le détail des courbes M(H) pour des champs appliqués inférieurs à 0.01 T. l'existence d'un phénomène connu sous le nom de mictomagnétisme [150.151]. Le mictomagnétisme consiste en un gel collectif des réorientations de spin à certaines températures sans ordre magnétique long. Dans le cas des alliages FeAl, ce dernier fait impliquait que le comportement du magnétisme était local. Aujourd'hui, nous savons que presque tous les processus mictomagnétiques sont associés à des processus de type spin-glass ou spin-glass réentrants. La transition vers un état de verre de spin est clairement détectée par une comparaison de

l'évolution du signal magnétique avec la température lorsque le système a été refroidi par un champ nul (ZFC) et refroidi par un champ (FC) à partir d'un régime paramagnétique. Dans le premier cas, le matériau est refroidi sans champ appliqué à partir de température supérieure à celle de Curie (Tc), ce qui fait que les moments conservent leurs orientations aléatoires à des températures plus basses. La courbe ZFC est obtenue à partir d'une telle situation, en appliquant un petit champ externe tout en augmentant la température, ce qui ajoute de l'énergie au système et permet aux moments magnétiques de s'orienter progressivement dans la direction du champ appliqué. Cependant, dans le cas de la FC, le système est refroidi sous un champ magnétique externe, ce qui aligne les moments dans la direction du champ appliqué, qui aligne les moments dans la direction du champ appliqué une fois que la température descend en dessous de Tc. La différence dans l'état initial (moments déjà orientés ou désorientés) se reflète dans les différents comportements en fonction de la température des courbes ZFC-FC jusqu'à la température de congélation (Tf), lorsque l'échange magnétique entre les moments est suffisamment fort pour établir un ordre à longue distance et que les moments sont désorientés suffisamment fort pour établir un ordre à longue portée et pour maintenir intrinsèquement les moments orientés. Comme on peut l'observer sur la Figure II.15, l'échantillon ordonné de Fe₇₀Al₃₀ entre dans un régime de type verre de spin en dessous de Tf ~ 90 K. Cette transition est aussi la conséquence de la prédominance des mécanismes locaux qui régissant le magnétisme de cet alliage [150].



Figure II.15. Courbes ZFC et FC de l'alliage $Fe_{70}Al_{30}$. La courbe FC a été obtenu sous un champ appliqué de 50 gauss. T_c^{inv} et T_f sont les températures de transition [150].

La Figure II.15 montre les courbes d'aimantation ZFC-FC obtenues à un champ appliqué de 50 gauss pour l'échantillon étudié. Les températures T_f et T_c^{inv} indiquent les points de transition magnétique. Les points de transition représentent les limites de trois zones différentes. La première zone s'étend des températures les plus basses jusqu'à Tf ~ 90 K. Cette zone est concernée par les différentes évolutions de l'aimantation avec la température pour les échantillons refroidis par champ ou sans champ. Dans la seconde zone, qui s'étend de la température T_f jusqu'à la température de marquage T_C^{inv} (~180 K), la magnétisation augmente avec la température. Dans la dernière zone (à partir de la température T_C^{inv}), le signal magnétique reste constant [150]. Les résultats de la diffusion magnétique des neutrons ainsi que les mesures magnétiques détaillées ont montré que le mictomagnétisme est accompagné d'un caractère superparamagnétique des alliages FeAl[152-154]. Le superparamagnétisme est la conséquence d'une structure magnétique complexe, composée de clusters ferromagnétiques dynamiques logés dans une matrice cristalline paramagnétique. La discussion est centrée sur l'évolution en fonction de la température de la contribution paramagnétique et sur son rôle dans le comportement de l'alliage. Et sur son rôle dans l'interaction magnétique entre les clusters [155.156]. L'image magnétique de l'échantillon ordonné Fe₇₀Al₃₀ est le résultat de la coexistence de deux phases magnétiques différentes qui suivent des comportements différents avec la température et, donc, avec des relations magnétiques différentes entre-elle. La spectroscopie Mössbauer est une technique très utile pour étudier la structure électronique des solides, comme la liaison chimique ou le magnétisme, car elle permet de détecter les variations des niveaux d'énergie nucléaire dues au rayonnement électromagnétique. Ces variations sont connues sous le nom d'interactions hyperfines et peuvent déplacer les niveaux d'énergie ou lever leur dégénérescence. En présence d'un champ magnétique, l'interaction entre les moments de spin nucléaire et le champ magnétique élimine les variations d'énergie, ce qui entraîne la séparation des niveaux d'énergie. Pour les atomes de fer, ce fractionnement magnétique résulte en un sextet. Ainsi, la spectroscopie Mössbauer est capable de distinguer les phases magnétiques et non magnétiques. Pour les structures cubiques, comme celles étudiées dans ce chapitre, les structures paramagnétiques sont dotées de singlets, tandis que les structures ferromagnétiques sont dotées de sextets. Afin d'ajuster les spectres, il est très important de bien connaître l'environnement des atomes magnétiques. Dans un solide cristallin, les atomes de fer peuvent être situés dans différentes positions non équivalentes et, par conséquent, leurs environnements changent. Dans ce cas, un spectre différent sera obtenu pour chaque atome de fer non équivalent et les spectres résultants seront la somme des sousspectres indépendants obtenus pour chaque atome de fer des sous-spectres indépendants obtenus pour chaque atome de fer non équivalent. Cela peut entraîner des difficultés à séparer les sous-spectres. Lorsqu'il n'est pas possible de séparer correctement plusieurs sous-spectres, les spectres Mössbauer peuvent être ajustés par une distribution de champ hyperfine, où la contribution non magnétique est la partie centrale autour de 0 T. La forme des spectres Mössbauer soutient l'image d'une structure magnétique composée de clusters ferromagnétiques entourés d'une phase paramagnétique. Les figures II.16.1 et II.16.2 montrent les spectres Mössbauer obtenus à plusieurs températures ainsi que les distributions des champs hyperfins correspondants. Le spectre obtenu à 77 K est principalement composé d'une contribution centrale paramagnétique (pic autour de la vitesse de 0 mm/s). Outre cette contribution, le spectre présente également une certaine contribution ferromagnétique peu formée jointe à la contribution centrale. La contribution ferromagnétique évolue avec la température en présentant des lignes de sortie douces sans transitions marquées, et sa contribution aux spectres apparaît de plus en plus clairement lorsque la température augmente. A la température de 200 K, deux épaulements de part et d'autre du pic central paramagnétique autour des vitesses de 1mm/s et -1mm/s sont clairement appréciés [157]. Les épaulements deviennent plus évidents avec l'augmentation de la température et restent dans tous les spectres obtenus à des températures plus élevées. Les distributions présentent deux composantes claires [157].



Figure II.16.1. Spectres Mössbauer de l'alliage Fe₇₀Al₃₀ mesurés à 77 K, 150 K et 250 K. Les courbes de droite montrent les distributions des champs hyperfins correspondants [157].



Figure II.16.2. Spectres Mössbauer de l'alliage $Fe_{70}Al_{30}$ mesurés à 295 K, 375 K et 425 K. Les courbes de droite montrent les distributions des champs hyperfins correspondants [157].



Figure II.17. Evolution avec la température de la zone de résonance correspondant à la contribution ferromagnétique, telle qu'obtenue par l'ajustement des distributions des champs hyperfins des spectres Mössbauer [157].

Le modèle le plus largement accepté pour expliquer le caractère magnétique local a d'abord été proposé par Srinivasan et al.[158], puis mis à jour par Besnus et al[159], et par Cable et al [150]. Sur la base des résultats de diffraction magnétique et neutronique, ils ont proposé que le magnétisme soit lié à l'environnement magnétique local. Ils ont distingué deux types d'atomes de Fe magnétiques (ceux qui ont quatre ou plus de quatre proches voisins en fer) et les atomes de Fe paramagnétiques (ceux qui ont moins de quatre proches voisins de fer), consistait essentiellement en l'attribution d'un moment magnétique adéquat à chaque atome magnétique de Fe. Ce modèle s'est avéré très efficace car il a permis d'expliquer qualitativement et quantitativement les effets tels que la diminution du signal de magnétisation avec la teneur en Al dans les alliages de Fe_{100-x}Al_x, la coexistence des contributions ferromagnétiques et paramagnétiques dans les spectres Mössbauer et la présence clusters ferromagnétiques l'échantillon. Selon le modèle, clusters de dans les ferromagnétiques sont la conséquence de régions composées d'atomes de Fe avec quatre ou plus de quatre Fe proches voisins, c'est-à-dire des régions formées par des atomes de Fe magnétiques. En ce sens, l'évolution des courbes ZFC-FC de l'alliage Fe70Al30 et les

transitions magnétiques observées dans ces courbes (Figure II.17) ont été expliquées comme des interactions dépendantes de la température entre la phase paramagnétique et les clusters ferromagnétiques en raison de l'existence de champs aléatoires [161.162]. L'augmentation du volume de la phase ferromagnétique et une augmentation probable de la quantité de clusters magnétiquement interconnectés est à l'origine de la forte diminution de la valeur de la pente (Figure II.18) observée entre ~50 K et ~ 180 K, qui est interprétée comme un retournement de l'échantillon vers un état plus ferromagnétique. La valeur de la pente change à nouveau vers une valeur constante à la température T_c^{inv} , ce qui signifierait qu'à cette température l'échantillon a acquis son caractère ferromagnétique maximal.



Figure II.18. Pente des courbes M(H) aux champs élevés (entre 4 et 7 T) en fonction de la température. T_c^{inv} et T_f sont les températures de transition [163].

 AT_{C}^{inv} , la zone de résonance correspondant à la composante ferromagnétique est de 0.61, suffisamment élevée pour que les clusters soient en contact physique, créant un réseau ferromagnétique dans l'échantillon par l'interconnexion des clusters. A partir de ce point, l'augmentation postérieure de la taille des clusters pourrait ne pas impliquer une augmentation du comportement ferromagnétique macroscopique de l'échantillon et la valeur de la pente des courbes de magnétisation à haut champ reste constante. Les études sur les fluctuations magnétiques en fonction de la température de l'échantillon ordonné Fe₇₀Al₃₀ réalisées par des expériences de dépolarisation neutronique montrent la même tendance [163]. La polarisation neutronique moyenne Po diminue avec l'augmentation de la température et à partir de la température T_{C}^{inv} , elle reste constante avec une valeur proche de celle de l'échantillon. Ce changement est expliqué comme étant causé par la transition de l'échantillon de l'état de verre de spin (cluster) à l'état ferromagnétique. De même, à partir des données de diffusion inélastique des neutrons, publiées par Motoya et al.[164], il est observé que des ondes de spin ferromagnétiques ont été formées au-dessus de la température T_C^{inv} . Les auteurs ont interprété ce fait comme une augmentation du degré de couplage entre les spins de la région paramagnétique et le réseau ferromagnétique. Par conséquent, toutes ces données suggèrent que la transition T_c^{inv} est une conséquence de l'augmentation de la taille de l'amas, mais que le processus lié à la croissance ne se termine pas à cette température. L'état de verre de spin réentrant est défini comme l'entrée du système dans un état de verre de spin similaire au ferromagnétisme. Dans l'échantillon ordonné Fe₇₀Al₃₀, cet état est formé en dessous de la température Tf ~90K et il a généralement été expliqué comme la conséquence de l'isolement magnétique total des clusters ferromagnétiques. L'évolution de la courbe ZFC avec la température indique qu'une déconnexion magnétique des clusters se produit, mais également qu'une telle déconnexion n'est effective que lorsque le champ appliqué est nul.

II.4.2 Alliages désordonnés

Comme mentionné ci-dessus, le moment magnétique à température ambiante des aluminures de fer ordonnés (Fe_{1-x}Al_x) diminue lentement à température ambiante avec l'augmentation de la teneur en Al, en accord avec les modèles de dilution, jusqu'à x=0,2. Avec une dilution supplémentaire, le moment magnétique diminue plus rapidement, devenant nul pour les alliages avec $x\geq0.35$ d'Al [165]. Cependant, les alliages désordonnés de Fe_{1-x}Al_x sont ferromagnétiques à la température ambiante même pour les alliages avec x>0,35[166-168]. Ainsi, la transition paramagnétique à ferromagnétique liée à une transition d'ordre à désordre peut être observée après déformation mécanique. Expérimentalement, l'influence du désordre structurel sur les propriétés magnétiques a été mise en évidence dans le FeAl, dans différents types de microstructures, comme des monocristaux [169], des matériaux polycristallins[160], ou des systèmes broyés à la bille et alliés mécaniquement[168.171.172]. D'un point de vue théorique, le magnétisme des alliages intermétalliques a été traditionnellement expliqué par le modèle de l'environnement local[173.174]. En utilisant ce modèle simple, l'effet de la substitution de l'aluminium et du désordre dans FeAl peut être expliqué qualitativement[173]. Cependant, aucun accord quantitatif ne peut être atteint[173-176]. Il convient de prendre en

compte le fait que l'état désordonné dans les alliages FeAl s'accompagne par une augmentation de volume à l'état déformé [167.168.172]. En tenant compte du fait que les variations de la distance entre les atomes de Fe ont des effets profonds sur le magnétisme[177], il a été avancé que l'origine des interactions magnétiques dans les intermétalliques désordonnés ne proviendrait pas uniquement du magnétisme des plus proches voisins, mais aussi des changements dans la structure de bande du matériau induits par la variation des paramètres du réseau (Δa_0)[167.177]. En fait, dans les calculs de structure de bande des alliages FeAl désordonnés une expansion du paramètre de réseau est également trouvée [178.179]. De plus, les calculs de structure de bande effectués sur Fe₅₀Al₅₀ et Fe75Al25, que Δa_0 pourrait jouer un rôle dans le moment magnétique des intermétalliques désordonnés [180-183]. Néanmoins, sur le plan expérimental, le problème demeure de savoir comment séparer les effets du désordre et les effets de Δa_0 . Dans ce but, le dichroïsme circulaire magnétique aux rayons X (XMCD) a été étudié dans un alliage Fe₆₀Al₄₀ broyé à la bille sous pression appliquée, dans le but de séparer les effets du désordre de ceux de l'expansion du réseau [182]. L'intensité intégrée XMCD normalisée (c'est-à-dire le moment magnétique) et l'aimantation de saturation normalisée ne changent pratiquement pas jusqu'à une pression appliquée de 1,4 GPa correspond à des valeurs de paramètres de réseau d'environ 0,2905 nm ; c'est-à-dire $\Delta a_0/a_0 \sim 0,3\%$) (Figure II.19). Cependant, lorsque la pression augmente (le paramètre de réseau diminue), une transition de phase magnétique est observée, conduisant à une diminution rapide de la valeur d'intensité intégrée normalisée de XMCD atteignant une valeur qui ne change pas avec la poursuite de la pression. Cette transition magnétique brutale indique l'existence d'une instabilité moment-volume, qui n'est pas liée à une transition de phase structurelle, car les mesures XRD ne montrent aucune transition de phase dans la gamme de pression étudiée. Les résultats du calcul de la structure de bande présentés dans la Figure II.19 donnent une contribution du changement de volume (Δa_0) au moment magnétique total d'environ 45±10% ; ce qui est intermédiaire entre ceux calculés dans Fe₅₀Al₅₀ et Fe₇₅Al₂₅ [160].

Par conséquent, les résultats expérimentaux et théoriques démontrent que le magnétisme dans ce type de système provient à la fois du désordre atomique et de l'expansion du réseau induite par le désordre. Ceci est en contraste avec les études précédentes où seuls les effets de proche voisinage étaient considérés pour expliquer le comportement magnétique d'alliages similaires. Dans le cas du Fe₆₀Al₄₀ désordonné, expérimentalement, la contribution du désordre et de l'expansion du réseau représentent 65% et 35% du magnétisme de l'alliage respectivement.



Figure II.19. Intensité intégrée XMCD normalisée (symboles ouverts) et magnétisation à saturation normalisée (symboles pleins) en fonction du paramètre de réseau (a₀) pour un alliage Fe₆₀Al₄₀ broyé par billes. La ligne en pointillés montre l'évolution de la différence calculée théoriquement entre le moment magnétique de l'alliage désordonné, A2, et le

moment magnétique d'équilibre de l'alliage ordonné, B2[$a_0(B2)$], en fonction du paramètre de réseau (a_0) pour un alliage Fe₆₂Al₃₈. Les lignes continues sont des guides pour l'œil [182].

II.5. Diagramme de phase du système Fe-Ge

Le diagramme de phases binaire du système Fe-Ge contient plusieurs points critiques des transitions ordre-désordre. La sélection des phases et la formation des microstructures ne sont pas complètement comprises dans ce système et la littérature sur ces études est limitée [184.185]. Les alliages Fe-Ge ont quelques similitudes dans leur structure avec les alliages Fe-Al, Fe-Si et Fe-Ga. En comparant les diagrammes de phases binaires des systèmes Fe-Ga, Fe-Si et Fe-Ge, on peut noter que tous ces alliages binaires ont une structure désordonnée (A2) jusqu'à une certaine concentration de soluté qui est à peu près 11- 12% Al, 10% Si, 9-12% à 10-18% Ge et Ga [186, 187]. L'intervalle A2 est suivi par D03 et/ou B2 avec l'augmentation des atomes en substitution (avec quelques intermédiaires d'ordre à courte distance "l'état K1" dans le cas des alliages Fe- Al) [187]. Contrairement aux diagrammes de phase Fe-Al et Fe-Si, qui sont connus par leur tendance à l'ordre des atomes en substitution, le diagramme de phase de système Fe-Ge est encore sous étude, et spécialement à basse température [187]. Le diagramme de phase du système Fe-Ge [188] (Figure. II.20) indique que les deux compositions Fe82Ge18 et Fe75Ge25, sont dans l'intervalle de formation de la phase intermétallique et présentent des phases ordonnées jusqu'à des températures de l'état liquide. L'alliage de composition proche de Fe82Ge18 présente deux étapes du processus de

mise en ordre (α désordonnée) $\rightarrow \alpha 2(B2) \rightarrow \alpha 1(D03)$ [185]. La solidification d'équilibre de Fe75Ge25 commence par la nucléation de la phase ordonnée $\alpha 2$ (B2). La phase hexagonale ordonnée ϵ (D019) se forme ensuite par l'intermédiaire d'une réaction péritectique entre $\alpha 2$ et le liquide restant à 1122°C. La transformation ϵ (D019) $\rightarrow \epsilon'(L12)$ se produit à 700°C et elle est lente [185.189.190.]. La réaction péritectique est contrôlée par la diffusion à travers la phase produit et généralement conduit à un mélange de phases dans la microstructure finale [191.192]. Ainsi, le processus non-équilibré, par exemple la trempe, offre la possibilité de conserver les phases intermétalliques dans la structure partiellement désordonnée dans ce système.



Figure II.20 : Diagramme de phase de système Fe-Ge [188].

Chapitre III

Matériaux et techniques expérimentales

utilisées

III.1. Préparation des échantillons

Dans ce travail de thèse, on a étudié deux types d'alliages a base de Fer ; Fe-Al et Fe-Ge.

III.1.1 alliages Fe-Al

Les rubans avec des compositions nominales de Fe70Al30 et Fe70Al20Cr10 (at. %), ont été préparés par la technique de filage à chaud après avoir coupé de petits morceaux des lingots d'alliages maîtres obtenus par la fusion d'une composition de haute pureté (99,9 % en poids) dans un four à induction sous vide. Les rubans obtenus sont approximativement de 20 cm de longueur, 2 cm de largeur et 47 µm d'épaisseur. Le traitement thermique des échantillons, réalisé selon l'expérience de notre groupe de recherche, qui dans tous les cas ont été découpés en carrés de 2cm² puis scellés dans un tube de quartz sous vide, a été le suivant : premièrement, les échantillons ont été homogénéisés à 1100 °C pendant 2 heures pour éliminer la contrainte résiduelle causée par le filage à l'état fondu et obtenir la phase désordonnée A2, puis trempés dans l'eau froide. Deuxièmement, un recuit à différentes températures suivi d'une trempe à l'eau pour montrer la transformation de phase de la phase désordonnée A2 à la phase ordonnée DO3 et la transformation de second ordre de DO3 à l'ordre B2. Pour les mesures de résistivité, ils ont été recuits pendant une heure à 300, 500 et 700 °C. La composition réelle des rubans a été déterminée par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) dans le microscope électronique à balayage Jeol 7100 (SEM) en balayant la face supérieure des rubans. Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) des rubans après différents traitements thermiques ont été réalisées à température ambiante à l'aide du diffractomètre Panalytical Empyrean avec le rayonnement CuKa. Les dépendances à la température de la résistivité ont été enregistrées par une méthode à 4 points disponible dans l'instrument Jandel Model RM 3000. Un calorimètre SETARAM DSC 131 a été utilisé pour déterminer les effets DSC liés à la réaction d'ordre des phases pendant le chauffage de 25 °C à 625 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Les données de magnétisation ont été recueillies sous des champs magnétiques allant jusqu'à 2 T avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de type Faraday (Manics)

III.1.2 alliages Fe-Ge :

Les alliages à base de fer utilisés dans cette étude ont la composition atomique nominale Fe-8 % Ge, Fe-8 % Ge-4 % Al. Ils sont fondus dans un four à induction Balzers sous atmosphère d'argon avec 99,99 % Fe, 99,99 % Ge, et 99,99 % Al.

Les transformations de phase dans ces alliages ont été étudiées par analyse dilatométrique, sous argon à l'aide d'un dilatomètre NETZSCH DIL 402 C relié à un micro-ordinateur avec un logiciel d'analyse des résultats obtenus. Les échantillons ont d'abord été homogénéisés pendant 2 h à 1000°C puis trempés à l'eau. Des échantillons cylindriques de 5 mm de diamètre et de 20 mm de longueur ont été utilisés pour l'analyse dilatométrique. Le cycle thermique appliqué consistait à chauffer de la température ambiante à 1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques comprend un logiciel de potentiostat de type Bio-Logic SAS SP-300 pour l'acquisition et le traitement des données numériques. De plus, un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est utilisé pour effectuer les mesures magnétiques.

III.2. Techniques expérimentales utilisées

III.2.1. La dilatométrie

La dilatométrie est une autre technique utilisée pour étudier les transitions de phase dans les alliages. Cette technique utilise le changement de volume associé à presque toutes les transitions et mesure le changement de longueur d'une éprouvette lorsqu'elle est chauffée et refroidie à une vitesse fixe [193]. Les relations de la longueur en fonction du temps et de la température en fonction du temps sont mesurées simultanément, de manière à tracer la courbe de la longueur en fonction de la température. La courbe de dilatométrie est similaire à la courbe de refroidissement dans l'AT, et la température de transition de phase peut être déterminée.

Un dilatomètre est constitué d'un élément de détection tel qu'un transducteur, un condensateur variable et un comparateur qui est activé par l'échantillon positionné dans le four. Les changements de longueur sont transmis au capteur au moyen d'une tige de poussée. Le dilatomètre pour l'enregistrement automatique des études d'expansion thermique a été décrit ailleurs [194]. L'éprouvette est enfermée dans un manteau thermique, qui est chauffé ou

refroidi par le passage de gaz. Les températures sont mesurées par un thermocouple et reportées sur un axe d'un enregistreur X-Y, et les changements de longueur sont enregistrés simultanément. La méthode de dilatométrie est une technique dynamique importante et très sensible. Elle a été utilisée pour étudier plusieurs transitions de phase qui sont difficiles à observer par TA. Lors de l'étude des changements de phase à l'état solide avec la TA, l'effet d'hystérésis peut entraîner une différence des températures de transition de phase (Tp) des deux processus, par exemple, la Tp du processus de chauffage est beaucoup plus élevée que celle du processus de refroidissement. Ce problème peut être facilement résolu en utilisant la méthode de dilatométrie, dans laquelle les échantillons peuvent être maintenus à n'importe quelle température pendant un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre des phases. Comme la vitesse de chauffage ou de refroidissement de cette méthode peut être beaucoup plus faible que celle des méthodes TA, l'effet d'hystérésis est considérablement réduit. Cet avantage est plus évident dans la détermination des réactions à l'état solide. Il convient de souligner que les échantillons pour les mesures de dilatométrie doivent avoir une composition uniforme et des dimensions précises.

III.2.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une technique de TA qui mesure l'énergie absorbée ou émise par un échantillon en fonction de la température ou du temps. Lorsqu'une transition de phase se produit, la DSC fournit une mesure calorimétrique directe de l'énergie de transition à la température de transition en soumettant l'échantillon et un matériau de référence inerte à des régimes de température identiques dans un environnement chauffé ou refroidi à une vitesse contrôlée. L'équipement DSC peut être utilisé non seulement pour déterminer la ligne de liquidus, la ligne de solidus et d'autres points de transition de phase sur un diagramme de phase, mais aussi pour mesurer certains paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie, l'entropie et la chaleur spécifique, qui sont importants pour l'étude des transitions de phase de second ordre. L'un des défauts de la DSC est que sa température d'utilisation est généralement comprise entre 175 et 1100°C, ce qui est bien inférieur à celle de la DTA. Il existe deux types de systèmes DSC d'usage courant (Figure.III.1) [195]. Dans le système DSC à compensation de puissance (Figure.III.1.a), les températures de l'échantillon et de la référence sont contrôlées indépendamment en utilisant des fours séparés mais identiques. Les températures de l'échantillon et de la référence sont rendues identiques en faisant varier la puissance absorbée par les deux fours. L'énergie nécessaire à cette opération est une mesure des changements
d'enthalpie ou de capacité thermique dans l'échantillon par rapport à la référence. Dans le DSC à flux thermique, l'échantillon et la référence sont reliés par un chemin de flux thermique à faible résistance (un disque métallique). L'ensemble est enfermé dans un seul four, comme illustré à la Figure.III.1.b. Les changements d'enthalpie ou de capacité thermique dans l'échantillon provoquent une différence de température par rapport à la référence. Le flux thermique résultant est plus faible que celui de l'ATD car l'échantillon et la référence sont en bon contact thermique. La différence de température est enregistrée et reliée au changement d'enthalpie dans l'échantillon en utilisant des expériences de calibration. Le DSC à flux thermique est une modification subtile du DTA, qui diffère uniquement par le fait que l'échantillon et la référence sont enfermés dans le même four. La différence d'énergie nécessaire pour les maintenir à une température presque identique est fournie par les changements de chaleur dans l'échantillon. Tout excès d'énergie est conduit entre l'échantillon et la référence [195].



Figure III.1. Deux types d'équipements DSC : (a) DSC à compensation de puissance et (b) DSC à flux thermique. S : échantillon ; R : matériau de référence [195].

III.2.3. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique de caractérisation rapide et non destructive, qui est utilisée fréquemment en sciences des matériaux pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs orientations cristallines [196]. Elle permet de déterminer les distances interatomiques, la nature cristallographique et la taille des cristaux des réseaux cristallines [197].

Quand un faisceau de rayons X interagit avec un matériau cristallin dans lequel les atomes sont organisés de manière périodique, il existe des conditions pour que les ondes interfèrent de manière constructive et produisent un faisceau intense (Figure III.2). Ces conditions sont données par la loi de Bragg :

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

Où, n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} est la distance entre les plans interréticulaire d'indices de Miller h,k,l, θ est l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon.



Figure III.2. Représentation des conditions de Bragg dans un cristal [197].

L'analyse des diagrammes DRX nécessite la connaissance préalable de la structure cristalline des phases observées. On peut ainsi calculer les différentes distances interéticulaires d_{hkl} de chaque famille de plan et prédire à l'aide de la loi de Bragg où les pics de diffraction devraient être observés sur le diagramme DRX.

L'identification des phases formées se fait par comparaison des spectres obtenus expérimentalement avec les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) de l'ICCD [198.199].

La source de rayons X est composée d'une anticathode en cuivre émettant un faisceau polychromatique dont les longueurs d'ondes correspondent aux différentes raies d'émission de fluorescence X du cuivre (K α 1, K α 2, K β ...). Un filtre en nickel situé entre la source et l'échantillon permet de filtrer les longueurs d'ondes non désirées et ne laisse passer que les ondes électromagnétiques provenant de la raie K α 1 (de longueur d'onde 1,5406 Å) et la raie K α 2 (de longueur d'onde 1,5444 Å) du cuivre. Un détecteur à scintillateur axé selon une position angulaire de 2 θ par

rapport au faisceau incident va collecter le signal diffracté. La mesure consistera à explorer une gamme d'angle et à relever simultanément l'intensité diffractée suivant la direction 2θ [200].



Figure III.3. Dispositif expérimental de diffraction des rayons X[199].

III.2.4. Magnétomètre VSM (Vibrating sample magnetometer)

Le VSM est une technique polyvalente permettant de mesurer le moment magnétique d'un échantillon lorsqu'il est mis en vibration perpendiculairement à un champ magnétisant uniforme. Des changements aussi petits que 10 5 à 10 6 emu peuvent être détectés avec cette méthode. La technique VSM peut être utilisée pour obtenir des informations sur le moment magnétique des échantillons sur la base de la loi d'induction magnétique de Faraday [201]. Contrairement à MOKE, VSM mesure le moment magnétique d'un échantillon entier. Dans cette technique, un échantillon magnétique est monté sur le porte-échantillon et placé entre les pôles de l'électroaimant, généralement orientés horizontalement (Figure III.4.a). Il existe quelques types de porte-échantillons, comme le montre la figure III.4.b. Selon le type de mesure à effectuer, il existe des porte-échantillons dans le plan et/ou hors du plan. La position optimale de l'échantillon est appelée "point de selle", qui est déterminé par un étalonnage du positionnement avant les mesures. Pendant la mesure, l'échantillon est soumis à une vibration constante dans le plan vertical à une fréquence fixe ω . Le changement de flux magnétique, qui est proportionnel au moment magnétique dans l'échantillon, provoque une induction de tension alternative qui est détectée par un ensemble de bobines de captage placées près des pôles électromagnétiques. Un changement de flux est détecté lorsque le champ magnétique appliqué, la position de la bobine ou la position de l'échantillon sont modifiés. La tension induite est ensuite envoyée dans un amplificateur à verrouillage pour obtenir les informations sur le moment magnétique de l'échantillon. La figure III.4.c montre une courbe de magnétisation typique mesurée à l'aide du VSM, qui donne le moment magnétique de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué ainsi que d'autres informations telles que la coercivité, les champs de commutation et leur distribution [201].



Figure III.4. (a) schéma de composant du VSM, (b) type de porte échantillons utiliser. (c) graphe de magnétisation obtenue par VSM [201].

III.2.5. Mesure de résistivité par quatre pointes

La figure III.5 présente une piste conductrice de longueur L, de largeur W et d'épaisseur e dont la résistance R est donnée par la relation suivante [10]:

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} = \rho \cdot \frac{L}{e \cdot W}$$

Où ρ est la résistivité moyenne de la piste.

Le rapport *L/W* peut être considéré comme un "nombre de carrés" et le rapport ρ/e est appelé résistance carré Rs en Ω/\Box (nombre d'ohm par carré). Pour les dispositifs, *L* et *W* sont caractérisés par le dessin des masques.



Figure III.5. Schéma représentant une piste conductrice de longueur *L*, de largeur *W* et d'épaisseur *e* [202].

Pour mesurer la résistance, la méthode la plus utilisée est la méthode des 4 pointes (Figure III.6). Elle implique que l'épaisseur du film soit négligeable devant les autres dimensions. Quatre pointes alignées et à égale distance les unes des autres pénètrent le matériau avec une certaine profondeur qui dépend du type de pointes utilisées. Un courant I de valeur connue est appliqué entre la première et la dernière pointe. La tension V est mesurée avec un voltmètre entre les deux pointes centrales [202].



Figure III.6. Représentation schématique du dispositif expérimental de la mesure de résistance par la méthode des 4 pointes. Les pointes sont équidistantes d'une distance *s* [202].

La loi d'Ohm donne l'expression de la résistance du matériau traversé par un courant :

$$\frac{V}{I} = K.Rs$$

K est un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie bidimensionnelle (forme des contours, position des contacts). K peut être calculé analytiquement dans quelques cas particuliers très simples, par exemple pour quatre pointes équidistantes alignées sur une couche sans limites (considérée comme infinie) :

$$K = \log(2)/\pi$$
, où $1/K = 4,532$

Il s'agit d'une technique très simple et directe, selon la relation suivante :

$$\frac{1}{Rs_{TOTAL}} = \frac{1}{Rs_{NiSi}} + \frac{1}{Rs_{substrat}}$$

Or $\frac{1}{Rs_{substrat}}$ est négligeable (de l'ordre de $10^{-3}\Omega^{-1}$ pour un substrat dopé p). Ceci nous permet d'obtenir facilement la résistance moyenne [202].

III.2.6. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy » est une technique d'observation de la topographie des surfaces de la matière solide. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émis de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires fin qui balaye la surface observée .Elle permet d'obtenir des images avec très séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de un pouvoir champ[203].

Elle interactions utilise. complément, les autres des électrons primaires en avec l'échantillon : émission des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons X et parfois de la lumière et parfois primaires, ainsi que l'émission de photons celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

La figure III.7 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un matériau choisi [204].



Figure III.7. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron- matière [204]. Un microscope électronique à balayage (Figure III.8) se compose de:

- une colonne optique électronique renfermant la filament et montée sur la chambre échantillon

- un groupe de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire

- des détecteurs des différents signaux émis par l'échantillon

- un écran vidéo pour l'observation des images

- une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions



Figure III.8. Schéma de principe d'une microscopie électronique à balayage [204].

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm. Le faisceau incident interagit avec la surface de l'échantillon soumis à l'analyse.

Les interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique. Par un système de bobines de déflections semblable à celui d'une télévision le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire.

Le moniteur permettant l'observation est lui-même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électrons de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Partie 1 : Alliage Fe-Al

IV.1.1. Résultats et discussion

a. Images MEB et composition des alliages

Les images de surface et les spectres EDS des rubans sont présentés dans les Figures. IV.1 et IV.2, les images SEM des deux échantillons ne montrent pas de précipitation ou de seconde phase. Les piqûres sont formées pendant la solidification rapide du métal liquide coulé à l'état fondu sur la roue de cuivre en rotation, les résultats des mesures EDS sont listés dans le tableau IV.1.

Tableau. IV.1. Teneur réelle en éléments dans les rubans dont les compositions nominalessont Fe70Al30 et Fe70Al20Cr10.

Element		
Fe ₇₀ Al ₃₀	Mass.%	At.%
Fe	85.2	70.9
Al	14.8	29.1
	3.5	1 / 0 /
$\mathbf{Fe}_{70}\mathbf{AI}_{20}\mathbf{Cr}_{10}$	Mass.%	At.%
Fe ₇₀ Al ₂₀ Cr ₁₀ Fe	Mass.% 79.6	At.% 69.6
Fe ₇₀ Al ₂₀ Cr ₁₀ Fe Al	Mass.% 79.6 12.9	At.% 69.6 23.4



Figure IV.1. Image MEB spectre EDS du ruban Fe70Al30.



Figure IV.2. Image MEB et spectre EDS du ruban Fe70Al20Cr10.

b. Mesures DSC

La figure IV.3 montre les courbes DSC pour les rubans de Fe70Al30 et de Fe70Al20Cr10 homogénéisés et trempés, bien que les courbes montrent un comportement irrégulier de la ligne de base, on peut distinguer un pic exothermique à environ 250 °C pour le Fe70Al30 et à 300 °C pour le Fe70Al20Cr10. Selon le diagramme de phase [205], une telle anomalie peut être attribuée au processus d'ordre à partir d'un mélange présumé de phases de non-équilibre désordonnées de type A2 et ordonnées de type B2 vers la phase d'équilibre ordonnée de type

D03. La différence entre les valeurs de température correspondant aux pics peut être liée à l'ajout de chrome qui tend à stabiliser le mélange des phases moins ordonnées.



Figure. IV.3. Courbes DSC de chauffage de rubans de Fe70Al30 (a) et de Fe70Al20Cr10 (b) homogénéisés à 1100°C pendant 2 heures, suivis d'une trempe dans l'eau.

c. Caractérisation structurelle DRX

Les figures IV.4 et IV.5 présentent les diagrammes XRD pour les rubans Fe70Al30 et Fe70Al20Cr10 homogénéisés à 1100 °C pendant 2 heures et trempés après un recuit de 1 h à différentes températures suivi d'une trempe à l'eau (les températures sont indiquées dans les graphes). Tous les motifs sont indexés en termes de structure BCC. A partir de l'évolution de l'intensité de la réflexion superstructurelle (100), on peut déduire que les échantillons homogénéisés (à 1100 °C) et trempés sont constitués de la phase désordonnée A2 pour le ruban Fe70Al20Cr10 (qui montre une absence de réflexion (100)) et d'un mélange de la phase A2 avec des structures ordonnées de type B2 (présence de réflexion (100)) pour le ruban Fe70Al30. En accord avec les données DSC, le recuit des rubans homogénéisés donne lieu à la formation d'une phase ordonnée de type D03 à l'équilibre, clairement manifestée par l'évolution du pic de superstructure (200).



Figure IV.4. Spectre DRX du ruban Fe70Al30 après un recuit de 1 h à différentes températures suivi d'une trempe.



Figure IV.5. Spectre DRX de Fe70Al20Cr10 après un recuit de 1 h à différentes températures suivi d'une trempe.

d. Résultats de la résistivité

La figure IV.6 montre les valeurs de résistivité à température ambiante en fonction de la température de recuit pour les deux rubans. Comme d'habitude, les échantillons ont été recuits à différentes températures pendant 1 heure, puis trempés à l'eau. La résistivité est plus faible dans la phase ordonnée de type D03 [206.207] par rapport aux valeurs obtenues dans la phase ordonnée de type B2 et/ou désordonnée A2. Le maximum de résistivité, correspondant à la fraction volumique la plus élevée de la phase ordonnée de type B2, est observé après un recuit à 500°C. Cet effet peut être expliqué par l'existence de frontières antiphases entre les domaines structuraux de type D03 (structure Fe3Al) et les domaines structuraux de type B2 (structure FeAl)[208.209]. Après le traitement thermique au-dessus de cette température, la résistivité a presque la même valeur, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement d'état de phase des échantillons. Il est intéressant de noter que les échantillons devraient être ferromagnétiques dans la phase ordonnée D03[210.211]. La figure IV.6 montre que l'ajout de Cr à Fe70Al30 augmente la résistivité. Un effet similaire est produit par l'ajout de V [212]. Les propriétés magnétiques des composés Fe-Al-V dépendent fortement du degré d'ordre atomique de la structure cristalline [213.214]. Le remplacement des atomes de fer dans Fe3Al par des atomes de vanadium entraîne une forte réduction du moment magnétique et de la température de Curie [214.215]. Les changements complexes de la structure électronique de la matrice avec l'ordre atomique et magnétique à longue distance entraînent des changements de la résistivité électrique [216]. Nishino et al. [217], expliquent que les composés Fe3-xVxAl avec la structure de type DO3 présentent une dépendance anormale de la résistivité électrique par rapport à la température, caractérisée par un maximum de résistivité près de la température de Curie. Le composé Fe2VAl présente un comportement semi-conducteur [217]. Les mesures de chaleur spécifique suggèrent que ce composé est un candidat pour le système des fermions lourds [218]. Des études approfondies similaires pour les composés Fe-Al-Cr, comme dans le cas du Fe-Al-V, encore rares dans la littérature, devraient être réalisées à l'avenir.



Figure IV.6. Résistivité à température ambiante de deux rubans en fonction de la température de recuit.

e. Résultats de la magnétisation

Les cycles d'hystérésis de magnétisation fournissent des informations sur l'état magnétique et d'autres caractéristiques des alliages qui sont également importantes pour leur application pratique [219]. Les courbes de magnétisation, M(H), mesurées pour des rubans homogénéisés/trempés et recuits à 300 °C pendant 1 h sont présentées dans les figures IV.7 et IV.8. La courbe M-H pour Fe70Al30 dans la Figure IV.7 révèle un fort ferromagnétisme avec une grande magnétisation de saturation de 100 emu/g et une petite anisotropie dans ce ruban, qui pourrait être due à l'anisotropie magnétocristaline et à la rugosité de surface produite par le filage à l'état fondu[220].H. Danan et al[221].a considéré les particules de Fe3Al comme des domaines magnétiques uniques interagissant entre eux à l'intérieur de la matrice, expliquant cela par la petite taille et la distance entre les particules[221], Ceci explique pourquoi le ruban Fe70Al20Cr10 présente un mélange de phases ferromagnétiques avec un comportement analogue à celui d'un superparamagnétique, dû aux fluctuations de l'aimantation causées par l'énergie thermique, qui présente un comportement non linéaire sans saturation. D'autre part, comme le montre la ZOOM de la partie de la courbe M(H) au voisinage du champ nul de la Figure. IV.7, les deux rubans présentent presque la même valeur de champ coercitif, égale à environ 12 mT, et un léger décalage des boucles le long de l'axe x vers les valeurs positives du champ magnétique. Le tableau IV.2 rassemble les valeurs de

magnétisation à 2 T et les champs coercitifs pour les deux rubans dans les états trempé après homogénéisation et après recuit à 300°C.

Fe ₇₀ Al ₃₀	M, emu/g	Hc, mT
1100° C/2h	100	12
1100 °C/2h+300° C/1h	110	10
FezaAbaCr10	Μ. ομι/α	He mT
	wi, cinu/g	ш, шт
1100° C/2h	33	11 c, 111 12

Tableau IV.2.Les valeurs de la magnétisation à 2 T et du champ coercitif pour Fe70Al30 et Fe70Al20Cr10.

La différence significative de l'état magnétique entre les deux rubans reflète non seulement l'influence de l'élément antiferromagnétique Cr, qui est capable de contrecarrer l'ordre ferromagnétique, mais aussi les différents degrés d'ordre atomique dans ces deux rubans, comme nous l'avons vu précédemment (Figures IV.4 et IV.5). Après un recuit à 300 °C pendant 1 h, le ruban Fe70Al30 montre une augmentation de la magnétisation de saturation à environ : 110 emu/g, et un déplacement de la boucle M-H vers les champs négatifs, tandis que la quantité de phase ferromagnétique dans le ruban Fe70Al20Cr10, se manifestant par un petit champ coercitif, devient à peine détectable. En ce qui concerne l'aspect structurel, ces résultats magnétiques indiquent que l'augmentation du degré d'ordre atomique après le recuit entraîne une augmentation du moment magnétique de la cellule unitaire dans le Fe70Al30, alors que dans le cas du ruban Fe70Al20Cr10, il produit une frustration magnétique presque totale. De plus, l'apparition d'un champ d'anisotropie d'échange, d'environ 7 mT comme le montre la ZOOM de la figure IV.8.a, peut être expliquée en supposant que le recuit donne lieu à la formation de clusters antiferromagnétiques dans le ruban Fe70Al30. Il est bien connu que l'anisotropie d'échange (biais d'échange) se produit à la suite du couplage entre les couches ferromagnétiques et antiferromagnétiques, en raison de l'anisotropie d'échange entre de très petites régions d'alignement de spin ferromagnétique et antiferromagnétique dans le système FeAl, les mêmes résultats sont observés dans les systèmes Co-CoO et les systèmes NiMn désordonnés[222].



Figure IV.7. Courbes M-H de rubans de Fe70Al30 (a) et de Fe70Al20Cr10 (b) homogénéisés à 1100°C pendant 2h suivis d'une trempe. Les cercles présentent des ZOOMs du comportement M-H au voisinage du champ zéro.



Figure IV.8. Courbes M-H pour Fe70Al30(a) et pour Fe70Al20Cr10(b) homogénéisés à 1100°C pendant 2h suivis d'une trempe et recuits à 300°C pendant 1h.

Partie 2:Alliages Fe-Ge

IV.2.1. Résultats et discussion

a. Analyse dilatométrique

La dilatométrie est un outil d'investigation utilisé pour suivre l'évolution de la longueur de l'échantillon pendant le cycle de chauffage en fonction de la température ou du temps. Le coefficient de dilatation dépend de la composition des phases de l'alliage, ainsi, la dilatométrie peut donner une bonne idée de l'évolution de la microstructure de l'alliage traité.

La courbe dilatométrique obtenue avec une vitesse de chauffage de 10°C/min d'un alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé 2 h à 1000°C et trempé à l'eau présente une anomalie importante pendant le chauffage (Figure. IV.9).La courbe obtenue est interprétée à la lumière de la littérature et du diagramme de phase Fe-Ge. Cette courbe présente les effets suivants :

- Deux contractions successives entre 150°C et 350°C avec deux minimums autour de 200°C et 306°C ont été observés. Selon le diagramme d'équilibre Fe-Ge, le Fe-8% at. Ge contient la phase α désordonnée jusqu'à la température ambiante, mais des études récentes [223.224], ont montré que l'analyse thermique de cet alliage présente un pic à basse température, sa hauteur augmente avec l'augmentation de la concentration en Ge (avec une tendance à la superstructure D03) qui est très sensible au traitement thermique de l'échantillon. Par conséquent, la première contraction observée sur la courbe de chauffe dérivée à 200°C peut être due à la formation de la phase ordonnée D03 à partir d'un état complètement désordonné α . La deuxième contraction apparaît à 306 ° C liée à l'augmentation du degré d'ordre,

- Une expansion dans l'intervalle de température [350-500°C] avec un maximum à 421°C, due à la diminution du paramètre d'ordre de la phase ordonnée D03 et à la formation de la phase $\alpha 2$ semi-ordonnée de structure B2,

- Une contraction apparaît autour de 548°C due à l'augmentation du paramètre d'ordre de la phase α2 semi ordonnée,

Turtelli et al [225], ont montrés que cet alliage présente une seule phase désordonnée A2 après traitement à 600°C, nous pouvons donc attribuer le pic observé autour de 746°C à la transition magnétique (point de Curie). Ceci est prouvé par des tests DSC [223]. La courbe dilatométrique d'un alliage Fe-8% at. Ge-4% at. Al homogénéisé 2 h à 1000°C et trempé à l'eau

est présentée dans la Figure. IV.10. Les mêmes effets ont été observés que ceux du alliage Fe-8at.%Gesur la courbe de chauffage dérivée de l'alliage Fe-8at.% Ge-4%at. Al :

- La contraction observée entre 200°C et 400°C avec un minimum autour de 287°C est due à la formation de la phase ordonnée D03 et à l'augmentation de son degré d'ordre à partir d'un état complètement α désordonné. Cependant, la concentration d'Al dans cet alliage est de 4%. On ne peut donc pas s'attendre à la formation d'une phase ordonnée. G. Athanassiadis et al.[226], ont montré que l'interaction répulsive entre Al et Ge améliore l'ordre de l'alliage Fe-Al-Ge étudié dans leur travail. Cette répulsion conduit au regroupement des atomes de Fe et Ge pour former les noyaux de la phase ordonnée. Dans cet alliage, la première contraction n'est pas dupliquée et apparaît à plus basse température par rapport à l'alliage Fe-8%at. Ge, ceci peut être dû à l'effet de l'Al qui accélère cette transition,

- Une expansion dans l'intervalle de température [400-500°C] avec un maximum à 418°C, liée à la diminution du paramètre d'ordre de la phase ordonnée D03 et à la formation de la phase semi-ordonnée B2,

- La contraction observée autour de 567°C liée à l'augmentation du degré d'ordre de cette dernière phase.



Figure IV.9: courbe de chauffe de l'alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé 2 h à 1000 °C puis trempé à l'eau (vitesse de chauffe 10 °C/min).



Figure IV.10: courbe de chauffage de l'alliage Fe-8% at. Ge- 4% at. Al homogénéisé pendant 2 h à 1000 °C puis trempé à l'eau (vitesse de chauffe 10 °C/min).

b. Mesures électrochimique

Les courbes de polarisation (intensité-potentiel) fournissent des informations précieuses sur le comportement des alliages étudiés immergés dans une solution contenant 0,05M H2SO4 (en ce qui concerne leur aptitude à la passivation et leur tendance à la corrosion).

L'analyse de ces courbes permet d'estimer les paramètres électrochimiques (Ecorr, Icorr, βa , βc) des alliages étudiés présentés dans le tableau IV.3. Il est important de noter que la forme et les caractéristiques des courbes sont très sensibles à la composition de l'alliage, leur histoire thermique, leur état structural, etc. [227].D'où l'importance ici d'étudier l'effet de l'état ordonné et de la composition des alliages.

La Figure. IV.11montre la superposition des courbes de polarisation du Fe-8%at.Ge, homogénéisé pendant 2 h a 1000°C puis trempé à l'eau ou homogénéisé puis refroidi à l'air. Le refroidissement à l'air conduit à la formation de la phase d'équilibre dans l'alliage étudié (la formation de la phase ordonnée D03) comme déjà mentionné ci-dessus. Notons qu'il y a un déplacement du potentiel de corrosion (Ecorr) vers des valeurs plus négatives pour le Fe-8%at. Ge. On note un déplacement du potentiel de corrosion (Ecorr) vers des valeurs plus négatives pour l'échantillon de Fe-8at.%Ge homogénéisé puis refroidi à l'air où Ecorr est approximativement de -346,79 mV pour le Fe-8% at.Ge à l'état trempé et de -473,20 mV pour le même alliage à l'état ordonné (Tableau IV.3).

Ce décalage du potentiel de corrosion peut être expliqué par la corrosion galvanique qui peut se former entre les domaines ordonnés D03 et la matrice. La différence de potentiel entre ces deux phases est la force motrice pour que les électrons se déplacent de l'anode vers la cathode et forment les cellules galvaniques. La seconde phase anodique (la phase ordonnée D03) se dégrade au contact de la matrice plus noble dans une cellule galvanique. Par conséquent, lorsque cette phase s'oxyde, il existe autour d'elle un champ de contrainte et un gradient de concentration. De sorte que la vitesse de corrosion augmente avec la diminution de la résistance à la polarisation (Rp).

Pour l'alliage Fe-8% at. Ge-4% at. A1, la Figure. IV.12 ne montre aucune différence entre l'état ordonné et l'état désordonné, où les courbes de polarisation ont la même valeur de potentiel de corrosion (Tableau IV.3). Ceci est probablement dû à la petite fraction de la phase ordonnée formée dans cet alliage.

Les courbes de polarisation représentées dans la Figure. IV.13 des deux alliages étudiés Fe-8% at. Ge, Fe-8% at. Ge-4% at. Al homogénéisés pendant 2 heures à 1000°C et trempés à l'eau, ont la même forme. Cependant, le potentiel de corrosion est de l'ordre de -346,79 mV pour le Fe-8% at. Ge et de -333,57 mV pour le Fe-8% at. Ge-4% at. A1 (Tableau IV.3). Ce décalage peut s'expliquer par l'effet de la composition de l'alliage étudié qui influence la vitesse de corrosion de plusieurs façons, comme le changement du potentiel et des propriétés de la couche de passivation. Le film passif formé sur la surface du Fe-8% at.Ge, est moins protecteur que celui formé sur le second alliage. Ceci peut s'expliquer par la formation de deux couches protectrices (oxyde d'Al + oxyde de Fe) à la surface de l'échantillon de Fe-8% at. Ge-4% at. Al. Ainsi, l'ajout d'Al améliore la formation de la couche passive formée à la surface de l'alliage étudié. On peut dire que la présence d'Al ralentit le processus électrochimique dans ce type d'alliage. La Figure. IV.14 montre qu'il y a un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives pour l'échantillon de Fe-8% at. Ge homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis refroidi à l'air, ce qui s'accompagne de l'augmentation de la densité de courant, on peut donc dire que l'érosion du Fe-8% at. Ge à l'état ordonné est plus rapide que dans l'alliage de Fe-8% at. Ge-4% at. Al.

Le courant aux branches anodiques des différentes courbes est presque constant, ce qui suggère que le film formé à la surface des échantillons étudiés est stable et protège l'alliage.

25°C.							
Alliage	E _{corr} (mV)	I _{corr} (µA)	β _a (mV)	β_{c} (mV)	V (mm/an)	$Rp(\Omega/cm^2)$	

83,70

173,80

54,40

68,30

230,70

227,10

171,80

222,70

233,50

473,20

30,42

104,25

-346,79

489,50

-333,57

-334,93

-

0, 07 x 10⁻³

0, 140 x 10⁻

0,009 x 10⁻³

0,03 x 10⁻³

3

123,00

88,61

578,44

219,53

Fe-8% at. GeHomogenized

and water quenched Fe-8% at. Ge

Homogenized and air cooled. Fe-8% at. Ge-4% at.

AlHomogenized and water

quenched Fe-8% at.Ge-

4% at. AlHomogenized and

air cooled.

Tableau IV.3 : Paramètres électrochimiques des alliages étudiés dans 0,05 mol/l H2SO4 à25°C.

2 - 1 - ((Fm) 1) 60 - -1 - -2 -	
-3 -	(a) Fe-8% Ge WC (b) Fe-8% Ge AC
-	-1,5 -1,0 -0,5 0,0 0,5 1,0 1,5 E (V)

Figure IV.11 : Courbes de polarisation d'un alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau et refroidi à l'air immergé dans 0,05 mol/l H2SO4



Figure IV.12 : Courbes de polarisation d'un alliage Fe-8% at. Ge- 4% at. Al homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau et refroidi à l'air immergé dans 0,05 mol/l H2SO4.



Figure IV.13: Courbes de polarisation de deux alliages étudiés, Fe-8% at. Ge et Fe-8% at.Ge-4% at. Al, homogénéisé pendant 2 h à 1000°C et trempé a l'eau puis immergés dans 0,05 mol/l H2SO4.



Figure IV.14: Courbes de polarisation de deux alliages étudiés, Fe-8% at. Ge et Fe-8% at.Ge-4% at. Al homogénéisé pendant 2 h à 1000°C et refroidis a l'air puis immergés dans 0,05 mol/1 H2SO4

c. Caractérisation magnétique

L'évolution des paramètres magnétiques peut être expliquée par les transformations de phase et les phénomènes de diffusion qui se produisent pendant le recuit des alliages étudiés. La variation de l'aimantation à saturation (Ms) est contrôlée par la composition chimique locale de la phase magnétique. Dans ce travail, les courbes d'hystérésis ont été mesurées par la technique de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM). Le comportement magnétique des alliages Fe-8% at.Ge et Fe-8% at. Ge-4% at. Al étudiés est similaire à celui des matériaux ferromagnétiques. Les valeurs de Ms, de l'aimantation rémanente (Mr) et du champ coercitif (Hc) sont indiquées dans le tableau IV.4.

La Figure IV.15montre les boucles d'hystérésis magnétiques de l'alliage Fe-8%at.Ge homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau ou homogénéisé puis refroidi à l'air. Les résultats indiquent que la réponse magnétique est presque la même dans les deux cas, où Ms = 202,7 emu / g pour l'alliage Fe-8%at.Ge à l'état désordonné et Ms = 200,3 emu/g pour le même alliage à l'état ordonné (Tableau IV.4). Cependant, à l'état ordonné, le cycle d'hystérésis de cet alliage est très étroit comparé à celui de l'état désordonné et il est également caractérisé par un faible champ coercitif. Ceci est probablement dû à l'effet de défaut dans la structure désordonnée qui inhibe le mouvement des parois de Bloch. L'alliage présente donc une perte magnétique très faible, ce qui indique que la phase désordonnée D03 est ferromagnétique et que, dans ce cas, l'alliage se comporte comme un matériau magnétique doux.

Les courbes d'hystérésis de l'alliage Fe-8% at. Ge-4% at. A1 sont présentées sur la figure IV.8. Même observation que pour l'alliage précédent, en fait, on note que le cycle d'hystérésis à l'état ordonné pour cet alliage est très étroit comparé à celui de l'état désordonné avec un faible champ coercitif. L'alliage passe donc très peu de perte magnétique, ce qui indique que la phase ordonnée D03 formée lors du refroidissement à l'air est ferromagnétique et que l'alliage se comporte comme un matériau magnétique doux.

Les résultats indiquent que la faible réponse magnétique de l'alliage Fe-8% at. Ge-4% at. A1 est enregistrée après le refroidissement à l'air (Tableau IV.4) où Ms = 213,13 emu/g dans l'état désordonné et Ms = 203,31 emu / g dans l'état ordonné. Notez que la saturation est atteinte plus rapidement dans l'alliage Fe-8% at. Ge que dans l'alliage qui contient Al (Tableau IV.4). Ms est donc liée à la composition chimique.

Une augmentation de la pente des courbes M (H) correspond à une augmentation de la perméabilité magnétique, ce qui est particulièrement souhaitable pour des applications pratiques de capteurs ou d'actionneurs [228]. Cet effet est observé pour l'alliage Fe-8% at. Ge refroidi à l'air par rapport à l'alliage Fe-8% at. Ge-4% at. Al dans le même état.

Tableau IV.4 :	Paramètres	magnétiques	des	deux	alliages	étudiés	après	différents	traiteme	ents
			ther	miqu	es.					

	Ms	Mr	
Alliage	(emu/g)	(emu/g)	Hc(T)
Fe-8% at. Ge homogénéiser et trempé a l'eau	202.70	0.078	6.715E-5
Fe-8% at. Ge homogénéiser et refroidie a l'air.	200.30	0.111	2.261E-4
Fe-8% at. Ge-4% at. Al homogénéiser et trempé a l'eau	213.13	0.065	1.061E-4
Fe-8% at.Ge-4% at.Al homogénéiser et refroidie a l'air	203.31	0.043	3.133E-5



Figure IV.15: courbe M-H de l'alliage Fe-8% at. Ge homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau et homogénéisé puis refroidi à l'air.



Figure IV.16: courbe M-H de l'alliage Fe-8% at. Ge-4% at.Al homogénéisé pendant 2 h à 1000°C puis trempé à l'eau et homogénéisé puis refroidi à l'air.



Figure IV.17: courbe M-H de deux alliages étudiés : Fe-8% at. Ge et Fe-8% at. Ge-4% at. Al homogénéisés pendant 2 h à 1000°C puis refroidis à l'air.

Conclusion générale

Le présent travail est devisé en deux parties :

Partie 1 :

Les rubans minces de Fe70Al30 et de Fe70Al20Cr10 ont été préparés par filage à chaud et leurs propriétés structurelles, de transport d'électrons et magnétiques ont été explorées en fonction du traitement thermique. Les anomalies exothermiques sur les courbes DSC sont attribuées aux processus d'ordre atomique qui sont confirmés par la diffraction des rayons X. La résistivité du Fe70Al30 et du Fe70Al20Cr10 a été étudiée. La résistivité de Fe70Al20Cr10 est deux fois plus grande que celle de Fe70Al30. Une forte influence du Cr sur le comportement de magnétisation est également constatée : alors que le ruban de Fe70Al30 est fortement ferromagnétique, le ruban de Fe70Al20Cr10 semble être caractérisé par un comportement superparamagnétique. Un petit effet de biais d'échange est trouvé dans le ruban Fe70Al30 recuit, qui peut être lié à l'agrégation antiferromagnétique. Les résultats constituent une base solide pour les études ultérieures de la physique des effets observés expérimentalement.

Partie 2 :

L'étude des transformations de phase et des propriétés physiques des alliages Fe-8% at. Ge et Fe-8% at.Ge-4% at. Al,a été faite dans deux conditions différentes : trempe à l'eau et refroidissement à l'air. Dans le système Fe-Ge, il est connu que la trempe élimine la formation de la phase ordonnée D03, alors qu'un refroidissement lent conduit à sa formation. Les analyses dilatométriques obtenues montrent que les transformations de phase dans les alliages étudiés sont de type ordre-désordre. L'ajout d'une petite quantité d'Al dans l'alliage Fe-8% at.Ge conduit à l'accélération des processus d'ordre en raison de l'interaction répulsive entre Al et Ge, ce qui améliore l'état d'ordre dans l'alliage Fe-8% at.Ge-4% at.Al étudié.La formation de la phase ordonnée D03 après un refroidissement lent de l'alliage Fe-8% at.Ge, conduit à une corrosion galvanique qui se forme entre les domaines ordonnés et la matrice. La phase ordonnée se dégrade au contact de la matrice, ce qui conduit à l'augmentation de la corrosion pour cet alliage à l'état ordonné. La technique de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) a été utilisée dans ce travail pour étudier les propriétés magnétiques de deux alliages Fe-8% at.Ge et Fe-8% at.Ge-4% at. Ge, et dériver les valeurs de (Ms), (Mr) et (Hc) pour ces alliages. L'évolution de l'aimantation à saturation Ms

est contrôlée par la composition chimique locale de la phase magnétique, où les résultats obtenus montrent que la saturation est atteinte plus rapidement dans l'alliage Fe-8% at. Ge. La formation de la phase ordonnée D03 dans les deux alliages étudiés, conduit à une très faible perte magnétique. Ceci indique que la phase ordonnée est ferromagnétique et que l'alliage se comporte comme un matériau magnétique doux, applicable comme matériau magnétostrictif. La comparaison des courbes d'hystérésis magnétique des deux alliages étudiés à l'état ordonné montre qu'il y a une augmentation de la pente de la courbe M (H) de l'alliage Fe-8% at. Ge par rapport à celle de l'alliage Fe-8% at. Ge-4% at. A1. Cela correspond à une augmentation de la perméabilité magnétique, ce qui est souhaitable pour des applications pratiques de capteurs ou d'actionneurs.

Références :

[1]. Buerger, M.J., 1948. The role of temperature in minerology. Am. Mineral. 33 (3–4), 101– 121.

[2]. Buerger, M.J., 1951. Crystallographic aspects of phase transformations. In: Phase Transformations in Solids. Wiley and Sons, New York, pp. 183–211.

[3]. Gibbs, J.W., 1875. On the Equilibrium of heterogeneous Substances. Trans. Conn. Acad. 3, 108–248, 1875–76; 343–524, 1877–78.

[4]. Cahn, J., 1961. On spinodal decomposition. Acta Metall. 9 (9), 795–801.

[5]. Christian, J.W., 2002. The Theory of Transformation in Metals and Alloys. Pergamon Press. Corey, C.L., Rosenblum, B.Z., Greene, G.M., 1973. Ordering transition in Ni3Al alloys. Acta Metall. 21 (7), 837–844.

[6]. Ehrenfest, P., 1933. Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach dem entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen. Potentiales, vol. 36. Verhandlingen derKoninklijke Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, pp. 153–157.

[7]. Tammann, G., 1919. Die chemischen und galvanischen Eigenscaften von Mischkristallrein und ihre Atomverteilung. Zeits. F. Anorg. Allgem. Chemie. 107 (1/3), 1–239.

[8]. Kurnakow, N., Zemczuzny, S., Zasedatelev, M., 1916. The transformations in alloys of gold with copper. J. Inst. Metals 15, 305–331.

[9]. Bain, E.C., 1923. Crystal structure of solid solutions. Trans. AIME 68, 625–639.

[10]. Bragg, W.L., Williams, E.J., 1934. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. Proc. Roy. Soc. London 145A, 699–730.

[11]. Bethe, H.A., 1935. Statistical theory of superlattices. Proc. Roy. Soc. London 150A, 552–575.

[12]. Guggenheim, E.A., 1952. Mixtures. Clarenden Press, Oxford.

[13]. Weiss, P., 1907. L'Hypothèse du champ moléculaire et du propriété ferromagnétique. J. Physique 6, 661–690.

[14]. de Fontaine, D., 1973. In: Phase Transitions. Pergamon Press, New York.

[15]. Pippard, A.B., 1966. Elements of Classical Thermodynamics. Cambridge University Press, Cambridge.

[16]. Nix, F.C., Shockley, W., 1938. Order-disorder transformations in alloys. Rev. Mod. Phys. 10, 1–71.

[17]. Soffa, W.A., Laughlin, D.E., 1982. Recent experimental studies of continuous transformations in alloys: an overview. Proceedings of an International. Conference on Solid–Solid Phase Transformations. AIME, 159–183

[18]. Soffa, W.A., Laughlin, D.E., 1989. Decomposition and ordering processes involving thermodynamically first-order order->disorder transformations. Acta Metall. 37, 3019–3029.

[19]. Ino, H., 1978. Pairwise interaction-model for decomposition and ordering processes in Bcc binary-alloys and its application to Fe–Be system. Acta. Metall. 26 (5), 827–834.

[20]. Soffa, W., Laughlin, D.E., Singh, N., 2010. Interplay of ordering and spinodal decomposition in the formation of ordered precipitates in binary fcc. alloys: role of second nearest-neighbor interactions. Philos. Mag. 90 (1–4), 287–304.

[21]. F. Plazaola, E. Apiñaniz, D. Martin Rodriguez, E. Legarra and J. S. Garitaonandia, Advanced Magnetic Materials, Edited by LeszekMalkinski, ISBN: 978-953-51-0637-1(2012).

[22]. A. E. Clark, J.B. Restorff, M. Wun–Fogle, D. Wu, T. A. Lograsso, Temperature dependence of the magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe100–xAlx (x=14.1,16.6,21.5,26.3) and Fe50Co50, Journal of Applied Physics, 103 (2008).

[23]. Y. Yang, I. Baker and P. Martin, On the mechanism of the paramagnetic-toferromagnetic transition in Fe-Al, Philosophical Magazines, B 79, 449 (1999).

[24]. D. Hamana, L. Amiour and M. Bouchear, "Effect of chromium ternary addition on the ordering behaviour in Fe-28% Al alloy", Mater. Chemistry And Physics, 112, 816 (2008).

[25]. I.S. Golovin, E.M. Balagurov, I.A. Bobrikov and J. Cifre, Structure induced anelasticity in Fe3Me (Me ¹/₄ Al, Ga, Ge) alloys, Alloys and Compounds, 688, 310 (2016).

[26]. J. Cebulski , D. Pasek, M. Bik , K. Swierczek, P. Jelen, K.Mroczka, J.Dabrowa, M. Zajusz, J. Wyrwa, M.Sitarz, "In-situ XRD investigations of FeAl intermetallic phase-based alloy oxidation", Corrosion Science, 108, 344 (2019).

[27]. F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, Mechanical properties and oxidation behaviour of twophase iron aluminium alloys with Zr(Fe,Al)2 Laves phase or Zr(Fe,Al)12 T1 phase, Intermetallics, 13, 1275 (2005).

[28]. Z. Belamri, D. Hamana, I.S. Golovin, Study of ordering in Fe-25%Al-Cr alloys by dilatometry, heat flow and mechanical spectroscopy, Monthly International Research Journal, Metallofizika i NoveishieTekhnologii, Kiev, T. 35, N°2, 209 (2013).

[29]. R. Kuentzler, Ordering effects in the Fe-Al system, J. Physique, 44,1167(1983).

[30]. H. YaşarOcaka, G. DikiciYıldızb, Y. GöktürkYıldızc, B. Saatçid, R. Başara, G. Sarıoğlue, "Transverse Field Effects of Al Concentration on Magnetic Properties of B2-FeAl Nanoparticle", ACTA PHYSICA POLONICA, 139,1 (2021).

[31]. O Melikhova, J Čížek1, J Kuriplach, I Procházka, F Lukáč, M Cieslar, W Anwand, G Brauer, Quenched-in vacancies in Fe3Al based alloys: a positron annihilation study, Journal of Physics Conference Series, Vol. 01, 265 (2011).

[32]. Z. H. Liu, G. D. Liu, Maofeng Zhang, G. H. Wu, Large magnetostriction in Fe100-xAlx (15≤x≤30) melt-spun ribbons, Journal of Applied Physics Letters, 85, 1751 (2004).

[33]. R. C. Hall, Single Crystal Anisotropy and Magnetostriction Constants of Several Ferromagnetic Materials Including Alloys of NiFe, SiFe, AlFe, CoNi, and CoFe, Journal of Applied Physics, 30, 816 (1959).

[34]. J.A.García, J.Carrizo,L.Elbaile,D.Lago-Cachón,M.Rivas,D.Castrillo,A.R.Pierna, Magnetic anisotropy and magnetostriction in nanocrystalline Fe–Al alloys obtained by melt spinning technique, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 372, 27 (2014).

[35]. McQueen, H.J.; Kuczynski, G.C. Order-disorder transformations in iron-aluminum alloys. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 1959, 215, 619–622.

[36]. Eguchi, T.; Matsuda, H.; Oki, K.; Kiyoto, S.-i.; Yasutake, K. Order-disorder transformation in Fe-Al alloys. Trans. Jpn. Inst. Metals 1967, 8, 174–179

[37]. Koster, W.; Godecke, T. Physical measurements on iron—Aluminum alloys between 10 and 50 at.% Al. I.—Confirmation of and additional conribution to the iron—Aluminum phase diagram. Z. Metallkd. 1980,71, 765–769.

[38]. Taylor, A.; Jones, R. Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys. J. Phys. Chem. Solids 1958, 6, 16–37.

[39]. Davies, R. An X-ray and dilatometric study of order and the "k-state" in iron-aluminum alloys. J. Phys. Chem. Solids 1963, 24, 985–992.

[40]. Stein, F.; Schneider, A.; Frommeyer, G. Flow stress anomaly and order–disorder transitions in Fe3Al-based. Fe-Al-Ti-X alloys with X = V, Cr, Nb, or Mo. Intermetallics 2003, 11, 71–82.

[41]. Kubaschewski, O. Iron-Binary Phase Diagrams; Springer: Berlin, Germany, 1982.

[42]. Palm, M. Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Albased alloys. Intermetallics 2005, 13, 1286–1295.

[43]. Morris, D.; Liu, C.; George, E. Pinning of dislocations and the origin of the stress anomaly in FeAl alloys. Intermetallics 1999, 7, 1059–1068.

[44]. Morris, D.G.; Munoz-Morris, M. The stress anomaly in FeAl-Fe3Al alloys. Intermetallics 2005, 13, 1269–1274.

[45]. Friák, M.; Deges, J.; Krein, R.; Frommeyer, G.; Neugebauer, J. Combined ab initio and experimental study of. structural and elastic properties of Fe3Al-based ternaries. Intermetallics 2010, 18, 1310–1315.

[46]. Palm, M.; Inden, G.; Thomas, N. The Fe-Al-Ti system. J. Phase Equilib. 1995, 16, 209–222.

[47]. Ducher, R.; Stein, F.; Viguier, B.; Palm, M.; Lacaze, J. A re-examination of the liquidus surface of the Al-Fe-Ti. system. Z. Metallkd. 2003, 94, 396–410

[48]. Calvert, L.; Villars, P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases; ASM International:. Materials Park, OH, USA, 1991

[49]. Shu, X.L.; Hu,W.Y.; Xiao, H.N.; Deng, H.Q.; Zhang, B.W. Vacancies and antisites in B2 FeAl and D03 Fe3Al. with a modified analytic eam model. J. Mater. Sci. Technol. 2001, 17, 601–604.

[50]. Leamy, H.; Gibson, E.; Kayser, F. The elastic stiffness coefficients of iron-aluminum alloys-I experimental. results and thermodynamic analysis. Acta Metall. Mater. 1967, 15, 1827–1838.

[51]. Vailhe, C.; Farkas, D. Shear faults and dislocation core structure simulations in B2 FeAl. Acta Mater. 1997, 45,. 4463–4473.

[52]. Stein, F. Summer School on Iron Aluminides Part 1: The binary Fe-Al system. In Proceedings of the 5th Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminum Alloys in Prague, Prague, Czech

Republic, 21–24 September 2009..

[53]. Bradley, A.; Jay, A. The formation of superlattices in alloys of iron and aluminium.Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. 1932, 210–232.

[54]. Lawley, A.; Cahn, R. A high temperature X-ray study of ordering in iron-aluminium alloys. J. Phys. Chem. Solids 1961, 20, 204–221.

[55]. Fu, C.L. Origin of ordering in B2-type transition-metal aluminides: Comparative study of the defect. properties of PdAl, NiAl, and FeAl. Physical Review B 1995, 52, 3151–3158.

[56]. Baker, I.; Munroe, P.R. Mechanical properties of FeAl. Int. Mater. Rev. 1997, 42, 181–205.

[57]. Herrmann, J.; Inden, G.; Sauthoff, G. Deformation behaviour of iron-rich iron-aluminum alloys at low. temperatures. Acta Mater. 2003, 51, 2847–2857.

[58]. Herrmann, J.; Inden, G.; Sauthoff, G. Deformation behaviour of iron-rich ironaluminium alloys at high. temperatures. Acta Mater. 2003, 51, 3233–3242. [59]. Hasemann, G.; Schneibel, J.H.; George, E.P. Dependence of the yield stress of Fe3Al on heat treatment. Intermetallics 2012, 21, 56–61.

[60]. Hasemann, G.; Schneibel, J.H.; Krüger, M.; George, E.P. Vacancy strengthening in Fe3Al iron aluminides. Intermetallics 2014, 54, 95–103.

[61]. Neumann, J.; Chang, Y.; Lee, C. Thermodynamics of intermetallic phases with the triple-defect B2 structure Acta Metall. Mater. 1976, 24, 593–604..

[62]. Foiles, S.; Daw, M. Application of the embedded atom method to Ni3Al. J. Mater. Res. 1987, 2, 5–15.

[63]. Fu, C.; Ye, Y.-Y.; Yoo, M.; Ho, K. Equilibrium point defects in intermetallics with the B2 structure: NiAl and. FeAl. Phys. Rev. B 1993, 48, 6712

[64]. Stein, F.; Palm, M. Re-determination of transition temperatures in the Fe-Al system by differential thermal. analysis. Int J. Mater. Res. 2007, 98, 580–588.

[65]. Schaefer, H.-E.; Frenner, K.; Würschum, R. High-temperature atomic defect properties and diffusion processes. in intermetallic compounds. Intermetallics 1999, 7, 277–287.

[66]. Hehenkamp, T.; Scholz, P.; Köhler, B.; Kerl, R. Vacancy formation and diffusion in FeAl-alloys. Defect Diffus. Forum 2001, 194–199, 389–396.

[67]. Würschum, R.; Grupp, C.; Schaefer, H.-E. Simultaneous study of vacancy formation and migration at high. temperatures in B2-type Fe aluminides. Phys. Rev. Lett. 1995, 75, 97.

[68]. Schneibel, J. Strengthening of iron aluminides by vacancies and/or nickel. Mater. Sci. Eng. A 1998, 258, 181–186.

[69]. Mayer, J.; Meyer, B.; Oehrens, J.S.; Bester, G.; Börnsen, N.; Fähnle, M. Effective formation energies of atomic. defects in D03 Fe3Al: An ab-initio study. Intermetallics 1997, 5, 597–600.

[70]. Besson, R.; Morillo, J. Development of a semiempirical n-body noncentral potential for Fe-Al alloys. Phys. Rev. B 1997, 55, 193–204.

[71]. Bakker, H.; Modder, I.; Kuin, M. Extension of miedema's semiempirical model to estimates of the formation. enthalpies of point defects in intermetallic compounds with the B2 structure. Intermetallics 1997, 5, 535–546.

[72]. Fähnle, M.; Mayer, J.; Meyer, B. Theory of atomic defects and diffusion in ordered compounds, and. application to B2-FeAl. Intermetallics 1999, 7, 315–323.

[73]. Yasuda, H.Y.; Umakoshi, Y. Pseudoelastic behaviour of Fe3Al single crystals with D03 structure. Intermetallics. 2010, 18, 1273–1278.

[74]. Yasuda, H.; Nakajima, T.; Nakano, K.; Yamaoka, K.; Ueda, M.; Umakoshi, Y. Effect of Al concentration on. pseudoelasticity in Fe3Al single crystals. Acta Mater. 2005, 53, 5343–5351.

[75]. Yasuda, H.Y.; Nakajima, T.; Umakoshi, Y. Temperature dependence of pseudoelasticity in Fe3Al single. crystals. Intermetallics 2007, 15, 819–823.

[76]. Wolff, J.; Franz, M.; Hehenkamp, T. Defect analysis with positron annihilation-Applications to Fe aluminides. Microchim. Acta 1997, 125, 263–268.

[77]. Saburi, T.; Yamauchi, I.; Nenno, S. Electron microscope observation of dislocations and antiphase boundaries in iron-aluminum alloys. J. Phys. Soc. Jpn. 1972, 32, 694–701..

[78]. Crawford, R.C.; Ray, I.L.F.; Cockayne, D.J. Weak-beam technique applied to superlattice dislocations in. iron-aluminum alloys. 2. Fourfold dissociation in D03-type order. Philos. Mag. 1973, 27, 1–7.

[79]. Crawford, R.C.; Ray, I.L.F. Antiphase boundary energies in iron-aluminum alloys. Philos. Mag. 1977, 35, 549–565.

[80]. Král, F.; Schwander, P.; Kostorz, G. Superdislocations and antiphase boundary energies in deformed Fe3Al single crystals with chromium. Acta Mater. 1997, 45, 675–682.

[81]. Morris, D.; Dadras, M.; Morris, M. The influence of cr addition on the ordered microstructure and. deformation and fracture behaviour of a Fe 28% Al intermetallic. Acta Metall. Mater. 1993, 41, 97–111.

[82]. Brinck, A.; Engelke, C.; Neuhäuser, H.; Molénat, G.; Rösner, H.; Langmaack, E.; Nembach, E. Dislocation. processes in Fe3Al investigated by transmission electron, scanning force and optical microscopy. Mater. Sci.Eng. A 1998, 258, 32–36.

[83]. Yoshimi, K.; Hanada, S.; Yoo, M. Yielding and plastic flow behavior of B2-type Fe-39.5 mol.% Al single. crystals in compression. Acta Metall. Mater. 1995, 43, 4141–4151.

[84]. Schröer, W.; Hartig, C.; Mecking, H. Plasticity of D03-ordered Fe-Al and Fe-Al-Si single-crystals. Z. Metallkd. 1993, 84, 294–300

[85]. Yoo, M.; Koeppe, M.; Hartig, C.; Mecking, H.; Hermann,W.; Sockel, H.-G. Effect of temperature on elastic. constants and dislocation properties of Fe 30% Al single crystals. Acta Mater. 1997, 45, 4323–4332.

[86]. Yoo, M.; Horton, J.; Liu, C. Micromechanisms of yield and flow in ordered intermetallic alloys. Acta Metall. Mater. 1988, 36, 2935–2946.

[87]. Koster, W.; Godecke, T. Physical measurements on iron-aluminium alloys between 10 and 50 at.-% Al Iv.—The modulus of elasticity of the alloys. Z. Metallkd. 1982, 73, 111–114..
[88]. Palm, M. The Al-Cr-Fe system–phases and phase equilibria in the Al-rich corner. J. Alloys Compd. 1997, 252, 192–200..

[89]. Alonso, P.R.; Gargano, P.H.; Bozzano, P.B.; Ramírez-Caballero, G.E.; Balbuena, P.B.; Rubiolo, G.H. Combined. ab initio and experimental study of A2 + L21 coherent equilibria in the Fe-Al-X (X = Ti, Nb, V) systems. Intermetallics 2011, 19, 1157–1167.

[90]. Stein, F.; Sauthoff, G.; Palm, M. Phases and phase equilibria in the Fe-Al-Zr system: Dedicated to professor. dr. Peter neumann on the occasion of his 65th birthday. Z. Metallkd. 2004, 95, 469–485.

[91]. Fu, C.L.; Zou, J. Site preference of ternary alloying additions in FeAl and NiAl by first-principles calculations. Acta. Mater 1996, 44, 1471–1478.

[92]. Zuqing, S.;Wangyue, Y.; Lizhen, S.; Yuanding, H.; Baisheng, Z.; Jilian, Y. Neutron diffraction study on site. occupation of substitutional elements at sub lattices in Fe3Al intermetallics. Mater. Sci. Eng.: A 1998, 258,69–74.

[93]. Nishino, Y.; Asano, S.; Ogawa, T. Phase stability and mechanical properties of Fe3Al with addition of. transition elements. Mater. Sci. Eng.: A 1997, 234, 271–274.

[94]. Nishino, Y.; Kumada, C.; Asano, S. Phase stability of Fe3Al with addition of 3d transition elements. Scr. Mater. 1997, 36, 461–466.

[95]. Krein, R.; Schneider, A.; Sauthoff, G.; Frommeyer, G. Microstructure and mechanical properties of Fe3Al-based alloys with strengthening boride precipitates. Intermetallics 2007, 15, 1172–1182..

[96]. Connetable, D.; Lacaze, J.; Maugis, P.; Sundman, B. A calphad assessment of Al-C-Fe system with the _

carbide modelled as an ordered form of the fcc phase. Calphad 2008, 32, 361–370.

[97]. Doucakis, T.; Kumar, K. Formation and stability of refractory metal diborides in an Fe3Al matrix. Intermetallics 1999, 7, 765–777..

[98]. Morris, M.; Morris, D. Dispersoid additions and their effect on high temperature deformation of FeAl. Acta Metall. Mater. 1990, 38, 551–559.

[99]. Palm, M. Fe-Al materials for structural applications at high temperatures: Current research at mpie. Int. J. Mater. Res. 2009, 100, 277–287.

[100]. Risanti, D.; Deges, J.; Falat, L.; Kobayashi, S.; Konrad, J.; Palm, M.; Pöter, B.; Schneider, A.; Stallybrass, C.;. Stein, F. Dependence of the brittle-to-ductile transition temperature (BDTT) on the Al content of Fe-Al alloys.Intermetallics 2005, 13, 1337–1342.

[101]. Anthony, L.; Fultz, B. Effects of early transition metal solutes on the D03-B2 critical temperature of Fe3Al. Acta Metall. Mater. 1995, 43, 3885–3891

[102]. Fleischer, R.L. Substitutional solutes in AlRu-I. Effects of solute on moduli, lattice parameters and vacancy. production. Acta Metall. Mater. 1993, 41, 863–869.

[103]. Fleischer, R.L. Substitutional solutes in AlRu-II. Hardening and correlations with defect structure. Acta Metall. Mater. 1993, 41, 1197–1205.

[104]. Schneibel, J.; Specht, E.; Simpson,W. Solid solution strengthening in ternary B2 iron aluminides containing. 3d transition elements. Intermetallics 1996, 4, 581–583.

[105]. Zamanzade, M.; Barnoush, A. Effect of chromium on the electrochemical properties of iron aluminide. intermetallics. Corros. Sci. 2014, 78, 223–232

[106]. Rao, V.S. A review of the electrochemical corrosion behaviour of iron aluminides. Electrochim. Acta 2004, 49, 4533–4542..

[107]. Balasubramaniam, R. On the role of chromium in minimizing room temperature hydrogen embrittlement in iron aluminides. Scr. Mater. 1996, 34, 127–133..

[108]. Hakiki, N. Comparative study of structural and semiconducting properties of passive films and thermally. grown oxides on AISI 304 stainless steel. Corros. Sci. 2011, 53, 2688–2699.

[109]. Rose, J.H.; Smith, J.R.; Ferrante, J. Universal features of bonding in metals. Phys. Rev. B 1983, 28, 1835.

[110]. Rose, J.H.; Smith, J.R.; Guinea, F.; Ferrante, J. Universal features of the equation of state of metals. Phys. Rev. B. 1984, 29, 2963

[111]. Morris, D.G.; Dadras, M.; Morris, M. The influence of chromium additions on order and ductility in Fe3Al. intermetallic. J. Phys. IV 1993, 3, C7-429–C427-434.

[112]. McKamey, C.; Horton, J.; Liu, C. Effect of chromium on properties of Fe3Al. J. Mater. Res. 1989, 4, 1156–1163.

[113]. Zamanzade, M.; Vehoff, H.; Barnoush, A. Effect of chromium on elastic and plastic deformation of Fe3Al. intermetallics. Intermetallics 2013, 41, 28–34.

[114]. Zamanzade, M.; Rafael-Velayarce, J.; Torrents-Abad, O.; Motz, C.; Barnoush, A. Mechanical behavior of ironaluminides: A comparison of nanoindentation, compression and bending of micropillars. Mater. Sci. Eng. A2015..

[115]. Barnoush, A.; Zamanzade, M. Effect of substitutional solid solution on dislocation nucleation in Fe3Al. intermetallic alloys. Philos. Mag. 2012, 92, 3257–3268

[116]. Motz, C.; Schoberl, T.; Pippan, R. Mechanical properties of micro-sized copper bending beams machined by. the focused ion beam technique. Acta Mater. 2005, 53, 4269–4279.

[117]. Ellinger, C.S. In situ oxidation study of flat and stepped binary alloy surfaces. Ph.D. Thesis, Institutfür Theoretische und Angewandte Physik &Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart,

Germany, 2010..

[118]. Hammer, L.; Meier, W.; Blum, V.; Heinz, K. Equilibration processes in surfaces of the binary alloy Fe-Al. J. Phys. Condens. Matter 2002, 14

[119]. Baddorf, A.; Chandavarkar, S. Identification of an incommensurate FeAl2 overlayer on FeAl (110) using. X-ray diffraction and reflectivity. Phys. B: Condens. Matter 1996, 221, 141–144.

[120]. Voges, D.; Taglauer, E.; Dosch, H.; Peisl, J. Surface segregation on Fe3Al (110) near the order-disorder. transition temperature. Surf. Sci. 1992, 269, 1142–1146.

[121]. Dosch, H.; Mailänder, L.; Johnson, R.; Peisl, J. Critical phenomena at the Fe3Al (110) surface: A glancing. angle X-ray scattering study. Surf. Sci. 1992, 279, 367–379.

[122]. Hutchings, R.; Loretto, M. Compositional dependence of oxidation rates of NiAl and CoAl. Metal Sci. 1978, 12, 503–510

[123]. Pöter, B.; Stein, F.; Wirth, R.; Spiegel, M. Early stages of protective oxide layer growth on binary iron. aluminides. Z. Phys. Chem. 2005, 219, 1489–1503.

[124]. Velon, A.; Olefjord, I. Oxidation behavior of Ni3Al and Fe3Al: I. Early stage of oxide growth. Oxid. Metals. 2001, 56, 425–452.

[125]. Velon, A.; Yi, D.-Q. Influence of Cr on the oxidation of Fe3Al and Ni3Al at 500 _C. Oxid. Metals 2002, 57,

13–31.

[126]. Janda, D. Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Micro-Alloyed Iron Aluminides. Ph.D. Thesis,. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Germany, 18 February 2015.

[127]. Kim, I.; Cho, W.D.; Kim, H.J. High-temperature oxidation of Fe3Al containing yttrium. J. Mater. Sci. 2000, 35, 4695–4703..

[128]. Janda, D. Mechanical Properties and Oxidation Behavior of Micro-Alloyed Iron Aluminides. Ph.D. Thesis, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Germany, 18 February 2015. .

[129]. Frangini, S.; Giorgi, R.; Lascovich, J.; Mignone, A. XPS study of passive films formed on an iron-aluminium. intermetallic compound in acid solution. Surf. Interface Anal. 1994, 21, 435–441. [130]. McCafferty, E. Thermodynamics of corrosion: Pourbaix diagrams. In Introduction to Corrosion Science;. Springer: Berlin, Germany, 2010; pp. 95–117.

[131]. De Cristofaro, N.; Frangini, S.; Mignone, A. Passivity and passivity breakdown on a _FeAl intermetalliccompound in sulphate and chloride containing solutions. Corros. Sci. 1996, 38, 307–315..

[132]. Frangini, S.; De Cristofaro, N.; Lascovich, J.; Mignone, A. On the passivation characteristics of a a _-FeAl intermetallic compound in sulphate solutions. Corros. Sci. 1993, 35, 153–159..

[133]. George, F.O. Chromium-Free Conversion Coating of Aluminium-Copper Alloys. Ph.D. Thesis, The. University of Manchester, Manchester, UK, 4 February 2011.

[134]. Vargel, C. Corrosion of Aluminium; Elsevier: Amsterdam, The Nietherlands, 2004.

[135]. Rosalbino, F.; Carlini, R.; Parodi, R.; Zanicchi, G.; Scavino, G. Investigation of passivity and its breakdown. on Fe3Al-Si and Fe3Al-Ge intermetallics in chloride-containing solution. Corros. Sci. 2014, 85, 394–400.

[136]. Zamanzade, M.; Vehoff, H.; Barnoush, A. Cr effect on hydrogen embrittlement of Fe3Al-based iron aluminide. intermetallics: Surface or bulk effect. Acta Mater. 2014, 69, 210–223.

[137]. A. Taylor and R. M. Jones, J. Phys. Chem. Solids 6, 16-37 (1958).

[138]. P. Huffman and R. M. Fisher, J. Appl. Phys. 38, 735 (1967).

[139]. M.J. Besnus, A. Herr and A.J.P. Meyer, J. Phys. F: Metal Phys. 5 2138 (1975).

[140]. Y. Yang, I. Baker and P. Martin, Phil. Mag. B 79, 449 (1999).

[141]. N. I. Kulikov, A.V. Postkikov, G. Borstel and J. Braun, Phys. Rev. B 59, 6824 (1999).

[142]. J. Bogner, W. Steiner, M. Rissner, P. Mohn, P. Blaha, K. Schwarz, R. Krachler and H Ipser, B. Sepiol, Phys. Rew. B 58, 22 (1998).

[143]. H. Gengnagel, M. J. Besnus, and H. Danan, Phys. Status Solidi A13, 499 (1972).

[144]. D. Martin Rodriguez, F. Plazaola, J.S. Garitaonandia, J.A. Jimenez, E. Apiñaniz, Intermetallics 24, 38 (2012).

[145]. D. S. Schmool, E. Araujo, M. M. Amado, M. Alegria Feio, D. Martin Rodriguez, J. S. Garitaonandia and F. Plazaola, J. Magn. Magn. Mater. 272-276, 1342 (2004).

- [146]. A. Arrot and H. Sato, Phys. Rev. 114, 1420 (1959).
- [147]. H. Sato and A. Arrot, Phys. Rev. 114, 1427 (1959).
- [148]. A. Taylor and R. M. Jones, J. Phys. Chem. Solids 6, 16-37 (1958).
- [149]. S.J. Pickart and R. Nathans, Phys. Rev. B 123, 1163 (1961).
- [150]. J.P. Perrier, B. Tissier and R. Tournier, Phys. Rev. Lett. 24 313 (1970).

- [151]. R.D. Shull, H. Okamoto and P.A. Bech, Solid State Commun. 20 863 (1976).
- [152]. K. Motoya, S.M. Shapiro and Y. Muraoka, Phys. Rev. B 28, 6183 (1983).
- [153]. G.P. Huffman, in Amorphous Magnetism, p. 283. Ed. H.O. Hooper and A.M. de Graaf, (Plenum New York, 1973)..
- [154]. J. S. Garitaonandia, E. Apiñaniz, F. Plazaola, Bulletin of the APS 47, 1, p. 339.
- [155]. S. Mitsuda, H. Yoshizawa and Y. Endoh, Phys. Rev. B 45, 9788 (1992).
- [156]. Wei Bao, S. Raymond, S.M. Shapiro, K. Motoya, B. Fåk and R.W. Erwin, Phys. Rev. Lett. 82, 4711 (1999)
- [157]. F. Plazaola1, E. Apiñaniz3, D. Martin Rodriguez4, Fe-Al alloys magnetism.

[158]. T.M. Srinivasan, H. Claus, R. Viswanathan, P.A. Beck and D.I. Bardos in Phase Stabilityin Metals and Alloys, p.151. Ed. P.S. Rudman, J. Stringer and R.I. Jaffee (MacGraw-Hill New York, 1967).

- [159]. M.J. Besnus, A. Herr and A.J.P. Meyer, J. Phys. F: Metal Phys. 5 2138 (1975).
- [160]. J.W. Cable, L. David and R.Parra, Phys. Rev. B 16, 1132 (1977).
- [161]. H. Maletta, G. Aeppli and S.M. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 48, 1490 (1982).
- [162]. G. Aeppli, S.M. Shapiro, R.J. Birgeneau and H.S. Chen, Phys. Rev. B 25, 4882.
- [163]. S. Mitsuda, H. Yoshizawa and Y. Endoh, Phys. Rev. B 45, 9788 (1992).
- [164]. K. Motoya, S.M. Shapiro and Y. Muraoka, Phys. Rev. B 28, 6183 (1983).
- [165]. J.S. Kouvel, Magnetism and Metallurgy, Vol. 2, p. 523. Academic Press. 1969.
- [166]. E. P. Yelsukov, E. V. Voronina, and V. A. Barinov, J. Magn. Magn. Mater. 115, 271.
- [167]. X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, and J. S. Muñoz, IEEE Trans. Magn. 34,.
- [168]. L. F. Kiss, D. Kaptás, J. Balogh, L. Bujdosó, T. Kemény, I. Vincze, and J. Gubicza, Phys.
- [169]. S. Takahashi and Y. Umakoshi, J. Phys.: Condens. Matter 2, 4007(1990).
- [170]. R. A. Varin, T. Czujko, J. Bystrzycki, and A. Calla, Mater. Sci. Eng., A 329-331, 213.
- [171]. W. Hu, T. Kato, and M. Fukumoto, Mater. Trans., JIM 44, 2678 (2003).
- [172]. D. Negri, A. R. Yavari, and A. Deriu, Acta Mater. 47, 4545 (1999).
- [173]. G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan, Phys. Rev. Lett. 12, 24 (1964).
- [174]. P.A. Beck, Metallugical Transactions (AIME) 2, 2015 (1971).
- [175]. P. Shukla and M. Wortis, Phys. Rev. B 21, 159 (1980).
- [176]. A. Arzhnikov, A. Bagrets, and D. Bagrets, J. Magn. Magn. Mater. 153, 195 (1996).

[177]. A. Hernando, J. M. Barandiarán, J. M. Rojo, and J. C. Gómez-Sal, J. Magn. Magn. Mater. 174, 181 (1997)

[178]. B. V. Reddy, S. C. Deevi, F. A. Reuse, and S. N. Khanna, Phys. Rev. B 64, 132408.

[179]. E. Apiñaniz, F. Plazaola, J. S. Garitaonandia, J. Non Cryst. Solids 287, 302 (2001).

[180]. E. Apiñaniz, F. Plazaola et al. J. Magn. Magn. Mater. 272, 794 (2004).

[181]. J. Deniszczyk, Acta Phys. Pol. A 97, 583 (2000).

[182]. J. Nogués, E. Apiñaniz, J. Sort, 1 M. Amboage, M. d'Astuto, O. Mathon, R. Puzniak, I.

Fita, J. S. Garitaonandia, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, F. Plazaola, and F.

Baudelet, Phys. Rev. B 74, 024407 (2006)

[183]. Stein, F. Summer School on Iron Aluminides Part 1: The binary Fe-Al system. In Proceedings of the 5th. Discussion Meeting on the Development of Innovative Iron Aluminum Alloys in Prague, Prague, Czech

Republic, 21–24 September 2009.

[184]. V. Sima, Journal of Alloys and Compounds 378 (2004) 44-51

[185]. K. Biswas, G. Phanikumar, K. Chattopadhyay, T. Volkmann, O. Funke, D. Holland-

Moritz b, D.M. Herlach, Materials Science and Engineering A 375-377 (2004) 464-467

[186]. R. Sato Turtelli, C. Bormio Nunes, L.C. Teixeira, R. Grossinger, P.A. Suzuki, C.

Barbatti, Journal of Alloys and Compounds 471 (2009) 52-55

[187]. I.S. Golovin, H. Neuhäuser, H.-R. Sinning, C. Siemers, Intermetallics 18 (2010) 913– 921

[188].G. Phanikumar, K. Biswas, O. Funke, D. Holland-Moritz, D. M. Herlach, K. Chattopadhyay, Acta Materialia 53 (2005) 3591–3600

[189]. P. Haasen, Physical Metallurgy, presse de l'université de Combrige (1978) 154

[190]. D. A. Porter, K. E. Eastorting. Phase transformation in metals end alloys, second edition, Chapman et Hall, London, (1992) 358-366.

[191]. O. Dezellus, cours, Métaux et alliages : transformation de phases, univ. Lyon

[192]. I.S. Golovin, S. Jager, Chr. Mennerich, C. Siemers, H. Neuhäuser, Intermetallics 15 (2007) 1548-1557

[193]. X. Lu, Phase Diagrams and Phase Transitions, University of Science and Technology China Press, Hefei, China, 1990.

[194]. J.B. MacChesney and P.E. Rosenberg, in A.M. Alper (ed.), Phase Diagrams: Materials Science and Technology, Academic Press, New York and London, 1970, p. 156.
[195]. M.I. Pope and M.D. Judd, Differential Thermal Analysis, Heyden & Son Ltd., London,

1977, p. 1.

[196]. Charles Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris, 1998. .

[197]. *Méthode Spectrométriques d'analyse et de Acterisation Diffraction X, pp 7-8, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.*

[198]. M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura et Y. Terunuma (1974). J ApplPhys 45, 1498-1506.
[199]. Joint Comitee on powder diffraction standard. Swarthmore.

[200]. A. Guinier; X-Ray Diffr: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies .Dover publication, 1963..

[201]. Foner S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. Rev Sci Instrum1959;30:548–57.

[202]. B.IMBERT. Thèse de doctorat. Institut polytechnique de GRENOBLE.

[203]. J-P. Eberhart, 'Analyse structuraleet chimique des matériaux'',ed.Dunod, Paris (1997), chp.58.

[204]. C.Lgressus,« Microscopie électronique à balayage », Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France, vol P1 (1995) p 865.

[205]. G. Frommeyer, E. J. Drewes et B. Engl, Physical and mechanical properties of ironaluminium-(Mn, Si) lightweight steels, Metallurgy Review (Revue de metallurgie), Vol. 97, 1245 (2000).

[206]. Y. Nishino, C. Kumada, S. Asano, Phase stability of Fe3Al with addition of 3d transition element, ScriptaMaterialia, 36, 461 (1997).

[207]. Y. Nishino, M. Matsuo, S. Asano and N. Kawamiya, stability of the dos phase in (FelxMx)sGa (M; 3d transition metals), ScriptaMetallurgica et Materialia, 25, 229l (1991).

[208]. James M. Howe, 14 - Structure, Composition and Energy of Solid–Solid Interfaces, Physical Metallurgy (Fifth Edition), 1317 (2014).

[209]. M. Friák, V. Buršíková, N. Pizúrová, J. Pavlů, Y. Jirásková, V. Homola, I. Miháliková,
A. Elasticity of Phases in Fe-Al-Ti Superalloys: Impact of Atomic Order and Anti-Phase
Boundaries, Crystals, 9, 299. (2019).

[210]. D. Martin Rodriguez, F. Plazaola, J.S. Garitaonandia, J.A. Jimenez, E. Apiñaniz, , Influence of Volume and Fe Local Environment on Magnetic Properties of Fe-Rich FeAl Alloys, Intermetallics, 24, 38 (2012).

[211]. D. S. Schmool, E. Araujo, M. M. Amado, M. AlegriaFeio, ,Magnetic properties of the Fe-rich FexAll-x alloy system,J.Magn. Mater.272-276, 1342.2004.

[212]. E. Popiel, W. Zarek, M. Tuszynski, Magnetic properties of RFe6Al6 alloys with R=Y, Dy, Hyperfine Interactions, 51, 975 (1989).

[213]. Y. Nishino, Electrical resistance anomaly in Fe3Al-based alloys, Mater Sci.Engg. A 258, 50–8 (1998).

[214]. E. Popiel, W. Zarek, M. Tuszynski, Magnetic properties of RFe6Al6 alloys with R=Y, Dy, Hyperfine Interactions, 51, 975 (1989).

[215]. E. Popiel, M. Tuszynski, W. Zarek, T. Rendecki, Investigation of Fe3 – xVxAl alloys with DO3 type structure by X-ray, magnetostatic and Mössbauer effect methods, Journal of the Less Common Metals, 146, 127 (1989).

[216]. A. Pazourek, W. Pfeiler, V.Šíma, Dependence of electrical resistivity of Fe–Al alloys on composition, JournalIntermetallics, 18, 1303 (2010).

[217]. Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Fe2VAl Compound, physical review letters, 79, 1909 (1997).

[218]. P. Fulde, Introduction to the theory of heavy fermions, Journal of Physics F: Metal Physics, 18, 601 (1988).

[219]. T. Ghosh, A. Prasad Jena, A. Mookerje, Effects of chemical ordering and composition on the magnetic properties of disordered FeAl alloys. Journal of Alloys and Compounds, 639, 583 (2015).

[220]. J.A.García, J.Carrizo, L.Elbaile, D.Lago-Cachón, M.Rivas, D.Castrillo, A.R.Pierna, Magnetic anisotropy and magnetostriction in nanocrystalline Fe–Al alloys obtained by melt spinning technique, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 372, 27 (2014).

[221]. H. Danan, H. Gengnagel, "Ferro, Antiferro, and Superparamagnetic Behavior of FeAl Alloys ", Journal of Applied Physics, 39, 678 (1968).

[222]. J. S. Kouvel, "Exchange Anisotropy in an IronAluminum Alloy", Journal of Applied Physics, 30, 313 (1959).

[223]. I.S. Golovin, H. Neuhauser, H.-R. Sinning, C. Siemers, Intermetallics 18 (2010) 913– 921.

[224]. Z. Belamri, D. Hamana, I. S. Golovin, , Journal of Alloys and Compounds 554, 348– 356 (2013).

[225]. R. Sato Turtelli, C. BormioNunes, L.C. Teixeira, R. Grossinger, P.A. Suzukia, C. Barbatti, Journal of Alloys and Compounds 471, 52–55 (2009).

[226]. G. Athanassiadi, G. Le Caer, J. Foct, and L. Rimlinge, phys. stat. sol. (a) 40, 425 (1977).

[227]. Zamanzade, A. Barnoush, C. Motz, Crystals, 10 (2016) 1.

[228]. Y. Chen, S.M. Gillette, T. Fitchorov, L. Jiang, H. Hao, J. Li, X. Gao, A. Geiler, C. Vittoria, V.G. Harris, Appl. Phys. Lett. 99 (2011).

[229]. A. Guinier; X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous.

Particularité de la transition ordre-désordre suivant l'alliage étudié

Les composés intermétalliques ordonnés ont suscité un grand intérêt pour des raisons scientifiques et leurs éventuelles applications technologiques. Ces matériaux sont largement utilisés comme matériaux structuraux à haute température, matériaux fonctionnels pour des applications scientifiques, comme barrières de diffusion, et comme contacts et interconnexions en microélectronique.

Le développement d'une microstructure dans les matériaux et alliages est généralement lié à une transformation de phases qui revêt une grande importance dans le traitement des matériaux ; la compréhension des divers aspects des transformations de phases est donc nécessaire pour la maîtrise de la technologie des matériaux.

Dans le présent travail on a étudié quelques propriétés physiques des alliages intermétalliques Fe-Al et Fe-Ge, ainsi que l'effet de l'addition du troisième élément sur les différentes propriétés physiques de ces alliages.

Les rubans avec des compositions nominales de Fe70Al30 et Fe70Al20Cr10 (at. %), ont été préparés par la technique de filage à chaud après avoir coupé de petits morceaux des lingots d'alliages maîtres obtenus par la fusion d'une composition de haute pureté (99,9 % en poids) dans un four à induction sous vide. Les rubans obtenus sont approximativement de 20 cm de longueur, 2 cm de largeur et 47 µm d'épaisseur. Le traitement thermique des échantillons, réalisé selon l'expérience de notre groupe de recherche, qui dans tous les cas ont été découpés en carrés de 2cm² puis scellés dans un tube de quartz sous vide, a été le suivant : premièrement, les échantillons ont été homogénéisés à 1100 °C pendant 2 heures pour éliminer la contrainte résiduelle causée par le filage à l'état fondu et obtenir la phase désordonnée A2, puis trempés dans l'eau pour montrer la transformation de phase de la phase désordonnée A2 à la phase ordonnée DO3 et la transformation de second ordre de DO3 à

l'ordre B2. Pour les mesures de résistivité, ils ont été recuits pendant une heure à 300, 500 et 700 °C. La composition réelle des rubans a été déterminée par la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) dans le microscope électronique à balayage Jeol 7100 (SEM) en balayant la face supérieure des rubans. Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) des rubans après différents traitements thermiques ont été réalisées à température ambiante à l'aide du diffractomètre Panalytical Empyrean avec le rayonnement CuKα. Les dépendances à la température de la résistivité ont été enregistrées par une méthode à 4 points disponible dans l'instrument Jandel Model RM 3000. Un calorimètre SETARAM DSC 131 a été utilisé pour déterminer les effets DSC liés à la réaction d'ordre des phases pendant le chauffage de 25 °C à 625 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Les données de magnétisation ont été recueillies sous des champs magnétiques allant jusqu'à 2 T avec un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) de type Faraday (Manics).

Les rubans minces de Fe70Al30 et de Fe70Al20Cr10 ont été préparés par filage à chaud et leurs propriétés structuralles, de transport d'électrons et magnétiques ont été explorées en fonction du traitement thermique. Les anomalies exothermiques sur les courbes DSC sont attribuées aux processus de mise en ordre atomique qui sont confirmés par la diffraction des rayons X. La résistivité de Fe70Al30 et de Fe70Al20Cr10 a été étudiée. La résistivité de Fe70Al20Cr10 est deux fois plus grande que celle de Fe70Al30. Une forte influence du Cr sur le comportement de magnétisation est également constatée : alors que le ruban de Fe70Al30 est fortement ferromagnétique, le ruban de Fe70Al20Cr10 semble être caractérisé par un comportement superparamagnétique. Un petit effet de biais d'échange est trouvé dans le ruban Fe70Al30 recuit, qui peut être lié à l'agrégation antiferromagnétique

Les alliages à base de fer utilisés dans cette étude ont la composition atomique nominale Fe-8 % Ge, Fe-8 % Ge-4 % Al. Ils sont fondus dans un four à induction Balzers sous atmosphère d'argon avec 99,99 % Fe, 99,99 % Ge, et 99,99 % Al.

Les transformations de phase dans ces alliages ont été étudiées par analyse dilatométrique, sous argon à l'aide d'un dilatomètre NETZSCH DIL 402 C relié à un micro-ordinateur avec un logiciel d'analyse des résultats obtenus. Les échantillons ont d'abord été homogénéisés pendant 2 h à 1000°C puis trempés à l'eau. Des échantillons cylindriques de 5 mm de diamètre et de 20 mm de longueur ont été utilisés pour l'analyse dilatométrique. Le cycle thermique appliqué consistait à chauffer de la température ambiante à 1000°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures

électrochimiques comprend un logiciel de potentiostat de type Bio-Logic SAS SP-300 pour l'acquisition et le traitement des données numériques. De plus, un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) est utilisé pour effectuer les mesures magnétiques.

L'étude des transformations de phase et des propriétés physiques des alliages Fe-8% at. Ge et Fe-8% at.Ge-4% at. Al, a été faite dans deux conditions différentes : trempe à l'eau et refroidissement à l'air. Dans le système Fe-Ge, il est connu que la trempe élimine la formation de la phase ordonnée D03, alors qu'un refroidissement lent conduit à sa formation. Les analyses dilatométriques obtenues montrent que les transformations de phase dans les alliages étudiés sont de type ordre-désordre. L'ajout d'une petite quantité d'Al dans l'alliage Fe-8% at.Ge conduit à l'accélération des processus d'ordre en raison de l'interaction répulsive entre Al et Ge, ce qui améliore l'état d'ordre dans l'alliage Fe-8% at. Ge-4% at. Al étudié. La formation de la phase ordonnée D03 après un refroidissement lent de l'alliage Fe-8% at.Ge, conduit à une corrosion galvanique qui se forme entre les domaines ordonnés et la matrice. La phase ordonnée se dégrade au contact de la matrice, ce qui conduit à l'augmentation de la corrosion pour cet alliage à l'état ordonné. La technique de magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) a été utilisée dans ce travail pour étudier les propriétés magnétiques de deux alliages Fe-8% at. Ge et Fe-8% at. Ge-4% at. Ge et Fe-8% at. Ge-4% at. Ge, et dériver les valeurs de (Ms), (Mr) et (Hc) pour ces alliages. L'évolution de l'aimantation à saturation Ms est contrôlée par la composition chimique locale de la phase magnétique, où les résultats obtenus montrent que la saturation est atteinte plus rapidement dans l'alliage Fe-8% at. Ge. La formation de la phase ordonnée D03 dans les deux alliages étudiés, conduit à une très faible perte magnétique. Cela indique que la phase ordonnée est ferromagnétique et que l'alliage se comporte comme un matériau magnétique doux, applicable comme matériau magnétostrictif. La comparaison des courbes d'hystérésis magnétique des deux alliages étudiés à l'état ordonné montre qu'il y a une augmentation de la pente de la courbe M (H) de l'alliage Fe-8% at. Ge par rapport à celle de l'alliage Fe-8% at. Ge-4% at. A1. Cela correspond à une augmentation de la perméabilité magnétique, ce qui est souhaitable pour des applications pratiques de capteurs ou d'actionneurs.

Abstract of Thesis titled:

Particularity of the order-disorder phase transition depending on the studied alloy

Ordered intermetallic compounds have attracted a great deal of interest for scientific reasons and their potential technological applications. These materials are widely used as hightemperature structural materials, as functional materials for scientific applications, as diffusion barriers, and as contacts and interconnections in microelectronics.

The development of a microstructure in materials and alloys is generally linked to a phase transformation, which is of great importance in materials processing; understanding the various aspects of phase transformations is necessary for mastering the materials technology.

In the present work we have studied some physical properties of Fe-Al and Fe-Ge intermetallic alloys, as well as the effect of the addition of the third element on the different physical properties of these alloys.

The ribbons with nominal compositions of $Fe_{70}AI_{30}$ and $Fe_{70}AI_{20}Cr_{10}$ (at. %), were prepared by melt-spinning technique after cutting small pieces from the master alloys ingots obtained by melting a high purity composition (99.9 wt%) in induction vacuum furnace. The obtained ribbons are approximately of 20 cm of length, 2cm of width and 47 µm of thickness. The heat treatment of the specimens where performed according to our research group experience, which in all cases were cutted to squares of $2cm^2$ then sealed in an evacuated quartz tube, was as follows: firstly, the samples were homogenized at 1100 °C for 2 hours to remove the residual stress caused by the melt spinning and obtain disordered phase A2, then quenching in cold water. Secondly, an annealing at different temperatures followed by water quenching to show the phase transformation from disordered A2 to ordered DO₃ and the second order transformation from DO₃ to B2 order. For resistivity measurements, they were annealed for 1 hour at 300, 500 and 700 °C. An actual composition of the ribbons was determined by the energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) in the Jeol 7100 scanning electron microscope (SEM) by scanning the upper side of the ribbons. X-ray diffraction (XRD) measurements of the ribbons after different heat treatments were performed at room temperature using Panalytical Empyrean diffractometer with CuK_{α} radiation. The temperature dependences of resistivity were recorded by a 4-point method available in Jandel Model RM 3000 instrument. A SETARAM DSC 131 calorimeter was used to determine DSC effects related to the reordering phase reaction during heating from 25 °C to 625 °C with a heating rate of 10 °C/min. Magnetization data were collected under magnetic fields up to 2 T with a vibrating sample magnetometer (VSM) type Faraday magnetometer (Manics).

The $Fe_{70}Al_{30}$ and $Fe_{70}Al_{20}Cr_{10}$ thin ribbons have been prepared by melt-spinning and their structural, electron transport and magnetic properties have been explored as a function of heat treatment. The exothermal anomalies on DSC curves are attributed to the atomic ordering processes which are confirmed by the X-ray diffraction. The resistivity of $Fe_{70}Al_{20}Cr_{10}$ is two times larger than the one of $Fe_{70}Al_{30}$. A strong influence of Cr on the magnetization behavior is also found: whereas the $Fe_{70}Al_{30}$ ribbon is strongly ferromagnetic, the $Fe_{70}Al_{20}Cr_{10}$ ribbon appeared to be characterized by a superparamagnetic behavior. A small exchange bias effect is found in the annealed $Fe_{70}Al_{30}$ ribbon which can be related to the antiferromagnetic clustering.

Iron-based alloys used in this study have the nominal atomic composition Fe–8 % Ge, Fe–8 % Ge–4 % Al. They are melted in a Balzers induction furnace under an argon atmosphere using 99.99% Fe, 99.99% Ge, and 99.99% Al.

The phase transformations in these alloys were studied using dilatometric analysis, under argon using NETZSCH DIL 402 C dilatometer connected to a microcomputer with software to analyze the obtained results. The samples were first homogenized for 2 h at 1000°C then water quenched. Cylindrical samples of 5 mm in diameter and 20 mm in length were used for dilatometric analysis. The applied thermal cycle consisted of heating from room temperature to 1000°Cwith a heating rate of 10°C/min. the experimental set-up used for the electrochemical measurements involves Bio-Logic SAS SP-300 type potentiostat software for acquisition and processing of digital data. Moreover, a vibrating sample magnetometer (VSM) is used to perform the magnetic measurements.

In the Fe-Ge system, it is known that quenching eliminates the formation of the DO_3 ordered phase, while slow cooling leads to its formation. The dilatometric analysis obtained show that the phase transformations in studied alloys are order-disorder type. The addition of a small amount of Al in the Fe-8% at.Ge alloy leads to the acceleration of the ordering processes due to the repulsive interaction between Al and Ge which improves the order state in the Fe-8% at.Ge-4% at.Al studied alloy. The formation of the DO_3 ordered phase after slow

cooling of the Fe-8% at.Ge alloy, leads to galvanic corrosion which forms between the ordered domains and the matrix. The ordered phase degrades on contact with the matrix, which leads to the increase of corrosion for this alloy in the ordered state. Vibrating sample magnetometer (VSM) technique used in this work to study the magnetic properties of two Fe-8% at.Ge and Fe-8% at.Ge-4% at.Al alloys, and derive the values of (Ms), (Mr) and (Hc) for these alloys. The evolution of the saturation magnetization Ms is controlled by the local chemical composition of the magnetic phase, where, the obtained results show that saturation is reached more quickly in the Fe-8% at. Ge alloy. The formation of the D0₃ordered phase in the two studied alloys, leads to a very low magnetic loss. This indicates that the ordered phase is ferromagnetic and the alloy behaves like a soft magnetic material, applicable as magnetostrctive materials. The comparison of the magnetic hysteresis curves of two studied alloys in the ordered state shows that there is an increase in the slope of the M (H) curve of the Fe-8% at.Ge, alloy relative to Fe-8% at.Ge-4% at A1 alloy. This corresponds to an increase in magnetic permeability, which is desirable for practical sensor or actuator applications.

ملخص أطروحة بعنوان :

خاصية التحول الطوري مرتب-غير مرتب حسب الخليط المدروس

جذبت مركبات الفلز اتالمتداخلةالمرتبة قدرًا كبيرًا من الاهتمام لأسباب علمية ولتطبيقاتها التكنولوجية المتعددة. تُستخدم هذه المواد على نطاق واسع كمواد هيكلية عالية الحرارة، كمواد وظيفية للتطبيقات العلمية، كحواجز انتشار، كاتصالات وروابط في الإلكترونيات الدقيقة.

يرتبط تطوير البنية المجهرية للمواد والسبائك عمومًا بالتحول الطوري، وهو أمر له أهمية كبيرة في معالجة المواد، كما يعد فهم الجوانب المختلفة للتحولات الطورية أمرًا ضروريًا لإتقان تكنولوجيات المواد. من خلال هذا العمل قمنا بدراسة بعض الخواص الفيزيائية للسبائك المعدنية Fe-A1 وFe-Ge، وكذا تأثير إضافة عنصر ثالث على الخواص الفيزيائية المختلفة لهذه السبائك.

تم تحضير الأشرطة ذات التركيبات Fe70A130 وFe70Al20Cr10 ، باستخدام تقنية الفتيل المصهور و تقطيعه الى قطع صغيرة من السبائك الرئيسية التي تم الحصول عليها عن طريق صهر تركيبة عالية النقاء (99.9٪ بالوزن) في فرن الحث المغناطيسي.

يبلغ طول الشرائط التي تم الحصول عليها حوالي 20 سم،عرضها 2 سم وسمكها 47 ميكرومتر. تمت المعالجة الحرارية للعينات التي تم إجراؤها وفقًا لتجربة مجموعتنا البحثية، والتي تم تقطيعها في جميع الحالات إلى مربعات بمساحة 2 سم². ثم تم الغلق عنها في أنبوب كوارتز مفرغ من الهواء، على النحو التالي:

أولاً : تم تجانس العينات عند 1100 درجة مئوية لمدة ساعتين لإزالة الضغط المتبقي الناجم عن دور انتقنية الفتيل المصهور والحصول على الطور الغير مرتبA2، ثم التبريد في الماء البارد.

ثانياً : التلدين عند درجات حرارة مختلفة متبوعاً بالتبريد المائي لإظهار تحول الطور من الطور A2الغير مرتب إلى الطور المرتبDO3 والتحول من هذا الاخير الى الطور المرتبB2. بالنسبة لقياسات المقاومة لقد تم تلدينها لمدة ساعة واحدة عند 300 و500 و700 درجة مئوية. تم تحديد التركيب الفعلي للأشرطة بواسطة التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDS) في المجهر الإلكتروني الماسح Jeol SEM (7100) عن طريق مسح الجانب العلوي من الأشرطة. وتم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) للأشرطة بعد معالجات حرارية مختلفة في درجة حرارة وتم إجراء قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) للأشرطة بعد معالجات حرارية مختلفة في درجة حرارة الغرفة باستخدام مقياس حيود الاشعة السينية Panalytical Empyrean مع إشعاع CuKα. كما تم تسجيل اعتماد المقاومة على درجة الحرارة بطريقة 4 نقاط بواسطة أداة OcuKα 3000 مع إشعاع Jandel Model RM 3000. ثم استخدم مقياس السعر ات الحرارية الحرارة بطريقة 4 نقاط بواسطة أداة DSC المتعلقة بتفاعل ثم استخدم مقياس السعر ات الحرارية SETARAM DSC 131 لتحديد تأثيرات DSC المتعلقة بتفاعل مرحلة إعادة الترتيب أثناء التسخين من 25 درجة مئوية إلى 625 درجة مئوية بمعدل تسخين 10 درجات مئوية / دقيقة. وبالنسبة لبيانات المغلطة فتم جمعها تحت مجالات مغناطيسية تصل إلى 2 T باستخدام مقياس مغناطيسية العينة الاهتزازية (VSM) من نوع فاراداي (Manics).

تم تحضير الأشرطة الرقيقة Fe70A130 وFe70A120Cr10 عن طريق تقنية الفتيل المصهور وتم استكشاف خصائصها الهيكلية وتنقل الإلكترونات والخصائص المغناطيسية كوظيفة للمعالجة الحرارية. تنسب التاثيرات الطاردة للحرارة على منحنيات DSC إلى عمليات الترتيب الذري التي يؤكدها حيود الأشعة السينية.

المقاومة الكهربائية للمركباتFe70Al20Cr10 أكبر مرتين منها لدى المركبFe70Al30 ذو مغناطيسية قوية، ملاحظة تأثير قوي لـ Cr على سلوك المغنطة: في حين أن الشريط Fe70Al30 ذو مغناطيسية قوية، يبدو أن الشريط Fe70Al20Cr10 يتميز بسلوك مغناطيسي فائق. تم العثور على تأثير تحيز صغير للتبادل في شريط Fe70Al30 الملدن والذي يمكن أن يكون مرتبطًا بالتجمعات المغناطيسية المضادة. تحتوي السبائك ذات الأساس الحديدي المستخدمة في هذه الدراسة على التركيب الذري الاسمي 86-Fe باستخدام(Fe%99.99)، و(99.99%)، و(99.99%)

تمت دراسة تحولات الطور في هذه السبائك باستخدام التحليل التمددي، تحت الأرغون باستخدام مقياس التمدد NETZSCH DIL 402 المتصل بجهاز كمبيوتر صغير مزود ببرنامج لتحليل النتائج التي تم الحصول عليها. تم تجانس العينات أولاً لمدة ساعتين عند 1000 درجة مئوية ثم تم تبريده سريعافي الماء. تم استخدام عينات أسطوانية بقطر 5 مم وطول 20 مم للتحليل التمددي. تتكون الدورة الحرارية المطبقة من التسخين من درجة حرارة الغرفة إلى 1000 درجة مئوية بمعدل تسخين 10 درجة مئوية ثم تم تبريده سريعافي الماء. من التسخين من درجة حرارة الغرفة إلى 1000 درجة مئوية بمعدل تسخين 10 درجة مئوية الحرارية المطبقة من التسخين من درجة حرارة الغرفة إلى 1000 درجة مئوية بمعدل تسخين 10 درجة مئوية / دقيقة. ومن التسخين من الإعداد التجريبي المستخدم للقياسات الكهروكيميائية برنامج Bio-Logic SAS SP-300 من النوع على ذلك، يتم استخدام مقياس مغياس النوع معاد العربية المعنون الرقمية ومعالجتها. علاوة على ذلك، يتم استخدام مقياس مغياس

من المعروف في نظام Fe-Ge أن التبريد يلغي تكوين الطور المنظم D03، بينما يؤدي التبريد البطيء إلى تكوينه. أظهر التحليل التمددي الذي تم الحصول عليه أن التحولات الطورية في السبائك المدروسة هي من نوع غيرمرتب. تؤدي إضافة كمية صغيرة من A1 في سبيكة Fe-8% at.Ge إلى تسريع عمليات الترتيب بسبب التنافر بين ذرات Al و Ge مما يحسن حالة الترتيب في Ke-4% (لى تآكل كلفاني .at.Al .ge يؤدي تكوين الطور المرتب D03 بعد التبريد البطيء لسبائك Fe-8% at.Ge بلى تآكل كلفاني يتشكل بين المجالات المرتبة. يتحلل الطور المرتب عند ملامسته للشبكة البلورية مما يؤدي إلى زيادة التآكل لهذه السبيكة في الحالة المطلوبة. تم استخدام تقنية مقياس مغناطيسية العينة الاهتز ازية (VSM) في هذا العمل لدر اسة الخواص المغناطيسية لسبائك Ge 8% و عندا ملامسته للشبكة البلورية مما يؤدي إلى زيادة التآكل لهذه السبيكة في الحالة المطلوبة. تم استخدام تقنية مقياس مغناطيسية العينة الاهتز ازية (VSM) في هذا العمل لدر اسة الخواص المغناطيسية لسبائك Ge 8% و عندا 100 مغناطيسية العينة الاهتز ازية (VSM) في هذا العمل لدر اسة الخواص المغناطيسية لسبائك Ge 8% و عندا 100 مغناطيسية العينة الاهتز ازية (VSM) في التآكل لهذه السبيكة في الحالة المطلوبة. تم استخدام تقنية مقياس مغناطيسية العينة الاهتز ازية (VSM) في هذا العمل لدر اسة الخواص المغناطيسية لسبائك Ge 8% Ge 4% Al العربية العمل لدر اسة الخواص المغناطيسية لسبائك Ge 8% Ge 4% Al العربية العمل الدر اسة الخواص المغناطيسية لسبائك Ge 8% Ge 4% Al التركيب هذا العمل لدر اسة الخواص المغناطيسية لسبائك Ge 8% Ge 4% Al التركيب و 100% Al المواص المغناطيسية لسبائك قول 4% من معامل التراسة الخواص المغناطيسية السبائك و 6% Al التركيب قيم العمل يزمن Al و 100% Al و 1

يؤدي تكوين الطور المرتب D03 في السبائك المدروسة إلى فقدان مغناطيسي منخفض للغاية. يشير هذا إلى أن الطور المطلوب هو مغنطيسي حديدي وأن السبيكة تتصرف مثل مادة مغناطيسية ناعمة، قابلة للتطبيق كمواد مغناطيسية. توضح مقارنة منحنيات التباطؤ المغناطيسي للسبيكتين المدروستين في الحالة المرتبة أن هناك زيادة في ميل منحنى (H) Mل-Fe-8% Ge-4 مقارنة بالنسبة إلى Fe-4% at.Ge-4% at روستيار أو A1. وهذا يتوافق مع زيادة في النفاذية المغناطيسية، وهو أمر مرغوب فيه لتطبيقات أجهزة الاستشعار أو المشغلات العملية.